

Motto:

“While it is true to say that the whole structure of chemistry has been built on the foundations laid by analytical chemists, it is equally true that modern society depends on analytical chemistry - from the pre-natal clinic to the grave – for protection through quality control, diagnostic tests, and investigation.”

(R.A. Chalmers, *Aspects of Analytical Chemistry*, Oliver&Boyd, Edinburgh and London, 1968, p.2)

Identifikace a kvantifikace stavebních kamenů živého a neživého světa

—

co umíme líp a co hůř

Karel Štulík

**Katedra analytické chemie,
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta**

Co to vlastně je – „analytická chemie“? Existuje vůbec?

- Analytická chemie je řemeslo, služka *(Ostwald)*
- Analytická chemie je věda o vytváření signálu a jeho interpretaci *(Pungor)*
- Analytická chemie je věda o chemické charakterisaci a měření *(Laitinen)*



„Analytika (die Analytik)“

„Analytická chemie“

„Analytická věda“

Definice

„Analytická chemie je obor přírodních věd, založený nejen na všech chemických disciplínách, ale i na fyzice, biologii, teorii informace a řadě technických oborů. Podává informace o identitě, struktuře a množství chemických species v přírodních i člověkem vytvořených objektech a o distribuci těchto species v prostoru a čase. Spolupracuje s ostatními přírodními vědami při hledání souvislostí mezi chemickým složením látek a jejich vlastnostmi. Je to aplikovaný multidisciplinární obor s mnoha zpětnými vazbami, který akcentuje kolektivní práci při řešení problémů.“

(Štulík, Zýka: Fresenius J.Anal.Chem. 343, 832 (1992))

„Analytical chemistry is a scientific discipline which develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time.“

(WPAC/FECS, 1993)

Analytická chemie jako

- **vědní obor** (především metodologie → aplikace řady vědních odvětví)
- **součást vědeckého výzkumu v řadě oborů** – v chemii, biologii, lékařství, ekologii, v technických oborech, atd. (srostlice s ostatními vědními specialisacemi v tvůrčím teamu – difusní hranice mezi obory, problémy vzájemné komunikace)
- **servis** (průmysl, obchod, monitorování přírodního a pracovního prostředí, zdravotnictví, atd.)

Neobyčejně rychlý vývoj měřicích technik

- spíše v důsledku ohromného rozvoje technologie než na základě nových kvalitativních objevů (principy naprosté většiny měřicích technik jsou známy už dlouho)
- bezprecedentní rozvoj výpočetních technik



- mění se relativní důležitost různých technik
- vytvářejí se stále složitější kombinace technik
- je možné to, co ještě včera možné nebylo

!! ALE POZOR!!

**Nepodléhat zbožňování technologie
– poučený zdravý rozum rozhoduje**

Nejdůležitější vývojové směry moderní analytické chemie

- **důraz na optimalisované kombinace metod („hyphenated techniques“)**
- **vysokoúčinný separační krok je nezbytnou součástí většiny analytických postupů**
- **optimalisované kombinace hardwarových a softwarových přístupů při řešení analytických problémů**
- **miniaturisovaná instrumentace**
- **velký a stále rostoucí význam analýsy biologických systémů**
- **moderní analytické techniky se stále více inspirují vysoce selektivními pochody, které probíhají v živé přírodě**
- **speciace**
- **velký význam anorganické strukturní a povrchové analýsy v materiálových vědách**
- **kontinuální monitorování, sensory, automatisované analytické systémy**



Co chceme:

Požadovaný (nikoli zbytečně velký) objem relevantní informace:

- v co nejkratším (často reálném) čase
- co nejjednodušeji a co nejlevněji
- s co nejmenším vynaložením lidské práce
- možnost kontinuálního (či periodického) monitorování vlastností se zpětnou vazbou ke sledovanému systému (např. měření *in vivo*, environmentální monitorování, průmyslová kontrola)
- možnost zobrazení prostorového složení materiálů

Jak dalece umíme odpovědět:

Citlivost stanovení a meze stanovitelnosti

většinou nečiní nepřekonatelné problémy

(skutečně potřebujeme meze stanovitelnosti řádu jednotek zeptomolu?)

