

Speciační analýza rovnováhy v roztocích

Dr. Přemysl Lubal
Katedra analytické chemie
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita Brno
lupal@chemi.muni.cz



Struktura přednášky

- Úvod – základní pojmy a jejich přehled
- Počítačové programy pro výpočty distribučních diagramů
- Databáze rovnovážných konstant
- Příklady

Doporučená literatura (speciační analýza)

- Cornelis R. (Ed.), *Handbook of Elemental Speciation. Techniques and Methodology*, Wiley, New York 2003.
- Cornelis R. (Ed.), *Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*, Wiley, New York 2005.
- Grenthe I., Puigdomenech I. (Eds.), *Modeling in Aquatic Chemistry*, NEA-OECD Paris 1997.
- Ure A.M., Davidson C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*, Blackwell Sci., Oxford 2002.
- Stumm W., Morgan, J.J., *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. New York: John Wiley and Sons, 1995.

Metodologie

• stanovení koncentrace jednotlivých species

- „hyphenated“ (kombinované) techniky - spojená aplikace pokročilých separačních technik s následným využitím některé ze spektrálních metod, které umožňují jednoznačnou identifikaci chemické species

analýza inertních komplexů - (bio)makromolekulárních sloučenin a jejich komplexů nebo toxických organometalických sloučenin

• stanovení celkové koncentrace analytu (resp. celkové koncentrace inertních a labilních komplexů)

stanovené analytické koncentrace všech přítomných látek v chemickém systému - vstupní data pro výpočet koncentrací jednotlivých forem analytu (chemická species) příslušným programem při znalosti jejich stechiometrie a rovnovážných konstant, které jsou korigovány na experimentální podmínky (teplota, iontová síla, aj.).

Stanovení koncentrace species iontů kovů

je obtížné, protože:

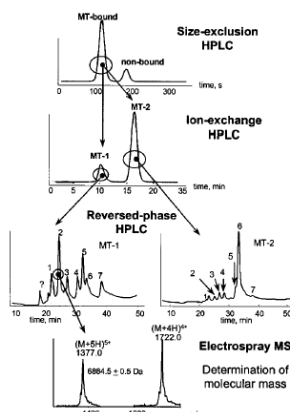
- koncentrace jsou nízké, zejména kvůli mezi detekce neinvazivních analytických technik (např. ISE, voltametrické metody)
- analytické techniky mající vhodnou citlivost (např. ETAAS, ICP-MS) umožňují stanovení celkové koncentrace iontu kovů
- prekoncentrační nebo separační techniky umožňující jejich stanovení mohou rušit rovnovážné zastoupení jednotlivých species – experimentální ověření

1. Detect the presence of stable metal or metalloids species in a sample by SEC HPLC with a sensitive element selective detector (ICP-MS or HR ICP-MS)

2. Check whether your signal contains only one species by using orthogonal separation techniques (IEC or RP HPLC, CZE) with ICP-MS detection

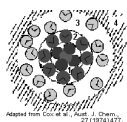
3. Scale up the separation procedures to isolate and purify the target species

4. Complete its characterization by ESI tandem MS, NMR, etc.

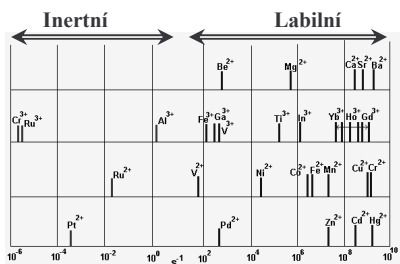


Lobinski R., Potin-Gautier M., Analis 26, M21-M24 (1998).

Kinetické aspekty speciace



vnitřní koordinační (hydratační) sféra (1)
vnější koordinační (hydratační) sféra (2)
druhá koordinační sféra (3)
různé organizované molekuly rozpouštědla (4)



Burgess J., Analyst 117, 605-611 (1992).

Kinetické aspekty speciace

Labilita (termín z kinetického náhledu na vlastnosti komplexu), nemá souvislost s termodynamickou stabilitou

– rychlá substituce jedné molekuly ligandu jinou
za současné tvorby nového komplexu

(rychlá výměna koordinovaných molekul ligandu)

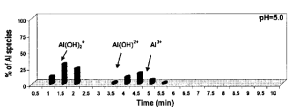
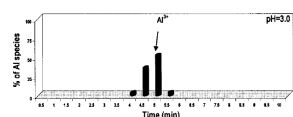
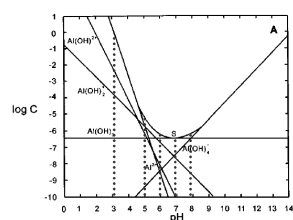


Obecné trendy:

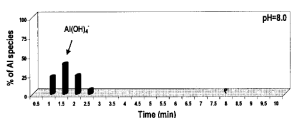
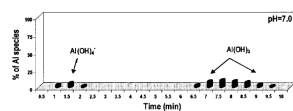
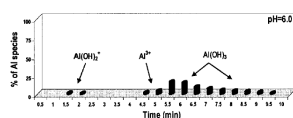
- komplexy iontů přechodných kovů jsou méně stabilní než analogické komplexy s jinými ionty kovů
- vyšší koordinační číslo komplexu – menší labilita komplexů
- chelátové komplexy jsou méně labilní než komplexy vznikající s unidentátními ligandy
- neutrální (nenabitě) komplexy jsou méně labilní než iontové komplexy

Labilita (chemická) – labilní komplexy (fyzikálně-chemické metody)
elektroanalytické metody – voltametrie,
spektroskopické metody – NMR nebo luminiscenční metody

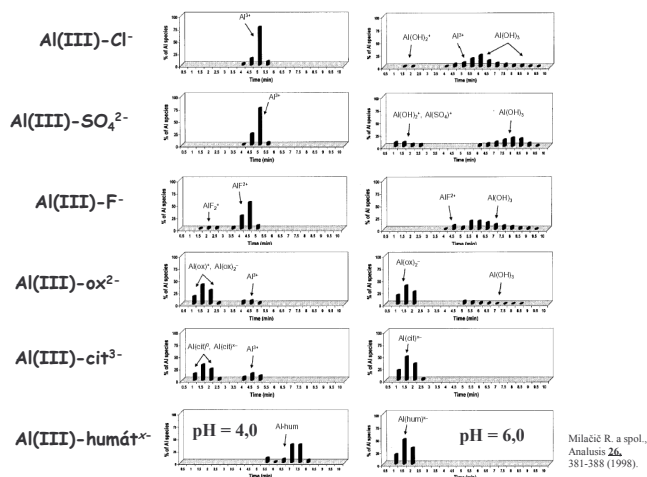
Burgess J., Analyst 117, 605-611 (1992).



FPLC-ETAAS (katex)



Zatta P., Zambenedetti P., Milačič R., Analusis 26, M72-M76 (1998).
Milačič R. a spol., Analusis 26, 381-388 (1998).



Přehled rovnovážných konstant

IUPAC databáze - přehled všech hodnot publikovaných v literatuře

- J. Bjerrum, A.E. Martell, G. Schwarzenbach (Eds.) – knižní verze od 50. let
- PC verze – přehled do r. 2007

NIST databáze – kritický výběr (A.E. Martell, R.M. Smith, R. Motekaitis) – od 70 let

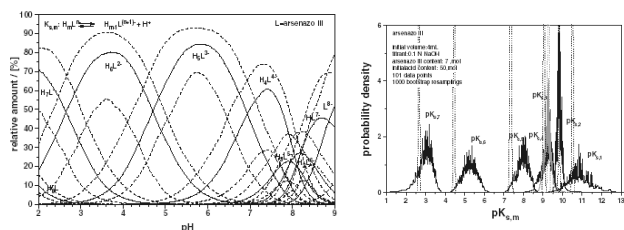
JESS expertní systém – P. M. May 2001

IUPAC – kritické databáze (NTA, EDTA, jiné polyaminkarboxyláty, F⁻, CN⁻, SCN⁻, aminokyseliny) – publikované v časopise *Pure and Applied Chemistry*

Ni(II)-Glycin(ový) projekt (kruhový test)

Titrace	Laboratoř				log $K_{p,1}$ $K_{p,2}$
	1	2	3	4	
1	9.649(1)	9.644(1)	9.649(1)	9.669(3)	
	12.046(2)	12.058(2)	12.076(3)	12.121(3)	
2	9.637(6)	9.633(2)	9.665(1)	9.640(3)	
	12.045(9)	12.039(3)	12.077(1)	-----	
3	9.662(1)	9.660(5)	9.665(1)	9.639(4)	
	12.075(1)	12.054(10)	-----	-----	
4	9.666(1)	-----	-----	9.643(4)	
	12.083(2)	-----	-----	12.108(6)	
Průměr	9.654(13)	9.645(14)	9.660(9)	9.648(14)	
	12.062(20)	12.050(10)	12.076(1)	12.115(9)	
Dopor. hodnota	9.651(12) 12.071(26)				

Braibanti A. a spol., *Talanta* **29**, 725-731 (1982).



Median and mean values from 1000 resampling cycles, jackknife estimates, and non-linearity and non-normality corrected BC_a confidence limits for acidity constants of asenazo III from potentiometric titration data of asenazo III with standardized NaOH

	p $K_{a,1}$	p $K_{a,2}$	p $K_{a,3}$	p $K_{a,4}$	p $K_{a,5}$	p $K_{a,6}$	p $K_{a,7}$
Median	3.0 ₁	5.2 ₁	8.0 ₁	9.2 ₁	9.3 ₁	9.8 ₁	10.9
Mean	3.0 ₁	5.2 ₁	7.9 ₁	9.2 ₁	9.2 ₁	9.8 ₁	12.0
Upper 0.68 c.l.	3.4 ₁	5.7 ₁	8.3 ₁	9.4 ₁	9.5 ₁	9.9 ₁	11.4
Lower 0.68 c.l.	2.6 ₁	4.8 ₁	7.6 ₁	9.0 ₁	8.9 ₁	9.7 ₁	10.3
Jackknife mean	2.6 ₁	4.4 ₁	7.3 ₁	9.2 ₁	9.0 ₁	9.8 ₁	10.5
Jackknife std.	±0.05	±0.06	±0.08	±0.06	±0.07	±0.04	±0.05
Acceleration corr. κ	-0.022	0.023	-0.010	0.035	-0.030	9.10 ⁻³	-8.10 ⁻⁴
Bias-corr. $\hat{\mu}_n$	-0.160	0.036	-0.030	-0.074	-0.16	0.4	1.08
BC _a corrected c.l.							
Upper 0.68 c.l.	3.3 ₁	5.7 ₁	8.3 ₁	9.4 ₁	9.4 ₁	10.2 ₁	29.2
Lower 0.68 c.l.	2.5 ₁	4.8 ₁	7.6 ₁	9.0 ₁	8.8 ₁	9.8 ₁	12.1
Upper 0.90 c.l.	3.5 ₁	6.0 ₁	8.5 ₁	9.6 ₁	9.6 ₁	10.9 ₁	29.2
Lower 0.90 c.l.	2.0 ₁	4.6 ₁	7.3 ₁	8.9 ₁	8.5 ₁	9.7 ₁	11.3

c.l. confidence limit, std. standard deviation, corr. correction

Meinrath G., *Anal. Bional. Chem.* **382**, 1652-1661 (2005).

