

P02 ÚLOHA TECHNICKÉ CHEMIE V ŽIVOTĚ SPOLEČNOSTI 20. STOLETÍ A PERSPEKTIVA JEJÍHO VÝVOJE

JOSEF HORÁK

*Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28
Praha 6, Česká republika, e-mail: Josef.Horak@vscht.cz*

Při hodnocení úlohy chemie je často zdůrazňována především její poznávací funkce. Při tomto přístupu je opomíjena skutečnost, že technická chemie zajišťuje základní produkty nezbytné pro život společnosti. Nejdůležitějším úspěchem chemie je patrně to, že spolu se strojírenstvím zajistila společnosti dostatek potravin výrobou průmyslových hnojiv, prostředků na ochranu rostlin, pohonných hmot a pneumatik.

Století heterogenní katalýzy

Za počátek vzniku moderního chemického průmyslu je možné označit zavedení katalytické výroby amoniaku, kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Vývoj těchto procesů byl motivován vojenskými cíli. Zavedení procesů však současně zajistilo zdroj základních chemikálií pro výrobu průmyslových hnojiv a jiných produktů. Katalytické procesy pak se staly součástí většiny velkokapacitních výrob, příklady budou uvedeny dále.

Vývoj katalytických procesů byl založen na empirickém průmyslovém výzkumu, jehož systematická a úspěšnost je nutné obdivovat, současně však vyvolal vznik teoretických oborů, jejichž rozvoj pak zpětně ovlivnil vývoj technických procesů. V souvislosti s výrobou amoniaku se rozvíjela termodynamika a kinetika vratných chemických exotermních reakcí. Jejich typickým rysem chování je protichůdný vliv teploty na rovnovážné složení směsi a rychlost, jakou se směs rovnovážnému složení přibližuje. Vývoj vyústil k formulování teorie trajektorie nejvyššího výkonu reaktorů. Vznikl i nový obor – technická heterogenní katalýza, který studoval např. interakci mezi povrchovou katalytickou reakcí a difúzí reagujících látek v zrně pórovitého katalyzátoru. Výzkum umožnil formulovat vztah mezi velikostí zrn katalyzátoru, texturou zrna katalyzátoru a rychlostí chemické reakce. Vznikl i obor – teorie chemických reaktorů, jehož vývoj byl zprvu dramaticky omezen obtížností řešit analyticky diferenciální rovnice popisující chování chemických reaktorů, ale který se výbušně rozvinul po vstupu počítačů do výzkumné a průmyslové praxe. Uvedené obory umožnily zvýšit výkon vysokotlakých reaktorů na výrobu amoniaku o jeden řád, oproti výkonu v době jejich zavedení a výrazně se pak uplatnily ve zvyšování výkonu reaktorů pro další procesy. Pro výrobu amoniaku byly vyvinuty reaktory různé konstrukce, např. reaktory s vestavěnými výměníky tepla, reaktory chlazené postupným vstříkáváním studené vstupní směsi, byly využity reaktory s radiálním tokem reakční směsi, ve kterých bylo možné použít drobně zrněný katalyzátor. Vysokotlaké velkokapacitní reaktory na výrobu amoniaku (a methanolu) představují špičková díla strojírenství a chemie. Do jejich vývoje zasáhly i výzkumné skupiny Československé republiky – VŠCHT Praha, Chemoprojekt, Chemické závody v Záluží.

Pyrolýza uhlovodíků jako klíčový proces chemického průmyslu

Dalším mezníkem vývoje moderního chemického průmyslu bylo zavedení pyrolýzy ropných frakcí. Tento proces otevřel cestu k využití ropy jako hlavní suroviny chemického průmyslu. Na počátku století byl hlavním zdrojem surovin pro výrobu organických sloučenin kamenouhelný dehet. V meziválečném období byla rozvinuta v Německu chemie acetyleny vyráběného z koksu s dodáním drahé elektrické energie. Zavedení pyrolýzy zajistilo surovinovou základnu pro chemický průmysl. Produkty průmyslové pyrolýzy jsou reaktivní látky, olefiny a aromatické uhlovodíky, které jsou používány jako monomery, a z nichž jsou dále vyráběny základní chemické látky, např. alkoholy, fenol, aldehydy a kyseliny využívané ve farmaceutickém průmyslu a ve výrobních chemických specialit. Přesto, že je pyrolýza patrně nejdůležitějším chemickým procesem vůbec, je jí v učebnicích organické chemie věnována zpravidla jen malá pozornost, protože se zdá být z pohledu organického chemika nezajímavá.

Pro využití pyrolýzy však bylo nutné zvládnout technické obtíže spojené s prováděním velmi rychlých, silně endotermních vysokoteplotních chemických reakcí, vyžadující intenzivní výměnu tepla při vysoké reakční teplotě. Princip pyrolýzy uhlovodíků je jednoduchý: směs vodní páry a ropné frakce proudí trubkou umístěnou v peci vytápěné topným plynem a je během jedné sekundy ohřata na teplotu nad 800 °C a opět ochlazená na teplotu pod 500 °C. Technické problémy spojené s realizací jsou však značné. Trubka reaktoru je totiž vystavena teplotám, při nichž již antikorozi oceli ztrácí pevnost (tečou) a reagují se složkami reakční směsi, čímž křehnou. Protože v reaktoru se zpracovává přes 10 t ropné frakce za hodinu, je nutné zajistit intenzivní dodávání tepla. Tepelný příkon reaktoru se pohybuje okolo 100 MW. Problémem je i tvorba vrstvy uhlíku na stěně trubky reaktoru. Vrstva uhlíku musí být po jisté době odstraněna reakcí s vodní parou a kyslíkem. Složitým technickým problémem je i nízkoteplotní dělení produktů destilací při nízké teplotě varu. Vývoj reaktorů na pyrolýzu uhlovodíků je výsledkem spolupráce chemiků a strojních inženýrů. S využitím matematického modelování interakcí mezi silně endotermní chemickou reakcí a přenosem tepla sáláním a konvekcí byly vyvinuty konstrukce větvených trubek reaktoru umožňující dosáhnout vysokého výkonu reaktoru a vysokého výtěžku hodnotných produktů při vysoké bezpečnosti procesu. Výzkumu a vývoji reaktorů pro pyrolýzu se věnovala i skupina specialistů v Československé republice, z Výzkumného ústavu chemických zařízení v Brně, VUT Brno, VŠCHT Praha, Chemopetrolu Litvínov a Slovnaftu Bratislava. Byl např. vyvíjen a testován nový typ reaktoru pro pyrolýzu, tzv. milisekundová pyrolýza, využívající konstrukci „trubka v trubce“, při níž je možné dosáhnout vysokých výtěžků hodnotných produktů. Proniknout na světový trh se však nepodařilo, protože světový trh zařízení ovládá malý počet výrobců.

Benzín jako složitý chemický výrobek a prostředek konkurenčního boje

Z hlediska finančního objemu je motorový benzín jedním z nejdůležitějších výrobků chemického průmyslu. Většina laiků má patrně představu, že benzín se získává z ropy jed-

noduchou destilací. Ve skutečnosti je benzín složitým chemickým výrobkem. Splnění technických požadavků kladených na benzín a splnění regulačních opatření kladených na jeho složení není možné bez výstavby nákladných výrobních zařízení. Požadavek vyrábět vysokooktanové benzíny se objevil za druhé světové války, kdy bylo nutné zajistit pohonné hmoty pro pístové motory letadel. Výzkum vlastností benzínu prokázal, že odolnost benzínu vůči samozápalům při stlačení par (vůči klepání) je možné zvýšit zvýšením podílu rozvětvených alifatických uhlovodíků a zvýšením podílu aromatických uhlovodíků. Dále bylo zjištěno, že kvalitu benzínu zvyšuje přídavek tetraethylolova.

V USA byla použita obohacování benzínu rozvětvenými uhlovodíky a jako podpůrný proces pro výrobu benzínu bylo využito katalytické krakování. V procesu katalytického krakování se směs uhlovodíků vyšší molové hmotnosti štěpí na kyselém katalyzátoru na směs uhlovodíků nižší molové hmotnosti, přičemž vzniká vysoký podíl uhlovodíků s rozvětveným řetězcem. Vedlejším produktem krakování je uhlík, který zanáší povrch zrn katalyzátoru. Pro zvládnutí procesu bylo nutné vyřešit dodávání tepla pro exotermní chemickou reakci a regeneraci katalyzátoru zanášeného uhlíkem. Řešení bylo nalezeno ve spojení dvou reaktorů s fluidní vrstvou katalyzátoru, mezi nimiž katalyzátor cirkuluje. V jednom reaktoru probíhá katalytická reakce, ve druhém je uhlík na katalyzátoru spalován vzduchem. Soustava reaktorů pracuje v autotermním režimu, tj. bez dodávání tepla z externího zdroje, protože teplo na chemickou reakci je získáváno spalováním uhlíku. Reaktory katalytického krakování patří mezi největší chemické reaktory vůbec. Na jejich řízení byla vyvíjena teorie stability autotermního režimu chemických reaktorů. Do vývoje teorie stability režimu chemických reaktorů zasáhla i tzv. „Pražská škola reaktorového inženýrství“.

V Evropě byla zvolena cesta obohacování benzínů aromatickými uhlovodíky a základním procesem pro výrobu vysokooktanových benzínů bylo tzv. reformování benzínů. V tomto procesu je benzín obohacován aromatickými uhlovodíky katalytickou reakcí, v níž cyklické nasycené uhlovodíky, a zčásti i nesyklické nasycené uhlovodíky přecházejí na uhlovodíky aromatické. Reakční teplo se dodává z externího zdroje, získává se spalováním topného plynu.

Racionální ochrana životního prostředí nebo konkurenční boj?

Na regulačních opatřeních kladených na složení benzínu je možné ilustrovat složité sociálně-ekonomické jevy současné doby, kdy legislativa a regulační opatření tolerují z ekonomických důvodů používání výrobků poškozujících životní prostředí, např. benzínu s přísadou sloučenin olova. Jde tedy o ekologicko-ekonomický kompromis. Když však finálně a politicky silné výrobní společnosti zavedou nové procesy k výrobě výrobku šetrnějšího, či výrobku označovaného jako šetrnější k životnímu prostředí, prosadí často legislativu a regulační opatření, kterou ekonomicky slabší výrobci nemohou splnit. Jde tedy o využití ochranné legislativy v konkurenčním boji. Tento jev bude pokračovat i v příštím století.

Právě regulační opatření předpisující omezení kladená na složení benzínu vedla k tomu, že se významným zdrojem surovin pro přípravu motorových benzínů se stala i pyrolyza

uhlovodíků. Do benzínů se přidávají některé frakce produktu pyrolyzy bohaté na aromatické uhlovodíky, aby bylo možné nepřidávat do benzínu sloučeniny olova. Produkty pyrolyzy, např. 2-methylpropen, jsou navíc využívány k přípravě přísad zvyšujících oktanové číslo (např. methyl-*terc*-butyletheru – MTBE), umožňujících snížit i obsah aromatických uhlovodíků v benzínu, protože i obsah aromatických uhlovodíků je již také limitován. Výroba těchto přísad je nezbytnou podmínkou výroby bezolovnatých benzínů vyhovujících regulačním předpisům.

Výroba polymerů

Zavedení výroby polymerů zasáhlo do průmyslového i běžného života současných generací stejně jako výroba kovů, skla, porcelánu a papíru do života našich předků. Polymery se uplatňují v automobilovém průmyslu, ve výrobě nábytku, polymery ovlivnily výrobu oděvů, obalovou techniku i výrobu sportovních potřeb. Zavádění výroby polymerů vyvolalo vývoj velkokapacitních reaktorů pro exotermní reakce v plynné i kapalně fázi. Řízení teploty při polymeracích je ztíženo tím, že do reaktoru nemohou být vloženy přídavné chladicí hady, protože by se na nich vylučovala vrstva polymeru. Pak reakční teplo musí být odvedeno jen stěnou reaktoru. Bylo proto nutné vyřešit odvod reakčního tepla z velkých reaktorů s nepříznivým poměrem povrchu k objemu. Výměna tepla je ztížena často vysokou viskozitou reakční směsi a tvorbou úsad na povrchu výměnných ploch. K řízení teploty byly vyvinuty metody zpětnovazebního řízení, včetně řízení teploty v pracovních bodech nestabilních při otevřené regulační smyčce. Do vývoje teorie stability teplotního režimu a metod zpětnovazebního řízení teploty přispěla i „Pražská škola reaktorového inženýrství“. Vývoj polymerací ovlivnil i vývoj průmyslových separačních procesů, protože mnohé polymerace probíhají řetězovým radikálovým mechanismem a vyžadují, aby monomery byly velmi čisté.