Selektivita

obtížněji řešitelný problém

- **vtipné využití rozdílů ve fyzikálně chemických vlastnostech analytů**
- **vysokoučinné separace**
- **napodobování či přímé využívání biologických dějů**
- **chemometrické procedury**
- **kombinace experimentálních přístupů**

Co nám jde nejméně:

Spolehlivá identifikace analytů a spolehlivé měření jejich množství

- málo uspokojivá situace v odběru a úpravě vzorků
- nedostatek spolehlivých standardních materiálů
- nedostatečné využívání „selského rozumu“ (nekritická důvěra v obrazovku počítače)
- podcenění kultury laboratorní práce a úpadek manuální zručnosti

Pár příkladů ze života - I

Analýza velmi velkého

(např. rudy, uhlí, ale i říční sedimenty, geologické útvary, atd.)

- **charakter a rozsah heterogenity materiálu**
- **distribuce velikosti částic materiálu**
- **chceme zjistit průměrné složení materiálu, nebo distribuci určitých složek?**



- **počet dílčích vzorků a prostorové schema jejich odběru**
- **technika odběru vzorků**
- **velikost dílčích vzorků**
- **kontinuální odběr vzorku?**
- **postup přípravy laboratorních vzorků (především zmenšení částic, objemu vzorku, homogenisace)**

Pár příkladů ze života - II

**Velmi spolehlivé stanovení majoritní složky
(např.: požadavek na stanovení uranu ve velmi čistém
kovovém uranu s relativní chybou nepřevyšující 0,1 %)**

- coulometrie (jedna z nejspolehlivějších metod)

ALE:

- **předběžné operace se vzorkem, vážení, příprava
reakčních roztoků a odměřování jejich množství, atd.**



nesplnili jsme zadání a dosáhli jsme relativní chyby 0,3%

Pár příkladů ze života - III

Dokážeme analýsou postihnout skutečný stav analysovaného objektu?

Např.: stanovení adrenalinu v séru

- **vlastní stopová analýza je náročná, avšak dobře zvládnutá**

ALE:

- **reakce objektu na osobu, která se blíží s napřáženou injekční stříkačkou**
- **okamžitý obsah adrenalinu v krvi závisí i na poloze těla při odběru**



analytické výsledky musí být kriticky posuzovány ve všech relevantních souvislostech

Pár příkladů ze života - IV

Princip analytických měření spočívá v perturbaci analysovaného systému a sledování jeho odezvy na toto vychýlení z rovnováhy či ustáleného stavu. Nemůže perturbace ovlivnit stav sledovaného systému?



Může!

Např.:

- **speciace = distribuce analytu mezi různé chemické formy**
→ jemně vyladěné komplexotvorné, iontově-výměnné a adsorpční rovnováhy
- **biologické rozpoznávání = van der Waalsovské interakce,**
které závisejí na okamžité konformaci partnerů



