



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 13 (2014/2015)

Série 3



Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečnostvům s chemií spojených jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 13 let proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V aktuálním seriálu o analytických separačních metodách tak třeba můžete nahlédnout pod pokličku moderní chemie. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PŘF UK a Univerzity Palackého v Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PŘF UK nebo VŠCHT.

¹ KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT?

<http://ksicht.natur.cuni.cz/>

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Celkové pořadí je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! I letos se bude konat jarní výlet s KSICHTem. Místo a termín budou upřesněny. Prosíme zájemce, aby se včas zaregistrovali na stránkách KSICHTu³, a to co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

³ <http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

**Termín pro odeslání řešení 3. série:
2. 3. 2015**

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/ odeslani-reseni	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

KSICHTí desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neodpustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro Vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.
4. Nezkopíruješ **Wikipedi**i českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Cti organizátory své.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.⁴
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

⁴ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drazí Ksichťáci, drahé Ksichťáčky,

s novým rokem nastal ideální čas na volbu nových předsevzetí. Lidé bez odborného vzdělání se často spokojí s nereálnými závazky jako například více sportovat, lépe se učit nebo být milejší na své příbuzné. My vyškolení v exaktních vědách a projektovém řízení však víme, že takový závazek by se měl nejprve důkladně zhodnotit z hlediska realizovatelnosti a možných rizik. Pokud tedy provedeme volbu našeho předsevzetí podle správných kritérií, nemůže se nám stát, že bychom ho následně nesplnili. Prvním krokem k úspěchu je správné načasování. Jeden z našich autorů se například s úderem půlnoci zavázal stát se profesionálním recenzentem ohňostrojů a hned během prvních minut Nového roku mohl rozjet svoji slibnou kariéru. Důležitá je také správná formulace. Díky ní se tak cíl „být o čtyři kila lehčí“ dá elegantně realizovat během jediné příjemné návštěvy v blízké hospodě. Netvrdím však, že jsme již odhalili všechna tajemství správné volby předsevzetí. Budeme proto velmi rádi, pokud nám s výzkumem v této oblasti pomůžete. Pro začátek navrhuji začít například se snadným „Budu řešit i těžké úlohy v KSICHTu a moje odpovědi budou psané čitelně a srozumitelně.“ Těšíme se, jak si s tímto úkolem poradíte. Abychom vám to usnadnili, hned za tímto úvodníkem naleznete pět zbrusu nových úložek.

V první z nich se pustíme do tradičního japonského umění origami. Nachystané modely by měly být poměrně snadné. Pokud se přesto nezadaří, nevěšťe hlavu. Stále se ještě můžete stát prvními průkopníky nového uměleckého směru – abstraktního origami. V úloze druhé se zamyslíme nad vztahem genetiky a barvy mrkve. Pokud se při té příležitosti poněkud ušpiníte, nezoufejte. Vzápětí totiž vše snadno budete moci napravit pomocí Sava z úlohy třetí. Budeme ho také potřebovat na jeden chemický pokus, ale určitě vám na něj malá trocha zbude. A bude se vám ostatně hodit na možnou likvidaci chemických zbraní z úlohy čtvrté. Pokud se přes všechny naše nástrahy dostanete ve zdraví, bude vám stát v cestě už jen jednoduchý zápočet ze složení motýlích vůní a máte všechna předsevzetí pro tuto sérii splněná.

Přejeme vám hodně úspěchů při řešení a těšíme se na viděnou zase v příští sérii.

Honza Havlík

Zadání úloh 3. série 13. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Skládanky z celulózy

(6 bodů)

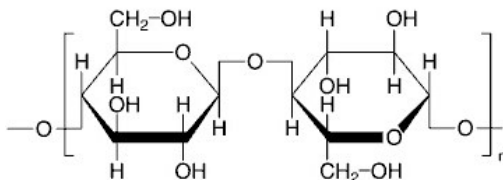
Autoři: Luděk Míka a Barbora Szmolková

Můj drahý liste celulózy, jak bych ti to jen napsal:

*Bez Tebe můj život nic není,
upadl by v zapomnění.*

*Ukryváš v sobě poučení,
příklady i pobavení.*

*Dnes úctu svou Ti vzdám
origami z Tebe poskládám.*



K otázkám naší úlohy se budete muset nejprve proskládat⁵. V příloze brožury naleznete tři papíry. Formáty všech stránek si upravte dle přerušovaných čar na čtverce. A nyní už stačí pouze složit tři jednoduché origami skládanky. Pouze těm, kteří budou skládat správně a přesně, vyjeví se záhy všechny otázky. Složíte-li tvar a nenaleznete na něm žádný souvislý text, někde se stala chyba. Rozložte papír a začněte skládat znovu. Odhadování textu otázek nedoporučujeme, na papírech jsou schválně přidány i otázky navíc, jejichž odpověď nás vůbec nezajímá.

V konečném součtu byste měli získat pět otázek. Většina otázek obsahuje i další podotázky. Pozor, nezapomeňte odpovědět na vše!

Všechny tři skládanky, které jsme pro Vás vybrali, jsou nenáročné. Postupně získáte parník, hvězdu a, jak jinak, Zajíčka chemika. Vybrali jsme pro vás pouze jednoduché tvary. Přesto doporučujeme, abyste si předtím, než začnete skládat, nastudovali základní „odborné skládankářské výrazy“ kvůli porozumění zejména různým typům šipek.

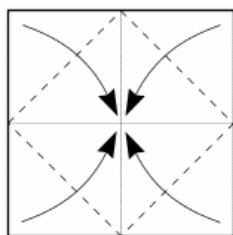
6. Kromě pěti otázek na skládančích pro vás máme ještě jeden úkol. Pošlete nám na e-mail⁶ fotku vašich papírových výtvorů. 😊

⁵proskládat se až do rána, srovnej s propít se...

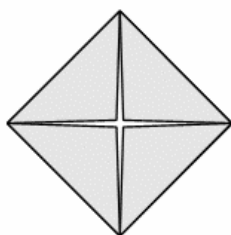
⁶ludek.mika@ksicht.natur.cuni.cz, Do předmětu napište KSICHT – celulóza – jméno. Do e-mailu nám také můžete napsat, jak dlouho jste skládanky skládali. 😊

Parník

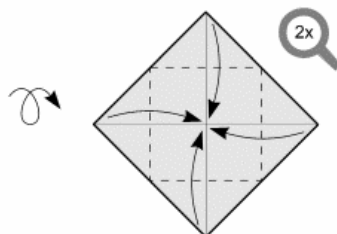
(Autor nákrese: František Grebeníček)



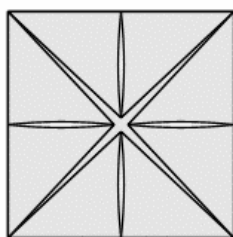
1) Blintz-fold.



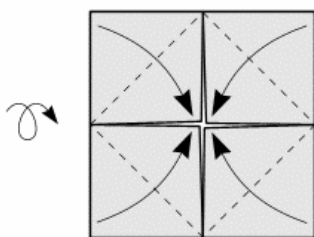
2) Otočit.



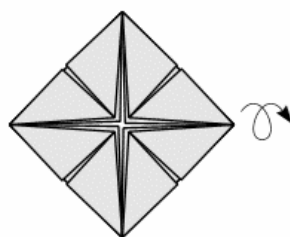
3) Druhý blintz-fold.



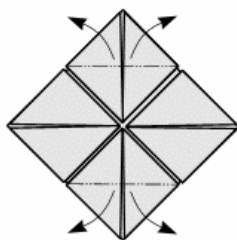
4) Otočit.



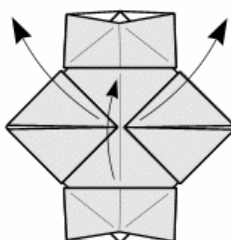
5) Třetí blintz-fold.



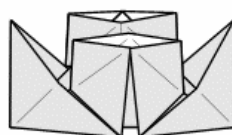
6) Otočit.



7) Rozevřít komíny.



8) Přeložit napůl a vytáhnout před' a zád'.

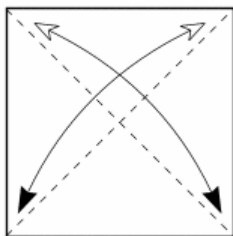


9) Hotový parník.

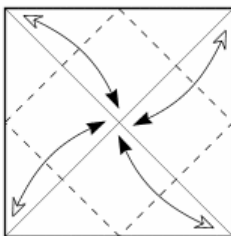
Hvězda I

Základ na koníka

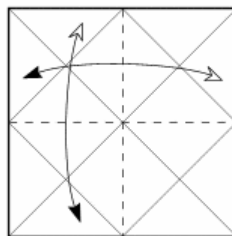
(Autor nákresu: František Grebeníček)



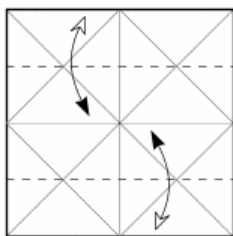
1) Vytvoříme diagonální hrany. Otočíme.



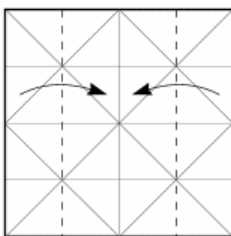
2) Rohy složíme ke středu a rozložíme. Otočíme.



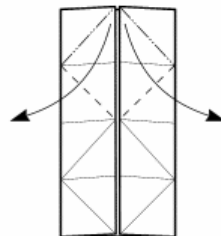
3) Přeložíme napůl a rozložíme.



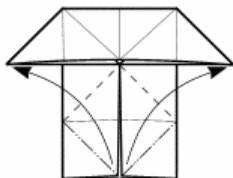
4) Přeložíme ke středu a rozložíme.



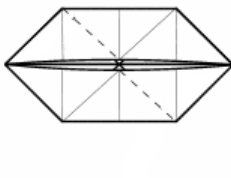
5) Přeložíme ke středu.



6) Rozevřeme.



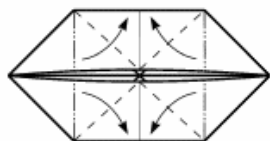
7) Zopakujeme na spodní straně.



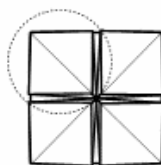
8) Tak tomuhle budeme říkat
ZÁKLAD NA KONÍKA.

Hvězda II

(Autor náčrtu: František Grebeníček)



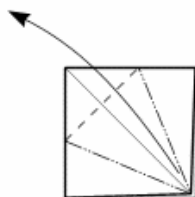
1) Začínáme ze základu na koníka. Cípy rozpláceme ke středu.



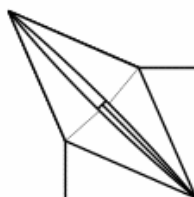
2) Vzniknou čtyři stejné kapsičky. Na všech provedeme kroky nakreslené dále v detailu.



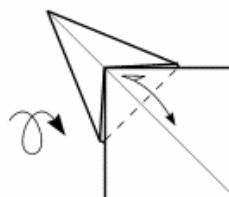
3) Přeložíme ke středu a rozložíme.



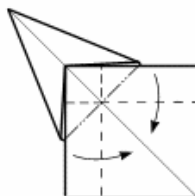
4) Rozevřeme (petal-fold).