Technická chemie a ochrana životního prostředí

Přestože je chemie v obecném povědomí vnímána jako hlavní viník za škody na životním prostředí, právě znalosti postupů technické chemie umožnily vývoj účinných metod ochrany životního prostředí. Příkladem jsou postupy čištění odpadních vod a postupy odsiřování spalin z tepláren a elektráren. Jsou to velkokapacitní chemické procesy, jejichž cílem je odstranit některé složky z odpadních proudů. I katalytické jednotky v automobilech jsou výsledkem zkušeností získaných s katalyzátory v chemickém průmyslu.

Perspektivy dalšího vývoje technické chemie

Podle mého názoru, v první polovině, ale pravděpodobně ani ve druhé polovině 21. století, není možné očekávat v oboru technické chemie žádnou revoluční změnu. Úkolem technické chemie bude zajistit pro společnost produkty, které společnost potřebuje, na které je zvyklá. Na vývoj budou působit tři protichůdně působící vlivy:

- pokles zásob ropy, a s tím spojená rostoucí cena ropy,
- rostoucí tlak na ochranu životního prostředí vyvolávající

- regulace výroby některých výrobků, např. organických derivátů chloru,
- sílící tlak tzv. třetího světa na dostupnost chemických produktů běžného života,
 - zavedená filozofie průmyslové společnosti, že spotřeba musí růst.
- Řešením bude ekonomicko-ekologický kompromis.

Surovinová základna pro výrobu organických látek

Obecně je možné říci, že na zeměkouli jsou velké zásoby surovin pro výrobu organických látek i pro výrobu energie. Jsou to ložiska uhlí, ložiska zemního plynu a ložiska hydrátu methanu na dnech oceánů. Jistým, omezeným zdrojem jsou obnovitelné zdroje surovin, např. zemědělské produkty a dřevo. Žádný z těchto zdrojů není však tak pohodlným zdrojem surovin jako ropa. To poznamenalo současný vývoj. Technická chemie již má k dispozici postupy, jak neropné zdroje využít, zatím však je nevyužívá, protože je lacinější a pohodlnější využívat ropu. Vývoj budou charakterizovat tyto rysy:

Hluboké zpracování ropy. Nejhodnotnějším produktem zpracování ropy jsou „světlé frakce“, tj. destilovatelné frakce. Již dnes je jejich podíl při zpracování ropy zvyšován hydrokrakováním nedestilovatelných frakcí. Hydrokrakování je katalytický rozklad v atmosféře vodíku. V budoucnosti budou tyto postupy standardně využívány k dokonalejšímu využití ropy, spalování mazutu bude omezováno a nahrazováno spalováním zemního plynu nebo produktů získávaných z uhlí.

Využití karbonizace uhlí. Dehty získávané karbonizací jsou ropě podobné produkty. Jejich rafinací, hydrogenací a hydrokrakováním je možné získat jednak přímo některé chemické látky, jednak směs podobnou benzínu. Koks pak může sloužit k výrobě plynu nebo vodíku. Postupy jsou již připraveny. Současná technická chemie již může zajistit i ochranu životního prostředí při zavádění těchto procesů.

Využití syntézy organických látek ze syntézního plynu. Syntézní plyn je směs oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku. Jeho výroba z methanu nebo koksu reakcí s vodní parou je již standardním postupem. Ze syntézního plynu je možné připravit např. methanol, který může být přímo použit jako pohonná hmota, dále pak směsi uhlovodíků podobné benzínu. Tyto postupy jsou již známy.

Náhrada motorového benzínu z ropy pro pohon automobilů

Spalování nejhodnotnějších frakcí ropy v motorech je barbarství, které nám budoucí generace budou vyčítat. V budoucnosti, s tím, jak budou klesat zásoby ropy, budou světlé frakce ropy využívány především jako surovina pro pyrolýzu. Jednou z cest, jak nahradit benzín, bude přímé využití methanu jako pohonných hmot. Vyrábět z methanu benzín a ten pak spalovat v motorech je neekonomické. Je možné, že bude ekonomické používat k pohonu automobilů benzín vyráběný z uhelných dehtů.

Náhrada surovin pro výrobu chemických látek

Zatím nejasná je náhrada ropných surovin pro výrobu

organických látek pyrolýzou. Používat jako surovinu pro tak neselektivní proces, jakým je pyrolýza uhlovodíků, směs uhlovodíků připravenou z uhelných dehtů nebo ze syntézního plynu, se zdá zatím neracionální. Perspektivním úkolem a snem technických chemiků budoucnosti bude přímá syntéza olefinů, aromatických uhlovodíků a jiných základních chemických látek buď přímo z methanu, nebo alespoň ze syntézního plynu. Na vývoj těchto procesů bude však společnost ochotna poskytnout prostředky až v době, kdy bude ropa hodně drahá. Ekonomické chování společnosti je pragmatické a barské: „Nevěnovat prostředky na výzkum a vývoj, dokud není potřeba dramaticky aktuální, a pokud se na ní nedá vydělat.“

J. Horák: The Roles of Technical Chemistry in Life of Human Society During 20th Century and its Perspectives

Development of chemical industries and the contribution of chemical engineering science are reviewed using the following processes as examples: ammonia synthesis, steam cracking, gasoline production and production of polymers. Perspectives of the chemical industry development in the next century are discussed.

P03 VÝSKUM SACHARIDOV AKO DIVERZIFIKAČNÉHO FAKTORA ŽIVEJ HMOTY¹

LADISLAV PETRUŠ, JARMILA NAHÁLKOVÁ, PETER GEMEINER a MÁRIA PETRUŠOVÁ

Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: chemlpet@savba.sk

Záznam a prenos informácií v živých organizmoch bol donedávna výlučne pripisovaný nukleovým kyselinám a proteínom. Sacharidy, najrozšírenejšie organické látky na Zemi, boli v rámci tejto koncepcie chápania biologických vlastností organických zlúčenín považované v podstate za nezaujímavé molekuly slúžiace ako stavebný materiál rastlín a ako zásobáreň chemickej energie. Aj napriek objavu glykozylácie slepačieho albumínu v roku 1938 tento názor v podstate vládol až do päťdesiatych rokov. Dovtedy boli totiž (glyko)proteíny stále považované za polypeptidy a prítomnosť sacharidov v nich sa považovala za kontamináciu. Až neskôr, vďaka postupnému zlepšovaniu analytických postupov sa ukázalo, že sacharidový a bielkovinový materiál týchto glykokonjugátov nie je kompletne oddeliteľný, a že tieto dve zložky sú vzájomne viazané kovalentnými väzbami.

Približne od šesťdesiatych rokov sa začali hromadiť poznatky o tom, že väčšina proteínov je glykozylovaná, a teda, že táto glykozylácia zrejme aj zohráva nejakú biologickú úlohu. Dnes je stále viac a viac zjavné, že sacharidy viazané na proteínoch ale aj lipidoch sa zúčastňujú na mnohých normálnych ale aj patologických životných procesoch. Je už napr. všeobecne známe, že sacharidová zložka glykoproteínov špecifikuje štyri typy ľudskej krvi. Doteraz bolo objavených mnoho ďalších rôznych biologických funkcií sacharidov, ako je stabilizácia nadmolekulovej štruktúry proteínov, ochrana

proteínov proti účinku proteináz, vylučovanie proteínov cez membrány alebo zvyšovanie rozpustnosti proteínov. Taktiež sa zistilo, že sacharidové reťazce viazané na proteíny alebo lipidy lokalizované na povrchu buniek sprostredkujú biologické rozpoznávanie na úrovni medzibunkových interakcií, ale aj riadia a ovplyvňujú rast a diferenciáciu buniek, tvorbu orgánov, oplodňovanie, procesy bakteriálnej a vírusovej infekcie, tvorbu nádorov, atď.

V dôsledku týchto poznatkov sa postupne začína meniť aj v biologických vedách donedávna sledovaná koncepcia jednoty živej hmoty, demonštrovaná tzv. centrálnou dogmou „DNA \leftrightarrow RNA \rightarrow proteín“ a reprezentovaná dvomi unikátnymi polymérnymi molekulami, nukleovými kyselinami a proteínami². Už niečo vyše desať rokov existujúca glykobiológia, ktorá študuje biologické funkcie sacharidov v procese vývoja buniek a biologických druhov vôbec, prispieva k poznaniu o vývoji organizmov. Ukazuje sa, že sacharidové reťazce, ktoré sú charakteristické svojou enormnou a unikátnou molekulovou rôznorodosťou, ďaleko prevyšujúcou izoméritnosť tak nukleových kyselín ako aj polypeptidov, sa v glykoproteínoch a glykolipidoch živej hmoty líšia počnúc jednotlivými biologickými druhmi, individuami, orgánmi, tkanivami a končiac jednotlivými bunkami. V priebehu vývoja embrya, počnúc jednoduchou oplodnenou gametovou bunkou, sa tieto sacharidové reťazce ustavične menia v závislosti na štádiu jeho vývoja. V dôsledku toho vznikajú nové bunkové populácie tvoriace rôzne tkanivá a orgány. Za motívujúci faktor tejto diferenciácie a morfogénzy sa považujú práve medzibunkové interakcie, medzi ktoré patrí aj adhézia, rozpoznávanie a roztriedenie, založené na sacharid-proteínovej interakcii obvykle medzi koncovým monosacharidom, prípadne aj disacharidom glykoproteínu alebo glykolipidu inkorporovaného do bunkovej steny jednej bunky a peptidom (glyko)proteínu bunkovej steny druhej bunky. Práve sacharidové reťazce glykoproteínov a glykolipidov, nazývané anténové alebo tykadlové oligosacharidy, niekedy nesprávne aj ako glykány, sú v rámci dnešnej úrovne poznania považované za zdroj biologickej diverzity živej hmoty³.

Bližšie sledovanie rozsahu a distribúcie rozličnosti oligosacharidových reťazcov glykoproteínov a glykolipidov v rámci taxonomických skupín vedie k možnému vysvetleniu, že táto rozličnosť je spôsobená evolučným výberom podmieni-

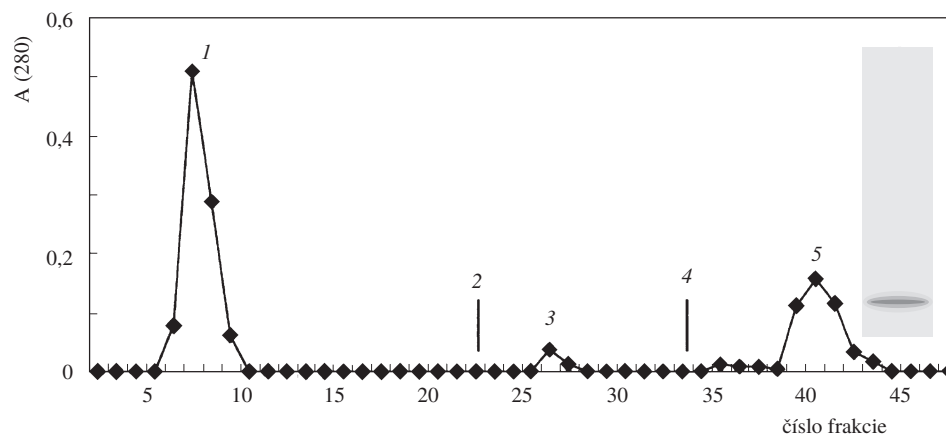
ným vnútornými aj vonkajšími faktormi. Pravdepodobnejšími vonkajšími činiteľmi podmieňujúcimi túto vnútrodrohovú a medzidruhovou diferenciáciu boli vírusové a mikrobiálne patogény a parazity. Doteraz bolo navrhnutých viacero takýchto evolučných mechanizmov⁴.

Tretia skupina glykokonjugátov, proteoglykány, sú zložené z proteínov a poly-sacharidových komponentov s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré sa nazývajú aj glykozylaminoglykány. Tieto látky zabezpečujú integritu väzbových tkanív a sú taktiež zásobárňou biologicky aktívnych látok. Glykozylaminoglykány ako napr. heparín majú schopnosť sa viazať na rôzne proteíny, čím sú sprostredkované také biologické funkcie ako je zrážanie krvi, tvorba nových ciev alebo prichytenie buniek na extracelulárne proteíny, akým je napr. kolagén v chrupavkách⁵.