Velmi náročná interpretace naměřených hodnot

Isoformy proteinů

Electrophoresis 2001, 22, 459–463

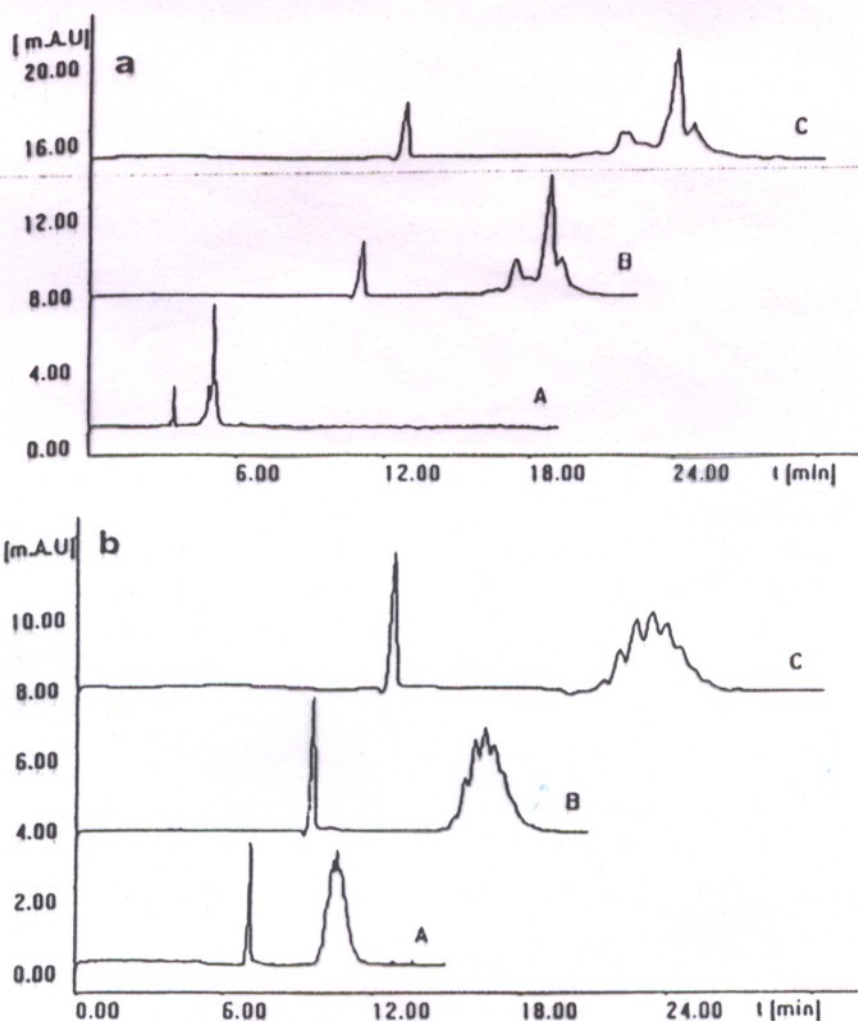


Figure 2. Effect of the DAB concentration on the separation of (a) OV and (b) AAG isoforms (A) 20 mmol·L⁻¹ phosphate, pH 7.0; (B) ditto + 0.5 mmol·L⁻¹ DAB; (C) ditto + 1.0 mmol·L⁻¹ DAB. The first peak indicates the marker (3.0 mmol·L⁻¹ thiourea). Experimental conditions: uncoated capillary, $L_T = 69.2$ cm, $L_D = 55.5$ cm; voltage, 25 kV; pneumatic injection with 5 kPa for 6 S; UV detection at 200 nm; concentrations: 38 μ mol·L⁻¹ OV, 40 μ mol·L⁻¹ AAG.