5) Zopakujeme kroky 3 a 4 pro zbylé cípy.



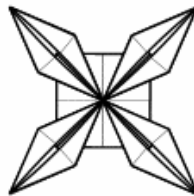
6) Na zadní straně vytvoříme hranu.



7) Okraje přehneme směrem dovnitř.



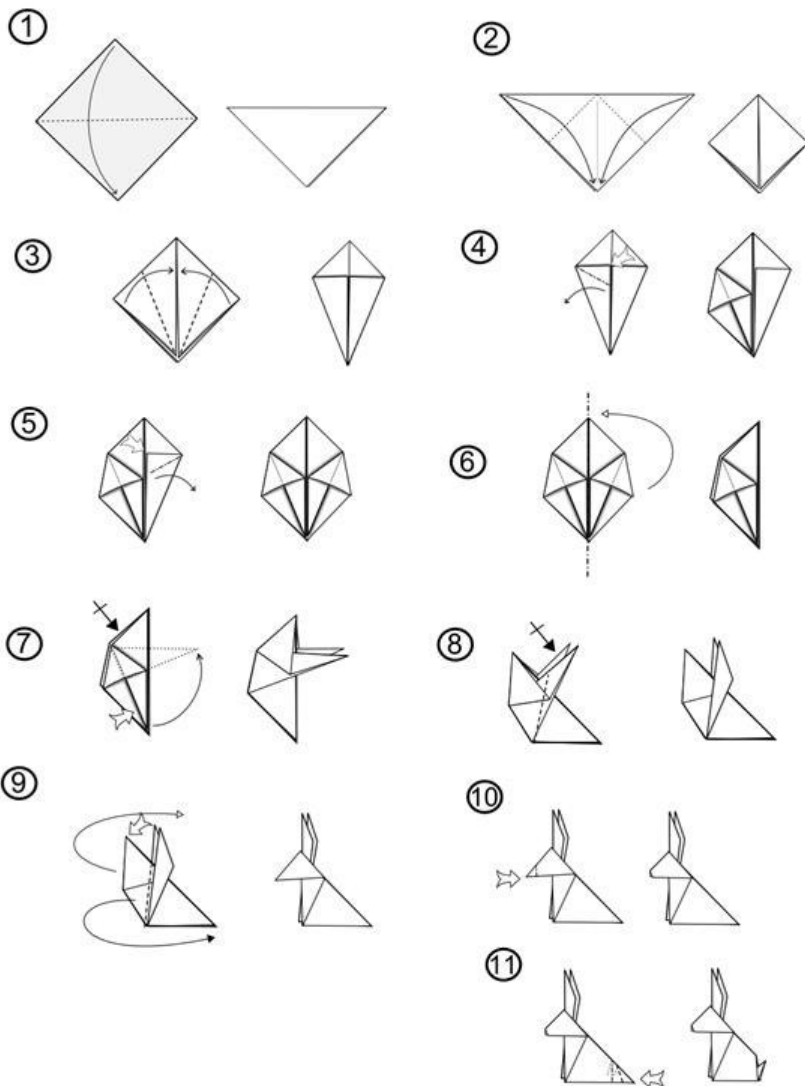
8) V rohu vnikne maličký squash-fold. Zopakujeme 6 a 7 pro zbylé cípy.



9) HVĚZDA.

Zajíček chemik

(Autor nákresu: Tavin)



Úloha č. 2: Mrkvičková
Autorka: Soňa Ondrušová

(6 bodů)



Když se ráno Bob v klobouku probudil, zatřásl spícím Bobkem: „Vstávat, jde se do práce!“ „A proč?“ zeptal se Bobek. „Protože práce šlechtí,“ poučil jej zkušený Bob. „Vedle nás je opuštěná zahrada, uděláme si záhonek, zasadíme si zeli, ono vyroste a my ho sníme,“ dostal nápad Bob. „Já radši mrkev. Ta je sladká. Zasadíme mrkev,“ hádal se Bobek. „Ale já radši zeli. A taky je větší.“ „Máš asi pravdu, mrkev je opravdu moc hubená a zeli takové vypasené, kulaťoučké,“ nechal se přesvědčit hladový Bobek. A oba začali dělat záhonek.

(Vladimír Jiránek, Jaroslav Pacovský a Jiří Šebánek. *Bob a Bobek, králíci z klobouku.*)

Jak jste zajisté poznali, v této úloze se budeme věnovat zušlechťování zahrádky. Boba a Bobka ponecháme v jejich kresleném světě a budeme se zabývat zahrádkou našeho Zajíčka chemika.

1. Ještě než začne zajíček sázet mrkvičky, je třeba připravit záhon. Proč se hlína na začátku procesu musí zrýt?
2. Z jakého důvodu plejeme zahrádku? Proč se nemusí plevel u mrkví tolik hlídat?

Mezi prvky, které potřebuje každý živý organismus k životu, patří dusík. Ve vzduchu je ho více než dost, ale jen málokdo jej dokáže využít.

3. Proč většina druhů organismů není schopna využít dusík ze vzduchu? Které organismy jej dokážou zpracovávat? Jakým způsobem byste pomohli mrkvím na zahrádce s příjmem dusíku?

Zajíček si v obchodě pořídil semínka, ze kterých vyrostly krásně oranžové mrkvičky. Po dvou letech mu vyrostly na zahrádce nové mrkve, které vznikly zkřížením rostlin z původně zakoupených semínek. Jedna čtvrtina z nich přitom byla lehce nažloutlá, zatímco zbytek měl pořád krásně oranžovou barvu.

4. Vysvětlete Zajíčkovi pojmy: genetika, alela, homozygot a heterozygot. (Zajíček zrovna při hodinách biologie nedával pozor a chroupal k svačině hrášek.)

5. Jak mohly dát oranžové mrkvičky vzniknout nažloutlým potomkům? Do Mendelovského čtverce (2x2) zakreslete výsledky monohybridizačního křížení a napište genotypový a fenotypový štěpný poměr. (Použijte toto označení alel: ž pro žlutou barvu, o pro oranžovou barvu mrkve)
6. Jakým způsobem lze v co nejkratším čase, získat úrodu jen oranžových mrkví? Smíte pouze křížit vlastní vypěstované rostliny. Jaká jsou rizika a jak se označuje děj, ke kterému na malém pokusném záhonku může dojít? (Nezapomeňte, že jste schopní na pohled poznat pouze fenotyp, nikoli genotyp rostlin.)

Zajíček si dále všiml, že některé mrkvičky mají zelenější, jiné zase světlejší lístky. Předpokládejte, že gen pro světlejší barvu je recesivní a že ze čtyř stovek mrkviček jich má 64 světlejší lístky.

7. Jaké je zastoupení genotypu (frekvence homozygotů a heterozygotů) pro barvu lístků mrkví na zajíčkově záhoně?
8. Asi každý tuší, že za oranžovou barvu mrkve může především β -karoten. V čem spočívá jeho význam pro lidský organismus? Uveďte alespoň 2 příklady.
9. Napište Zajíčkovi chemikovi recept na co nejzdravější a nejchutnější pokrm připravený z mrkve.

Úloha č. 3: KRIZE!

(12 bodů)

Autorka: Aneta Pospíšilová



Určitě to všichni znáte – po divokém večírku u kamaráda na chatě se probudíte s odřeninou na koleni a podivnou pachutí v ústech. Ránu na koleni byste chtěli vydezinfikovat a jistě byste si dali něco slano-kyselého, co by tu pachut' přebilo, ale ve spíži najdete jen kus tlačenky bez octa, nějaké nádobí, Savo, tabletky s jodidem a kyselinu citrónovou.

Nejbližší obchod je dvacet kilometrů daleko a v dohledu není nikdo natolik strážlivý, aby vás odvezl. V takových chvílích si uvědomíte, jak krásné je být chemikem – chemik si totiž i v takto svízelné situaci velmi snadno poradí.

Pomůcky:

- 2 skleničky
- čajovou lžičku
- kávové filtry nebo pevnější ubrousek
- trychtýř
- menší hrnec

Chemikálie:

- jodid sodný, který jsme Vám poslali v mikrozkumavce spolu se zadáním (nahrazuje jodidové tablety, které jsou poměrně drahé, a bývá problém s jejich dostupností)
- aceton nebo odlakovač na nehty s acetonem, ideálně co nejméně parfémovaný, nesmí obsahovat ethylacetát
- Savo original
- Kyselina citronová, krystalická

Bezpečnostní pokyny:

Pracujte pod dobře táhnoucí digestoří nebo alespoň v dobře větrané místnosti. Nepoužívejte plastové nádoby.

Postup:

Jodid sodný vysypte do 2 dl nádoby (sklenička, hrnek) a přidejte 10 ml vody (1/4 panáku). Míchejte do rozpuštění a poté přidejte 1/2 čajové lžičky odlakovače a 20 ml Sava (1/2 panáku). Sledujte průběh reakce. Nechte 5 minut odstát, poté sraženinu (produkt **A**) zfiltrujte. K filtrátu přidejte 1 čajovou lžičku kyseliny citronové a míchejte do rozpuštění. Ohřejte v mikrovlnce nebo přelijte do hrnce a mírně zahřejte – stačí přibližně na 50 °C. Teď k filtrátu opatrně přičichněte – odmyslíte-li si parfém v odlakovači, měli byste ucítit slabý zápach po octu. Sraženinu seberte z filtru do mikrozkušavky od jodidu.

1. Mikrozkušavku řádně popište, zabalte do přiloženého sáčku a pošlete nám jej společně s řešením úlohy.
2. Podrobně popište průběh reakcí popsaných ve výše uvedeném postupu (tepelné zabarvení, vznik sraženiny, změny barvy).
3. Napište rovnici reakce jodidu sodného se Savem. Produkt této reakce ihned reaguje s acetonem. Napište rovnici reakce. Po kterém rakouském vědci je tato reakce pojmenovaná?
4. Co je produkt **A** a k čemu se používá?
5. Druhý produkt vzniklý z acetonu (produkt **B**) zůstává ve filtrátu. Co to je? Co z něj vzniká acidobazickou reakcí s kyselinou citronovou?
6. Předpokládejte, že filtrát (30 ml) obsahuje jen produkt **B** ve formě sodné soli ($c_B = 0,03 \text{ mol/l}$) a je k němu přidáno 2,88 g kyseliny citronové. Zanedbejte změnu objemu způsobenou přidávkem kyseliny a předpokládejte ideální chování všech složek roztoku. Předpokládejte, že teplota roztoku je 20°C.
 - a) Vypočítejte analytickou koncentraci kyseliny citronové, tj. součet koncentrací všech jejích forem.
 - b) Zapište všechny rovnice potřebné k přesnému výpočtu koncentrace H^+ iontů. Jde o osm rovnic s osmi neznámými, kterými jsou rovnovážná koncentrace kyseliny citronové, dihydrogencitrátu, hydrogencitrátu, citrátu, produktu **B** ve formě aniontu B^- , produktu **B** ve formě konjugované kyseliny HB , H^+ iontů a OH^- iontů.
 - c) Řešení této soustavy rovnic „ručně“ je složité a nemá didaktický význam, proto od Vás nebude vyžadováno a případné pokusy o něj nebudeme hodnotit. Místo toho uvažte, které neznámé bude možné ve výpočtu zanedbat, a soustavu rovnic zjednodušte. Měli byste získat tři rovnice o třech neznámých. Zapište je.