Špeciálnou skupinou veľmi dôležitých proteínov sú lektíny, nazývané aj adhezíny, ktoré špecificky viažu niektoré sacharidy a majú schopnosť zhlukovať bunky, tj. aglutinovať ich. Keďže povrchy živočíšnych buniek obsahujú sacharidové reťazce a tieto sacharidy sú špecifické pre rôzne bunky, aglutinačná schopnosť lektínov sa využíva na skúmanie sacharidových štruktúr bunkových povrchov a zmien v ich štruktúre v dôsledku ich rastu a diferenciácie, ale aj nekontrolovaného bujnenia⁶.

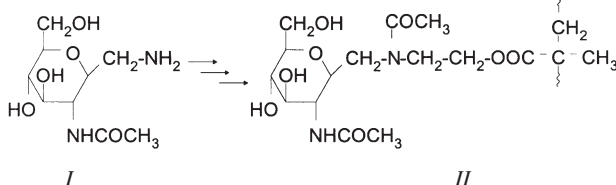
Dnes poznáme štruktúru a väzbovú špecificitu mnohých rastlinných lektínov. Biologický význam týchto proteínov však ostáva v podstate otvorenou otázkou. Otázniky vyvstávajú najmä pri nápadných schopnostiach rastlinných lektínov rozpoznávať a viazať určité monosacharidy a oligosacharidy. Napr. *N*-acetyl-D-glukózamín je špecificky viazaný mnohými rastlinnými lektínmi napriek tomu, že sa vo všeobecnosti nevyskytuje v rastlinách. Toxické lektíny zrejme ochraňujú rastliny proti požieraniu živočíchmi, zatiaľ čo fungicídne lektíny pravdepodobne chránia proti infekciám. Čo sa týka strukovínových lektínov, úlohou niektorých z nich je napr. kolonizácia baktérií fixujúcich dusík. Napriek týmto špecifickým funkciám zatiaľ nemožno priradiť všetkým lektínom žiadnu spoločnú biologickú funkciu. Táto pretrvávajúca nejasnosť dôležitosti rastlinných lektínov vyplýva aj z toho, že sa nevyznačujú enzýmovou aktivitou a nemajú funkciu analogickú protilátkam imunitného systému živočíchov⁷.

Na izoláciu lektínov sa využívajú práve tieto ich schop-



Obr. 1. Afinitná chromatografia surového proteínového extraktu z proteínových teliesok *Pinus nigra* na GlcNAc-C-glykozylovanom nosiči Spheron 300 poskytujúca *P. nigra* lektín 5 homogénny v SDS-PAGE (pre detaily pozri cit.⁹)

nosti špecificky viazať sacharidové štruktúry. Dnes je už komerčne dostupný veľký počet rôznych glykozylovaných matric na afinitnú izoláciu rôznych lektínov ale aj sacharidovoaktívnych enzýmov. Lahko dostupné glykozylmethylamíny (napr. 2-acetamido-2-deoxy- β -D-gluko-pyranozylmethylamín⁸, *I*) ako nehydrolyzovateľné analógy glykozylamínov predstavujú ďalšiu, alternatívnu možnosť takého využitia, napr. po ich konjugácii s chloráciou aktivovaným poly(2-hydroxyethylmetakrylát)ovým nosičom Spheron (Lachema) na prípravu glykozylovanej matrice *II*.



Táto matrica sa ukázala ako veľmi výhodná na izoláciu lektínu borovice čiernej (*Pinus nigra* Arn.), ktorý mohol byť získaný v jedinom separačnom stupni (obr. 1)⁹.

Glykozylmethylamín *I* ako aj analogické deriváty odvodené od iných monosacharidov boli využité aj v ďalších nových aplikáciách na výskum lektínov. Týmto aspektom ako aj možnostiam využitia sacharidov v medicíne¹⁰ je venovaná posledná časť prednášky.

LITERATÚRA

1. Grant č. 2/7144, VEGA MŠ SR, grant 2/5059, SAV.
2. Nagai Y.: Pure Appl. Chem. 69, 1893 (1997).
3. Nagai Y.: Pure Appl. Chem. 70, 49 (1998).
4. Gagneux P., Varki A.: Glycobiology 9, 747 (1999).
5. Varki A.: Glycobiology 3, 97 (1993).
6. Nicolson G. L.: Biochim. Biophys. Acta 457, 57 (1976); 458, 1 (1976).
7. Lehmann J.: Carbohydrates. Structure and Biology. Thieme, Stuttgart, New York 1998.
8. Petrušová M., Fedoroňko M., Petruš L.: Chem. Papers 44, 267 (1990).
9. Nahálková J., Pribulová B., Švitel J., Königstein J., Petrušová M., Gemeiner P., Petruš L.: Chem Papers 53, 340 (1999).
10. McAuliffe J. C., Hindsgaul O.: Chem. Ind. 170, 3 March 1997.

L. Petruš, J. Nahálková, P. Gemeiner and M. Petrušová: Research of Carbohydrates as the Diversity Factor of the Living Matter

An overview of the biological roles of carbohydrate chains in glycoconjugates is given with respect to their immediate impact on the diversity of the living matter. Some space is devoted also to new applications of glycosylmethylamines in the lectin research.

P04 STAV CHEMICKÉHO PRŮMYSLU NA ÚZEMÍ ČR A PŘÍLEŽITOSTI PRO JEHO ROZVOJ

ANTONÍN MLČOCH a FRANTIŠEK DVOŘÁK

Svaz chemického průmyslu České republiky

Krátký pohled do historie

Charakteru průmyslové výroby doznává produkce chemických výrobků v 19. století, kdy byl vytvořen základ chemického průmyslu v českých zemích, orientovaný v té době především na výrobu anorganických produktů a hnojiv. Koncem 19. století a začátkem 20. století dochází k bouřlivému rozvoji celé řady dalších oborů chemického průmyslu, jako výroby léčiv, barviv, nátěrových hmot, organických sloučenin, výbušnin, technických plynů, chemického využívání vedlejších produktů koksování černého uhlí a dalších oborů.

Také zpracování kaučuku má dlouholetou tradici. První závody byly vybudovány ve 2. polovině 19. století. Koncem 19. a začátkem 20. století vznikly první rafinerie ropy.

V období mezi 1. a 2. světovou válkou byl již chemický průmysl v tehdejší Československu významným průmyslovým odvětvím, rozvíjeným též za účasti zahraničního kapitálu, zejména anglického, francouzského, německého a některé významné chemické společnosti v Československu naopak rozvíjely své aktivity v zahraničí.

Po druhé světové válce podíl chemického průmyslu dosáhl cca 7 % na celkové průmyslové produkci. Jeho rozvoj byl orientován v souladu s tehdejší hospodářskou strategií na vysokou soběstačnost v klíčových výrobcích surovinového charakteru a zapojení chemického průmyslu v ČR do trhu východního bloku. Byla rozvíjena především výroba ropných a petrochemických produktů, primárních plastických hmot, průmyslových hnojiv, syntetických kaučuků a vláken a základních anorganických a organických výrobků.

Po rozpadu východoevropského trhu počátkem 90. let se chemickému průmyslu tehdejšího Československa podařilo v poměrně krátké době přeorientovat zahraniční obchodní vztahy na země západní Evropy, které se staly největším obchodním partnerem ve vývozu i dovozu. Přetrvávající výrobová struktura chemického průmyslu ČR, orientovaná převážně na velkotonážní produkty a vysoký růst domácí poptávky po liberalizaci domácího trhu v 90. letech byly příčinou vzniku nevyvážené obchodní bilance zahraničního obchodu s chemickými produkty s vysokým podílem výrobků s relativně nízkou přidanou hodnotou ve vývozu a naopak vysokým podílem výrobků s vyšší přidanou hodnotou, jako jsou například léčiva a chemické speciality, v dovozu. Ke změnám výrobové struktury chemického průmyslu v České republice dochází v posledních letech zejména velmi dynamickým rozvojem gumárenského průmyslu, výrobků z plastů a také čistících a pracích prostředků nejen pro krytí domácí spotřeby, ale i pro vývoz.

Současnost chemického průmyslu v České republice

Do chemického průmyslu jsou v České republice zahrnovány tři agregace, a to:

- rafinérské zpracování ropy,

Tabulka I

Přehled produkčních a ekonomických ukazatelů chemického průmyslu v ČR v r. 1999

Ukazatel	Jednotka	Průmysl							
		zpracování ropy ^a		chemický a farmaceutický		gumárenský a plastikářský		chemický celkem	
		1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %
Tržby z prům. činnosti v běžných cenách	mil. Kč	40 440	111,2	92 417	98,2	58 927	108,3	191 784	103,8
Tržby z prům. činnosti ve stálých cenách	mil. Kč	34 011	98,7	78 353	98,4	46 124	108,1	158 488	101,1
Vývoz (včetně zušlechťovacího styku)	mil. Kč	7 020	124,8	61 162	99,7	42 213	121,8	110 395	108,6
Dovoz ^b (včetně zušlechťovacího styku)	mil. Kč	19 824	139,4	112 399	106,4	53 860	113,8	186 083	111,3
Počet pracovníků	osob	3 875	93,7	42 125	88,7	42 530	99,1	88 530	93,6
Přidaná hodnota ^c	mil. Kč	4 470	84,2	22 752	94,9	14 583	108,2	41 805	97,8
Hospodářský výsledek před zdaněním ^c	mil. Kč	1 798	54,2	1 615	51,3	4 381	140,4	7 794	81,3
Vlastní jmění ^c	mil. Kč	20 368	99,2	56 367	99,1	19 124	105,6	95 859	100,4
Výkony ^c	mil. Kč	40 832	112,5	85 532	99,6	44 540	98,5	170 904	102,1
Investice v běžných cenách	mil. Kč	4 837	329,0	7 107	59,1	7 054	126,9	18 998	99,7

^a Údaje zahrnují i koksárenský průmysl kromě vývozu a dovozu, ^b údaje zahrnují veškerý dovoz tj. i dovoz výrobků chemického průmyslu i pro jiná odvětví, ^c údaje za organizace se 100 a více zaměstnanci, ostatní ukazatele za organizace s 20 a více zaměstnanci

- chemický a farmaceutický průmysl,
- gumárenský a plastikářský průmysl.

Pozici chemického průmyslu v průmyslu České republiky vyjadřují jeho podíly na tržbách celého průmyslu v % (v roce 1999):

chemický průmysl celkem	12 %
v tom: zpracování ropy	2 %
chemický a farmaceutický průmysl	6 %
gumárenský a plastikářský průmysl	4 %

Chemický průmysl zaujímá v tržbách čtvrtou až pátou pozici mezi průmyslovými odvětvími České republiky spolu s odvětvím výroby dopravních prostředků (po výrobě a rozvodu elektřiny, plynu a vody, výrobě kovů a kovodělných výrobků a průmyslu potravin a nápojů).

Rozhodující hospodářské ukazatele, vykázané chemickým průmyslem a jeho agregacemi v roce 1999 jsou uvedeny v tabulce I.

Pro odvětví chemického průmyslu ČR byl rok 1999 rokem mírného oživení po ztrátě dynamiky v letech 1997 a 1998. V běžných cenách došlo v tomto roce k růstu tržeb o 3,8 % oproti r. 1998.

Vývoj objemu výroby lze odvozovat z dynamiky tržeb ve stálých cenách. Proti roku 1998 se zvýšily o 1,1 % (průmysl celkem zaznamenal pokles o 0,5 %) při diferencovaném vývoji v jednotlivých agregacích. V agregaci zpracování ropy došlo k mírnému poklesu tržeb o 1,3 % ve stálých cenách, ačkoliv v běžných cenách vzrostly o 11,2 % v důsledku růstu cen ropy na světovém trhu, devizových kurzů a na tyto příčiny navazujícího růstu cen ropných produktů. U ostatních dvou agregací

(chemický a farmaceutický průmysl, gumárenský a plastikářský průmysl) byl vliv cenového vývoje minimální, neboť zvýšení cen ropy a ropných výrobků se promítalo do cen produktů těchto agregací s několikaměsíčním zpožděním.

V roce 1999 byla kryta tuzemská spotřeba chemických produktů výrobci na území ČR zhruba ze 42 % (z toho výrobci ropných produktů z 82,6 %, chemických a farmaceutických produktů ze 33,8 %, gumárenských a plastikářských produktů z 28,4 %). Celková tuzemská spotřeba (tržby – vývoz + dovoz) činila 267 mld Kč a zvýšila se oproti r. 1998 o necelých 7 %.