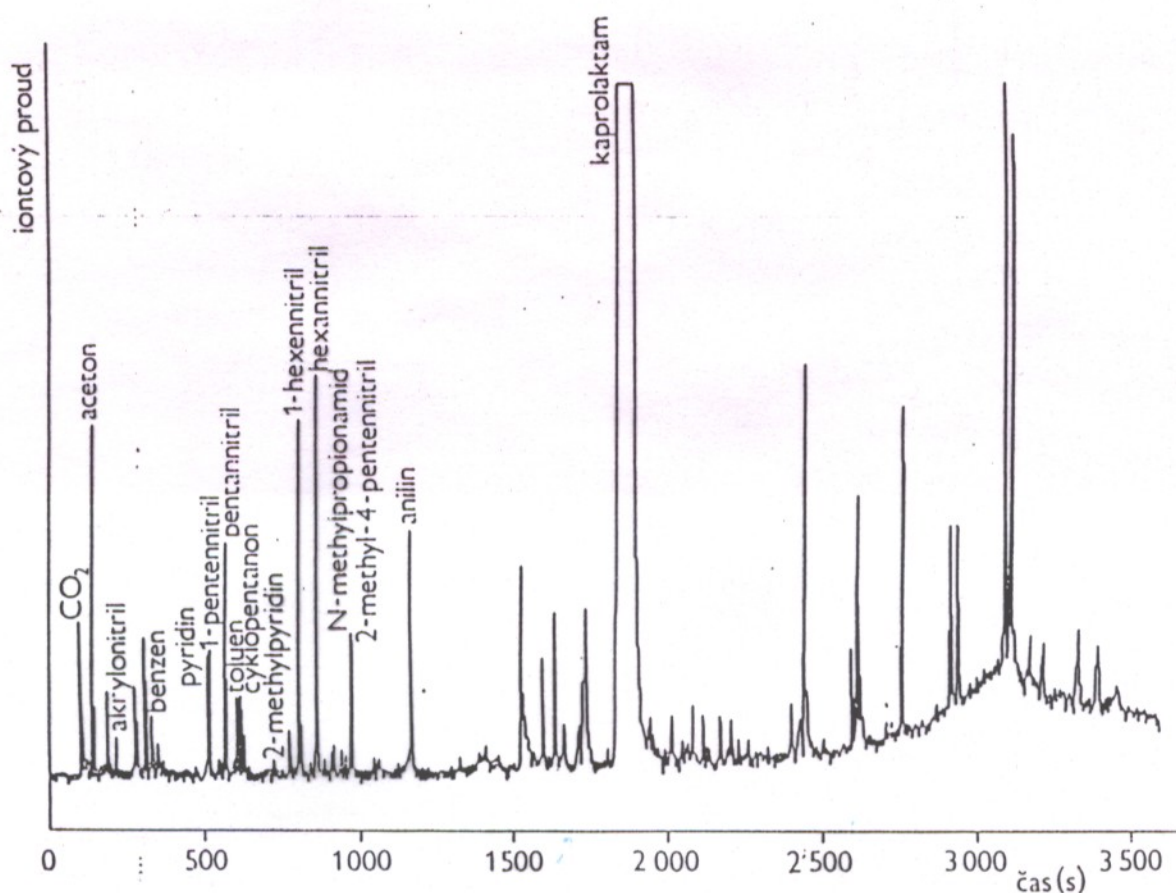
Pár příkladů ze života - V

Je poměrně snadné získat chromatogram či elektroferogram se spoustou pěkně oddělených složek. Obtížná je identifikace těchto složek, zvláště tehdy, když chybí jakákoli předběžná informace o tom, jaký typ látek lze ve vzorku očekávat



Kombinace vysoce selektivních metod, charakteristických interakcí látek, využití standardů, jsou-li k dispozici, a hlavně znalosti a zkušenost

➤ hoření plastů

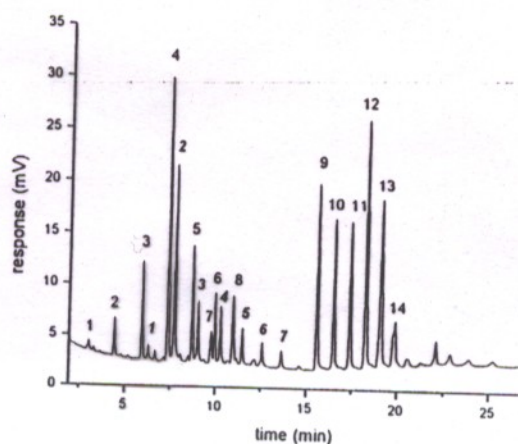


4. Chromatogram spalných produktů polyamidu získaný kombinací kapilární plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Kombinace účinné separace s vysoce selektivní a citlivou detekcí umožňuje i složité analýzy stopových látek za přítomnosti velkého množství rušivých materiálů. Chromatogram je rekonstruován z hmotnostních spekter snimaných jednou za sekundu. (Podle V. Pacákové a kol.)

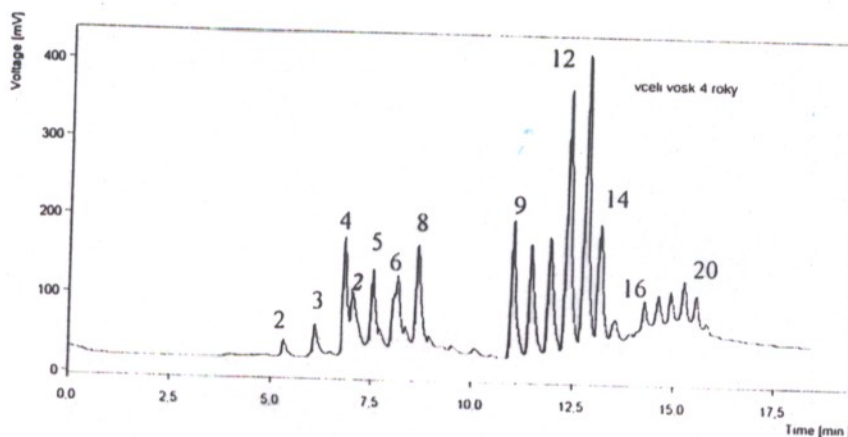
➤ vosky z historických pečetí Zemí Koruny české

Včelí vosk: GC versus HTGC

Obr. 3. GC měření včelího vosku (max. teplota do 340°C), identifikace pomocí standardů a GC/MS: píky č. 1-6 náleží n-alkanům s 21, 23, 25, 27, 29 a 31 uhlíkovými atomy, píky č. 7 a 8 alkenům s 31 a 33 uhlíky, píky č. 9-14 nasyceným monoesterům s 40, 42, 44, 46, 48 a 50 uhlíkovými atomy a píky č. 1-7 nasyceným mastným kyselinám s 22, 24, 26, 28, 30, 32 a 34 uhlíkovými atomy.



Obr. 4. HTGC měření včelího vosku (max. teplota do 400°C), popis píků jako v obr. 1. Píky 16-20 odpovídají vyšším esterům.