- d) Vyřešte tuto soustavu rovnic klasicky s použitím tužky, papíru a kalkulačky.
- e) Vyřešte stejnou soustavu rovnic s použitím [wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com). O tom, jak zadávat rovnice a soustavy rovnic se dozvíte na <http://www.wolframalpha.com/examples/EquationSolving.html>. Napište, jaký příkaz jste použili k řešení, a uveďte výsledek.
7. Antimikrobiálním přípravkům k ošetření ran všichni říkáme „dezinfekce“. Je toto označení správné? Zdůvodněte.
8. Co byste použili k ošetření zmíněné rány na koleni? Vyjmenujte aspoň čtyři přípravky a uveďte jejich účinné látky.
9. Tablety s obsahem jodidu (nejčastěji jodidu draselného) se dnes poměrně těžko shání. Poptávka po nich je velmi malá a tak jich lékárenští distributoři mají omezené zásoby. Ale v roce 2011 se poptávka prudce zvýšila a na několik měsíců byly běžně dostupné. Která událost to vyvolala?

Potřebné údaje

Tabulka 1. Hodnoty pKa

Sloučenina	pKa (při 20 °C)
Kyselina citrónová	3,08
Dihydrogencitrát	4,74
Hydrogencitrát	5,40
HB	4,75

Úloha č. 4: Pozor na muže s deštníky**(12 bodů)**

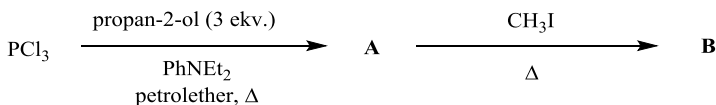
Autor: Ondřej Bárta

Bylo pondělí krátce před osmou hodinou ranní a vlaky podzemní dráhy tradičně praskaly ve švech. Lidé cestovali do zaměstnání, aby si splnili své pracovní povinnosti, ale jistě již alespoň částečně mysleli na to, co budou dělat dne následujícího, na nějž připadl den jarní rovnodennosti – národní svátek. Tou dobou nastoupilo na třech různých linkách do vozů metra také pět mužů. Patřili k náboženské sektě a chystali se splnit přání svého vůdce. Od ostatních cestujících je odlišovaly jen deštníky se zašpičatělými konci a především obsah jejich zavazadel, a sice plastové sáčky s látkou **X**, smrtící organofosforečnou látkou, zabalené v novinách. Přesně v 8:00 umístili balíčky na podlahu vagonů a při vystupování je propíchnali špičkami deštníků. Páry vytékající kapaliny tak začaly hledat své nicnetušící oběti...



1. Teroristický útok popsany v úvodu bohužel není fikce. Kdy a ve kterém městě se odehrál?
2. Jak se jmenovala sekta, jejíž členové útok provedli?
3. Identifikujte látku **X**. Nakreslete její strukturu a hvězdičkou vyznačte chirální centrum, je-li v molekule přítomno.

Jakákoliv produkce a manipulace s látkou **X** je kontrolována Organizací pro zákaz chemických zbraní (OPCW). Přesto se chemikům sekty podařilo připravit relativně velké množství této látky. Postupů pro její přípravu je mnoho, ale ze zřejmých důvodů je zde nebudeme uvádět. Nicméně se na chvíli budeme věnovat přípravě látky **B**, která by mohla sloužit jako prekursor pro syntézu látky **X**. Postup vedoucí k látce **B** je schematicky znázorněn na Obrázku 1.

Obrázek 1: Schéma přípravy látky **B**.

4. Výchozí látkou je v tomto případě chlorid fosforitý. Po otevření ampule s touto bezbarvou kapalinou můžeme záhy pozorovat bělavé páry. Vysvětlíte, co je příčinou tohoto jevu. Dokumentujte chemickou rovnicí.

5. Nakreslete strukturní vzorce látek **A** a **B**. Jak se tyto sloučeniny systematicky nazývají?
6. a) Proč se do reakční směsi v prvním kroku přidává diethylanilin (PhNEt_2)?
 b) Jaký meziprodukt by v prvním kroku vznikal, pokud bychom diethylanilin do reakční směsi nepřidali nebo pokud by (například vlivem nedostatečného míchání) neplnil svou funkci?
 c) Kolik gramů diethylanilinu musíte přidat do reakční směsi, když chcete vycházet ze 17,50 ml chloridu fosforitého? Předpokládejte, že máte k dispozici čerstvě předestilovaný diethylanilin a zamýšlíte použít jeho 10% nadbytek. Potřebné údaje najdete v tabulce 1 na konci zadání.
7. Znázorněná cesta od látky **A** k látce **B** patří mezi tzv. jmenné reakce. Pod jakým názvem je reakce tohoto typu známá?

Nyní se vraťme zpět do vagonu metra. O látce **X** se běžně mluví jako o nervovém plynu, ačkoli se jedná o kapalinu s bodem varu okolo $150\text{ }^\circ\text{C}$. Vyznačuje se však značnou těkavostí. S pojmem těkavosti je často spojována tenze (tlak) par nad kapalinou. Ze znalosti tenze par za využití stavové rovnice ideálního plynu lze těkavost vyjádřit poněkud názorněji jako hmotnost par dané látky v objemové jednotce prostoru nad kapalinou za určité teploty, většinou v jednotkách mg/m^3 .

8. Vyjádřete těkavost C_{vol} látky **X** v jednotkách mg/m^3 , víte-li, že její tenze par při teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ je $2,10\text{ mmHg}$ a molární hmotnost $140,10\text{ g/mol}$. Uvažujte teplotu okolí $20\text{ }^\circ\text{C}$ a páry látky **X** považujte za ideální plyn.

Takto vypočtené koncentrace by bylo dosaženo za rovnovážných podmínek mezi kapalinou a parami a v reálných situacích je jí dosahováno pouze v bezprostřední blízkosti povrchu kapaliny. Může nám však posloužit pro výpočet rychlosti vypařování kapaliny G , pokud známe plochu S , z níž se kapalina odpařuje a koeficient přenosu hmoty k_t . Vztah mezi těmito veličinami popisuje rovnice (1):

$$G = k_t \cdot C_{\text{vol}} \cdot S \quad (1)$$

Známe-li rychlost vypařování G , můžeme vyjádřit množství látky v jednotkovém objemu vzduchu C_t jako funkci času t , po němž k odpařování látky docházelo. Variant této funkce existuje celá řada v závislosti na použitém modelu, pro naše potřeby nám poslouží funkce zapsaná rovnicí (2), v níž V je objem prostoru, v němž se látka odpařuje a Q je průtok vzduchu v místnosti:

$$C_t = \frac{G}{Q} \cdot \left(1 - e^{-\frac{Q \cdot t}{V}}\right) \quad (2)$$

9. a) Vypočítejte, jaká by byla rychlost vypařování látky **X**, jestliže by po propíchnutí sáčku deštníkem vyteklo na podlahu vagonu všech 500 ml kapaliny a vznikla by zde loužička o tloušťce 1 mm. Koeficient k_1 pro látku **X** je 0,25 m/min.
- b) Ve skutečnosti však vytekla pouze část kapaliny a látka **X** se vypařovala rychlostí 1340 mg/min. Stanovte koncentraci látky **X** ve vagonu metra těsně před jeho evakuací, pokud od propíchnutí sáčku do evakuace projel vlak 4 stanice, což mu trvalo asi 7 minut. Vnitřní rozměry vagonu jsou $20 \times 2,9 \times 2,5$ m a průtok vzduchu vagonem je $8 \text{ m}^3/\text{min}$.
- c) Zhodnoťte nebezpečí, jemuž byli cestující v zasaženém vagoně vystaveni, je-li hodnota LC50 pro inhalační expozici trvajících méně než 10 minut $35 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Útok naštěstí neproběhl podle toho nejhoršího scénáře. Bylo tomu zejména proto, že teroristé látku **X** nepřečistili a použitá směs obsahovala méně než 35 % látky **X**. Dalším důvodem bylo samotné provedení útoku. Útočníci nesměli při propíchování sáčků vzbudit pozornost, což vedlo k tomu, že dva z jedenácti sáčků nebyly propíchnuty vůbec a do jiných sáčků byly udělány jen malé dírkky, kterými látka **X** vytékala velmi pomalu. V neposlední řadě je třeba vzít v potaz samotnou chemickou povahu látky **X**, která rychle hydrolyzuje vlivem vzdušné vlhkosti.

10. Přítomnost primárního produktu hydrolyzy látky **X** v tělech zasažených osob byla přímým důkazem, že byla při útoku použita právě látka **X**. Napište rovnici hydrolyzy látky **X** a produkt pojmenujte.
11. Na jakém principu je založen účinek látky **X**? Jaké symptomy se projevují u zasažených osob?
12. Útočníci měli u sebe také ampulku s atropin sulfátem. Proč?

Konečná bilance útoku byla 12 mrtvých a dalších více než 5 000 lidí muselo vyhledat lékařskou pomoc. Útok však znamenal konec i pro sektu. Dva dny po útoku byla provedena obří policejní razie a sekta byla rozprášena. Bohužel, organizace podobného pochybného charakteru se ve světě vyskytují stále...

Tabulka 1: Vybrané údaje pro chlorid fosforitý a diethylanilin.

Sloučenina	PCl_3	PhNEt_2
ρ [g/cm^3]	1,57	0,93
M [g/mol]	137,33	149,23

Úloha č. 5: Zápočtová I**(11 bodů)**

Autor: Pavel Řezanka



Věřte nevěřte, ale jednoho únorového rána se studenti 1. ročníku magisterského studia jedné nejmenované vysoké školy se zaměřením na chemii sejdou v učebně, aby složili zápočet ze Separáčních metod. Pojďte jim pomoci a zkuste zodpovědět níže uvedené zápočtové otázky. Nezapomeňte si nejprve prostudovat díl seriálu uvedeného v této brožurce.

V roce 2000 zkoumali vědci z Kalifornie feromony motýlů. Dichlormethanový extrakt obsahující feromony analyzovali plynovou chromatografií s použitím plameno-ionizačního detektoru.

Použili chromatografickou kolonu o délce 6 metrů a průměru 4 mm, jejíž náplň byl Chromosorb W s částicemi o průměru 100 μm ($\lambda = 4$, $\Psi = 0,6$) se zakotvenou fází Apiezon L o tloušťce vrstvy 0,25 μm . Průtok dusíku, tj. mobilní fáze, byl 7 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na tuto kolonu nanесли 10 μl směsi připravené smícháním 100 μl dichlormethanového extraktu ($\rho = 1,33 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) obsahující feromony, 20 μl *n*-tridekanu ($\rho = 0,756 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 20 μl *n*-tetradekanu ($\rho = 0,765 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) a 20 μl *n*-pentadekanu ($\rho = 0,769 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Z chromatogramu získaného pomocí FID detektoru byly odečteny retenční časy a plochy signálů (Tabulka 1). Retenční čas nezadržované složky byl 1,22 minuty.