Přehled typů rovnovážných konstant

- protonace ligandu – protonační konstanty
- vznik komplexů – konstanty stability
- heterogenní rovnováhy
 - rozpustnost pevných látek – součin rozpustnosti (různé fáze)
 - reakce s plynem
 - reakce na površích
- redoxní rovnováhy

Typické metody pro stanovení rovnovážných konstant

- **Spektroskopické metody** (NMR, UV/VIS/IR spektroskopie, luminiscenční spektroskopie, MS,...)
- **Elektrochemické metody** (potenciometrie – redox, ISE, aj.; polarografie, iontová vodivost, ...)
- **Termodynamické metody** (kalorimetrie, extrakce/distribuce mezi dvěma fázemi - iontoměniče, měření rozpustnosti event. parciálního tlaku, ...)
- **Separální metody** (chromatografie, elektroforéza)
- **Speciální metody** (reakční kinetika, kompetitivní metody – velmi stabilní systémy, ...)

Metoda	Médium	Typický rozsah log K	Typická koncentrace analytu 10 ⁴	Typické množství sloučeniny	Nezbytná čistota	Speciální problémy
¹ H-NMR	jakékoli (deuterované)	< 4	> -3	0.1-2.0 mg	střední	paramagnetický materiál způsobuje malé změny chemického posunu
¹³ C-NMR	jakékoli	< 3	> -2	5-20 mg	malá	
UV/VIS	voda; +omezené jakékoli	fi Q	-2 to -4	10-100 Q	vyšoká	překrytí absorpčních pásů
Luminescence	voda; +omezené jakékoli	2 - 7	-3 to -6	1-10 Q	extra vyšoká	překrytí absorpčních pásů, zžáření
IR	několik rozpouštědel	fi Q	fi Q	1-100 Q	vyšoká	překrytí absorpčních pásů
Polarimetrie	voda; +omezené jakékoli	< 2	-1 to -2	10-100 Q	vyšoká	menší správnost
CD/ORD	voda; +omezené jakékoli	1-6	-3 to -5	0.01-1 mg	vyšoká	
Kalorimetrie	voda; +omezené jakékoli	fi (Q)	-1 to -3	1-10 mg	extra vyšoká	fi (Q), vedlejší chemické reakce
<i>Potenciometrie</i>						
<i>pH (skl. elektroda)</i>	<i>hlavně voda</i>	<i>2-12</i>	<i>-1 to -4</i>	<i>0.1-10 mg</i>	<i>extra vyšoká</i>	<i>H⁺ závislost</i>
<i>ISE</i>	<i>hlavně voda</i>	<i>2-6</i>	<i>-2 to -5</i>	<i>0.01-10 mg</i>	<i>vyšoká</i>	<i>M/Xⁿ závislost</i>
Voltamperometrie	hlavně voda	2-7	-2 to -7	1 Q to 1 mg	extra vyšoká	redox (reverzibilní)-aktivní substrát
Konduktometrie	jakékoli	2-6	-2 to -6	1 Q to 1 mg	extra vyšoká	nabití substráty
MS	jakýkoliv plyn			< 1 ng	malá	menší správnost, nespecifické asociace
Rozpustnost	jakékoli	1-5		0.1-10 mg	střední	mikrodisperzní roztoky
Extrakce	s vodou nemísitelné	2-5		0.01-1 mg	střední	vzájemná rozpustnost

Dílčí (postupné) rovnovážné konstanty

- Protonace ligandu:



- Tvorba komplexu:



Celkové rovnovážné konstanty

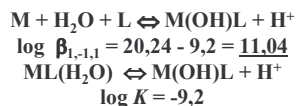
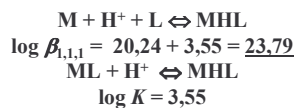
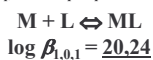
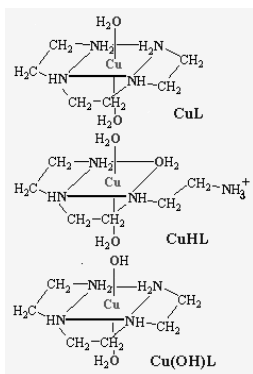
- Protonace ligandu:



- Tvorba komplexu:

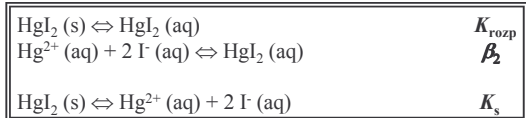


Cu(II)-1,4,7,10-tetraazadekan(trien) $\beta_{p,q,r} = [M_p H_q L_r] / [M]^p [H]^q [L]^r$



MATICE STRUKTURNÍCH KOEFICIENTŮ

Srážecí rovnováhy



$I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$ (Sillén 1949)

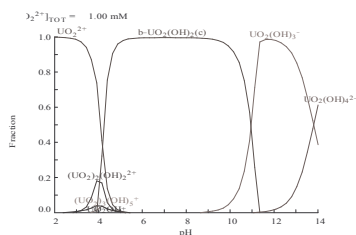
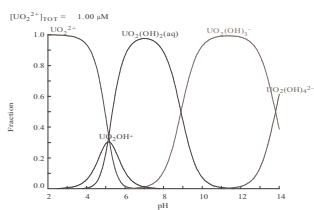
$$K_{rozp} = \frac{[HgI_2(aq)]}{[HgI_2(s)]} \approx [HgI_2(aq)] \quad \log K_{rozp} = -4,13$$

$$\beta_2 = \frac{[HgI_2(aq)]}{[Hg^{2+}][I^-]^2} \quad \log \beta_2 = 23,82$$

$$K_s = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^2}{[HgI_2(s)]} \approx [Hg^{2+}][I^-]^2 = \frac{K_{rozp}}{\beta_2} \quad \log K_s = \log K_{rozp} - \log \beta_2$$

$$= -4,13 - 23,82 = \underline{-27,95}$$

Srážecí rovnováhy



Srážecí rovnováhy

Rovnovážná reakce	$\log {}^*K_s$
$\text{Al(OH)}_3 (\text{amorf.}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	9,66
$\text{Al(OH)}_3 (\text{bayerit}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,51
$\text{Al(OH)}_3 (\text{norstrandit}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,13
$\text{Al(OH)}_3 (\text{gibbsit}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,04
$\text{AlOOH (boehmit)} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,13
$\text{AlOOH (diaspor)} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	7,92
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{halloysit}) + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8,72
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{dickit}) + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,95
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{kaolinit}) + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,45

IAP = aktuální aktivitní iontový součin, Saturační index = $\log (\text{IAP}/K_s)$

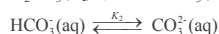
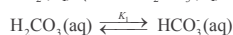
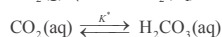
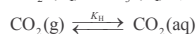
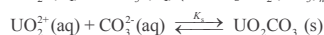
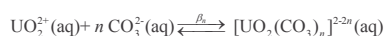
- pozitivní (přesycení), negativní (nenasycení) – použití pro speciální výpočty

Reakce s účastí plynů

$$K_H = [\text{gas(aq)}] / p_{\text{gas}}$$

Plyn	pK_H
N ₂	3.195
H ₂	3.092
O ₂	2.900
CH ₄	2.82
NO	2.726
N ₂ O	1.593
CO ₂	1.468
Hg	1.062
H ₂ S	0.992
SO ₂	0.092
NH ₃	-1.759

Srážecí reakce s účastí plynů



$$K_{\text{prot}} = K_H K' K_1 K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log K + 2 \text{pH} + \log p_{\text{CO}_2}$$

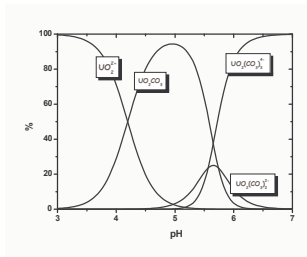
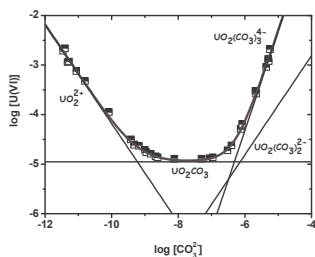
rovnovážná konstanta	hodnota
$\log K_{\text{prot}}$	-17.62
$\log K_s$	-14.18
$\log \beta_1$	9.23
$\log \beta_2$	15.37
$\log \beta_3$	21.86

Meinrath G., *J. Alloys Comp.* **202**, 89-93 (1993).



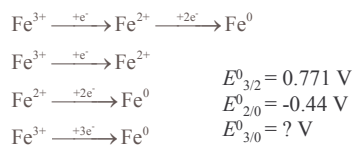
$$\log K_{\text{rozp}} = \log K_s + \log \beta_1 = -14.18 + 9.23 = \underline{\underline{-4.95}}$$

Srážecí reakce s účastí plynů



Meinrath G., *J. Alloys Comp.* **202**, 89-93 (1993).