Zahraněční obchod výrobky chemického průmyslu

je jedním z klíčových faktorů, ovlivňujících hospodářské výsledky chemického průmyslu v České republice. Podíl prodeje na vývoz na celkových tržbách se v chemickém průmyslu zvýšil ze 43 % v roce 1993 na 57 % v roce 1999 a dosáhl v roce 1999 110 mld. Kč (zvýšení o 100 % oproti roku 1993).

I přes trvale poměrně vysokou dynamiku vývozu ještě rychleji rostl dovoz, který se v roce 1999 zvýšil proti roku 1993 o 160 % a v roce 1999 činil 186 mld. Kč. V důsledku toho bilance zahraničního obchodu výrobky chemického průmyslu dosáhla v roce 1999 záporné hodnoty ve výši 76 mld. Kč proti 16 mld. Kč v roce 1993. Jednou z hlavních příčin je vysoká dynamika růstu domácí spotřeby v produktech, jejichž výroba není v České republice dostatečně rozvinuta. To se projevuje i v odlišné struktuře vývozu a dovozu.

Ve vývozu tvoří produkty s vyšší přidanou hodnotou (far-

maceutické produkty, barvy a barviva, kosmetika a čisticí prostředky a ostatní chemikálie) jen 28 % podíl, zatím co v dovozu téměř 43 % podíl.

Největším obchodním partnerem České republiky s chemickými produkty jsou země Evropské unie. Na ně připadá také největší podíl pasivní bilance zahraničního obchodu ve výši 65 mld. Kč, zatímco bilance se středoevropskými zeměmi je vcelku vyrovnaná a s ostatními zeměmi pasivní ve výši 11 mld. Kč, z toho se Švýcarskem činí pasivní bilance 4,1 mld. Kč a s USA 4,2 mld. Kč.

Nejvýznamějším obchodním partnerem je Německo, se kterým činil objem zahraničního obchodu v r. 1999:

Vývoz		Dovoz		Bilance mld. Kč
mld. Kč	podíl %	mld. Kč	podíl %	
35,2	32,1	64,0	34,4	-28,8

Ve vývozu z České republiky je Německo dominantním odběratelem průmyslových hnojiv, výrobků z plastů a gumárenských výrobků. Naopak v dovozu do České republiky zaujímá Německo zvlášť vysoký podíl na celkovém dovozu rovněž u výrobků z plastů, barev a barviv a chemických vláken.

Výrobní základnu chemického průmyslu v České republice tvoří 563 výrobních podniků s počtem zaměstnanců 20 a více, z toho v agregacích:

	Počet	
	podniků	zaměstnanců v podniku (průměr)
Zpracování ropy	6	698
Chem. a farm. průmyslu	152	277
Gum. a plastik. průmyslu	405	105

Rozhodující úlohu hraje 12 největších společností, které se podílejí na tržbách celého chemického průmyslu České republiky cca 60 %. Z 12 největších společností patří dvě do agregace zpracování ropy, osm do chemického a farmaceutického průmyslu a dvě do gumárenského průmyslu.

Podíl podniků se zahraniční kapitálovou účastí na celkovém počtu podniků chemického průmyslu v ČR činí cca 20 %, ale z toho šest největších se podílí na tržbách celého chemického průmyslu ČR více jak 33 %.

Mezi nejvýznamnější priority chemického průmyslu ČR patří péče o ochranu zdraví, bezpečnosti a životního prostředí. Chemický průmysl ČR se přihlásil k celosvětovému programu Responsible Care a jeho principy byly rozpracovány v programu „Odpovědné podnikání v chemii“, jehož úkoly plní všechny rozhodující podniky odvětví. Konkrétním výsledkem je výrazné zlepšení negativních vlivů chemického průmyslu na životní prostředí.

Šest významných společností chemického průmyslu již zavedlo řízení podle standartu EMS (Environmental Management System), nejčastěji podle ISO 14000 a šest dalších se na jeho zavedení připravuje. Velká pozornost se věnuje postupné harmonizaci legislativy ČR s legislativou Evropské unie v ob-

lasti ochrany zdraví, bezpečnosti a ochrany životního prostředí, týkající se chemického průmyslu.

Perspektivy a priority

Chemický průmysl je významnou součástí hospodářství České republiky a jeho výsledky výrazně ovlivňují její ekonomiku. V další perspektivě budou působit na vývoj chemického průmyslu na území ČR jako hybné síly:

- mobilizace vnitřních zdrojů a prostředků (finanční a lidské zdroje),
- postupná integrace do globálních světových hospodářských struktur, zejména dosažení plného členství v EU. Další vývoj bude ovlivňován zejména využitím nabízejících se příležitostí, ke kterým patří:
 - rozšíření integrace a zapojení českého chemického průmyslu do struktur evropského a světového chemického průmyslu, využití k tomu privatizaci zbývajících státních majetkových účastí v podnicích chemického průmyslu fúzí a akvizicí se zahraničními strategickými investory včetně investičních pobídek státu,
 - stabilizace a případná restrukturalizace majoritních majetkových podílů ve výrobní základně s cílem posílení hospodářského potenciálu a okruhu strategických rozhodování v oblasti ucelených provázaných programů rozvoje, modernizace a specializace,
 - zvýšení inovačních aktivit a jejich frekvence využíváním státních pobídek, pobídek EU i vlastních zdrojů pro rozvoj vědy a výzkumu a přístup k programům a financování EU v této oblasti,
 - urychlená harmonizace legislativy ČR s legislativou EU týkající se specificky chemického průmyslu vedoucí ke zlepšení volného vstupu do trhů EU,
 - důsledné uplatňování strategie Responsible Care a principů EMS a EMAS v podnicích českého chemického průmyslu,
 - zvýšení exportní výkonnosti, zlepšení vývozního portfolia ve prospěch produktů s vyšší přidanou hodnotou a lepší využívání všech potencionálních zdrojů,
 - výrazné zvýšení produktivity práce včetně racionalizace obslužných činností,
 - další zvyšování kvalifikace pracovníků, zejména v oblastech řízení, marketingu a obchodu, informačních technologií, legislativy i jazykových znalostí,
 - přístup k programům EU orientovaným na rozvoj méně rozvinutých regionů.

P05 NEW PATHWAYS FOR PROVIDING CHEMICAL INFORMATION TO ACADEMIC RESEARCH AND EDUCATION

PAUL PETERS

Science Information Int. Ltd, The Hague, Netherlands, e-mail: ppeters@siil.com

The year 2000 marks the fifth anniversary of SciFinder, a desktop research tool created by Chemical Abstracts Service (CAS). Looking back on the progress of this innovative research service and its acceptance by scientists around the

world, one can see that SciFinder has lived up to its stated objective to change the way scientists conduct research. CAS has brought the SciFinder interface to its databases also to the academic community under the name SciFinder Scholar. The year 2000 has seen a breakthrough development in pricing and added functionality for the academic organizations interested in making this powerful tool available to all scientists on their campus.

From the beginning of the publication Chemical Abstracts in 1907, the organization now called Chemical Abstracts Service (CAS) has been dedicated to leading chemists and other scientists to the chemistry-related literature and patents they need. Some means of surveying this information is necessary for scientists to build upon the work of their colleagues and also to avoid duplication of effort. Moreover, the patenting process requires a careful examination of "prior art"; that is, previously published information that relates to an invention or novel substance. It has been possible since the mid-1960s to search and retrieve information from CAS databases electronically. Since 1983, CAS has made all of these databases available on the STN International network, an online system that CAS operates in cooperation with FIZ Karlsruhe and the Japan Science and Technology Corporation.

But most scientists lack the training or time to master the techniques of information retrieval that online services have traditionally required. For many years, the task of online searching was left to the information specialist, a specially trained librarian, in many organizations, and the chemist was one step removed from the information he used to find for himself in the printed CA. Traditional online services are very effective in the hands of a trained information specialist, but to the uninitiated they are difficult to use. Searching online has typically meant selecting the right databases, phrasing the query in the appropriate "command language" with carefully chosen search terms and Boolean logic operators, and then executing the search.

CAS wondered to what extent chemists were really going to information specialists with their research questions. In an earlier study an information audit conducted by CAS found that only 32 % of inquiries from the company's chemists were sent to information specialists. Of the remaining 68 %, 41 % were handled through printed publications, while 27 % simply were not answered. Many academic organizations make certain information tools available to their scientists and students. If a research tool could be produced to enable scientists to answer 80 % of their own questions, while the remaining 20 % (presumably the more complex search questions, e.g. for patentability) were referred to the organization's information specialists, the gain in productivity would be enormous. CAS set out to do just that.

A New Approach to Finding Information

After assessing user needs, CAS decided a key objective of the new product would be to give scientists more control over the direction they wanted to follow in their research. The new program would find multiple answer sets, providing possible answers despite any syntax errors, spelling mistakes, or other problems that novices encounter. CAS also wanted to give chemists faster access to scientific journals and an easy way to become aware of the new studies regularly recorded in

the CAS database. Most importantly, the process of asking a question had to be conversational and intuitive. This required a Graphical User Interface (GUI) that scientists could start using with virtually no training.

Software development and testing progressed during 1993 and 1994 and the product was subjected to extensive testing by chemical and pharmaceutical companies worldwide, beginning with the first prototype in July 1993. The alpha test included 100 users from five sites, one in Europe, using a variety of hardware and operating systems. A year later, beta testing began with eight additional companies, concluding in March 1995. A significant internal testing effort at CAS complemented the customers' tests.

With so much planning and testing, it was no surprise that SciFinder was an immediate success upon its introduction in 1995. The information Industry Association honored SciFinder with the HotShots award in 1995, naming it "Best Science/Technology Service" of the year. Both the original SciFinder version and a substructure search capability introduced later won the prestigious R & D 100 awards as the most technologically significant new products of the year. SciFinder Scholar saw its first sales in Europe in December of 1998 with the University of Manchester. Especially in 2000 over 30 universities (by mid June 2000) have now purchased access to SciFinder Scholar. A large number of universities are currently in a trial period.

Access to the World's Leading Chemical Databases

SciFinder provides access to several CAS databases, including the comprehensive file of bibliographic records, CAplus. Like the familiar publication Chemical Abstracts, the database covers worldwide literature from all areas of chemistry, biochemistry, chemical engineering, and related sciences from 1967 to the present. CAplus contains records for all the documents selected for coverage and indexing by CAS. Document types include journal articles from some 8,000 journals plus conference proceedings, technical reports, books, dissertations and reviews. Unlike any other database of its kind, CAS contains both scientific literature and patent documents from more than 30 national and international patent offices.

CAplus also includes references to documents not indexed by CAS for coverage in the printed CA. These additional references are derived from cover-to-cover analysis of more than 1,400 key scientific journals. Some of the additional references are to journal articles while others are for document types not covered in CA, such as biographical items, book reviews, editorials, errata, letters to the editor, news announcements, product reviews, and other material.

To make CAplus as current as possible, CAS includes not only fully indexed records but also additional records in the process of being indexed by CAS analysts. The latter include bibliographic information, even if an abstract is not yet available. CAS also covers information found at preprint servers and ASAP articles. The abstracts are added as soon as they become available.

Complementing the bibliographic information in CAplus is the CAS Registry database, the largest substance identification system in the world. The substances represented in Registry are derived primarily from the literature and patents that

CAS scientists index for the CA databases. For each newly encountered substance a unique CAS Registry Number is assigned. These concise numeric identifiers are used in reference works, databases, and regulatory compliance documents around the world to identify substances without the ambiguity of chemical nomenclature.

CAS has made other databases accessible through SciFinder since its introduction. SciFinder and SciFinder Scholar access now includes a chemical reaction database called CAS-REACT. This database offers reaction information derived from documents covered in the organic sections of Chemical Abstracts – journals from 1985 to the present and patents from January, 1991 to date. Both single-step and multistep reactions are included. The reactants, reagents, and products are structure-searchable with a single reaction query. Roles, reaction sites, and mapping of atoms between reactants and products are also structure-searchable. Additionally SciFinder and Scholar also provide access to CHEMCATS, a database with information on commercially available chemicals from over 580 catalogues. Users will find a hypertext link indicating “Commercial Sources” to indicate their substance has information from at least one supplier in this database.