Tabulka 1. Retenční časy a plochy signálů získaných z chromatogramu

pík	retenční čas (min)	plocha (mV.s)
<i>n</i> -tridekan	16,83	321
feromon A	20,06	54,5
<i>n</i> -tetradekan	20,50	325
feromon B	23,11	31,1
feromon C	24,55	121
<i>n</i> -pentadekan	25,04	327

- Na základě hodnot retenčních indexů uvedených v Tabulce 2 identifikujte feromony A, B a C.
- Nakreslete struktury feromonů A, B a C.
- Na základě Tabulky 3 uvedené v tomto dílu seriálu o separáčních metodách vypočítejte hodnoty molárních odezvy pro feromony A, B a C a pro jeden ze tří analyzovaných *n*-alkanů.

4. Vypočtete hmotnostní procenta jednotlivých feromonů v dichlormethanovém extraktu.

Tabulka 2. Retenční hodnoty pro vybrané feromony

pozice dvojně vazby (x)	dodec- x -enal		dodec- x -en-1-ol		dodec- x -en-1-yl acetát	
	E	Z	E	Z	E	Z
3	1399	1399	1451	1457	1593	1591
4	1396	1393	1460	1457	1596	1589
5	1394	1389	1464	1461	1597	1592
6	1396	1394	1462	1461	1598	1593
7	1397	1396	1465	1463	1600	1598
8	1399	1401	1466	1468	1602	1605
9	1403	1407	1470	1473	1607	1611
10	1412	1424	1478	1490	1615	1630
11	1401		1466		1604	

5. Vypočtete počet teoretických pater kolony, když víte, že difúzní koeficient n -tridekanu v dusíku je $0,073 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a v Apiezonu L je $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
6. Vypočtete rozlišení píků příslušejících feromonům B a C za předpokladu, že tvar píků odpovídá Gaussovu profilu.
7. Jak dlouhá by musela být kolona zmíněná na začátku této úlohy, aby byly píky feromonu B s feromonem C separovány na základní linii, tj. $R_s = 1,5$?

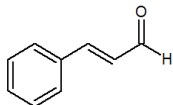
Řešení úloh 2. série 13. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Adventní kalendář

(6 bodů)

Autoři: Barbora Szmolková, Martin Balouch, Tomáš Trnka a kolektiv autorů

1. c) Použije pouze 5ml pipetu, tj. 1x2,4 ml.
2. e) Kobalt
3. d) CaCl_2
4. a) Označuje rostlinu, jejíž šťáva přemění všechny předměty ve zlato. Pozře-li ji ale člověk, promění se v rudou tekutinu.
5. d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, AlCl_3 | Cl_2 , FeCl_3 | H_2 , Pd/C | HNO_3 , H_2SO_4
6. c) Rubín
7. d) $1,43 \cdot 10^{10}$ kJ/mol
8. d) 87,4 mg
9. c) Salbeibonbon
10. b) Látka výrazně urychluje srážení krve.
11. b) Teplota v místnosti se nebude měnit.
12. c) Fosforečnan sodný a síran draselný
13. b) Selektivně (R)
14. b) Kolem 10 m
15. c) Landoltovy
16. c) Vzniká přírodním dvojitým beta rozpadem uranu 239. (stejně jako při umělé syntéze)
17. b) Reakce, při níž vzniká NO, je aktivována enzymem NO-synthasa. Tento enzym patřící do skupiny synthas byl poprvé izolován v roce 1990.
18. b) զուրբ (použitý jazyk pro otázku je arménština)
19. c) Číslo z intervalu (0.65,1)
20. e) Periodická tabulka nebude, protože nebude platit vylučovací princip.
21. c) Se jmenuje podle příjmení chlapce



22. a)
23. c) 23 mg
24. c) 18

Každá otázka 0,25 bodu. Celkem 6 bodů.

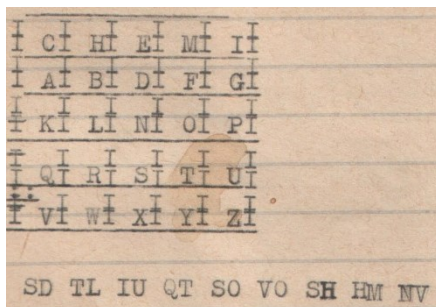
Úloha č. 2: Tajemství skryté v tabulkách

(9 bodů)

Autoři: Lukáš Němec, Aneta Lokajová, Petra Hrozková a Tereza Sadilová

1. Playfairova šifra
2. Řešením je: NEROZPUSTNY KRECEKX.

Šifra se doplní písmenky abecedy tak, aby se žádné neopakovalo.



Obrázek 2. Řešení šifry

3. Řešení otázek:

a. Na	j. Ta	s. Ru
b. Fe	k. Pt	t. Hg
c. K	l. Os	u. Db
d. V	m. Nb	v. Sg
e. Rb	n. Pd	w. Hs
f. Mg	o. Sr	x. Cn
g. Cs	p. Zn	y. Ds
h. Sc	q. Cd	
i. Ni	r. Fr	

4. V tabulce se objeví PLIII = P53, protein. Reguluje expresi genů, které se podílejí na kontrole života buněk. Expese genů zajišťuje přenesení informace uložené v genu do existující struktury nebo funkce. Tímto ovlivňuje růst buněk, apoptózu a opravu DNA.

Otázka 1 – 0,5 bod, 2 – 2 body, 3 – 5 bodů, 4 – 1 bod. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 3: Babočka biochemičková**(6 bodů)**

Autorky: Iva Hrubá a Lenka Šimonová

1. část: Křížovka

									E	9	5	0				
			D	E	K	A	N	T	A	C	E					
2	M	E	T	H	Y	L	B	U	T	A	1	3	D	I	E	N
									3	1	4	1	5	9		
									1	9	2	1				
										7						
										2						
									1	7	1	1				

2. část: Úkoly

1. EC 3.4.17.21
2. Jedná se o enzym GCPII (glutamátcarboxypeptidasa II), nebo též FOLH1 (foláthydrolasa 1), NAALADasa (N-acetylated α -linked acidic dipeptidase) a NAAG peptidasa (N-acetyl-L-aspartyl-L-glutamát peptidasa).

EC – enzyme code (kód enzymu)

3 – enzym se řadí do třídy hydrolas

4 – podskupinou enzymu jsou hydrolasy štěpící peptidovou vazbu

17 – enzym je metalocarboxypeptidasa

21 – je 21. enzym ve své skupině

3. Oxidoreduktasy – katalyzují přenos elektronu

Transferasy – katalyzují přenos funkčních skupin

Hydrolasy – katalyzují hydrolýzu chemické vazby

Lyasy – katalyzují štěpné reakce, nepatří sem enzymy katalyzující hydrolýzu, nepotřebují ke své činnosti ATP

Isomerasy – katalyzují izomerizaci molekul

Ligasy – katalyzují tvorbu chemických vazeb, potřebují ke své činnosti ATP

Poznámka: Enzymy neposouvají reakční rovnováhu na jednu, či druhou stranu, pouze urychlují její ustavení. Proto musíme počítat s tím, že enzym, který obvykle vytváří vazby štěpí, začne při nadbytku produktů vazby vytvářet a naopak.

4. GCPII je nejvíce exprimována v prostatě, kde má neznámou funkci. Nezanedbatelná exprese probíhá i v nervové soustavě, ve které reguluje množství N-acetylaspartylglutamátu. Důležitá je také při štěpení pteroylpoly- γ -L-glutamátu v tenkém střevě. GCPII je také z neznámého důvodu ve výrazně zvýšené míře exprimována v mnoha rakovinných buňkách, zejména v buňkách rakoviny prostaty.
5. Monomer obsahuje dva Zn^{2+} ionty přímo ovlivňující katalytickou aktivitu v aktivním místě enzymu, dále jeden ion Ca^{2+} spojující apikální a proteasovou doménu a ion Cl^- určující tvar S1 dutiny enzymu.
6. Enzym má více označení, což souvisí s komplikovanou historií jeho objevu. Nejpoužívanější je GCPII (glutamátcarboxypeptidasa II), což je název odvozený z jeho všeobecné funkce. Další hojně používanou zkratkou je PSMA (prostate-specific membrane antigen), název vychází z faktu, že GCPII byla objevena v buňkách prostaty. Názvy NAALADasa I (N-acetylated α -linked acidic dipeptidase I) a NAAG (N-acetyl-L-aspartyl-L-glutamate) peptidasa souvisí s funkcí GCPII v nervové soustavě. Název je odvozen od neuropeptidu NAAG, který GCPII hydrolyzuje. FOLH1 (foláthydrolasa 1) je další zkratka náležící našemu enzymu. GCPII v tenkém střevě štěpí pteroylpoly- γ -L-glutamát až na pteroyl-L-glutamát, což je kyselina listová (angl. folic acid, v češtině nazýváme zbytek kyseliny listové folát od staršího názvu kyselina folová).

Otázka 1 – 0,8 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 1,2 bodu, 4 – 1,2 bodu, 5 – 0,9 bodu, 6 – 0,9 bodu. Celkem 6 bodů.

Úloha č. 4: Cínový vojáček**(10 bodů)**

Autor: Ondřej Bárta

1. Pohádka Statečný cínový vojáček byla poprvé vydána 2. října 1838.
2. Cín má ze všech prvků nejvíce stabilních izotopů, a sice deset.
3. Standardní reakční enthalpie se určí jako rozdíl $\Delta_{\text{sluč}}H^\circ$ produktu a reaktantu:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_{\text{sluč}}H^\circ(\alpha - \text{cín}) - \Delta_{\text{sluč}}H^\circ(\beta - \text{cín}) = -2090 - 0 \\ &= -2090 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

Standardní reakční entropie se spočte analogicky:

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\alpha - \text{cín}) - S^\circ(\beta - \text{cín}) = 44,1 - 51,4 = -7,30 \text{ J K mol}^{-1}$$

V termodynamické rovnováze bude standardní reakční Gibbsova energie rovna nule.

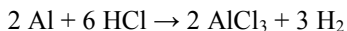
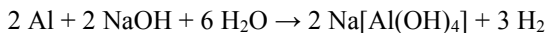
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2090}{-7,30} = 286,3 \text{ K} \approx 13,2 \text{ }^\circ\text{C}$$

4. a) Přeměna bílého cínu na šedý je známá pod názvem „cínový mor“.
 - b) Jak již bylo zmíněno v zadání, šedý cín nemá kovovou strukturu a nabývá podoby šedého prášku, který se z cínových předmětů vydroluje, kvůli čemuž v nich vznikají díry.
 - c) Cínovému moru se zabraňuje tak, že se nepoužívá čistý cín, ale slitina s malým obsahem jiného kovu, např. bismutu. Přítomnost atomů tohoto kovu v krystalové mřížce zabraňuje vzniku diamantové struktury šedého cínu. Další možností je skladovat předměty při teplotě vyšší, než je teplota popsané fázové přeměny, avšak ne vždy je to z praktického hlediska možné.
 - d) Vojáček by dopadl neslavně, po několika letech by se přeměnil na hromádku práškového šedého cínu.
5. a) Se zředěnou kyselinou sírovou cín prakticky nereaguje.
 - b) $\text{Sn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
 - c) $4 \text{Sn} + 10 \text{HNO}_3 \rightarrow 4 \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 - d) $\text{Sn} + 2 \text{KOH} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2 \text{H}_2$

6. Jako amfoterní se označuje takový prvek, který se rozpouští v kyselinách i zásadách (alkalických hydroxidech), většinou za vývoje vodíku. Typickými amfoterními prvky jsou například hliník, zinek nebo beryllium.