Redoxní rovnováhy Latimerovy diagramy



$$E_{3/2}^0 = 0.771 \text{ V}$$

$$E_{2/0}^0 = -0.44 \text{ V}$$

$$E_{3/0}^0 = ? \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$\Delta G_{3/2}^0 = -1F(0.771)$$

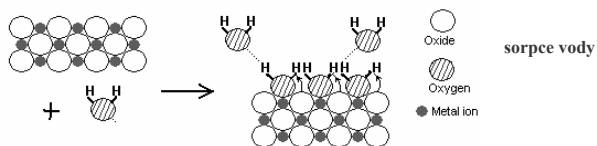
$$\Delta G_{2/0}^0 = -2F(-0.44)$$

$$\Delta G_{3/0}^0 = \Delta G_{3/2}^0 + \Delta G_{2/0}^0 = -1F(0.771) - 2F(-0.44) = -3F(E_{3/0}^0)$$

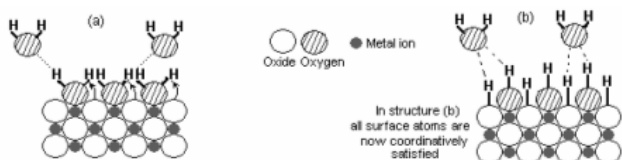
$$\rightarrow E_{3/0}^0 = (0.771 + 2(-0.44))/3 = \underline{\underline{-0.036 \text{ V}}}$$

$$\text{pe}^0 = \frac{1}{n} \log_{10} K^0 = \frac{FE^0}{RT \ln(10)}$$

Povrchové reakce

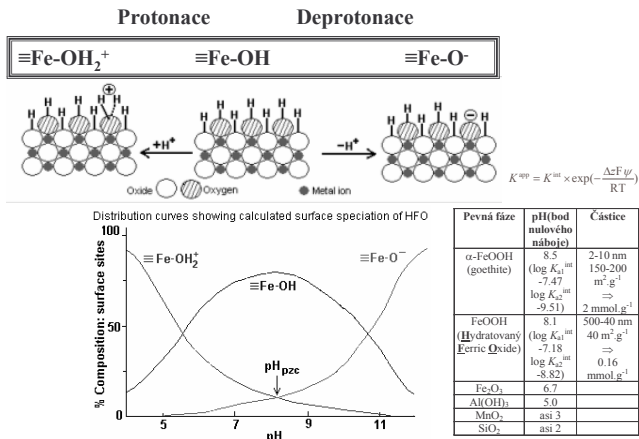


- Hydratace na plošném místě iontu kovu
- Disociativní chemisorpce

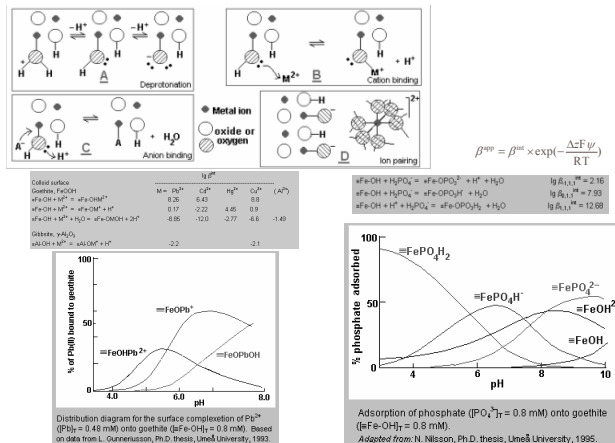


Adapted from P. Schindler in 'Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces',
M. Anderson and A. Rubins, Eds., Ann Arbor Science, 1981.

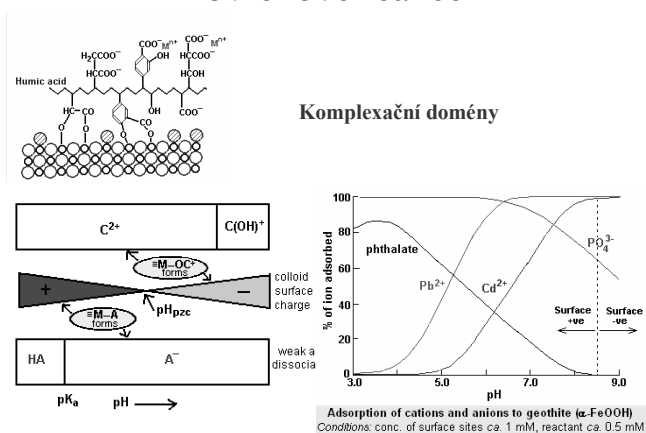
Povrchové reakce



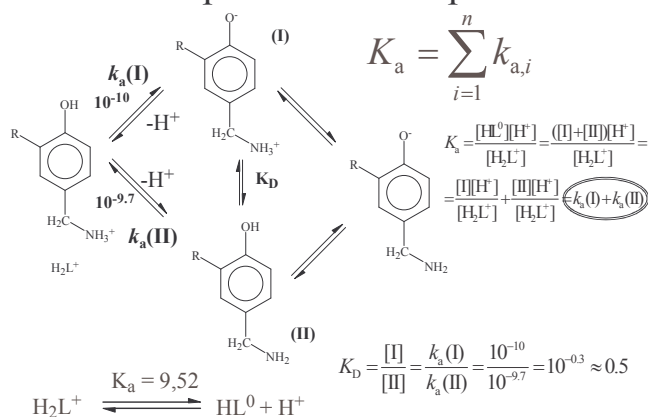
Povrchové reakce



Povrchové reakce



Makrospecies a mikrospecies



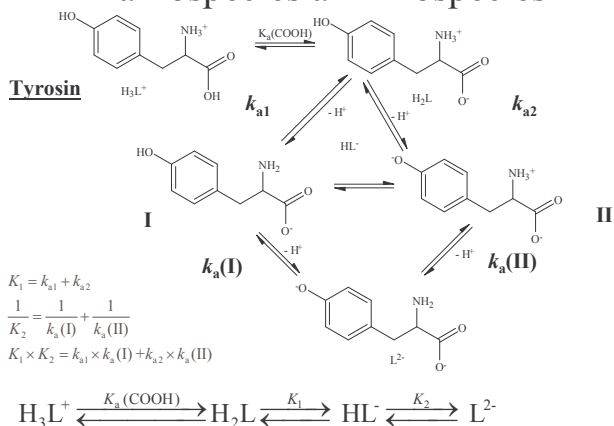
Makrospecies a mikrospecies

Tyrosin

Vzorec	Strukturní vzorec	Náboj pro skupinu		
		Karboxyl	Hydroxyl	Amin
H_3L^+		0	0	+
H_2L		-	0	+
HL^-		-	-	+
L^{2-}		-	0	0

Makrospecies a mikrospecies

Tyrosin



Termodynamické parametry

Tyrosin

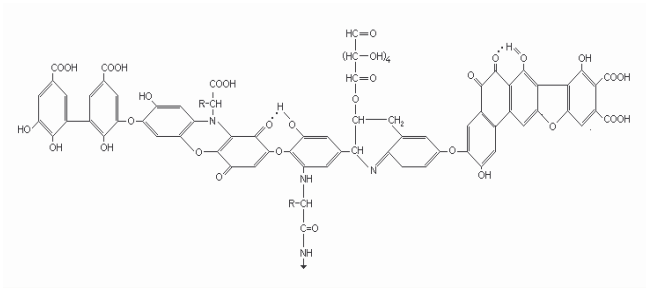
Termodynamické veličiny pro makrospecies				
Rovnovážná konstanta	Hodnota	ΔG kJ.mol ⁻¹	ΔH kJ.mol ⁻¹	ΔS kJ.mol ⁻¹
$pK_a(\text{COOH})$	2,25	12,8	2,5	-35
pK_1	9,04	51,4	38,2	-44
pK_2	10,08	57,3	28,7	-96
Termodynamické veličiny pro mikrospecies				
pK_{a1}	9,54	---	24,6	-99
pK_{a2}	9,20	---	44,4	-27
$pK_a(\text{I})$	9,92	---	22,5	-114
$pK_a(\text{II})$	9,58	---	42,3	-41

Zdroj: Kiss T., Tóth B., *Talanta* **29**, 539-544 (1982).
I = 0,2 M (KCl), t = 25 °C

Polyelektrolyty (humínové látky)

DOC („dissolved organic carbon“), DOM („dissolved organic matter“)

- rozkladný produkt biologických produktů (např. ligninu)



Polyelektrolyty (humínové látky)

VLASTNOST	Poznámky	EFEKT na půdu
Barva	Typická hnědá barva mnoha půd je způsobena org. hmotou	Umožňuje zahřívání
Retence vody	Org. hmota zadrží vodu až do 20-násobku své hmotnosti	Pomáhá předcházet sušení a drobení půdy; vylepšuje zadržování vlhkosti v písčitéch půdách
Kombinace s jílovitými minerály	Spojuje částice půdy do strukt. jednotek (agregáty)	umožňuje propustnost plynů; stabilizuje strukturu; zvyšuje propustnost
Chelatace	Tvoří stabilní komplexy s Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ a jinými polyvalentními ionty	„Pufruje“ dostupnost stopových prvků pro vyšší rostliny
Rozpuštěnost ve vodě	Nerozpuštěnost org. hmoty – částečně asociace s jilem; soli M(II) a M(III) s org. hmotou jsou také nerozp.; Isolování org. hmoty je částečně rozpustná ve vodě	Malé ztráty org. hmoty loužením
pH vztah	Org. hmota „pufruje“ pH půdy na slabě kyselé, neutrální a alkalické	Pomáhá nastavit/udržet pH hlavních reakcí v půdách
Výměna kationů kovů	Celková acidita izolovaných frakcí humusu je v rozmezí 3-14 mmol.g ⁻¹	Zvýšení cation exchange capacity (CEC)* půd; 20-70 % CEC mnoha půd je způsobeno org. hmotou
Mineralizace	Rozklad org. hmoty poskytuje CO ₂ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ a SO ₄ ²⁻	Zdroj výživových prvků pro růst rostlin
Kombinace s org. molekulami	Ovlivňuje bioaktivitu, odolnost a biodegradabilitu pesticidů	Modifikuje použití pesticidů pro efektivní kontrolu

* Adaptováno z F. J. Stevenson, *Humus Chemistry*, Wiley, New York 1982.

Roztoková chemie huminových látek (HL)

Špatná možnost definice HL:

- absence jedinečné struktury HL
- variace fyz./chem. vlastností HL s původem, způsobem izolace, extrakce a přípravy roztoků - hystereze
- absence anal. metody vhodné pro studium interakcí HL
- redoxní vlastnosti → oscilující systém (?)
- oligoelektrolyt – vliv iontové síly roztoku
- agregace – supramolekulární struktura HL, přístupnost funkčních skupin
- polymer – není definován monomer – heterogenita (polydisperzní stupeň)
- proměnlivé zastoupení funkčních skupin

Polyelektrolyty (huminové látky)

Exp. veličina – $f([M], c_{HS})$

Popis pro acidobazické event. komplexotvorné chování

- **diskrétní model** –

1 (N=1) nebo více reakčních míst (N) tvořící různě stabilní komplexy s ionty kovů

SCC (“site complexing capacity”) - přístupnost funkčních skupin

K – rovnovážná konstanta – pevnost koordinačně kovalentní vazby

- **kontinuální model**

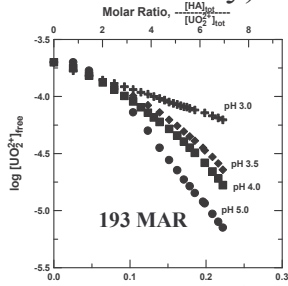
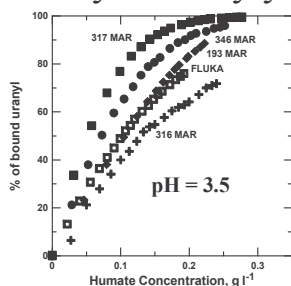
$$c_K = \frac{[M(HS)]}{[M](HS)_{\text{total}}} = \frac{c_M - [M]}{[M](HS)_{\text{total}}}$$

$$c_K = \frac{K}{1 + K[M]} SCC$$

$$c_K = \sum_{i=1}^N \frac{K_i}{1 + K_i[M]} SCC_i$$

$$c_K = \int_0^{\infty} \frac{K}{1 + K[M]} SCC(K) dK$$

Polyelektrolyty (huminové látky)