Research from the Czech Republic covered in Chemical Abstracts

CAS covers information from 150 countries in scientific publications written in over 60 languages. The bibliographic information characterizing the source of the publication also captures the affiliation of the first author. If we use this information for an analysis of the publications originating from Czech companies, research institutes, academia and individuals we get an idea of the international coverage of the information in the CAS databases. In the last 5 years, 17,500 publications have been covered in CAplus which have the affiliation of the first author listed as the Czech Republic.

The type of documents of the 17,500 publication shows 90 % to be from journals, 5 % from patents, and 5 % from conference papers. Since the CAplus database consists of 18 % patents for all publications, it is clear that scientists in the Czech Republic more dominantly publish their research finding in journals. The language distribution of the 17,500 publications shows that 75 % of these publications being published in English, 22 % in Czech and 1 % for Slovak, German and all other languages. CAS covers about 70 journals in Czech representing 3,232 references in the period 1995-present. The top referenced journals in Czech are given in the following Table I.

Out of these 17,500 publications 38 % were from authors at the Academy of Sciences of the Czech Republic, 29 % from all Czech universities combined and the remaining 33 % from other research organizations, companies and individuals. An analysis of the 4,537 publications from the different universities shows a distribution shown in the Figure 1.

CAS covers a large variety of chemistry and related scientific areas. Over a 40 % of the new information coming into the CAS databases is devoted to biochemistry, with subjects like pharmacology, toxicology, genetic methods, plant biochemistry, food chemistry, etc. About 27 % are for physical, inorganic and analytical sections with subjects like electric and magnetic phenomena of materials, thermodynamics, nuclear

Table I
Top referenced journals

Journal title	Number of refs.
Chem. Listy	559
Hutn. Listy	242
Cesk. Slov. Farm.	241
Chem. Prum.	175
Slevarenstvi	168
Vodni Hospod.	146
Sklar Keram.	122
Kovove Mater.	107
Plasty Kauc.	106
Zvaranie	96

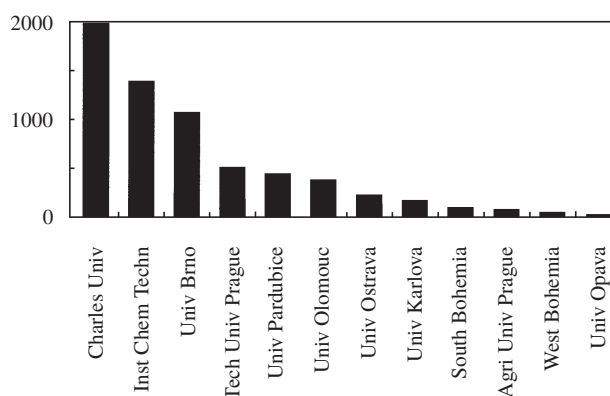


Fig. 1. Distribution of publications originating from Czech universities

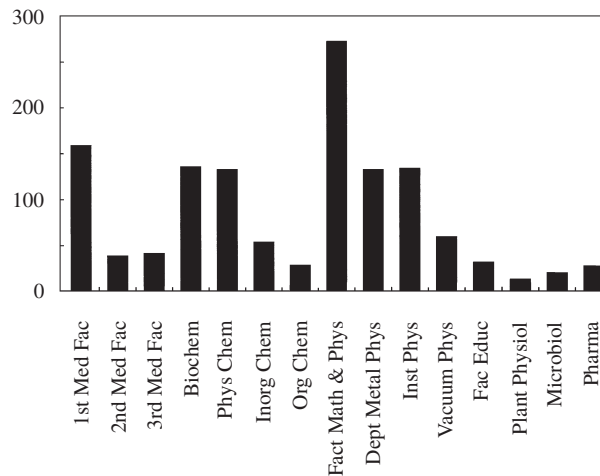


Fig. 2. CAS subject areas for the different units of the Charles University

technology, etc. More than 20 % is for applied chemistry giving a wide range of technologies and products like detergents, textiles, pharmaceuticals, ferrous and non-ferrous metals and fossil fuels. The remaining part is for the pure organic

and macromolecular chemistry sections. A full list of the 80 sections for subject coverage can be found on the CAS website at <http://www.cas.org.PRINTED/sects.html>

The subject areas can also be illustrated by examining the different departments, faculties and institutes of one university. Figure 2 shows the top ranked divisions of the Charles University at Prague. It is clear that CAS databases are a valuable source for a larger variety of faculties and institutes in natural sciences.

How SciFinder Works

Upon its arrival on the desktops of Beta testers, SciFinder clearly demonstrated a new and simpler approach to finding information. The basic interface is still in effect today. Instead of a blinking cursor waiting for the users to enter a command, the opening screen of SciFinder's graphical user interface (GUI) presents several pathways to knowledge: The SciFinder and SciFinder Scholar user explores information easily by chemical substance (exact structure, molecular formula or substance ID), reaction, substructure, research topic, author or document identifier. Searches are conducted in a user-friendly, question-and-answer format, using internal dictionaries and a thesaurus to look up key terms in the request phrase and increase the search power.

Most importantly, SciFinder is designed to make searching easy for the scientist despite the sophisticated algorithms that come into play in the background. Unlike "command line" search systems that expect the user to anticipate the variety of terms a database may contain for a certain concept, SciFinder automatically takes synonyms into account. For example, let's say the scientist describes the research topic as follows: "I am interested in catalysts for coupling in Stille reactions."

There is no need for the scientist to specify other terms such as "catalysis, catalyzed, catalytic, etc" that may have been used in the literature in place of "catalysts". Furthermore, there is no need for the SciFinder user to decide whether the answers should include literature that discusses that discusses all 3 concepts of this search or should be limited to just those documents that discuss both catalysts and Stille reactions. SciFinder reports the results for these concepts separately and in combination. For a combination of the terms, the user can select an answer set where the terms are closely associated with one another (appear in the same sentence) or anywhere in the reference

After obtaining the list of references from the scientists' selected candidate, the scientist can examine all the relevant answers, or may choose to refine his answer set. SciFinder includes a "Refine" tool that makes it possible to select a subset of the answers, limited by any of several criteria: author name, research topic, document type (e.g. journals or patents), language, or publication year. The other tool offering a better understanding of the answers retrieved is the "Analyze" tool. This tool offers a view of the statistical breakdown of the retrieved answers by several criteria, including author name, index term, company/organization name, CAS Registry number, publication year, CA Section title or journal name. From the listed entries in this overview, the scientist can select relevant terms and use these again to narrow down the answers.

Today, as with all CAS electronic search services, SciFinder provides not only a set of references in response to the

user's questions but also a link to the full-text of the identified journal article or patent, whenever possible. This is accomplished through the ChemPort Connection feature that works automatically behind the scenes when the user clicks on the PC icon that appears to the right of an applicable reference to signal the availability of electronic full text. The user is then presented with a ChemPort options page that may show a number of choices for accessing the full-text document.

For example, if the user or the user's company subscribes to the journal in which the referenced article was published, the user will want to engage the ChemPort option that says "Subscribers view e-article". The user can click to view either an HTML or PDF version on the publisher's Web site. If applicable, other options appear for accessing the full-text through a subscription agent or the user's in-house library.

CAS is not content to rest upon the success and renown that SciFinder has already won in the scientific community. A major new set of capabilities is planned for introduction in the SciFinder 2000 and SciFinder Scholar 2000 version.

SciFinder is one of several search tools that CAS offers professional information specialists, scientists, or other less frequent searchers to enable them to draw up on the wealth of information in CAS databases. Other products include traditional online searching offered in the STN network, assisted searching with STN Express personal computer software by which most STN users search the network, and new interfaces available on the World Wide Web-STN Easy and STN on the Web.

If a scientist desires both ease of use, convenience, and a set of sophisticated search and retrieval tools that operate smoothly in the background in response to questions asked simply and naturally, SciFinder is an excellent research assistant that will soon be even better.

P06 ADVANCES AND TRENDS IN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY – THE CASE OF PERSISTENT, BIOACCUMULATIVE AND TOXIC COMPOUNDS (PBTs) IN THE ENVIRONMENT

IVAN HOLOUBEK

*RECETOX – TOCOEN & Associates, Veslářská 230B, 637 00
Brno, Czech Republic, e-mail: holoubek@chemi.muni.cz, http:
//recetox.chemi.muni.cz/*

Introduction

Organic substances that are persistent, bioaccumulative and possess toxic characteristics likely to cause adverse human health or environmental effects are called PBTs (Persistent, Bioaccumulative, Toxic substances). In this context, "substance" means a single chemical species, or a number of chemical species which form a specific group by virtue of *a*) having similar properties and being emitted together into the environment or *b*) forming a mixture normally marketed as a single product. Depending on their mobility in the environment, PBTs could be of local, regional or global concern¹.

Subclass of PBTs so called POPs (persistent organic pollutants) is group of compounds, which are prone to long-range atmospheric transport and deposition^{1,2}. The global extent of POP pollution became apparent with their detection in areas such as the Arctic, where they have never been used or produced, at levels posing risks to both wildlife³ and humans⁴.

UN-ECE initiative, which was started within the UN-ECE region (comprising eastern and western Europe, Canada and USA) in 1992, had prepared the Protocol on POPs². The Protocol includes 16 POPs and the main objective of it is to control, reduce or eliminate discharges, emissions and losses of POPs. Beside this UN-ECE initiative was started similar programme of United Nations Environment Programme in the co-operation with the International Forum for Chemical Safety⁵. This UNEP/IFCS programme includes 12 POPs.

The expert groups of both international bodies call for new data needs for exposure and fate assessments. Especially, for data which are available for a particular region and they should obviously be used in the assessment process. These international experts strongly recommend to study the fate and distribution of the selected chemicals in different regions using compartment mass balance models which must be verified by used of real measured data. The most serious data gap for the prediction of environmental behaviour is degradation rates and their regional variability based on specific transport conditions, more data need to be collected in this area. The main topic of further research is study of deposition/emission processes, transformation processes and bioavailability of POPs and PBTs in terrestrial ecosystems¹.

Global Distribution of POPs

During the past three decades, analytical data have revealed global contamination of aquatic and terrestrial environments^{6,7}. In large measure, this is the logical consequence of the physical and chemical properties of POPs:

- POPs are highly resistant to chemical and biological degradation. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and other chlorinated pollutants, particularly the highly chlorinated ones, have been known for some time to persist in soils, water, sediment and biota for long periods of time.
- POPs are non-polar molecules that can accumulate in fatty tissues. This results in their biomagnification in the higher trophic levels of the food chain^{8,9}.
- Many from various POPs were/are found in pristine areas where there are no known sources of release to the environment, demonstrating that POPs are subject to long-large transport from their initial source.

Researchers have concluded that the major mechanism for this mobility is a cyclical evaporation from soil and water surfaces in which winds lift POPs into the air along with water vapour and dust, eventually depositing them with rain, snow, or adsorbed to particles. With repeated evaporation and deposition, the net result is movement of POPs such as PCBs and some organochlorinated pesticides (OCPs) over long distances in the direction of atmospheric air movements. Models of this mobile behaviour correlate well with the measured POP concentrations in the northern hemisphere¹⁰.

For example, Tanabe et al.⁶ measured PCB concentrations in southern and eastern Asia and the surrounding seas, and pin-pointed the contribution of various PCB sources. From

their work, in addition to data gathered from North America and Europe, it is possible to draw some general conclusions:

- Because of their environmental mobility, PCBs eventually enter a global pool of these contaminants and are available for recycling and redistribution^{11,12};
- Because of the mobility and persistence of PCBs, environmental concentrations of PCBs tend to be uniform throughout the globe⁶;
- Based on monitoring data, the polar regions appear to be an environmental sink for PCBs¹³.

Similar results were measured for many other POPs from various regions round the world. Recently, the review of POPs problems in the Central and eastern European countries were prepared¹⁴.

Trends and Environmental Recycling of POPs

The basic trends of usage and emission to the environment consist from the following steps – they are common for many other POPs¹⁵:

- 1) synthesis and development for use earlier in this century, in this case in the 1930s;
- 2) increasingly widespread use in Europe and North America and other industrialised regions through the 1950s and 1960s;
- 3) concerns over environmental persistence and food-chain accumulation in the 1960s/early 1970s, resulting in restrictions in usage in Europe and North America; and
- 4) reductions in emissions in Europe, North America and other industrialised regions arising from the bans/controls in the 1970s through the 1980s and 1990s.

This general pattern may be unrepresentative of the global emission profile when the chemical is used extensively outside of Europe and North America (following a global shift in the place of manufacture).