7. Johan Kjeldahl (1849–1900) vyvinul metodu pro stanovení dusíku v organických sloučeninách, která dnes nese jeho jméno.

Hans Christian Ørsted (1777–1851) jako první připravil hliník.

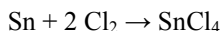
William Christopher Zeise (1789–1847) připravil první organokovovou sloučeninu, která je dnes známa jako Zeiseho sůl.

Søren Peder Lauritz Sørensen (1868–1939) zavedl stupnici pH.

Sophus Mads Jørgensen (1837–1914) svými experimenty přispěl k potvrzení Wernerovy teorie koordinačních sloučenin (ačkoliv v rámci teoretického výkladu byl Wernerovým oponentem).

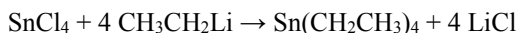
S vojáčkem se mohli potkat ti vědci, kteří byli roku 1838 naživu.

8. Vojáček by se musel například ocitnout v oblaku chloru:



9. Redukci lze provést například tetrahydridoboritanem sodným NaBH_4 nebo tetrahydridohlinitanem lithným LiAlH_4 .

10. Pro vnesení ethylových skupin lze použít ethylmagnesiumbromid, ethyllithium nebo triethylaluminium. Například:



11. Bronz – slitina Cu a Sn, často také s přídavkem Zn a Pb. Pájky (měkké) – slitiny Sn a Pb, někdy přidávány také Cd, Ga, In nebo Bi. Ložiskový kov – slitina Sn, Pb a Cu v různých poměrech. Cínová slitina – tvořena Sn, Sb a Cu, většinou používána pro dekorativní účely. Liteřina – slitina Pb, Sb a Sn.

12. Autor děkuje řešitelům za objasnění tajemství výroby 25 vojáčků z jediné cínové lžice. Všechny odborné i méně odborné disputace budou v dohledné době dány k dispozici široké KSICHTÍ veřejnosti. Na tomto čestném místě je jako ukázka uvedena úvaha Magdalény Zaccaplové:

Celá problematika zdánlivé nelogičnosti tkví v nesprávném překladu. Na tom se podíleli spisovatelé B. Peška a J. M. Boleslavský, nepřekládali ovšem dánský originál ale německou verzi pohádky. Právě tím došlo k omylu –

dánský výraz *slev* (*naběračka*), do němčiny přeložený jako *die Kelle*, překladatele zmátl, neboť slovník jim jako první význam tohoto slova poskytl pojem *zednická lžíce*. To jim nejspíš nepřipadalo jako úplně nejvhodnější nástroj pro lití cínu, tak jednoduše použili pouze část překladu – lžíce. Pokud tedy známe originální myšlenku – 25 vojáčku ulitých z jediné *naběračky*, nemusíme se tak divit. Tyto kuchyňské potřeby se vyrábí v mnoha velikostech, existují i takové o objemu například 0,5 l. Byla-li tedy použita taková naběračka, z praktických důvodů nenaplněná úplně po okraj (objem se z 500 cm³ zmenšil na 450 cm³), pohodlně se do ní vešlo ($m = \rho \cdot V = 6,99 \cdot 450$) 3145, 5 gramů, což by v ideálním případě znamenalo přesně velkorysých (3145,5/25) 125,82 gramů na jednoho vojáčka. Je pochopitelné, že práce nebyla odvedena úplně precizně, sem tam něco ukápl, a tak se stalo, že poslední vojáček zůstal bez nohy.

Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 0,2 bodu, 3 – 2 body, 4 – 0,8 bodu, 5 – 2 body, 6 – 0,8 bodu, 7 – 1,2 bodu, 8 – 0,5 bodu. 9 – 0,2 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,6 bodu, 12 – 1 bod. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 5: Jak nejlépe zmoudřet?**(8 bodů)**

Autor: Jan Hrubeš

- Molarita, $\mu = n/m$; hmotnostní zlomek, $w = m/m$. Správně je také molární koncentrace, objemový zlomek a molalitu.
 - Protože každý organismus je jinak veliký, stejný počet molekul má odlišný účinek na 100kg muže a na 50kg ženu.
- Jedna libra je 453,6 g. Minimální dávka je tedy pro Adama:

$$D_{min} = \frac{\text{práh účinku}}{\text{převod lb - kg}} \cdot m_{Adam} \text{ (nmol molekul poznání)}$$

$$D_{min} = \frac{1}{0,4536} \cdot 80 = 176 \text{ nmol}$$

Na Adamovu váhu 80 kg poté tedy připadne minimum 176 nmol, což odpovídá 0,2 jablka. A pro Evu analogicky.

$$D_{min} = \frac{0,8}{0,4536} \cdot 55 = 97 \text{ nmol}$$

Minimum činí 97 nmol, odpovídající 0,1 jablka.

- Podobně jako u úlohy číslo jedna je vhodné převést unce na kilogramy. Poté dle postupu výše vyjde pro Adama $52,9 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, odpovídajíc $0,053 \text{ jablka} \cdot \text{kg}^{-1}$. Po takové dávce zemře i Eva, našli jsme tedy LD_{100} : minimální dávku, po které zemrou oba. Veličiny LD se vždy vypočítávají vztahžené na hmotnost, proto nebylo možné uznat celkovou dávku jako správné řešení.
- Rychlost lze vyjádřit čtyřmi způsoby:

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{-dc_B}{dt} = \frac{+dc_P}{dt} = \frac{+dc_R}{dt}$$
- Reakce je druhého řádu, respektive prvního řádu vůči každému z reaktantů.
- Autor zde v řešení počítá s tím, že ho zajímá koncentrace reaktantů. Pokud jste místo většiny mínusů napsali plusy, zajímala vás tedy koncentrace produktů, je to také uznáno.

Nultý řád:

$$\frac{-dc_A}{dt} = k$$

Prvý řád:

$$\frac{-dc_A}{dt} = c_0 \cdot k$$

Druhý řád:

$$\frac{-dc_A}{dt} = c_0^2 \cdot k$$

Uznány byly též integrované tvary těchto rovnic.

7. Močí, potem, stolicí, dechem, zvracením, hleny, slinami, slzami atp.
8. Z úkolu č. 6 převezmeme rychlostní rovnici prvního řádu. Z té vyjádříme počáteční koncentraci a dosadíme potřebné hodnoty:

$$c_{m0} = c_m \cdot e^{+kt}$$

$$c_{m0} = 2,5 \cdot e^{0,03466 \cdot 360}$$

Na jeden kilogram váhy tedy musí Adam sníst kolem 656 jablek, což dělá celkem 52 478 jablek. To není zrovna málo a pravděpodobně by se dřív otrávil, než zmoudřel. Tudy tedy cesta nevede.

9. V této otázce stačilo málo – totiž spočítat, za jak dlouho klesne koncentrace molekul poznání z 25 nmol/kg na 2,5 nmol/kg. Z naší rychlostní rovnice prvního řádu si tedy vyjádříme čas a dosadíme potřebná data:

$$t = -\frac{\ln c_m - \ln c_{m0}}{k}$$

$$t = -\frac{\ln 2,5 - \ln 25}{0,03466} = 66,4 \text{ min}$$

První dávku dáme větší, abychom dosáhli maximální koncentrace.

$$N_1 = \frac{c_{max}}{c_{jablko}} \cdot m_{Adam} = \frac{25}{1000} \cdot 80 = 2 \text{ jablka}$$

Posléze bude třeba menších dávek. Kolik to tedy bude jablek? Zaokrouhлено nahoru:

$$N = \frac{c_{max} - c_{min}}{c_{jablko}} \cdot m_{Adam} = \frac{25 - 2,5}{1000} \cdot 80 = 1,8 \doteq 2 \text{ jablka}$$

Uznán byl i postup bez vyšší první dávky.

Celkem bude třeba maximálně 12 jablek.

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,75 bodu, 3 – 0,75 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,25 bodu, 6 – 0,75 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 1,5 bodu. 9 – 2,5 bodu. Celkem 8 bodů.

Seriál: Analytické separační metody**3. díl: Chromatografické metody**

Autor: Pavel Řezanka

Slovo úvodem

V tomto díle se seznámíte s chromatografií. Text je pro přehlednost rozčleněn do několika částí. Pro rychlejší zorientování při řešení Úlohy 5 je na konci seznam symbolů.



1. Přehled chromatografických technik
2. Teorie popisující vznik a tvar chromatografických zón
 - 2.1. Teorie chromatografického patra
 - 2.2. Teorie dynamická
 - 2.3. Celková účinnost chromatografického systému
3. Plynová chromatografie
 - 3.1. Gradientová eluce
 - 3.2. Kolony pro plynovou chromatografii
 - 3.3. Detektory pro plynovou chromatografii
4. Kapalinová chromatografie
5. Stacionární fáze v chromatografii
6. Kvalitativní a kvantitativní vyhodnocení chromatogramů
 - 6.1. Kvalitativní vyhodnocení Kovatsovými retenčními indexy
 - 6.2. Kvantitativní vyhodnocení chromatogramů
7. Seznam symbolů

1. Přehled chromatografických technik

Chromatografie je separační technika založená na dělení látek mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je stacionární a druhá mobilní. Podle skupenství těchto fází pak rozlišujeme jednotlivé chromatografické techniky (Tabulka 1).

Tabulka 1. Přehled chromatografických technik

Mobilní fáze	Stacionární fáze	Chromatografická technika	Symbol
<i>Plyn</i>	Kapalina	Plynová rozdělovací chromatografie	GLC
	Pevná fáze	Plynová adsorpční chromatografie	GSC
<i>Kapalina</i>	Kapalina	Kapalinová rozdělovací chromatografie	LLC
		Gelová permeační chromatografie	GPC, SEC
	Pevná fáze	Kapalinová adsorpční chromatografie	LSC
		Ionově výměnná chromatografie	IEC
		Ionově párová chromatografie	IPC
Iontová chromatografie	IC		
<i>Superkritická tekutina</i>	Pevná fáze, kapalina	Superkritická fluidní chromatografie	SFC

Dále lze chromatografické techniky dělit podle formy lože sorbentu na sloupcovou chromatografii a chromatografii na tenké vrstvě.

2. Teorie popisující vznik a tvar chromatografických zón

Na základě experimentálních dat získaných chromatografickými analýzami byly navrženy dvě teorie vysvětlující vznik a tvar chromatografických zón (píků). Ačkoli mají tyto teorie zcela odlišný přístup, jejich závěrem je zjištění, že tvar zóny odpovídá Gaussově funkci (1):

$$h_G(t) = \frac{A}{\sigma_G \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{(t-t_G)^2}{2 \cdot \sigma_G^2}}, \quad (1)$$

h_G je výška píku v čase t , A je plocha píku, t_G je čas, ve kterém je výška píku největší (v případě chromatogramu se jedná o **retenční čas** t_R , obrázek 1), σ_G je standardní odchylka píku. Dále lze definovat účinnost kolony (2):

$$N = \frac{t_G^2}{\sigma_G^2}, \quad (2)$$

pro kterou se na základě níže uvedené teorie začal používat termín **počet teoretických pater**.