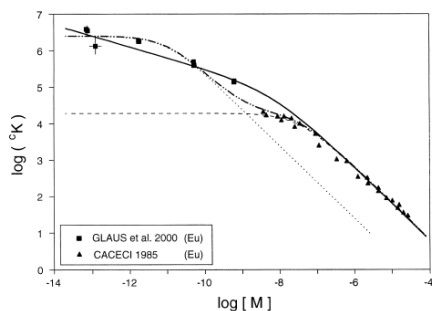


Vzorek	Celková acidita mmol g ⁻¹	COOH acidita mmol g ⁻¹	Rel. molekulová hmotnost M _n (M _w /M _n)	SCC mmol g ⁻¹	log K
317 MAR	9.18	3.59	12 700 (1.57)	1.85 (6)	5.30 (9)
346 MAR	11.07	5.26	7 000 (2.35)	1.53 (3)	4.91 (4)
193 MAR	8.42	3.64	10 200 (1.89)	1.014 (4)	5.15 (2)
FLUKA	7.46	1.01	9 800 (2.04)	1.40 (3)	4.40 (2)
316 MAR	7.46	2.87	16 600 (2.02)	1.10 (3)	4.33 (2)

Lubal P. a spol., Talanta **51**, 977-991 (2000).

pH	SCC mmol g ⁻¹	log K
3.0	1.43 (4)	4.07 (1)
3.5	1.013 (4)	5.15 (2)
4.0	1.10 (1)	5.204 (4)
5.0	1.12 (3)	6.14 (1)

Huminové kyseliny(HK) – diskretní model



Complexation data for Eu^{3+} by Aldrich humic acid at pH 5 and ionic strength 0.1 M and attempt to model the data using a single-site (dashed and dotted lines, cf. Eq. (8)) or a two-sites approach (dot-dashed line, cf. Eq. (15)), or a Freundlich type binding expression (solid line, cf. Eq. (19)).

Hummel W. a spol., *Appl. Geochem.* **15**, 975 – 1001 (2000).

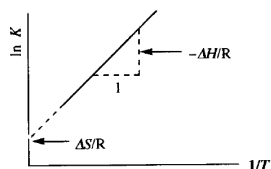
Efekt teploty

aplikace termodynamických zákonů

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K = -\ln(10) \times R \times T \times \log K = \Delta H - T \times \Delta S$$

$$\ln(10) \times \log K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

isocoulombická reakce



$\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{ox}) + 2\text{H}^+$ isoelektronová reakce

$I = 1 \text{ M}$, $T = 298.2 \text{ K}$: $\log K = 3.34$, $\Delta H^0 = -33.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\text{Pd}^{2+} + \text{ox}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{ox})$

$I = 1 \text{ M}$, $T = 298.2 \text{ K}$:

ox^{2-} : $\log K_{p,1} = 3.35$, $\log K_{p,2} = 0.86$, $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{Ox}} = 1.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$,

$\Rightarrow \log K = 7.56$, $\Delta H^0 = -31.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Efekt iontové síly



$$\beta_{m,n,p} = \frac{[\text{M}_m\text{L}_n(\text{OH})_p][\text{H}^+]^p}{[\text{M}]^m[\text{L}]^n[\text{H}_2\text{O}]^p}$$

$$\beta_{m,n,p}^0 = \frac{a_{\text{M}_m\text{L}_n(\text{OH})_p} a_{\text{H}^+}^p}{a_{\text{M}}^m a_{\text{L}}^n a_{\text{H}_2\text{O}}^p} = \beta_{m,n,p} \times \frac{\gamma_{\text{M}_m\text{L}_n(\text{OH})_p} \gamma_{\text{H}^+}^p}{\gamma_{\text{M}}^m \gamma_{\text{L}}^n \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^p}$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + CI + DI^2 + \dots$$

$$I = \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

$$a_{\text{M}} \approx a_{\text{L}} \approx a_{\text{M}_m\text{L}_n(\text{OH})_p} \approx a_{\text{H}^+} \approx \alpha$$

Modely pro aktivní koeficienty

Debye-Hückel (DH)	Davis	Brønsted Guggenheim Scatchard (BGS)	Pitzer
Elektrostatické interakce dlouhého rozsahu			
Nespecifické		Specifické ion-ion interakce krátkého dosahu (tvorba iontových párů- asociátů)	
Popis binárních elektrolytových systémů Žádné výrazy pro míšení elektrolytů		Popis složitých (ternárních, ...) elektrolytových systémů Výrazy pro míšení elektrolytů – popis interakcí mezi elektrolyty	
$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$	$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left[\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0.2I \right]$	$\log \gamma_i = \log \gamma_i^{\text{DH}} + \sum_j B_{ij} m_j$	$\log \gamma_i = \log \gamma_i^{\text{DH}} + \sum_j B_{ij}(I) m_j + \sum_{j,k} C_{ijk} m_j m_k$
$I < 0.001$	$I < 0.2..0.5$	$I < 3..5$	$I \dots 20$

$$\log \beta_{m,n,p} - p \log a_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{\Delta z^2 A \sqrt{I}}{1 + B \alpha \sqrt{I}} = \log \beta_{m,n,p}^0 + \Delta C I + \Delta D I^2 + \dots$$

$$\Delta z^2 = m z_M^2 + n z_L^2 - z_{\text{MmL}_n(\text{OH})_p}^2 - p$$

$$\Delta C = m C_M + n C_L - C_{\text{MmL}_n(\text{OH})_p} - p C_{\text{H}^+}$$

$$\Delta D = m D_M + n D_L - D_{\text{MmL}_n(\text{OH})_p} - p D_{\text{H}^+}$$

Přístup	Ba_i	Nastavitelné parametry
BGS (SIT)	1.5	ΔC
TEC	variable	$\alpha, \Delta C, (\Delta D)$
Baies and Mesmer	1	$\Delta C^0, \Delta C^\infty$
Daniele, Sammartano a spol.	1.5	$\Delta C, \Delta D^*$
Pitzer	1.2	Pitzerovy: $\Delta \beta^0, \Delta \beta^1, (\Delta C)$

* použít ve výrazu $D^{3/2}$

() parametry nastavené tehdy když je nezbytné, jinak jsou nastaveny na nulu.

BGS (SIT)

- Výhody:**
 - relativně nízký počet exp. dat umožňuje modelování pro různé iontové síly a druhy elektrolytů včetně extrapolace $I \rightarrow 0 \text{ mol.l}^{-1}$
 - metodologie je adaptována i pro různé teploty – $\Delta H^0 = f(\text{iontové síla})$
 - široké použití pro různé účely (NEA, IUPAC) – databáze všech druhů rovnováh (rovnovážné konstanty, interakční koeficienty – možná fyzikální interpretace)
 - Nevýhody:**
 - omezené použití pro vícenásobně nabitě ionty a složité elektrolyty – zanedbání ternárních interakcí pro směsné elektrolyty a iontových závislostí interakčních koeficientů
 - omezené použití pro organické ligandy – efekt media vs. tvorba slabých komplexů
 - nelze použít pro roztoky o vysokých iontových silách
- Lze řešit použitím modelování podle Pitzerova přístupu.

IUPAC projekt

<http://www.iupac.org/projects/2006/2006-010-1-500.html>

Critical review (SIT)

- IUPAC projekt **Chemical Speciation of Environmentally Significant Heavy Metals and Inorganic Ligands** (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) + inorganic ligands (Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)
<http://www.iupac.org/projects/1999/1999-050-1-500.html>

K. J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, *Pure Appl. Chem.* **77(4)**, 739-800, 2005.

- TDB projekt (NEA-OECD)

<http://www.nea.fr/html/dbtdb/tdb3/welcome.html>

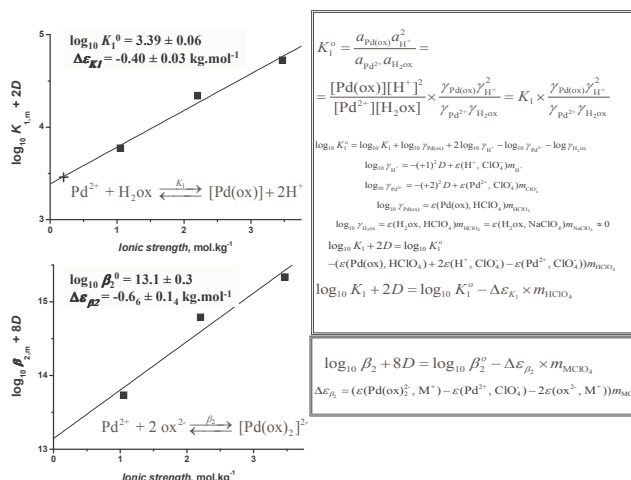
- Grenthe I. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier Amsterdam 1992.
- Silva R. J. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Americium*. Elsevier Amsterdam 1995.
- Rard J. A. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Technetium*. Elsevier Amsterdam 1999.
- Lemire R. J. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. Elsevier Amsterdam 2001.
- Guillaumont R. (Ed.): *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier Amsterdam 2003.
- Gamsjäger H. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Nickel*. Elsevier Amsterdam 2005.
- Olin Å. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Selenium*. Elsevier Amsterdam 2005.
- Brown P.L. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Zirconium*. Elsevier Amsterdam 2005.
- Hummel W. (Ed.): *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands* Elsevier Amsterdam 2006.
- Připravováno Th, Sn, Fe, Mo

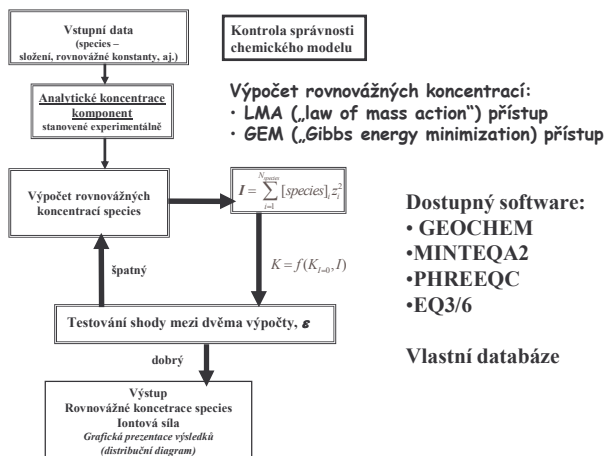
Critical review (SIT)

- CAMPADA projekt – materiálové vědy

(Cu(II)/Cu(I), hydrolysis of Cu(II)Zn(II), Co(II), Ni(II))

- Wang M., Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **45**, 21-36 (1997).
- Playsunova N.V., Wang M., Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **45**, 37-51 (1997).
- Wang M., Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **45**, 53-72 (1997).
- Playsunova N.V., Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **48**, 43-63 (1998).
- Playsunova N.V., Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **48**, 153-169 (1998).
- Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy **60**, 215-236 (2001).