➤ chirální separace („imprinted polymers“)

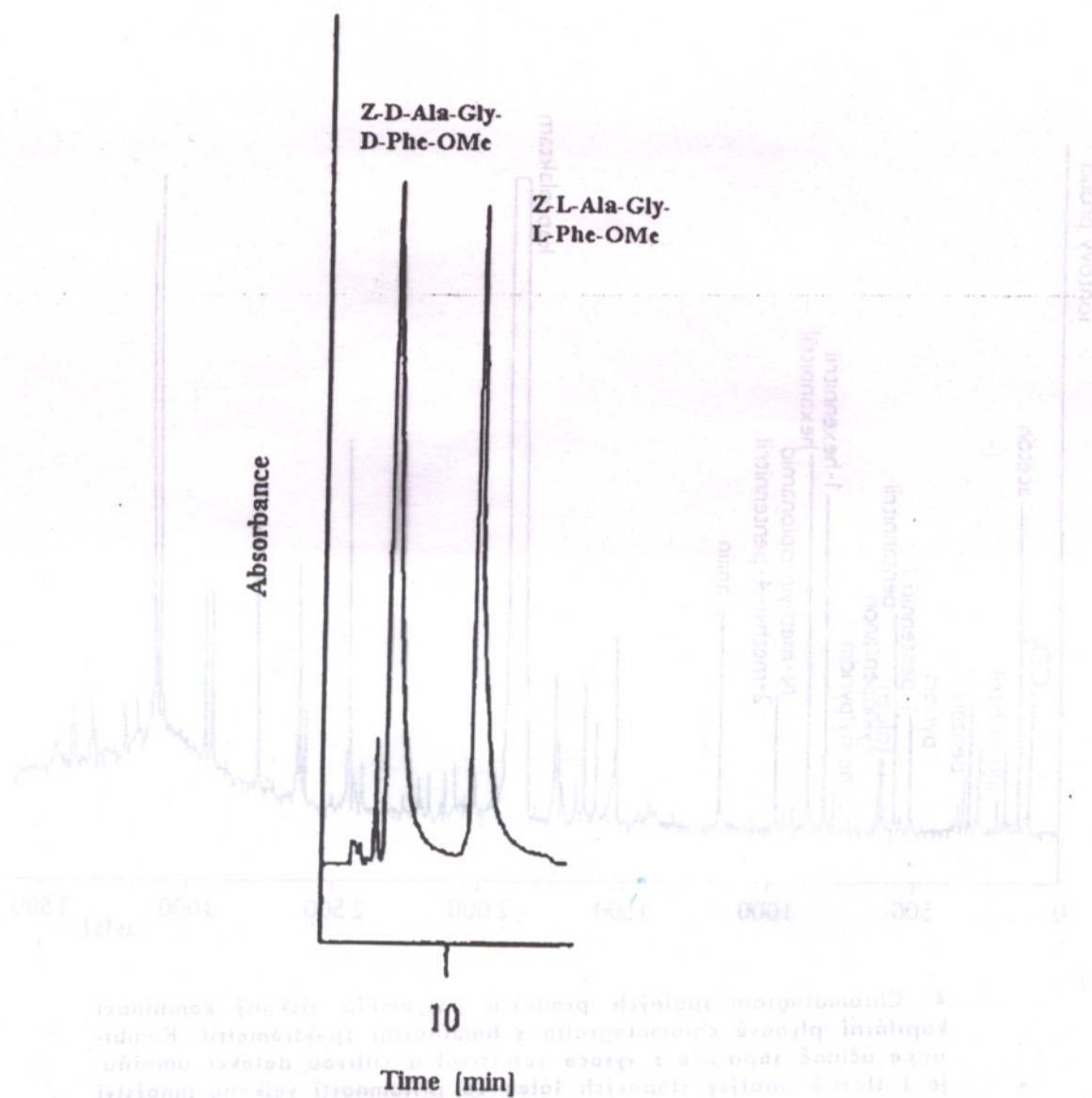


Fig. 1. A separation of a 100 μg sample of a mixture of Z-L-Ala-Gly-L-Phe-OMe and Z-D-Ala-Gly-D-Phe-OMe on a chiral stationary phase imprinted with Z-L-Ala-Gly-L-Phe-OMe [71]. A 250 \times 4.6 mm column; mobile phase composed of solvents A (chloroform+acetic acid, 9 : 1) and B (chloroform+acetic acid, 99 : 1), with a gradient of A in B (0 to 7 min: 0% A; 7 to 9 min: 0 to 100% A; 9 to 17 min: 100% A; 12 to 17 min: 100 to 0% A); flow rate, 1 ml min⁻¹.

**Vědecké a technické obory stále více
vzájemně prorůstají a stále více vrůstají
do života lidské společnosti.**

**Nejdůležitějším úkolem tedy je vzájemně
si naslouchat, respektovat se a tvůrčím
způsobem spolupracovat.**