These trends in emission have had fundamental implications for concentration trends in air, soil, water and sediments and for magnitude and direction of fluxes between these compartments for POPs capable of dynamic, multimedia exchange. Likely the response to the maximum of emission phase in the 1950s and 1960s has been deposition from the atmosphere to greatly exceed volatilisation to it in the 1940–60/70s and for reverse to have applied in the more recent past. Base on these approaches we can describe the hypothetical responses of the air and the soil compartments to the emission pulse. Air concentration can be expected to respond rapidly to the increasing emission (1940–60s) and to reflect it. However, as the primary sources became controlled/reduced air concentrations initially reduced, but in more recent times may actually have been “maintained” by volatilisation (“outgassing”) of recyclable POP compounds from the terrestrial and aquatic compartments. The time over which they are maintained will be dependent on a number of factors, such as the size of the “reservoir” of compound in the soil/sediment/water compartments, persistence in the soil/sediment compartments, physical-chemical properties of the compound and whether there is free exchange of the compound which has been deposited in the past (i.e. is adsorption/desorption of the POP completely reversible?). For some compounds, which may have entered the soil or water body primarily associated with particula-

te deposition, outgassing will be limited and concentrations/burdens in these compartments will tend to remain high/increase¹⁵⁻¹⁷.

For others, which readily enter the gas phase, outgassing will result in the soil/water body concentration/burden declining. Research in the Great Lakes area provides powerful evidence for these long-term trends and reversals of the air-surface exchange flux¹⁵. Sediments cores show deposition of POPs to the lakes reflecting the hypothetical emission trend, whilst mass balance calculations, analysis of paired air-water samples and monitoring of air concentrations all provide evidence that volatilisation now exceeds deposition, i.e. the water bodies now act as sources to atmosphere, rather than as sinks. Historical reconstructions of soil and air concentrations for PCBs in the U.K. also suggest a reversal in the long-term net flux¹⁸. Several researchers have shown atmospheric concentrations of re-cyclable POPs respond to seasonal or diurnal changes in temperature¹⁹⁻²¹. When this happens, it suggests that the air concentration is “controlled by” secondary re-cycling rather than fresh/ongoing primary emissions (e.g. as for PCBs). In contrast, PCDDs/Fs and PAHs air concentrations are generally higher in the winter than the summer – probably indicating that primary combustion sources are still the principal source to air^{15,16,22}.

Bioaccumulation, Metabolism and Effects of PBT Compounds

Bioconcentration and the bioconcentration factor (BCF) refer to the uptake of a chemical by an aquatic organism from water¹. Bioaccumulation refers to uptake from both water and food and the bioaccumulation factor (BAF) is the ratio of organism and water concentrations. Biomagnification factors are usually the ratio of concentration in the predator to that in the prey, possibly on a lipid-adjusted basis. Not all of the chemical present in the water is necessarily available because of sorption to suspended and dissolved matter, usually organic in nature. The phenomenon is referred to as bioavailability. The most frequently employed descriptor of bioconcentration and bioaccumulation for non-polar organic compounds is the octanol-water partition coefficient, which quantifies hydrophobicity as a determinant of partitioning from water to lipid phases.

Because of their low solubility in water and their resistance to chemical and metabolic degradation, most PBTs are eliminated from organisms very slowly¹. As a consequence of this persistence, PBTs can accumulate to relatively high levels in biota even at low environmental exposures. Phytoplankton can sorb dissolved DDT, HCB and PCBs directly from the water and it has been suggested that DDDT may be accumulated directly through gill membranes in Arctic char²³. However, in the aquatic environment the primary route of initial entry into the food chain is through active uptake of PBT-contaminated particulate matter by filter-feeders and plankton²⁴ and at higher trophic levels dietary uptake is more important than direct absorption. Deposition and degradation processes and the bioavailability of POPs in terrestrial ecosystems are less well understood. However, it is known that PBTs can be absorbed through plant surfaces; pine needles have been found to be useful indicators of atmospheric contamination by PBTs. For many from them (HCB, HCHs), the indications are that the

air/plant/animal contaminant pathways is the major route taken by these compounds into terrestrial food chain, for example in the Arctic.

The resistance of PBTs to chemical and metabolic degradation means that they can become more concentrated the further they move up through food chains (biomagnification)¹. Biomagnification can lead to concentrations in top predators many orders of magnitude higher than in the environment. This is especially true of aquatic food chains, which tend to be more complex and longer than terrestrial food chains.

The concept of biotic persistence implies that compounds undergoing biomagnification are unlikely to be transformed at a high rate in living cells¹. It might be expected that PBTs would not tend to exert toxicity following metabolic transformation and indeed, high toxicity is generally associated with metabolically stable compounds such as PCDDs/Fs and coplanar PCBs.

Research during recent years has demonstrated a number of important exceptions to this general rule with methylsulphonyl-containing PBT metabolites (e.g. of PCBs and DDT) having been found in mothers milk, as well as in the tissues of marine and terrestrial mammals and birds¹. Recently, a large number of hydroxylated metabolites derived from chlorinated and brominated aromatic compounds have been demonstrated in human blood plasma as well as in the blood of wild mammals (seals), birds (albatrosses) and fish (salmon). These metabolites exhibit a number of specific effects that add to the profile of activities of their parent compounds^{1,25}.

The rate of formation of metabolites is highly dependent on the degree and position of chlorination¹. In general, metabolite formation decreases with increasing chlorination. In addition, the position of the chlorine-substituents is an important factor. Therefore, POP congeners with chlorine substitution on *meta* and *para*-positions show much lower rates of metabolism (2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs). The rate of metabolism is highly species dependent. In general, lower organisms like crustacea and fish have a lower metabolising capacity than mammals. These species and congener-dependent differences in the congener patterns of parent compounds and the presence and amount of metabolites formed in different species. This may have important implications for the toxic potency as well as the profile of effects of POPs. In fact, there is a wide species difference in sensitivity and toxic profile for PBTs such as PCBs, PCDDs or PCDFs.

The acute effects of intoxication on animals (from laboratory studies, and accidental spills) and on humans (from accidental consumption of contaminated food) have been fairly well documented for certain PBTs¹. The long-term effects of high-level accidental releases are still not very well known. Acute and chronic occupational exposure to PBTs of concern in some development countries where they continue to be used in tropical agriculture.

The often complex and subtle effects of chronic, low-level environmental exposure to PBTs are less well understood¹. In the environment, the universal exposure of organisms to low levels of a wide range of chemical contaminants (and possibly, to stresses of a non-chemical nature) makes it extremely difficult to ascribe an observed effect to any particular one of them. There is also the possibility that, in the environment, toxic substances in combination may act additively, antagonistically or synergistically. There are experimental animal

data indicating the existence of interactive effects for complex mixtures of PBTs.

There is experimental evidence for some PBTs that cumulative low level exposures in animals may be associated with chronic sub-lethal effects such as immunotoxicity, dermal effects, impairment of reproductive performance and carcinogenesis^{1,25}. The wide range of neurobehavioural, reproductive and endocrine alterations observed in experimental animals following in utero and lactational exposure to PCBs or PCDDs/Fs, have been described²⁵. There are also subtle changes observable in neurodevelopmental and thyroid hormone parameters in human infants at background human body burdens.

Future Research Topics

The environmental chemistry and ecotoxicology of PBTs is a fascinating, multidisciplinary, active and energetic area of scientific enquiry¹⁵.

We can define the future research topics for the next years in this field^{1,15,22}:

- improvements in the source inventories and refinements in pathways and exposure analyses, so that reliable, quantitative assessments can be undertaken;
 - more detailed, sophisticated and refined studies on the air-surface exchange of PBTs, drawing on the considerable expertise of other research communities who have studied trace gas/particulates fluxes for other contaminants; a key aspect of this work will be improvements in understanding and use of chiral compound techniques;
 - more measurements of the physicochemical properties of PBTs at different environmental temperatures are needed since many of the processes involved in air-soil and air-water exchange are strongly temperature-dependent;
 - global scale inventories, budgets and models, supplemented by a more comprehensive geographical coverage of chemical concentration and flux data;
 - increasing refinement and sophistication in the development of physico-chemical property-based models; this will be paralleled by improvements in the quality and reliability of the physico-chemical property databases for PBTs;
 - studies on the form, bioavailability/sequestration and remediation of PBTs in soils, sediments and groundwaters;
 - studies to further elucidate and quantify the subtle effects of PBTs on human and wildlife, including molecular modelling of biodegradation, transformation and toxicity mechanisms;
 - a shift from detailed studies on the more traditional PBTs (i.e. PCBs, PCDDs/Fs) to metabolites and newer class of PBTs (e.g. PBDEs, chlorinated paraffins, toxaphene) and perhaps more polar persistent compounds; and
 - further improvement of analytical methods to identify and quantify new or hitherto unknown PBTs, notably metabolites, stereoisomers and more polar PBTs.
- Further research is also¹:
- required on deposition/emission processes, transformation processes and bioavailability of PBTs in terrestrial ecosystems;
 - required on the phytotoxic effects of PBTs and their effects on soil microbial populations and soil fauna;
 - needed on transport processes, persistence, fate and effects of PBTs in aquatic media;

- required into the effects of mixtures of chemical similar to those actually encountered in the environment.

REFERENCES

1. Walack H. W., Bakker D. J., Brandt I., Brostrom-Lundén E., Brouwer A., Bull K. R., Gough C., Guardans R., Holoubek I., Jansson B., Koch R., Kuylenstirna J., Lecloux A., Mackay D., McCutcheon P., Mocarelli P., Taalman R. D. F.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 6, 143 (1998).
2. UN-ECE (1998): Draft Protocol to the Convention on Long-range Air Pollution on Persistent Organic Pollutants (EB.AIR/1998/2), The Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe, 1998.
3. Barrie L. A., Gregor D., Hargrave B., Lake R., Muir D., Shearer R., Tracey B., Bidleman T. F.: *Sci. Total Environ.* 122, 1 (1992).
4. Mulvad G., Pederson H. S., Hansen J. C., Dewailly E., Jul E., Pedersen M. B., Bjerregaard P., Malcom G. T., Deguchi Y., Middaugh J. P.: *Sci. Total Environ.* 186, 137 (1996).
5. UNEP (1996): UNEP Survey on sources of POPs. A report prepared for an IFCS expert meeting on POPs. Manila, Philippines, 17–19 June 1996, UNEP, Geneva.
6. Tanabe S.: *Environ. Pollut.* 50, 5 (1988).
7. Brydon J., Herod D., Thomson J., Szenasy-Boch E., Deocadiz E. S.: Polychlorinated biphenyls: overview and selected case studies. In *MBR* (1995), III/62-77.
8. Shaw G. R., Connell D. W., in: *PCBs and the Environment* (Waid J. S., ed.), Vol. 1, p. 121–133. CRC Press, Boca Raton 1986.
9. Shaw G. R., Connell D. W., in: *PCBs and the Environment* (Waid J. S., ed.), Vol. 1, p. 135–141. CRC Press, Boca Raton 1986.
10. Delzell E., Giesy J. P., Munro I., Doull J., Mackay D., Williams G., in: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Coulston F., Kolbey Jr. A. C., ed.), Ch. 5, p. 187–307. Academic Press, Inc., San Diego, CA 1994.
11. Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 792 (1995).
12. Tanabe S., Iwata H., Tatsukawa R.: *Sci. Total Environ.* 154, 163 (1994).
13. Muir D. C. G., Wagemann R., Hargrave B. T., Thomas D. J., Peakall D. B., Norstrom R. J.: *Sci. Total Environ.* 122, 75 (1992).
14. Holoubek I., Kočan A., Holoubková I., Hilscherová K., Kohoutek J., Falandysz J., Roots O.: *Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in the Central and Eastern European Countries – State-of-the-Art Report. The 2nd version.* TOCOEN REPORT No. 150a, 2000, RECETOX – TOCOEN & Associates, Brno, Czech Republic. Internet: <http://recetox.chemi.muni.cz/>.
15. Jones K. C., de Voogt P.: *Environ. Pollut.* 100, 209 (1999).
16. Holoubek I., Kohoutek J., Machálek P., Dvořáková I., Bretschneider B., Mitera J., Bureš V., Fara M.: The emission inventory of POPs (PAHs, PCBs, PCDDs/Fs, HCB) in the Czech Republic. *Organohalogen Compd.* (to be submitted; Dioxin'2000, Monterey).
17. Holoubek I., Ansorgová, A., Kohoutek J., Holoubková I.: *Organohalogen Compounds*, to be submitted.