Kontrola správnosti chemického modelu

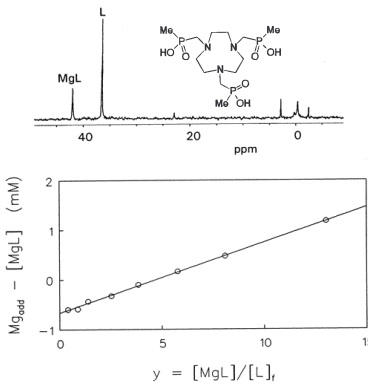
- definice základních komponent
- počet species a jejich stechiometrie (stanovení koeficientů a_i, b_i) v systému
- ⇒ počet rovnováh a definice rovnovážných konstant (viz základní komponenty)
- výpočet rovnovážných koncentrací všech species v systému – kontrola max. koncentrace – důkaz jinými experimentálními metodami

KREVNÍ PLAZMA MODEL

Komponenta	Koncentrací mol.L ⁻¹	Komponenta	Koncentrací mol.L ⁻¹
Serum albumin	7.2 x 10 ⁻⁴	Carbonate	2.5 x 10 ⁻⁵
Transferrin	2.5 x 10 ⁻⁵	Phosphate	1.6 x 10 ⁻⁵
Alanine	3.7 x 10 ⁻⁴	Thiocyanate	1.4 x 10 ⁻⁵
2-aminobutyrate	2.4 x 10 ⁻⁵	Silicate	1.4 x 10 ⁻⁴
Arginine	9.5 x 10 ⁻⁵	Sulfate	2.1 x 10 ⁻⁴
Asparagine	5.5 x 10 ⁻⁵	Ammonia	2.4 x 10 ⁻⁵
Aspartate	5.0 x 10 ⁻⁶	Citrate	1.1 x 10 ⁻⁴
Cysteine	2.3 x 10 ⁻⁵	Lactate	1.8 x 10 ⁻⁵
Cystinate	4.0 x 10 ⁻⁵	Malate	3.5 x 10 ⁻⁵
Citrullinate	2.7 x 10 ⁻⁵	Oxalate	1.2 x 10 ⁻⁵
Glutamate	4.8 x 10 ⁻⁵	Pyruvate	9.5 x 10 ⁻⁵
Glutamine	5.2 x 10 ⁻⁴	Salicylate	5.0 x 10 ⁻⁵
Glycine	2.4 x 10 ⁻⁴	Succinate	4.2 x 10 ⁻⁵
Histidine	8.5 x 10 ⁻⁵	Ascorbate	4.3 x 10 ⁻⁵
Histamine	1.0 x 10 ⁻⁶	OH ⁻	1.2 x 10 ⁻⁵
Hydroxyproline	7.0 x 10 ⁻⁶	Ca ²⁺	1.1 x 10 ⁻³
Isoleucine	6.5 x 10 ⁻⁵	Mg ²⁺	5.2 x 10 ⁻³
Leucine	1.2 x 10 ⁻⁴	Cu ²⁺	1.0 x 10 ⁻²⁰
Lysine	1.8 x 10 ⁻⁴	Fe ²⁺	1.0 x 10 ⁻¹¹
Methionine	2.9 x 10 ⁻⁵	Fe ³⁺	1.0 x 10 ⁻²³
Ornithine	5.8 x 10 ⁻⁵	Pb ²⁺	1.0 x 10 ⁻¹⁴
Phenylalanine	6.4 x 10 ⁻⁵	Mn ²⁺	1.0 x 10 ⁻¹²
Prolinate	2.1 x 10 ⁻⁴	Zn ²⁺	1.0 x 10 ⁻⁹
Serine	1.2 x 10 ⁻⁴		
Threonine	1.5 x 10 ⁻⁴		
Tryptophan	1.0 x 10 ⁻⁵		
Tyrosine	5.8 x 10 ⁻⁵		
Valine	2.3 x 10 ⁻⁴		

- P.M. May, P.W. Linder, D.R. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 588 (1977).
- G. Berthoin, B. Hacht, M. Blais, P. M. May, *Inorg. Chim. Acta* 125, 219 (1986).
- N.V. Jarvis, J.M. Wegener, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1411 (1995).

Speciační analýza Mg(II) v krevním séru



Huskens J., Sherry A.D., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4396 – 4404 (1996).

In vivo

Mg²⁺ stanovení

$$[\text{Mg}]_{\text{ini}} + [\text{Mg}]_{\text{add}} = [\text{Mg}]_{\text{free}} + [\text{MgL}]$$
$$\Rightarrow [\text{Mg}]_{\text{add}} - [\text{MgL}] = y \times K_d - [\text{Mg}]_{\text{ini}}$$

Krevní plasma

pH = 7.8 $K_d = 0.14$ (1)
[Mg]_{ini} = 0.66 mM
Dil:[Mg]_{ini} = 0.82 (2) mM
AAS
[Mg²⁺]_{tot} = 1.08 (1) mM
⇒ 76 % volný Mg²⁺
Mg-ISE identické výsledky

Podzemní vody MODEL

Komponenty	Hluboká v krystalické skále Pravděpodobný konc. rozsah, mg.l ⁻¹ (ppm)	Tuf v blízkosti Mountain (Nevada Test Site) Pravděpodobný konc. rozsah mg.l ⁻¹ (ppm)	Yucca
Ca	25 - 50	1 - 20	
Mg	5 - 20	0.05 - 2	
Na	10 - 100	45 - 95	
K	1 - 5	1 - 5	
Li	---	0.05 - 0.4	
Fe	1 - 20	0.01 - 0.05	
Mn	0.1 - 0.5	0.01 - 0.03	
Al	---	0.004 - 0.03	
Si	5 - 30	20 - 30	
HCO ₃ ⁻	60 - 400	120 - 170	
CO ₂	0 - 25	---	
Cl ⁻	5 - 50	5.5 - 7.7	
SO ₄ ²⁻	1 - 15	18 - 28	
PO ₄ ³⁻	0.01 - 0.1	---	
F ⁻	0.5 - 2	1.0 - 4.5	
NO ₃ ⁻	---	0.6 - 10	
HS ⁻	< 0.1 - 1	---	
O ₂	< 0.01 - 0.07	1.8 - 6.4	
pH	7.2 - 8.5	6.9 - 7.7	

©D. C. Hoffman, G. R. Choppin, *J. Chem. Ed.* 63, 1059 (1986).

Mořská voda MODEL

Prvek	Dominantní forma	Celková koncentrace mg.kg ⁻¹
Cl	Cl ⁻	549
Na	Na ⁺	469
Mg	Mg ²⁺	52.8
S	SO ₄ ²⁻	28.2
Ca	Ca ²⁺	10.4
K	K ⁺	10.2
C	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂	≈ 2.1
N	N ₂ , NO ₃ ⁻	≤ 1.25
Br	Br ⁻	0.84
O	O ₂	≤ 0.72
B	B(OH) ₃ , [B(OH) ₄] ⁻	0.416
Si	H ₄ SiO ₄ , H ₃ SiO ₄ ⁻	≤ 0.18
Sr	Sr ²⁺	0.089
F	F ⁻	≤ 0.068
Li	Li ⁺	≤ 0.025
Ar	Ar	≤ 0.017
P	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	≤ 0.0035
Rb	Rb ⁺	0.0014
I	IO ₃ ⁻	≈ 0.005
Ba	Ba ²⁺	≤ 0.00015
Mo	MoO ₄ ²⁻	0.00011

© R.H. Byrne in A.M. Ure, C.M. Davidson (Eds.): *Chemical Speciation in the Environment*, Blackwell Science, Oxford 2002.

Správný chemický model

Species (p, q) (UO ₂) _p (OH) _q ^(2p-q)	IAEA (1992) log <i>P</i> ^(p,q) poznámky	NEA (1992) log <i>P</i> ^(p,q)
(2, 2)	-5.54 ± 0.04	-5.62 ± 0.04
(3, 4)	<i>species nebyla jednoznačně dokázána</i>	-11.9 ± 0.3
(3, 5)	-15.4 ₄ ± 0.1 ₀	-15.5 ₃ ± 0.1 ₂
(1, 1)	-5.7 ₆ ± 0.1 ₀	-5.2 ± 0.3
(1, 2)	-13.0 ₀ ± 0.2 ₅	≤ -10.3 ²
(1, 3)	<i>pochybnost o existenci</i>	-19.2 ± 0.4
(1, 4)	<i>pouze jediný experiment/chybná interpretace</i>	-33 ± 2
(2, 1)	-4.0 ₆ ± 0.1 ₅	-2.7 ± 1.0
(3, 7)	-----	-31 ± 2
(4, 7)	<i>species nebyla jednoznačně dokázána</i>	-21.9 ± 1.0

pevná fáze (β-UO₂(OH)₂ (c): pK_s = -4.932; γ-UO₃ (c): pK_s = -7.702;
UO₂(OH)₂·H₂O (c): pK_s = -5.97)

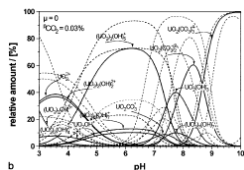
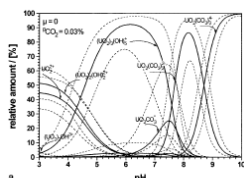
Adaptováno z Meinrath G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**, 561-566 (2000).