2.1 Teorie chromatografického patra

Tato teorie postuluje pět výchozích zjednodušujících předpokladů:

1. Kolona je rozdělena na velké množství elementárních jednotek – pater
2. Na každém patře dochází k distribuci složky mezi mobilní a stacionární fázi a tato distribuce dosáhne rovnovážného stavu
3. Hodnota distribuční konstanty zůstává stejná na všech patrech
4. Difúzi ve směru toku lze zanedbat
5. Průtok mobilní fáze není kontinuální, ale probíhá po malých přírůstcích, které mají objem patra

Na základě těchto předpokladů a s využitím vztahů pro extrakci uvedených v minulém díle lze odvodit vztah vyjadřující koncentraci v mobilní fázi na n -tém patře ($c_{m(n)}$) pomocí koncentrace složky v nástřiku c_m^0 a objemu mobilní fáze prošlého kolonou (3).

$$c_{m(n)} = c_m^0 \frac{e^{-V} V^n}{n!} \quad (3)$$

Tato rovnice je Poissonovou funkcí a pro $n > 100$ se blíží Gaussově funkci.

Teorie chromatografického patra byla přes svoji dílčí úspěšnost vystavena námitkám proti pěti vstupním předpokladům, například zanedbání vlivu difúze ve směru osy pohybu mobilní fáze je neakceptovatelné především v plynové chromatografii a diskontinualita průtoku je v případě chromatografie

nerealistická. Předností teorie je její relativní jednoduchost a srovnatelnost s procesy jako je destilace, extrakce apod.

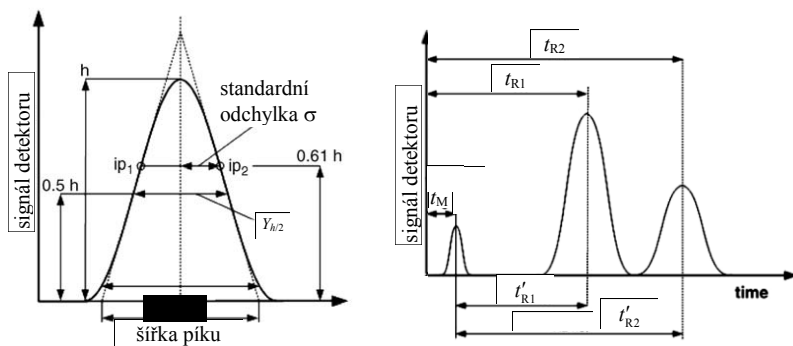
Ačkoli se dnes tato teorie příliš nepoužívá, účinnost kolon se stále vyjadřuje pomocí teoretických pater, pojmu vyplynulého z uvedené teorie. V praxi se většinou nepoužívá k výpočtu **počtu teoretických pater** rovnice (2), ale buď rovnice (4) nebo (5), pro které se odečítá se buď šířka píku na nulové linii Y_t nebo šířka $Y_{h/2}$ v polovině výšky píku (Obrázek 1 vlevo).

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{Y_t} \right)^2 \quad (4)$$

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{Y_{h/2}} \right)^2 \quad (5)$$

t_R je **retenční čas** dané složky (Obrázek 1 vpravo). Vzhledem k tomu, že **počet teoretických pater** závisí na délce kolony L , je vhodné pro srovnání kolon používat **výškový ekvivalent teoretického patra** H (6).

$$H = L/N \quad (6)$$



Obrázek 1. Některé z parametrů odečítaných z chromatografických píků

2.2 Teorie dynamická

První ucelená teorie respektující fakt, že při reálném chromatografickém ději nikdy nedojde k ustavení rovnováhy mezi oběma fázemi, byla vytvořena van Deemterem. Podle této teorie je rozšiřování zón během chromatografického procesu způsobováno čtyřmi vlivy:

- Vířivá difúze v mobilní fázi, H_F
- Molekulární (podélná) difúze v mobilní fázi, H_L
- Odpor proti přenosu hmoty ve stacionární fázi, H_S
- Odpor proti přenosu hmoty v mobilní fázi, H_M

Teorie předpokládá, že všechny procesy působí současně a že jsou vzájemně nezávislé. Jednotlivé příspěvky mohou být vyjádřeny v relaci k **výškovému ekvivalentu teoretického patra** H následovně:

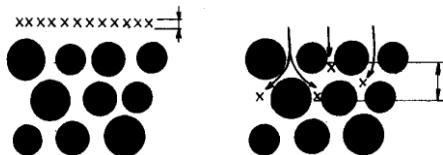
$$H = H_F + H_L + H_S + H_M, \quad (7)$$

a) Vířivá difúze v mobilní fázi

Protože jsou vzdálenosti mezi jednotlivými zrny sorbentu nestejně, vznikají kanálky odlišných tvarů a velikostí, ve kterých se molekuly mobilní fáze pohybují různě dlouhými drahami (Obrázek 2). Některé molekuly analytu tak postupují přímočaře, jiné sledují proud obtékající částice sorbentu. Vířivá difúze je úměrná velikosti a tvaru částic sorbentu, menší zrna sorbentu dovolují homogennější naplnění kolony, zmenšení vířivé difúze (8).

$$H_F = 2 \cdot \lambda \cdot d_p, \quad (8)$$

kde d_p je **průměr zrn sorbentu**, λ je **geometrický bezrozměrný faktor** závislý na velikosti částic sorbentu a uspořádání náplně. S klesajícím d_p roste λ . Pro kapilární kolony bez náplně je $H_F = 0$. Jak je patrné z rovnice 8, vířivá difúze je nezávislá na lineární rychlosti mobilní fáze.



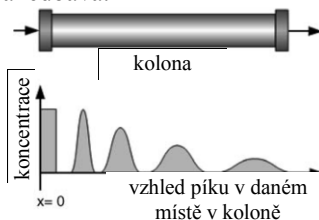
Obrázek 2. Rozšiřování zóny složky vířivou difúzí; separované molekuly postupují nejrychleji v širokých kanálcích

b) Molekulární (podélná) difúze v mobilní fázi

Vzorek vytvoří na začátku kolony při nástřiku úzkou zónu o vysoké koncentraci. Při eluci tato zóna postupuje kolonou a současně se rozmývá na obou stranách zóny (obrázek 3). Podle Fickova zákona difundují molekuly vzorku z místa o vysoké koncentraci do místa o koncentraci nižší. Tato difúze se děje jak ve směru toku mobilní fáze, tak proti směru toku mobilní fáze a závisí přímo úměrně na **difúzním koeficientu analytu v dané mobilní fázi** D_m , na náplni kolony charakterizovanou **bezrozměrným koeficientem** ψ , jehož hodnota je zpravidla 0,6 pro náplňové kolony a 1 pro kapilární a otevřené kolony, a nepřímo úměrně na **rychlosti mobilní fáze** u (9).

$$H_L = \frac{2 \cdot \psi \cdot D_m}{u} \quad (9)$$

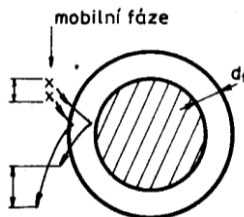
V plynové chromatografii jsou difúzní koeficienty látek v rozsahu $0,1$ až $1,0 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, v kapalinové chromatografii řádově $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, a proto se v kapalinové chromatografii tento příspěvek k celkovému výškovému ekvivalentu teoretického patra často zanedbává.



Obrázek 3. Rozšiřování zóny v koloně způsobené molekulární difúzí

c) Odpor proti přenosu hmoty ve stacionární fázi

Vliv se dá ilustrativně předvést na rozdělovací chromatografii GLC a LLC, ale uplatňuje se i v dalších chromatografických technikách. Na povrchu nosiče je nanášena stacionární fáze o určité tloušťce filmu d_f (obrázek 4). Molekuly vzorku difundují z proudu mobilní fáze do vrstvy stacionární fáze a zpět. Některé molekuly pronikají hlouběji do stacionární fáze než jiné. Molekula pronikající hlouběji stráví ve stacionární fázi delší dobu a opozdí se za molekulami, které pronikly jen pod povrch, a tak dochází k rozšiřování zóny.



Obrázek 4. Rozšiřování zóny složky odporem proti převodu hmoty ve stacionární fázi; separované částice pronikají do různé hloubky stacionární fáze; d_f je tloušťka vrstvy stacionární fáze

Příspěvky odporu proti přenosu hmoty ve stacionární fázi k výškovému ekvivalentu teoretického patra můžeme popsat rovnicí (10) pro rozdělovací chromatografii, rovnicí (11) pro adsorpční chromatografii, rovnicí (12) pro gelovou permeační chromatografii a rovnicí (13) pro kapilární kolony.

$$H_S = \frac{2 \cdot k \cdot d_f^2 \cdot u}{3 \cdot (1+k)^2 \cdot D_S} \quad (10)$$

$$H_S = \frac{4 \cdot k \cdot t_d \cdot u}{3 \cdot (1+k)^2} \quad (11)$$

$$H_S = \frac{30 \cdot k \cdot d_p^2 \cdot u}{(1+k)^2 \cdot D_m} \quad (12)$$

$$H_S = \left(\frac{2 \cdot k \cdot d_f^2}{3 \cdot (1+k)^2 \cdot D_s} + \frac{(1+6 \cdot k + 11 \cdot k^2) \cdot d^2}{96 \cdot (1+k)^2 \cdot D_m} \right) \cdot u \quad (13)$$

k je **retenční faktor** daný rovnicí (14), D_s je **difúzní koeficient analytu v dané stacionární fázi**, t_d je **čas potřebný k desorpci molekuly vzorku**, tj. čas, který stráví průměrná molekula ve stacionární fázi během jednoho kroku sorpce-desorpce, a d je **průměr kolony**.

$$k = \frac{t'_R}{t_M}, \quad (14)$$

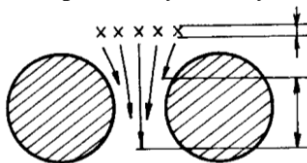
kde t_M je retenční čas nezadržované složky, tzn. **mrtvý retenční čas** a t'_R je **redukovaný retenční čas** daný vztahem: $t'_R = t_R - t_M$ (Obrázek 1 vpravo).

d) Odpor proti přenosu hmoty v mobilní fázi

U povrchu sorbentu, resp. u stěny kapiláry je rychlost menší než ve středu toku, a proto molekuly vzorku postupují v určitém okamžiku různou rychlostí (Obrázek 5). Difúzí dochází k přesunu molekul od stěny do středu toku a naopak, a tak jsou částečně vyrovnány vznikající rozdíly. Vzdálenost, kterou musí molekuly překonat difúzí, je dána průměrem kanálků, který je přímo úměrný velikosti zrn sorbentu. Z tohoto důvodu je odpor proti přenosu hmoty v mobilní fázi přímo úměrný velikosti částic sorbentu a nepřímo úměrný difúznímu koeficientu složky (15):

$$H_M = \frac{\omega \cdot d_p^2 \cdot u}{D_m}, \quad (15)$$

kde ω je **faktor daný typem náplně**, obvykle nabývá hodnoty 1,3.