18. Harner T., Mackay D., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1200 (1995).
19. Hallsall C. J., Lee R. G. M., Coleman P.J., Burnett V., Harding-Jones P., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 2368 (1995).
20. Hillery B. R., Basu I., Sweet C. W., Hites R. A.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 1811 (1997).
21. Lee R. G. M., Hung H., Mackay D., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2172 (1998).
22. Lohmann R., Jones K. C.: *Sci. Total Environ.* 219, 53 (1998).
23. Swain W., Colborn T., Bason C., Howarth R., Lamey L., Palmer B., Swackhamer D.: *The Great Waters Program Report*, Ch. 22. US EPA 1992.
24. Thoman R. V., Connolly J. P., Parkerton T. F.: *Environ. Toxicol. Chem.* 11, 615 (1992).
25. Brower A., Morse D. C., Lans M. C., Schuur A. G., Murk A. J., Klasson-Wehler E., Bergman A., Visser T. J.: *Toxicol. Ind. Hlth.* 14, 59 (1998).

P07 TVORBA APATITU NA CHEMICKY UPRAVENÉM TITANU

LENKA JONÁŠOVÁ a JAKUB STRNAD

Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Lenka.Jonasova@vscht.cz

Tato práce získala „Cenu Shimadzu 2000“

1. Úvod

Skelné a keramické materiály, které vytvářejí přímou pevnou vazbu s kostí prostřednictvím tvorby biologicky aktivního apatitu na svém povrchu, jsou již klinicky používány jako náhrady lidských kostí¹⁻³. Omezujícím faktorem většího rozšíření těchto materiálů jsou jejich nízké mechanické charakteristiky, zejména pevnost v ohybu a lomová houževnatost⁴. Za podmínek vysokého zatížení jsou klinicky používány kovové materiály (titan a jeho slitiny). Ty však nevytvářejí přímou vazbu s kostí, proto jsou testovány různé modifikace jejich povrchu, které by vedly k dostatečně rychlé tvorbě povrchové vrstvy hydroxyapatitu (HA)⁴⁻⁶.

Pro bioaktivitu materiálu je důležitá především rychlost tvorby HA na jeho povrchu při kontaktu s tělní tekutinou⁷. Tento děj je možné napodobit v prostředí simulované tělní tekutiny (SBF), jejíž složení se blíží složení anorganické části lidské krevní plazmy. Kokubo et al⁸ ukázali, že po úpravě titanu v NaOH se vytváří amorfní gelová vrstva TiO₂ obsahující Na⁺ ionty, na níž po expozici v SBF precipituje HA a lze proto usuzovat na bioaktivitu takto upraveného titanu *in vivo*

Tabulka I

Složení SBF v porovnání se složením anorganické části lidské krevní plazmy [mmol.l⁻¹]

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ⁺	Cl ⁻	(HCO ₃) ⁻	(SO ₄) ²⁻	(HPO ₄) ²⁻
SBF	142,0	5,0	2,5	1,0	131,0	5,0	1,0	1,0
Krevní plazma	142,0	3,6–5,5	2,12–2,6	1,0	95–107	27,0	1,0	0,65–1,45

(v živém organismu). Kim et al.^{8,11} dále zjistily, že následnou tepelnou úpravou lze tuto gelovou vrstvu stabilizovat, avšak se stoupající teplotou dochází k tvorbě apatitu pomaleji.

Další experimenty ukázaly, že tvorba sodno-titanicité vrstvy a následně i tvorba HA v povrchu po expozici v SBF není zcela reprodukovatelná, patrně následkem rozdílů v povrchové struktuře titanu, jež je závislá jednak na výrobním postupu, jednak na opracování předcházejícím alkalickému loužení⁹. Jako nejvhodnější úprava, která by potlačila rozdíly v povrchové struktuře, se ukázala expozice titanu v HCl za kontrolovaných redoxních podmínek za vzniku TiH₂ (cit.¹¹). Cílem předkládané práce bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různě násobném oplachu vodou s následnou tepelnou úpravou nebo bez ní.

2. Experimentální část

2.1. Vzorky a jejich úprava

Pro přípravu vzorků byl použit čistý titan (Austenal Dental-material, Sweden) ve formě disků o průměru 10 mm a tloušťce 1 mm. Po ultrasonickém umytí v benzínu a ethanolu byl povrch vzorků vystaven působení koncentrované HCl s přidávkou TiCl₃ v inertní atmosféře a to nejprve 90 min při 50 °C a následně 60 min při 40 °C. Po této úpravě byly vzorky dále upravovány 10 M vodným roztokem NaOH po dobu 24 hodin při 60 °C a následně omyty 1×, 2×, 3× nebo 5× ve 100 ml destilované vody a vysušeny při 100 °C.

2.2. Expozice vzorků

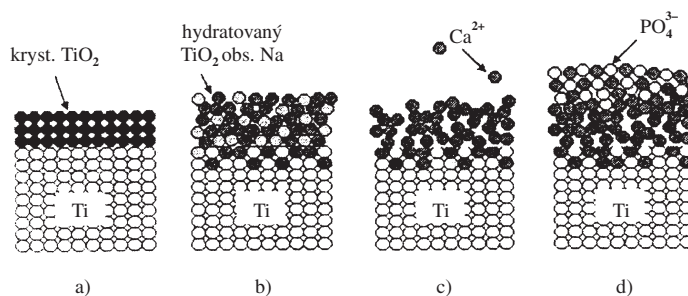
Vliv oplachu a tepelné úpravy na precipitaci apatitu v povrchu vzorků byl sledován v prostředí, které simuluje anorganickou část lidské krevní plazmy (SBF). Složení modelové tekutiny je uvedeno v tabulce I. Roztok byl pufrován 50 mM TRISem a pH bylo upraveno HCl na hodnotu 7,3 při 37 °C. Do roztoku byl přidán 0,1 % NaN₃, který zabraňuje kontaminaci a vzniku bakteriálních kultur.

Vzorky byly louženy za statických podmínek při 37 °C ± 0,4 °C po dobu max. 10 dní. Poměr povrchu vzorku a objemu roztoku byl S/V ≈ 0,05 cm². Po expozici v SBF byly vzorky omyty destilovanou vodou.

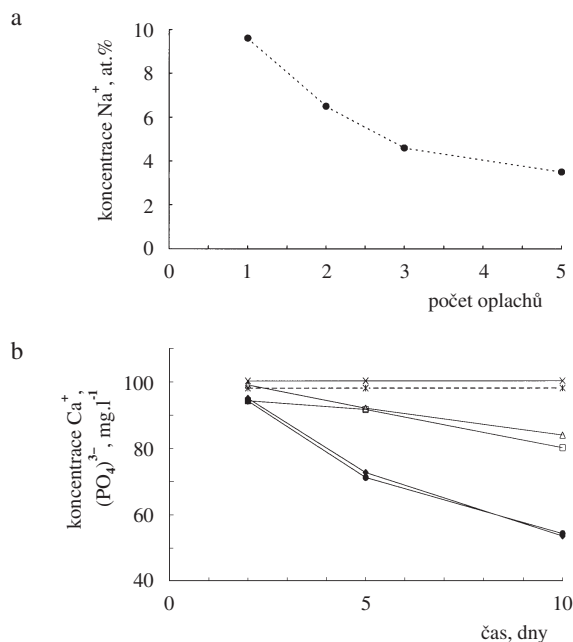
2.3. Analytické metody

Při sledování vlivu množství Na⁺ iontů v povrchové vrstvě byly koncentrace Na⁺ stanoveny metodou ESCA. Interakce vzorků s modelovým roztokem byly vyhodnocovány na základě analýz výluhů a sledováním změn v povrchu skel (RTG difrakční analýza).

Z hlediska hodnocení schopnosti a rychlosti tvorby hydro-



Obr. 1. Schématické znázornění možných změn na povrchu titanu po chemické úpravě a následné expozici v SBF

Obr. 2. a) Závislost koncentrace Na⁺ v povrchové vrstvě po různě násobném oplachu, b) časová závislost koncentrace Ca²⁺ a (PO₄)³⁻ v SBF při expozici vzorků po jedno- a pětinasobném oplachu ve srovnání s s teoretickou koncentrací roztoku bez vzorku, x Ca²⁺ – teor., x (PO₄)³⁻ teor., Δ Ca 1x, □ Ca 5x, ● (PO₄)³⁻ 1x, ◆ (PO₄)³⁻ 5x

xyapatitu na povrchu skel byly v loužicích roztocích sledovány změny koncentrace fosforečnanů a vápníku. Lze předpokládat, že úbytky těchto komponent indikují vznik vrstvy obohacené o P a Ca na povrchu vzorků. Koncentrace Ca²⁺ byly stanovovány metodou AAS na přístroji VARIAN, koncentrace (PO₄)³⁻ spektrofotometricky na spektrofotometru Shimadzu UV-1201. Pro správné spektrofotometrické stanovení fosforečnanů byla nejprve proměřena absorbní křivka. Maximum bylo nalezeno při vlnové délce 830 nm. Změny povrchu vzorků následkem tepelné úpravy byly sledovány difúzní reflexní IČ spektroskopii (DRIFT).

3. Výsledky a diskuse

3.1. Vliv množství Na⁺ iontů v povrchu na tvorbu HA

Na obrázku 1 je znázorněna představa o dějích, které by

mohly probíhat na povrchu titanu po chemické úpravě (a, b) a následné expozici v SBF (c, d). Po chemické úpravě v NaOH se vytváří vrstva hydratovaného TiO₂ s Na⁺ ionty (b), které se po expozici v SBF „vyměňují“ s Ca²⁺ ionty z roztoku (c) a následně dochází k precipitaci apatitu (d).

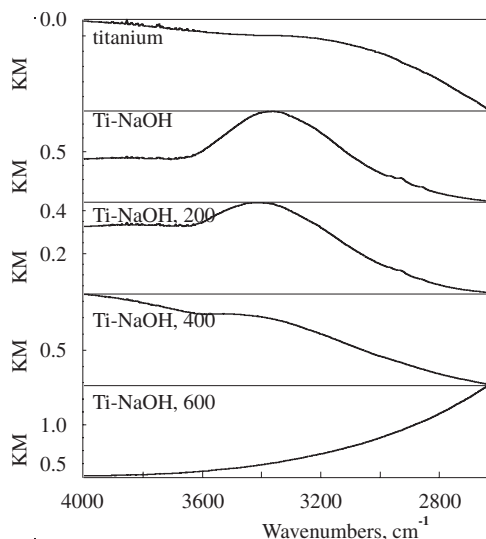
Cílem experimentů bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různě násobném oplachu vodou. Na obr. 2a) je vynesena závislost množství Na⁺ iontů po 1x, 2x, 3x nebo 5x oplachu. Rozdíl v obsahu Na⁺ je největší po jedno- a dvojnásobném oplachu, po troj- a pětinasobném je úbytek Na⁺ z povrchu téměř srovnatelný. Na obr. 2b) je porovnávána koncentrace (PO₄)³⁻ a Ca²⁺ po expozici vzorků v SBF s teoretickou koncentrací těchto iontů v modelovém roztoku. Při analýze výluhů byl naměřen výraznější pokles koncentrace (PO₄)³⁻ a Ca²⁺ po 5 dnech expozice vzorků v SBF. Z úbytků těchto komponent je možné usoudit na jejich zpětné srážení v povrchu titanu a na vznik vrstvy obohacené o fosfor a vápník. Změny koncentrace fosforečnanů a vápníku byly pro všechny vzorky srovnatelné.

Výsledky gravimetrické analýzy byly v souladu s výsledky analýz výluhů. Po 5 dnech expozice byl zjištěn výraznější a srovnatelný nárůst hmotnosti precipitovaného apatitu u všech vzorků, což odpovídá i výraznějšímu úbytku fosforu a vápníku z roztoku. Po 10 dnech byla změna již tak výrazná, že byl RTG difrakční analýzou potvrzen HA. Z naměřených hodnot lze usoudit, že se neprojevil vliv oplachu na rychlost tvorby HA, protože koncentrace sledovaných složek v roztoku a změny hmotnosti byly v jednotlivých časech srovnatelné.