Správný chemický model

Recommended hydrolysis and carbonate species (including hydroxocarbonate and hydrogenocarbonate species) and their respective formation constants from OECD/NEA [16] and IAEA [17] expert panels

Species	[16] (Uncertainties as 2σ) lg K ^o	[17] (Uncertainties as 1σ) lg K ^o
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	-5.62 ± 0.04	-5.54 ± 0.04
(UO ₂) ₂ (OH) ₃ ⁺	-15.55 ± 0.12	-15.44 ± 0.10
UO ₂ OH ⁺	-5.2 ± 0.3	-5.76 ± 0.19
UO ₂ OH ₂ ^o	< -10.3	-13.00 ± 0.25
(UO ₂) ₂ OH ³⁺	-2.7 ± 1.0	-4.06 ± 0.15
(UO ₂) ₂ (OH) ₄ ²⁺	-11.9 ± 0.3	—
(UO ₂) ₂ (OH) ₅ ⁺	-21.9 ± 1.0	—
UO ₂ (OH) ₂ ⁻	-19.2 ± 0.4	—
(UO ₂) ₂ (OH) ₇ ⁻	-31 ± 2	—
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	-33 ± 2	—
(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₂ ⁻	-19.01 ± 0.50	—
(UO ₂) ₂ O(OH) ₂ HCO ₃ ⁻	-17.5 ± 0.5	—
(UO ₂) ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ ²⁻	-72.5 ± 2.0	—
UO ₂ CO ₃ ^o	9.68 ± 0.04	10.0 ± 0.2
UO ₂ CO ₃ ·1/2	16.94 ± 0.12	17.0 ± 0.1
UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	21.60 ± 0.05	21.6 ± 0.1
(UO ₂) ₂ (CO ₃) ₃ ⁶⁻	54.0 ± 1.0	53.4 ± 0.8

The formation constants lg K^o are related to the general reaction
p UO₂²⁺ + q H₂O + r CO₃²⁻ + s HCO₃⁻ ⇌ (UO₂)_p(OH)_q
(CO₃)_r(HCO₃)_s(^{2p-q-2r-s}) + q H⁺



Predicted distribution of species in equilibrium with UO₂·2H₂O under air. The distributions are calculated by recommended formation constants of IAEA [17] (a) and NEA [16] (b) expert panels. Dashed lines give 20% uncertainty intervals

Přehled doporučených programů pro výpočet distribučních diagramů

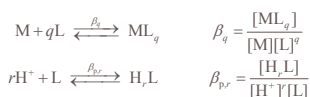
Program, software	Výpočetní možnosti	Reference
HALTAFALL	historicky první program	1
HYSS	“user-friendly” výpočet v homogenních/heterogenních systémech	2
MEDUSA	implementace algoritmu z programu HYPERQUAD	3
OPIUM	“user-friendly” výpočet v homogenních/heterogenních systémech	4
SPECFIT	implementace HALTAFALL a SOLGASWATER algoritmu	5
	výpočet rovnovážných konstant z různých druhů experimentálních dat (homogenní systémy)	
	EFA	
	„soft-modelling“ výpočet distribučních diagramů z vícerozměrných experimentálních dat (homogenní systémy)	

1. N. Ingri, W. Kakolowicz, L. G. Sillén, and B. Warnqvist, *Talanta* **14**, 1261 (1967); 15, XI (1968);
2. a) <http://www.chem.leeds.ac.uk/People/Gans.html>; b) P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **43**, 1739 (1996); c) L. Alderighi, P. Gans, P. Ienco, A. Peters, D. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* **184**, 311 (1999).
3. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>
4. a) <http://www.natur.cuni.cz/~kyvala/opium.html>; b) M. Kývala, P. Lubal and I. Lukeš, Determination of Equilibrium Constants with the *Opium* Computer Program, IX Spanish-Italian and Mediterranean Congress on Thermodynamics of Metal Complexes SIMEC'98, Girona Spain, June 2
5. a) <http://www.biologic.fr>; b) H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A.D. Zuberbühler, *Talanta* **32**, 257 (1985).

Struktura software výpočet distribučních diagramů

- VSTUP (analytické koncentrace)
- DATABÁZE (rovn. konstanty, korekce pro dané experimentální podmínky – teplota, iontová síla, aj.)
- výpočet rovnovážných koncentrací
 - účinný algoritmus pro všechny probíhající rovnovážné děje v homogenním systému (protonace, komplexace, redox) – vysoký počet rovnovážných dějů (40 ligandů + 10 iontů kovů cca 4000 rovnováh)
- ECCLES (Evaluation of Constituent Concentrations in Large Equilibrium Systems)
 - možnost zahrnutí rovnovážné děje v heterogenním systému (rozpuštěnost/srážení, sorpce/desorpce, aj.)
- VÝSTUP – numerický grafický (distribuční diagram)

Výpočet volných koncentrací



$$T_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_q] = \sum_{j=0}^q [ML_j] = [M] \sum_{j=0}^q \beta_j [L]^j \quad (1)$$

$$T_L = [L] + [HL] + \dots + r[H_rL] + [ML] + \dots + q[ML_q] = [L] \sum_{i=0}^r i \beta_{p,i} [H^+]^i + [M] \sum_{j=1}^q j \beta_j [L]^j \quad (2)$$

Předpoklady pro výpočet:

- systém musí být v termodynamické rovnováze.
(kritické v případě heterogenních rovnováh – např. přesycení, srážení)
- správný chemický model, tj. rovnovážné konstanty musí být známy pro všechny komplexy o významné koncentraci (např. ternární a polynukleární komplexy)
- rovnovážné konstanty musí být použitelné pro dané experimentální podmínky
např. iontová síla, teplota

COGS algoritmus a jeho modifikace („concentration of generalized species“)

VSTUPní data: analytické koncentrace T_M, T_L ,
chyba absolutní ϵ
chyba relativní $\epsilon < c$ (0,0001-0,001)

inicializace: $i=0$ $[M]_i = T_M, [L]_i = T_L, [H^+] = 10^{-pH}$

1. krok výpočet $T_{M,calc}$ a $T_{L,calc}$ viz rovnice. (1), (2)

2. krok výpočet $[M]_{i+1} = [M]_i \times \left(\frac{T_M}{T_{M,calc}}\right)^{1/2}$

$$[L]_{i+1} = [L]_i \times \left(\frac{T_L}{T_{L,calc}}\right)^{1/2}$$

3. krok-test: JESTLIŽE platí $[M]_{i+1} - [M]_i < \epsilon$,
 $[L]_{i+1} - [L]_i < \epsilon$

PAK konec výpočtu JINAK $i = i+1$
a skok na 1. krok s hodnotami
 $[M]_i = [M]_{i+1}$ a $[L]_i = [L]_{i+1}$

Variace – záměna $1/2$ za $1/q$ ($q > r$) nebo $1/r$ ($q < r$)

Newton-Raphsonova (NR) metoda

- obecná metoda pro řešení soustavy nelineárních rovnic
- vyžaduje odhad rovnovážných koncentrací
- menší robustnost, rychlejší konvergence výpočtu

$f(x) = 0$:
iterativní postup $x_2 = x_1 - f(x_1)/f'(x_1)$

Derivace - numerický výpočet
- analytický výpočet

$$\sum_{j=0}^q [ML_j] - T_M = [M] \sum_{j=0}^q \beta_j [L]^j - T_M = 0 \quad (1)$$

$$[L] \sum_{i=0}^r i \beta_{p,i} [H^+]^i + [M] \sum_{j=1}^q j \beta_j [L]^j - T_L = 0 \quad (2)$$

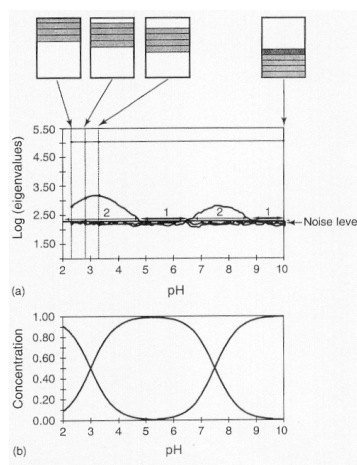
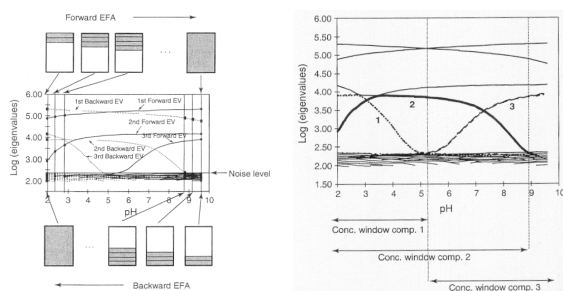
$$x_2 = x_1 - J^{-1} f(x)$$

J (jakobián) matice parciálních derivací pro jednotlivé proměnné

Hybridní algoritmus COGSNR

„Soft modelling“

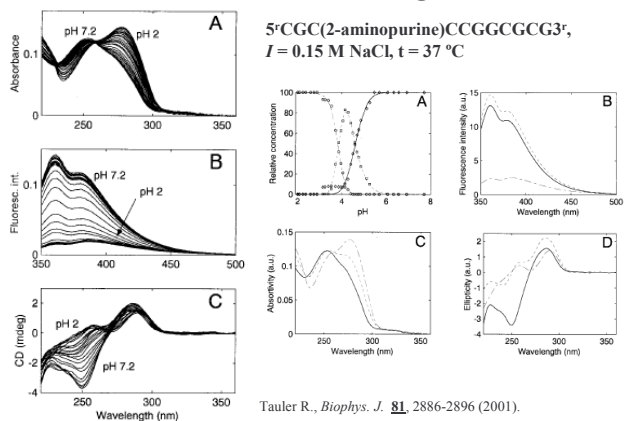
- metody faktorové analýzy (PCA, EFA, aj.)
- umělé neuronové sítě (ANN), PLS



„Fixed Size Moving Window –
Evolving Factor Analysis,
FSMW/EFA“

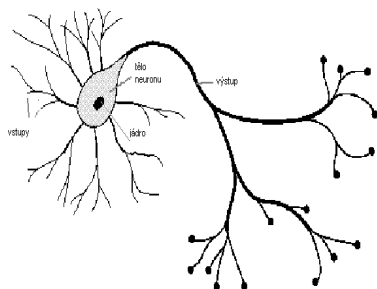
$$M = \frac{1}{n_s} A A^T$$

„Soft modelling“

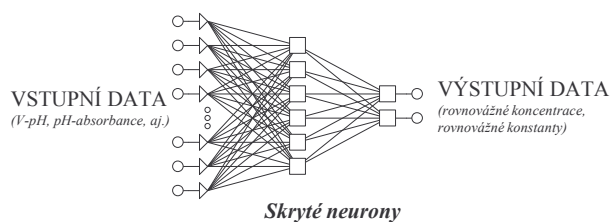


Umělé neuronové sítě Artificial Neural Networks, ANN's)

Biologická neuronová síť



Umělé neuronové sítě

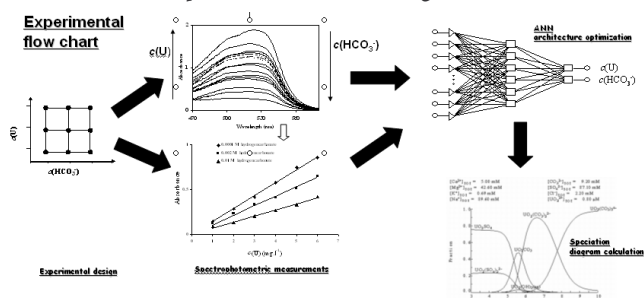


Havel J., Lubal P., Farková M., *Polyhedron* **21**, 1375-1384 (2002).
De Viterbo V.D., Belchior J. C., *J. Comp. Chem.* **22**, 1691-1701 (2001).