Obrázek 5. Rozšiřování zóny složky odporem proti převodu hmoty v mobilní fázi

V plynové chromatografii se zpravidla vliv odporu proti přenosu hmoty v mobilní fázi zanedbává, neboť vysoké hodnoty difúzních koeficientů plynů snižují vliv tohoto procesu na rozšiřování píků.

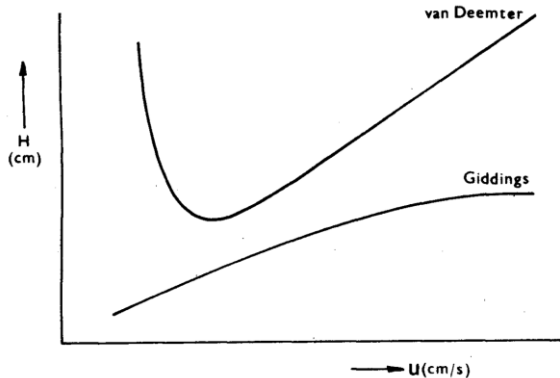
2.3 Celková účinnost chromatografického systému

Celková účinnost je vyjádřena rovnicí (7). V plynové chromatografii se tato závislost dá popsat van Deemterovou rovnicí (Obrázek 6), vysoké hodnoty difúzních koeficientů v plynné fázi dovolují zanedbat členy H_M (16).

$$H = H_F + H_L + H_S \quad (16)$$

Pro kapalinovou chromatografii je správnější než van Deemterova rovnice vztah (17) navržený Giddingsem (Obrázek 6). Člen H_L je totiž v kapalinové chromatografii nevýrazný a lze jej obvykle zanedbat.

$$H = \frac{1}{\frac{1}{H_F} + \frac{1}{H_M}} + H_S \quad (17)$$



Obrázek 6. Závislost výškového ekvivalentu teoretického patra H na lineární rychlosti mobilní fáze u podle van Deemterovy a Giddingsovy rovnice

Kromě počtu teoretických pater lze také účinnost kolony hodnotit z hlediska **rozdílení** jednotlivých píků. K jeho výpočtu lze buď využít vztah využívající experimentálně zjištěné hodnoty (18) nebo vztah vycházející z výše popsanych teorií (19).

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{0,5(Y_{t1} + Y_{t2})} \quad (18)$$

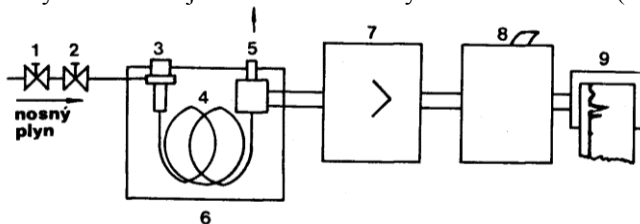
$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_2}{k_2 + 1} \right) \quad (19)$$

R_s je **rozdílení**, dolní indexy 1 a 2 značí první, respektive druhý eluující se pík a α je **separační faktor** daný poměrem k_2/k_1 .

3. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je fyzikálně-chemická metoda dělení plynů a par využívající rozdělávání složky mezi dvě nestejnorodé fáze, nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní), přičemž pohyblivou fází je plyn. GC je metoda vhodná pro dělení nejen plynů, ale obecně i všech těkavých látek, bez ohledu na jejich skupenství při laboratorní teplotě. Pokud je stacionární fází pevná

látky, jedná se o chromatografii plyn-pevná látka (GSC). Separace závisí na adsorpčních vlastnostech stacionární fáze a na vlastnostech nosného plynu. Pokud je stacionární fází kapalina, jde o chromatografii plyn-kapalina (GLC). Separace je založena na rozpouštění složky ve stacionární fázi. Kapalina tvořící stacionární fázi bývá nanášena ve formě tenkého filmu na vhodném nosiči s velkým povrchem. Při separaci jsou dělené složky nesené kolonou inertním nosným plynem. Složky se dělí mezi nosný plyn a stacionární fázi. Stacionární fáze selektivně zadržuje určité komponenty. Na základě jejich rozdílných distribučních konstant dojde k dělení na koloně, vytvoří se zóny složek. Více či méně rozdělené komponenty postupně opouští kolonu v proudu nosného plynu a jsou zaznamenávány detektorem jako závislost odezvy detektoru na čase (obrázek 7).



Obrázek 7. Schéma plynové chromatografu; 1) regulace tlaku nosného plynu, 2) regulace průtoku nosného plynu, 3) dávkovač s vyhříváním, 4) chromatografická kolona, 5) detektor s vyhříváním, 6) termostat, 7) zesilovač signálu detektoru, 8) a 9) integrátor a zapisovač (počítač)

3.1 Gradientová eluce

Pokud se liší komponenty dělené směsi body varu o více než 100 K, potom při teplotě kolony, která je ve středu tohoto teplotního intervalu, eluují méně těkavé složky ve tvaru širokých píků s dlouhými retenčními časy a těkavé složky se nerozdělí úplně. Proto je vhodné aplikovat teplotní gradient, který dovoluje dělit těkavé komponenty za nízké teploty a složky s omezenou těkavostí za zvýšené teploty.

3.2 Kolony pro plynovou chromatografii

Používané kolony shrnuje Tabulka 2.

Tabulka 2. Kolony používané v plynové chromatografii

	Náplňové		Kapilární	
	Analytické	Preparativní	Otevřené	Plněné
Vnitřní průměr d [mm]	2–6	> 6	0,1–0,5	0,3–1,0
Délka L [m]	0,5–6	2–6	10–100	0,5–50
H [mm]	1	1–5	0,3–0,5	0,5

3.3 Detektory pro plynovou chromatografii

Prvořadým úkolem detektoru je zvýraznění rozdílu mezi průchodem samotného nosného plynu a nosného plynu obsahujícího eluovanou složku na výstupu z chromatografické kolony. Obecnou charakteristikou dobrého detektoru by měla být vysoká stabilita signálu, vysoká citlivost, rychlá odezva na změnu složení eluátu a velký lineární dynamický rozsah. Vzhledem k omezenému rozsahu tohoto seriálu budou uvedeny pouze některé univerzální detektory, zájemci si mohou specifické detektory snadno vyhledat na internetu.

Plameno-ionizační detektor (FID)

V tomto detektoru podléhají organické látky sledu složitých reakcí za vzniku nabitých produktů $-\text{CHO}^+$ a e^- , což vede ke zvýšení procházejícího proudu detektorem. FID je považován za univerzální detektor, a proto je velmi rozšířen. K jeho přednostem se řadí vysoká citlivost vůči téměř všem organickým látkám, téměř žádná odezva na běžné nečistoty v nosných plynech, dobrá stabilita základní linie, malá citlivost na mírné fluktuace průtoku nosného plynu, teploty a tlaku a velký lineární dynamický rozsah $\sim 10^7$. Odezva detektoru je úměrná hmotnosti složky procházející tryskou za jednotku času. FID není citlivý na permanentní plyny, vodu, HCOOH , $(\text{COOH})_2$, NH_3 , oxidy síry, uhlíku a dusíku.

Tepečně vodivostní detektor (TCD)

Podstatnou částí TCD je kovová spirála umístěná uvnitř kovového vyhřívaného bloku. Spirála je zhotovena z materiálu, jehož odpor se podstatně mění s teplotou a procházejícím proudem, tj. Pt , W , W/Re . Blokem se spirálou prochází nosný plyn a na spirálu je aplikováno stejnosměrné elektrické napětí. Dochází k průtoku proudu, kterým je spirála zahřívána na jistou stabilní teplotu. Pokud blokem prochází jen nosný plyn za neměnného průtoku, ustaví se tepelná rovnováha, konstantní množství tepla je odváděno ze spirály přes nosný plyn do okolí. Jakmile nosný plyn obsahuje eluovanou složku, která má odlišnou tepelnou vodivost, většinou menší, dojde ke zvýšení teploty a odporu spirály, a tím zmenšení protékajícího proudu. Tato změna proběhne jen v měrné cele, a proto dojde k vychýlení rovnováhy Wheatstonova můstku. TCD je univerzální detektor, proto je velmi rozšířený, má lineární dynamický rozsah $\sim 10^4$. Na rozdíl od FID je tento detektor nedestruktivní, takže lze na výstupu z kolony zapojit sběrač frakcí.

Hmotnostní detektor (MS)

Jako univerzální detektor pro GC lze použít i hmotnostní detektor, jehož princip je vysvětlen v seriálu uvedeném v 1. ročníku KSICHTu.

4. Kapalinová chromatografie

Kapalinový chromatograf se skládá z podobných částí jako chromatograf plynový. Kapalná mobilní fáze se čerpadly pracujícími buď za konstantního tlaku, nebo konstantního průtoku dostává skrz šesticečný ventil, kterým se do mobilní fáze dává vzorek, na kolonu. Pokud disponuje chromatograf dvěma čerpadly, je možné místo klasické izokratické eluce (tj. složení mobilní fáze je v průběhu analýzy konstantní) použít eluci gradientovou, při které se v průběhu analýzy mění složení mobilní fáze. Může jít například o změnu poměru dvou rozpouštědel, změnu iontové síly, pH nebo o kombinace těchto možností.

Snaha po zmenšení nežádoucího efektu pomalého přenosu hmoty v mobilní fázi vede ke zmenšování průměru částic sorbentu, to ovšem přináší nutnost užívání vysokých tlaků na koloně. V praxi se tak nejvíce používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC).

Na rozdíl od GC jsou všechny typy kolon pro HPLC dlouhé řádově desítky cm a liší se jen svým průměrem. Nejmenší mají kapilární kolony (~100 μm) a mikrokolony (~1 mm), větší pak analytické kolony (~10 mm) a největší preparativní kolony (> 25 mm). Stacionární fáze jsou podobné jako v GC.

Pro kapalinovou chromatografii neexistuje tak univerzální detektor, jako je FID pro GC. Nejpoužívanějším detektorem je fotometrický detektor, který sleduje změnu absorbance roztoku vytékajícího z kolony. Vzhledem k jeho selektivnosti je třeba, aby měly analyzované látky chromofor, tj. například systém konjugovaných vazeb pokud se analyzují organické látky. Pokud dané látky nevykazují absorpci při použitých vlnových délkách detektoru (typicky 254 nm), je možné provést jejich derivatizaci vhodnou molekulou obsahující aromatické jádro. V případě nutnosti analyzovat látky bez chromoforů je možné použít refraktometrický detektor, jehož principem je měření rozdílu indexů lomu čisté mobilní fáze a mobilní fáze obsahující analyt. Tento detektor ale není kompatibilní s gradientovou elucí. Mezi selektivní detektory patří i elektrochemické, ve kterých dochází k oxidaci nebo redukci analytů přítomných v mobilní fázi. Stejně jako v GC, lze i v HPLC použít jako detektor hmotnostní spektrometr.

5. Stacionární fáze v chromatografii

V adsorpční chromatografii tvoří stacionární fázi aktivní uhlí, alumina, silikagel, molekulová síta nebo polymerní sorbenty. V rozdělovací chromatografii je stacionární fáze tvořena nosičem, kterým je většinou křemelina, na kterém je zakotvena kapalná fáze, většinou se jedná uhlovodíky a jejich deriváty.