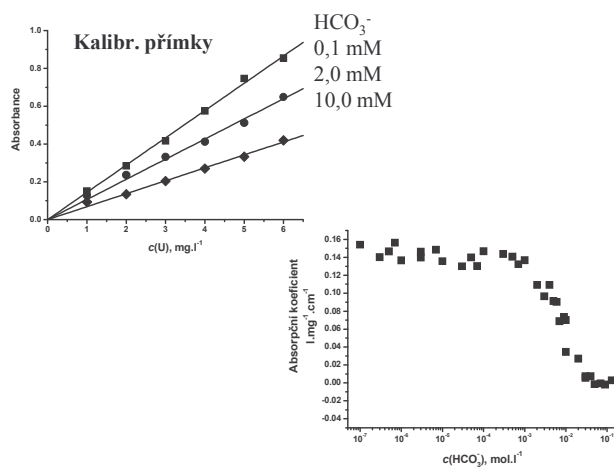
Příklady

- Fe redox species v minerálních vodách
M. Holbová, P. Lubal, *Chem. Listy* **99**, 200-205 (2005).
- Uran(VI) species v minerálních vodách
M. Germaničová, P. Lubal, *Chem. Listy* **100**, 821-827 (2006).

Speciační analýza



- Fe redox species v minerálních vodách
směsné org. činidlo (Fe^{2+} - 1,10-fenantrolin, Fe^{3+} - kyselina 5-sulfosalicylová).
- Uran(VI) species v minerálních vodách
2-pyridylazoresorcin, pH = 8 (triethanolaminový pufr)



Stanovení v modelových vzorcích

UO₂²⁺ species

c(U), mol.l ⁻¹			c(HCO ₃ ⁻), mol.l ⁻¹		
dáno	vypočteno	rel. chyba (%)	dáno	vypočteno	rel. chyba (%)
Současné stanovení koncentrace uranu(VI) a hydrogenuhličitanu (31:6:2)					
4.20·10 ⁻⁶	4.24·10 ⁻⁶	0.95	4.00·10 ⁻³	4.01·10 ⁻³	0.25
1.26·10 ⁻⁵	1.29·10 ⁻⁵	2.38	4.00·10 ⁻³	4.14·10 ⁻³	3.50
2.52·10 ⁻⁵	2.52·10 ⁻⁵	-0.02	4.00·10 ⁻³	4.14·10 ⁻³	3.50
4.20·10 ⁻⁶	4.29·10 ⁻⁶	2.14	9.00·10 ⁻³	9.13·10 ⁻³	1.44
1.26·10 ⁻⁵	1.28·10 ⁻⁵	1.59	9.00·10 ⁻³	8.97·10 ⁻³	-0.33
2.52·10 ⁻⁵	2.52·10 ⁻⁵	0.03	9.00·10 ⁻³	8.77·10 ⁻³	-2.56
4.20·10 ⁻⁶	4.24·10 ⁻⁶	0.95	3.00·10 ⁻²	3.10·10 ⁻²	3.33
1.26·10 ⁻⁵	1.29·10 ⁻⁵	2.38	3.00·10 ⁻²	3.12·10 ⁻²	4.00
2.52·10 ⁻⁵	2.48·10 ⁻⁵	-1.58	3.00·10 ⁻²	3.06·10 ⁻²	2.00
4.20·10 ⁻⁶	4.22·10 ⁻⁶	0.48	7.00·10 ⁻²	7.33·10 ⁻²	4.71
1.26·10 ⁻⁵	1.28·10 ⁻⁵	1.59	7.00·10 ⁻²	7.32·10 ⁻²	4.57
2.52·10 ⁻⁵	2.49·10 ⁻⁵	-1.19	7.00·10 ⁻²	7.13·10 ⁻²	1.86
Stanovení koncentrace hydrogenuhličitanu (31:4:1)					
			2.00·10 ⁻³	2.03·10 ⁻³	1.30
			2.00·10 ⁻³	2.04·10 ⁻³	2.02
			2.00·10 ⁻³	2.02·10 ⁻³	1.01
			6.00·10 ⁻³	6.04·10 ⁻³	0.68
			6.00·10 ⁻³	6.04·10 ⁻³	0.72
			6.00·10 ⁻³	6.05·10 ⁻³	0.81
			1.00·10 ⁻²	1.02·10 ⁻²	0.21
			1.00·10 ⁻²	1.01·10 ⁻²	0.12
			1.00·10 ⁻²	1.01·10 ⁻²	0.11

Rel. chyba < 5%

Stanovení hydrogenuhličitanu v minerálních vodách

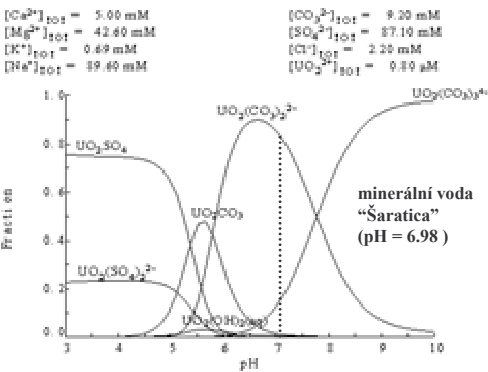
Minerální voda	Deklarovaný obsah HCO ₃ ⁻ (mol/l)	Nalezený obsah HCO ₃ ⁻ (mol/l)	Rel. chyba (%)	Studentův t-test
Magnesia	0.0230	0.0238 ± 0.0009	3.78	1.53
Korunní	0.0096	0.0093 ± 0.0002	2.15	2.59
Rudolfův pramen	0.0260	0.0267 ± 0.0007	2.62	1.73
Excelsior	0.00163	0.00164 ± 0.00008	4.88	0.22
Bílinská kyselka	0.0733	0.0734 ± 0.0032	4.36	0.05
Vincentka	0.0791	0.0827 ± 0.0018	2.18	3.46
Ondrášovka	0.0116	0.0117	n.d.	n.d.
Hanácká kyselka	0.0270	0.0275 ± 0.0003	1.09	2.89
Šaratica	0.0092	0.00912 ± 0.00003	0.33	3.46
Zaječická hořká	0.0141	0.0150 ± 0.0006	4.00	2.60

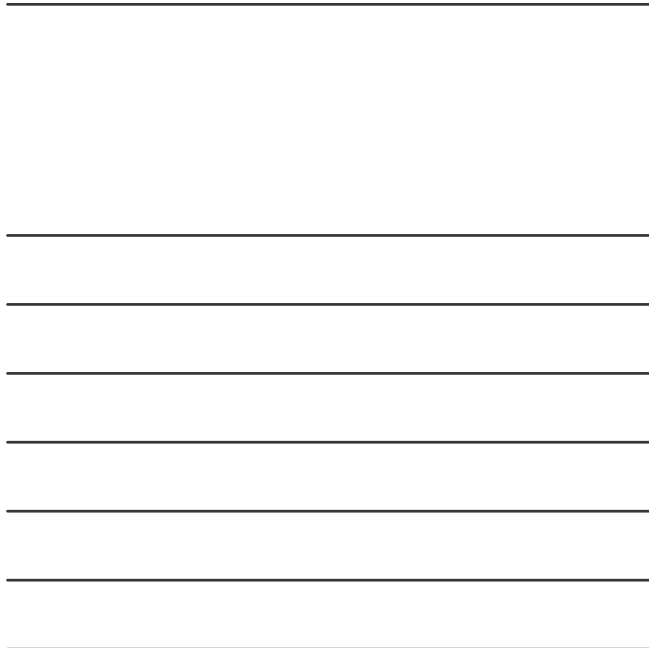
Správné a přesné výsledky analýzy

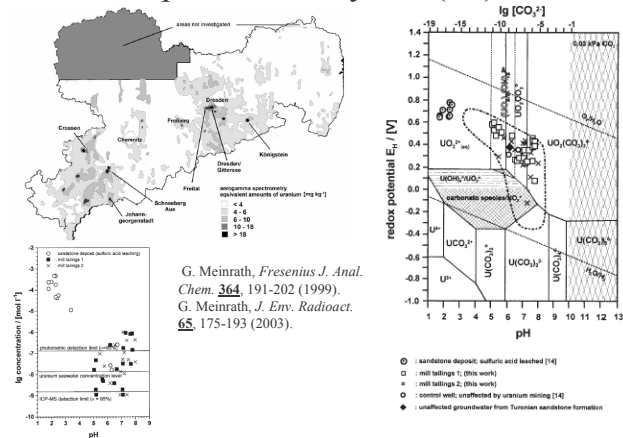
t_{crit}(95%, 2) = 4.303



Speciační diagram



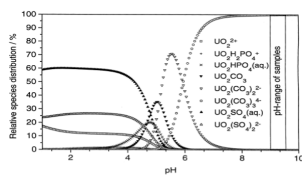




Speciační analýza U(VI)

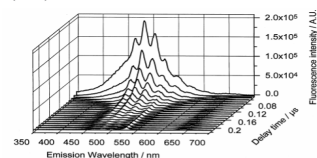
Chemical Analysis of different mining related waters

Component	Concentration (mmol l ⁻¹)		
	Mine water Schlena	Mine water Königsstein	Tailing water Helmstedt
Ca	6.9	5.9	0.3
Mg	11.6	0.7	0.9
Na	20.6	6.1	166.3
K	1.0	0.04	0.9
U	0.021	0.073	0.025
SO ₄ ²⁻	20.7	23.9	35.6
CO ₃ /HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	3.9	<0.02	10.3
PO ₄ ³⁻	<0.02	<0.02	0.29
AsO ₄ ³⁻	0.03	0.01	0.52
Cl ⁻	3.3	3.8	25.8
TOC(mg l ⁻¹)	62.0	3.5	132.0
pH	7.13	2.6	9.76



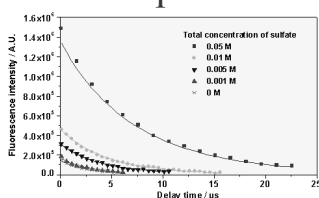
Tailing water from Helmstedt—calculated uranium speciation.

G. Bernhard *a spol.*, *J. Alloys Comp.* **271-273**, 201-205 (1998).



TRFES spectrum of tailing water from Helmstedt, calcium (12.2 mmol l⁻¹) added, pH 8.0.

Speciační analýza U(VI)

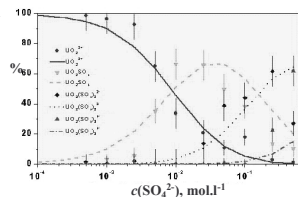


Species	Fluorescence decay(μs), <i>I_r</i>
UO ₂ ²⁺	2.7 ± 0.3
UO ₂ SO ₄ (aq.)	4.3 ± 0.5
UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻ (aq.)	11.0 ± 1.0
UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻ (aq.)	18.3 ± 1.0

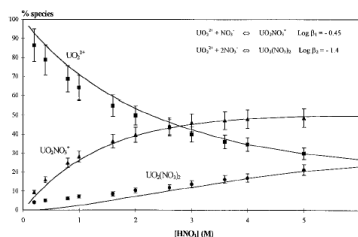
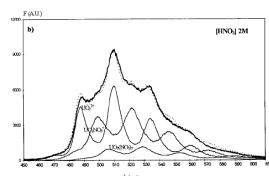
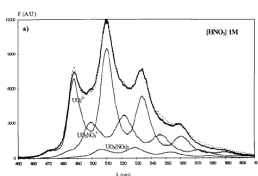
Reaction	log β (25°C)
UO ₂ ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ UO ₂ SO ₄ (aq.)	3.35 ± 0.15
	3.33 ± 0.29 (A)
UO ₂ ²⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ ⇌ UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻ (aq.)	4.21 ± 0.17
	4.29 ± 0.45 (A)
UO ₂ ²⁺ + 3 SO ₄ ²⁻ ⇌ UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻ (aq.)	2.62 ± 0.45 (A)

(A) pH 2, I = 1 M

G. Geipel *a spol.*, *Radiochim. Acta* **75**, 199-204 (1996).

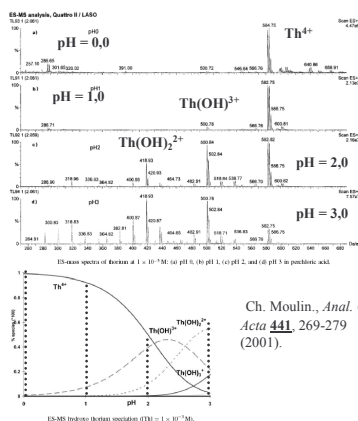


Speciační analýza U(VI)



Ch. Moulin., *Anal. Chem.* **68**, 3204-3209 (1996).

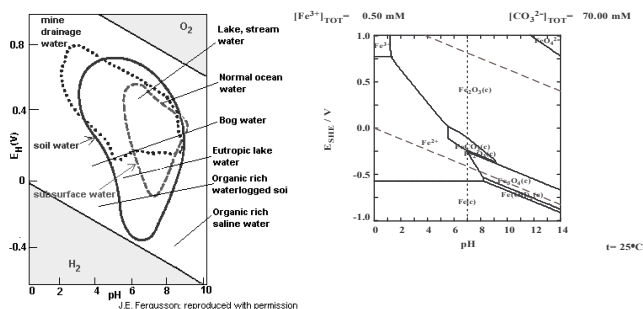
Speciační analýza Th(IV)



Thorium species quantification		
Thorium complex	402	Thorium species (%)
$\text{pH} = 0$		
$[\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	363	100 (Th ⁴⁺)
$\text{pH} = 1$		
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	365	3
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	363	86
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	365	3
$\text{pH} = 2$		
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	365	37
$[\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	363	37
$\text{pH} = 3$		
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	363	37
$[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	365	37
$[\text{Th}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	363	37
$[\text{Th}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_1]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_0]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_{-1}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{-2}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{-3}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{-4}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{11}(\text{H}_2\text{O})_{-5}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{-6}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{13}(\text{H}_2\text{O})_{-7}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{-8}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{15}(\text{H}_2\text{O})_{-9}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{-10}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_{-11}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{-12}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{19}(\text{H}_2\text{O})_{-13}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{-14}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{21}(\text{H}_2\text{O})_{-15}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_{-16}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{23}(\text{H}_2\text{O})_{-17}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{-18}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{-19}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{26}(\text{H}_2\text{O})_{-20}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{27}(\text{H}_2\text{O})_{-21}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{-22}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{29}(\text{H}_2\text{O})_{-23}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{-24}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{31}(\text{H}_2\text{O})_{-25}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{-26}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{33}(\text{H}_2\text{O})_{-27}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{34}(\text{H}_2\text{O})_{-28}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{35}(\text{H}_2\text{O})_{-29}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{36}(\text{H}_2\text{O})_{-30}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{37}(\text{H}_2\text{O})_{-31}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{38}(\text{H}_2\text{O})_{-32}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{39}(\text{H}_2\text{O})_{-33}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{40}(\text{H}_2\text{O})_{-34}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{41}(\text{H}_2\text{O})_{-35}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{42}(\text{H}_2\text{O})_{-36}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{43}(\text{H}_2\text{O})_{-37}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{44}(\text{H}_2\text{O})_{-38}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{45}(\text{H}_2\text{O})_{-39}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{46}(\text{H}_2\text{O})_{-40}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{47}(\text{H}_2\text{O})_{-41}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{48}(\text{H}_2\text{O})_{-42}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{49}(\text{H}_2\text{O})_{-43}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{50}(\text{H}_2\text{O})_{-44}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{51}(\text{H}_2\text{O})_{-45}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{52}(\text{H}_2\text{O})_{-46}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{53}(\text{H}_2\text{O})_{-47}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{54}(\text{H}_2\text{O})_{-48}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{55}(\text{H}_2\text{O})_{-49}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{-50}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{57}(\text{H}_2\text{O})_{-51}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{58}(\text{H}_2\text{O})_{-52}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{59}(\text{H}_2\text{O})_{-53}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{60}(\text{H}_2\text{O})_{-54}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{61}(\text{H}_2\text{O})_{-55}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{62}(\text{H}_2\text{O})_{-56}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{63}(\text{H}_2\text{O})_{-57}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{64}(\text{H}_2\text{O})_{-58}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{65}(\text{H}_2\text{O})_{-59}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{66}(\text{H}_2\text{O})_{-60}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{67}(\text{H}_2\text{O})_{-61}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{68}(\text{H}_2\text{O})_{-62}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{69}(\text{H}_2\text{O})_{-63}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{70}(\text{H}_2\text{O})_{-64}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{71}(\text{H}_2\text{O})_{-65}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{72}(\text{H}_2\text{O})_{-66}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{73}(\text{H}_2\text{O})_{-67}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{74}(\text{H}_2\text{O})_{-68}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{75}(\text{H}_2\text{O})_{-69}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{76}(\text{H}_2\text{O})_{-70}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{77}(\text{H}_2\text{O})_{-71}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{78}(\text{H}_2\text{O})_{-72}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{79}(\text{H}_2\text{O})_{-73}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{80}(\text{H}_2\text{O})_{-74}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{81}(\text{H}_2\text{O})_{-75}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{82}(\text{H}_2\text{O})_{-76}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{83}(\text{H}_2\text{O})_{-77}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{84}(\text{H}_2\text{O})_{-78}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{85}(\text{H}_2\text{O})_{-79}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{86}(\text{H}_2\text{O})_{-80}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{87}(\text{H}_2\text{O})_{-81}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{88}(\text{H}_2\text{O})_{-82}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{89}(\text{H}_2\text{O})_{-83}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{90}(\text{H}_2\text{O})_{-84}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{91}(\text{H}_2\text{O})_{-85}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{92}(\text{H}_2\text{O})_{-86}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{93}(\text{H}_2\text{O})_{-87}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{94}(\text{H}_2\text{O})_{-88}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{95}(\text{H}_2\text{O})_{-89}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{96}(\text{H}_2\text{O})_{-90}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{97}(\text{H}_2\text{O})_{-91}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{98}(\text{H}_2\text{O})_{-92}]^{2+}$	363	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{99}(\text{H}_2\text{O})_{-93}]^{2+}$	365	2
$[\text{Th}(\text{OH})_{100}(\text{H}_2\text{O})_{-94}]^{2+}$	363	2

Ch. Moulin., Anal. Chim. Acta **441**, 269-279 (2001).

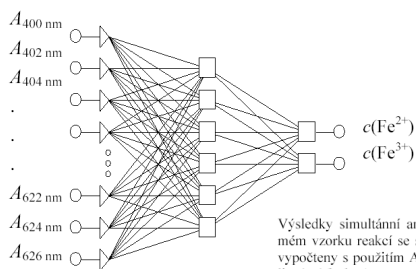
Fe(III)/Fe(II) speciační analýza



Pu redoxní speciační analýza –

Pu^{3+} , Pu^{4+} , Pu(V)O_2^{+} , Pu(VI)O_2^{2+} species –

kapalinová extrakce, srážení



Fe species

Výsledky simultánní analýzy iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v neznámém vzorku reakci se směsným činidlem. Výsledky byly vypočteny s použitím ANN (114:6:2, program TrajanTM – lineární funkce)

Stanovení v modelových

vzorcích

$c(\text{Fe}^{2+})$ [mg.l ⁻¹]			$c(\text{Fe}^{3+})$ [mg.l ⁻¹]		
dáno	vypočteno	Rel. chyba [%]	dáno	vypočteno	Rel. chyba [%]
28,5	28,5	0,07	29,0	29,1	0,37
10,0	10,0	0,00	6,0	6,0	0,17
23,5	23,5	0,03	23,5	23,5	0,04
28,5	28,5	0,04	6,0	6,0	0,13
5,5	5,5	0,18	29,0	29,2	0,69

Stanovení v reálných vzorcích

Výsledky spektrofotometrického stanovení obsahu iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v minerálních vodách reakcí se smíšeným činidlem. Výsledky byly vypočteny s použitím ANN (101:5;2, 380–580 nm, program TrajanSM – lineární funkce)

$c(\text{Fe}^{2+}) [\text{mg.l}^{-1}]$		Rel. chyba [%]	$c(\text{Fe}^{3+}) [\text{mg.l}^{-1}]$		Rel. chyba [%]
hodnoty teoretické	hodnoty vypočtené		hodnoty teoretické	hodnoty vypočtené	
<i>Korunná^a</i>					
23,5	23,6	0,28	10,0	10,2	1,54
28,5	28,6	0,21	6,0	6,1	1,64
6,0	6,0	0,61	29,0	29,3	1,04
6,0	5,9	-1,43	6,0	6,0	0,42
<i>Rudolfiv pramen^b</i>					
23,5	23,4	-0,55	10,0	9,9	-1,33
28,5	28,6	0,23	6,0	6,0	0,22
6,0	6,0	0,70	29,0	29,3	0,89
6,0	6,1	1,48	6,0	6,1	1,48
<i>Váncetka^c</i>					
23,5	23,6	0,42	10,0	10,2	1,53
28,5	28,2	-1,06	6,0	6,1	1,15
6,0	5,9	-1,15	29,0	29,1	0,32
6,0	6,1	1,32	6,0	6,0	0,45
<i>Poděbradka^d</i>					
23,5	23,6	0,38	10,0	10,1	0,51
28,5	28,6	0,19	6,0	6,0	0,06
6,0	5,9	-1,69	29,0	28,7	-1,05
6,0	6,0	0,50	6,0	6,0	0,20
<i>Chrástkovka^e</i>					
23,5	23,2	-1,29	10,0	9,9	-1,46
28,5	28,8	1,04	6,0	6,0	0,58
6,0	6,0	0,17	29,0	29,1	0,32
6,0	6,0	0,66	6,0	6,0	0,10



Děkuji za pozornost !