Zvláštní pozornost pak patří v HPLC tzv. reverzní fázi (RP), která je tvořena silikagelovými mikročásticemi, na jejichž povrch jsou navázány oktadecylové

molekuly. Výsledný sorbent nese název oktadecylsilikagel (ODS) a metoda se označuje jako RP-HPLC. RP je také základem v IPC, kde se do mobilní fáze přidává iontově párové činidlo, například dodecylsírán sodný (SDS). Kromě těchto stacionárních fází se v HPLC používají i další, například iontoměniče, pak se metoda označuje jako IEC nebo IC v závislosti na dalších podmínkách.

6. Kvalitativní a kvantitativní vyhodnocení chromatogramů

6.1 Kvalitativní vyhodnocení Kovatsovými retenčními indexy

Základní princip kvalitativního vyhodnocení vychází ze znalosti retenčních dat chromatografované látky, která jsou pro danou látku charakteristická. Identifikace je založena na srovnání retenčních časů, resp. objemů standardu a neznámé látky při totožných podmínkách separace. Pokud jsou retenční časy shodné na více kolonách, obvykle se použije kolona nepolární, středně polární a polární, je možno předpokládat, že látky jsou shodné. V případě složitých směsí je tato metoda komplikována obtížností přiřazování píků na různých kolonách. Kromě toho je tento postup náročný i časově. Retenční data se proto vyjadřují nejčastěji pomocí **retenčních indexů**.

Retenční index vyjadřuje retenční chování sledované látky v jednotné stupnici, kdy za pevné body základní stupnice byly zvoleny retenční hodnoty *n*-alkanů, tj. retenční index dané látky je stejný i při analýze na různých kolonách. Retenční index I_x libovolné složky se vypočítá podle rovnice (20):

$$I_x = 100 \cdot \frac{\log t'_{R(\text{složky})} - \log t'_{R(Cz)}}{\log t'_{R(Cz+1)} - \log t'_{R(Cz)}} + 100 \cdot z, \quad (20)$$

kde *Cz* je *n*-alkan se *z* uhlíkovými atomy, *Cz+1* je *n*-alkan se *z+1* uhlíkovými atomy, přičemž se volí $t'_{R(Cz)} < t'_{R(\text{složky})} < t'_{R(Cz+1)}$.

Retenční index je roven stonásobku počtu uhlíků, např. pro ethan a *n*-butan budou indexy rovný 200, resp. 400.

6.2 Kvantitativní vyhodnocení chromatogramů

Výpočet množství složky ve vzorku může být založen na měření výšky nebo ploch píků. Výpočet kvantity pomocí výšky píku je vhodný především při nízkém poměru signálu k šumu a při manuálním vyhodnocování. Výpočet kvantity pomocí plochy píku je obecně vhodnějším nástrojem pro kvantifikaci složky než výška píku, neboť nezáleží na tvaru píku.

Při analýze stejných hmotnostních množství složek jsou obvykle získány píky s odlišnými plochami v důsledku odlišných odezev detektoru. Pro korelaci ploch s množstvími je nutno zavést korekční faktory. Jedním z těchto faktorů je

i **relativní molární odezva** RMR_{ir} (21), která je vyjádřena jako poměr **molárních odezev** MR jednotlivých analytů i a r nebo také jako poměr odezev (ploch A) vztažených na mol analytu. Molární odezvy analytů se například při analýze FID detektorem získají součtem molárních odezev jednotlivých inkrementů uvedených v Tabulce 3. Například MR methanolu je rovna 55, butanu 400 a acetonu 200.

$$RMR_{ir} = \frac{MR_i}{MR_r} = \frac{A_i \cdot n_r}{A_r \cdot n_i} \quad (21)$$

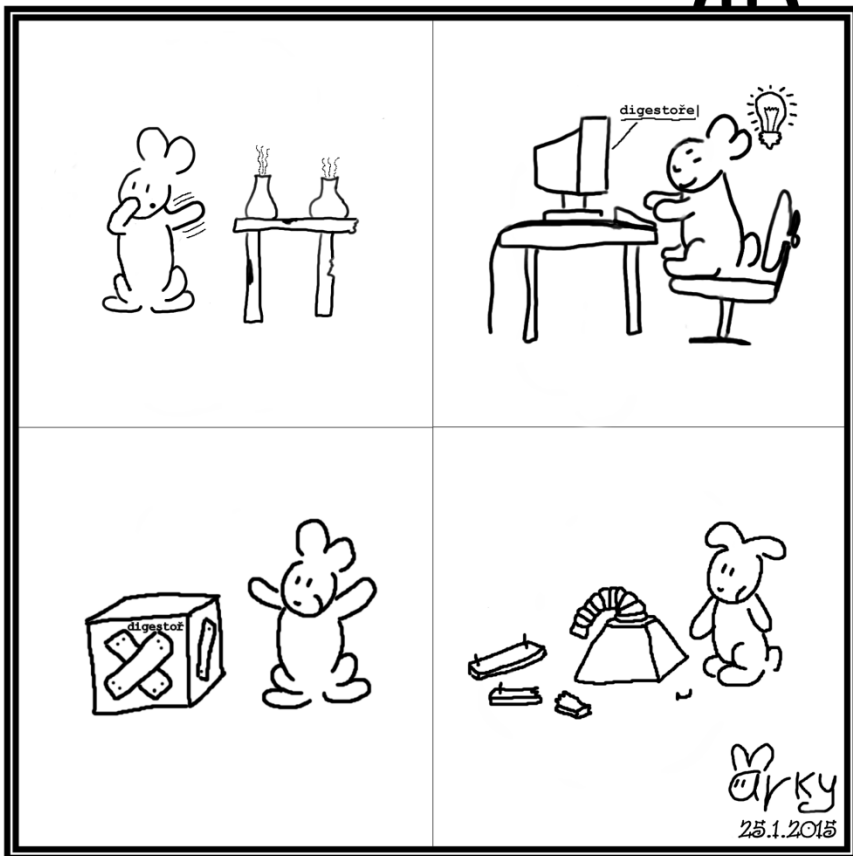
Tabulka 3. Molární odezvy jednotlivých inkrementů při použití FID detektoru

Inkrement	CH ₃ -, -CH ₂ -	-CH ₂ -OH, -CH ₂ -NH ₂	-CHOH- -CHNH ₂ -	>C=O, -CHO	-O-CH ₂ - -NH-CH ₂ -	>C=CH ₂ -CH=CH-
MR -I	100	55	35	0	0	178

7. Seznam symbolů

α	separační faktor
ψ	bezrozměrný koeficient
λ	geometrický bezrozměrný faktor
ω	faktor daný typem náplně
A	plocha píku
d	průměr kolony
d_f	tloušťka filmu (kapalně vrstvy) naneseného na stacionární fázi
D_m	difúzní koeficient analytu v dané mobilní fázi
d_p	průměr zrn sorbentu
D_s	difúzní koeficient analytu v dané stacionární fázi
H	výškový ekvivalent teoretického patra
H_F	příspěvek vířivé difúze v mobilní fázi
H_L	příspěvek molekulární difúze
H_M	příspěvek odporu proti přenosu hmoty v mobilní fázi
H_S	příspěvek odporu proti přenosu hmoty ve stacionární fázi
I_x	retenční index
k	retenční faktor
L	délka kolony
MR	molární odezva
N	počet teoretických pater
RMR_{ir}	relativní molární odezva
R_s	rozlišení
t_d	čas potřebný k desorpci molekuly vzorku
t_M	retenční čas nezadržované složky, tzn. mrtvý retenční čas
t_R	retenční čas
t'_R	redukovaný retenční čas
u	rychlost mobilní fáze

Zajíček chemik





Napište chemickou reakci
nitrocelulózy.

...ké atomy jsou nejčastěji
...né při výrobě deri-

Vysvět-
... mají jedno-

Jak je mu-
... když přes dřev

výroby ni-
lete, jaký
tlivé c

KSICHT vládne všem,
...m káže,
... den mer, kde se
... acetalový hy
... také kde
... poloh

Jeden Jim
... na s

Celofán je jedna z modifikací celulózy,
... z něho, že je celofán průhl
... vidět ne

... autorů úloh
... dyž se
... rov
... vátí celulózy?
... modifikov
... 3. Ja
... y byl vel

1. Vysvětlíte, proč tolik

KSICHTU bude řvát

vztekly při řešení

této úlohy

vybrali a proč?
byste si
kterou si
většín.

2. Vypočtete kolik stromů se musí pokácet

3. Vypočtete kolik stromů se musí pokácet
mohl uskutečnit jeden ročník KSICHTÍ brožurka je vytištěná
brožurka se odesílá i na

lulózu s co nej-
výtěžkem,
ovinu

1. Jaký je z chemi-

ckého hlediska

rozdíl mezi

papírem a celulozou

Průměrná k-

listech papíru. Bro-

1. série se odesílá i na

exemplářích osta-

; kdo ho obje-
bený z
"

tyto materiály vyrábí.
gamem? Jak se
papírem a
celulr

4. Vysvětlíte, proč

vyhořelo tolik kin

v době, kdy se

vyráběly fil-

my z

celu

loi

světlete, který z
nejodolnější.

znovu od začátku.
měl bys začít skládat
čteš tenhle vzkaz

5. Jestli čteš tenhle vzkaz
Používáme běžný kan-

6. Používáme běžný kan-

7. Ve dřevě je 45%
celulr

8. Průměrný strom váží asi 1000 kg.
celulr

9. Jaké jsou dva nej-
používanější
zdroje pro
průmysl

10. Kde se používá
celulóz?

11. Kde se používá
termoplast vyráběný z
celulózy?

12. Jak se nazýval první
celulózový papír?
Kdybyste
připravili čistou
vodu výrobu

13. KSICHTU.
třená na 15
síla 5x ročně.
celkem v 650
posílají v 150
celářský papír
asi 50%

...ní atomová hm
je 1,01; uhlíku
a dusíku 14

...Vycházejte z to
...nlete na dvě de
...molekulovou
...celulózy. Výsled
...žte vej
...nekladou,
...parníčku přiše
...tom, jak Zajíček c
...chý. Napište nám
...5. Váš poslední úk
...zapalí papír kan-
...sta nasedlého pra-
...o prášek a proč
...relátského
...ru při-
...vá?

...číslo
...zaokrou
...Napište n
...jste strávil sk
...hmotnost c
...2. Vypočítejte v
...celulózových

...ve velmi jednodu-
...v hvězdě k
...pohádku o
...skladanek?
...všechny
...vám, kolik času
...krátk
...hemik díky
...Stylu se
...jen se
...it na
...12,01; kyslíku 16,00
...otnost vodíku
...no, že rela-
...setině

...čopný
...ežvý-
...tku
...4. Když se zapálí fi
...beze zbytku. K
...celářský, zb
...šku. Co
...se

...1. Napište alesr
...kde v přírod
...běžně vv
...it
...dyž se
...ude spou
...tvoří tenti
...do kanč
...papír
...dá

...Proč není člověk s
...it celulózu, ale pře
...no? V jakém žalu
...elulóza trávena?

...4.1
...stráv,
...kavci ai.
...krávy je ce