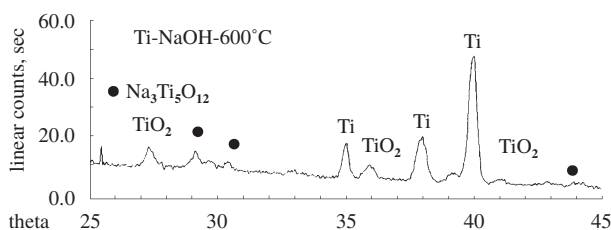
3.2. Vliv tepelné úpravy na tvorbu HA

Cílem dalších experimentů bylo ověřit, zda a jakým způsobem ovlivňuje tepelné zpracování po alkalické úpravě tvorbu HA. Experimenty byly prováděny na vzorcích upravených HCl a následně NaOH. Po jedno- nebo pětinasobném oplachu destilovanou vodou byly vzorky dále tepelně upravovány 1 h při 600 °C.

Při analýze výluhů byl naměřen výraznější pokles koncentrace fosforečnanů a vápníku po 10 dnech expozice v SBF. Tyto úbytky odpovídají koncentracím naměřeným na vzorcích bez tepelné úpravy ale již po 5 dnech expozice. Naměřené množství P a Ca bylo srovnatelné na obou typech tepelně upravených vzorků po 5 i 10 dnech expozice v SBF. Při sledování nárůstu hmotnosti vzorků byla výraznější změna zaznamenána po 10 dnech expozice v SBF, což je v souladu s výsledky analýz výluhů, kdy byl pozorován úbytek fosforu



Obr. 3. IČ (DRIFT) spektrum vzorků čistého titanu, titanu po chemické úpravě v NaOH a následné tepelné úpravě na 200, 400 a 600 °C



Obr. 4. Difraktogram vzorků titanu po chemické úpravě v NaOH a zahřívání na 600 °C

a vápníku z roztoku, a je proto možné usoudit na jejich srážení v povrchu a tvorbu HA.

Vliv tepelné úpravy na změny v amorfnní vrstvě vytvořené chemickou úpravou v NaOH byly sledovány pomocí DRIFT a RTG difrakce.

Vysoká linie OH skupin na IČ spektru vzorku po chemické úpravě významně klesá již po zahřátí na 200 °C. K dalšímu poklesu dochází při 400 °C a při použité teplotě 600 °C linie zcela chybí (obr. 3). To ukazuje na přítomnost chemickou úpravou vzniklé hydratované amorfnní vrstvy, jejíž hydratace další úpravou klesá. Tento pokles je v dobré korelaci s tvorbou apatitu, která byla po tepelné úpravě vzorku na 600 °C pomalejší v porovnání s tepelně neupravenými vzorky. Toto pozorování je ve shodě s výsledky Kokubo et al.⁴, kteří přisuzují hydroxylovým skupinám, přítomným v SiO₂ a TiO₂ gelech, schopnost indukovat precipitaci apatitu.

Po zahřátí na teplotu 600 °C dochází k přeměně povrchové amorfnní vrstvy na vrstvu krystalickou (obr. 4). Zatímco až do teploty úpravy 400 °C nebyla prokázána přítomnost žádné krystalické fáze (kromě Ti), při 600 °C se tvoří TiO₂-rutil a Na₂Ti₆O₁₃. Přítomnost titaničitanu sodného a především rutilu je výraznější při zahřívání na 800 °C, kdy již nebyl detekován titanový substrát.

4. Z á v ě r

Při sledování vlivu množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po různě násobném oplachu na tvorbu HA, nebylo vylučování HA ovlivněno počtem oplachů, i když se koncentrace Na⁺ iontů v povrchu lišila. Z úbytku fosforu a vápníku z roztoku bylo možné usoudit na jejich srážení a tvorbu HA na všech vzorcích již po 5 dnech expozice v SBF. Po 10 dnech byl v povrchu RTG difrakční analýzou potvrzen HA.

Pokud byly vzorky po alkalické úpravě dále tepelně zpracovány, docházelo k úbytku fosforu a vápníku z roztoku až po 10 dnech expozice. Tento negativní vliv zahřívání je možné vysvětlit dehydratací charakterizovanou poklesem obsahu hydroxylových skupin v povrchové vrstvě a krystalizací původně amorfnní struktury.

Bioaktivita byla popsána poprvé v případě bioaktivních skel ze systému Na₂O–CaO–P₂O₅–SiO₂, kde se jako hlavní podmínky precipitace HA uvádí uvolňování sodných a vápenatých iontů z povrchu skla (způsobují lokální přesycení okolního roztoku vůči HA) a následný vznik gelové vrstvy SiO₂. Na titanu se gelová vrstva TiO₂ obsahující sodné ionty vytváří po úpravě v alkalických roztocích. Zde je dominantní podmínkou tvorby HA přítomnost gelové vrstvy bohaté na hydroxylové skupiny, i když je obsah Na⁺ iontů snížen několikanásobným oplachem. Naopak dehydratací a krystalizací amorfnní vrstvy s původním obsahem Na⁺ iontů je tvorba HA inhibována.

LITERATURA

- Hench L. L., Splinter R. J., Allen W. C., Greenlee T. K.: *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2, 149 (1971).
- Jarcho M., Kay J. F., Guamer R. H., Drobeck H. P.: *J. Bioeng.* 1, 79 (1977).
- Kokubo T., Shigematsu M., Nagashima Y., et al.: *Bull. Inst. Chem Res, Kyoto Univ.* 60, 260 (1982).
- Kokubo T., Miyaji F., Kim H. M., Nakamura T.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1127 (1996).
- De Groot K., Geesing R. G. T., Klein C. P. A. T., Serekian P.: *J. Biomed. Mat. Res.* 21, 1375 (1987).
- Klein C. P. A. T., Patka P., van der Lubbe H. B. M., Wolke J. G. C., de Groot K.: *J. Biomed. Mat. Res.* 25, 53 (1991).
- Hench L. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 4, 1487 (1991)
- Kim H. M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T.: *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 8, 341 (1997).
- Strnad J., Helebrant A., v: *Proc. 5th ESG Conference* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., ed.), Czech Glass Soc., B2, Prague 1999.
- Miyaji F., et al.: *Bioceramics* 7, 119 (1994).
- Jonášová L., Hlaváč J., v: *Proc. Euromat'99* (Stahlforth H., Revell P., ed.). Wiley-VCH Verlag, München 1999.

L. Jonášová and J. Strnad: Apatite Formation on Chemically Treated Titanium

This work was awarded "Shimadzu Prize 2000".

Bioactive behaviour of inorganic materials, which is characterized by hydroxyapatite formation (HA), was first described on glasses (so-called bioactive) from the Na₂O–CaO–P₂O₅–SiO₂ system. The leaching of Na⁺ and Ca²⁺ ions from

the glass surface and subsequent silica gel layer formation were described as the main conditions for HA formation. On titanium the gel layer is formed after a treatment in alkaline solutions.

In this work the influence of Na^+ content in the surface layer after different multiple washing on HA formation was observed. No difference among samples was found even if the Na^+ content was considerable different. From the loss of phosphorus and calcium in solution it could be gathered that HA surface layer was formed on each sample after 5 days of exposure in SBF. Using X-ray, HA was confirmed after 10 days of exposure in SBF.

When the alkali treated titanium was subsequently thermally treated, the losses of phosphorus and calcium were observed as lately as 10 days of exposure in SBF. This negative effect of the heat treatment on apatite formation could be explained by the dehydration (the decrease of the hydroxyl groups content in surface layer was analysed by DRIFT) and by the crystallization of the initial amorphous layer.

The results show that the presence of the gel layer rich in hydroxyl groups is the main condition for the apatite formation on chemically treated titanium. On contrary, the HA formation is inhibited due to the dehydration and the crystallization of the amorphous surface layer with the initial Na^+ content.

01 DEFERITIZÁCIA MLETÝCH PRÁŠKOV KREMÍKA¹

MAGDALÉNA BÁLINTOVÁ^a
a NADEŽDA ŠTEVULOVÁ^{a,b}

^aÚstav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: balint@saske.sk, ^bKatedra environmentalistiky Stavebnej fakulty TU, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika

Voľba metódy intenzívneho mletia v kvapalnom prostredí pre prípravu špičkových materiálov vysokej jemnosti je motivovaná intenzifikáciou dispergácie a ochranou mletého prášku pred oxidáciou. Pri energetických a materiálových interakciách mlecích telies, mletej látky a mlecieho prostredia počas intenzívneho mletia dochádza k opotrebovaniu mlecích nástrojov a následnému znečisteniu mletých práškov. Výsledky vibračného mletia kremíka s oceľovými guľičkami v kvapalinách rôznej polarizácie (acetón, metanol, benzén) potvrdili, že kontaminácia práškov kremíka železom rastie exponenciálne s klesajúcou veľkosťou častíc v závislosti od fyzikálnych vlastností kvapalného prostredia^{2,3}. Špecifické znečistenie (Fe znečistenie) pripadajúce na jednotku špecifického povrchu prášku kremíka narastá s klesajúcim povrchovým napätím kvapaliny, je najnižšie pri mletí v benzéne⁴.

Štúdium stavu primletého železa v produktoch mletia v kvapalnom prostredí Mössbauerovou spektroskopiou ukázalo, že v procese opotrebovania oceľových telies vznikajú na povrchu mletých kremíkových častíc vrstvičky jemnodisperzného nanokryštalického železa a/alebo oxidických zlúčenín železa ako produktov mechanochemickej reakcie prebiehajúcej medzi povrchom oceľových nástrojov, povrchom častíc mletej látky a molekulami kvapalného prostredia^{5,6}.

Cieľom tejto práce bolo optimalizovať proces deferitizácie kontaminovaných práškov kremíka primletými kovovými nečistotami a pripraviť produkty požadovanej čistoty.

Pre pokusy rafinácie sme zvolili vzorky kremíka s rôznym stupňom znečistenia, ktoré boli mleté 4 h vo vibračnom mlyne vo vzdušnom a kvapalnom prostredí. Pokusy deferitizácie sme realizovali v zriedenej kyseline chlorovodíkovej. Voľba kyseliny chlorovodíkovej bola podmienená výsledkami práce⁷, v ktorej sa sledovala purifikácia metalurgického kremíka v roztokoch anorganických kyselín a ich zmesí.

Optimálne podmienky rozpúšťania Fe v kyseline chlorovodíkovej sme stanovili na základe výsledkov simplexového plánu pokusov u vzorky kremíka masívne znečistenej železom (4 h mletá v methanole – 8,65 % Fe). Sledoval sa vplyv koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej, teploty a času rozpúšťania. Navážky 1 g znečistenej vzorky sme rozpúšťali v 250 ml kyseliny o koncentrácii 0,33 mol.l⁻¹ pri teplote 69 °C a čase rozpúšťania 1 h. Rafináciou produktov vibračného mletia kremíka sa obsah železa znížil a pohyboval sa v intervale 0,001 až 0,03 %, čím sa získali produkty čistoty ~99,99 %.

Po ukončení pokusov rafinácie u vibračne mletých vzoriek kremíka sme testovali ich aktivitu meraním špecifického povrchu a stanovením obsahu röntgenamorfnej fázy. Kým rozdiely v nameraných hodnotách obsahu röntgenamorfnej fázy pred a po deferitizácii sme nezistili, u hodnôt špecifického povrchu sa rozdiely pozorovali. V súlade so závermi práce⁸, kde sa sledoval proces odželezenia produktov mletia kremeňa

v organických kyselinách, je treba hľadať príčinu poklesu veľkosti špecifického povrchu po deferitizácii v rozpustenej tenkej vrstvičky železa a/alebo oxidov, či hydroxidov železa prítomnej na povrchu kremíkových častíc, ktorá prispieva k celkovej hodnote adsorpčne stanoveného povrchu.

LITERATÚRA

1. Projekt č.2/7040/2000, VEGA-Vedecká grantová agentúra MŠ SR a SAV.
2. Številová N., Bálintová M., v: *51. Zjazd chemických spoločností*, Nitra, B-P10, 1999.
3. Bálintová M., Številová N., v: *Proc. Int. Conf. New Trends in Mineral Processing III.*, VŠB TU, Ostrava, sv. 1, str. 111–116, 1999.
4. Bálintová M.: *Doktorandská dizertačná práca*. Ústav geotechniky SAV, Košice, 1999.
5. Tkáčová K., Številová N., Lipka J., Šepelák V.: *Powder Technol.* 83, 163 (1995).
6. Številová N., Bálintová M., v: *Proc. Int. Conf. New Trends in Mineral Processing IV.*, VŠB TU, Ostrava, (Fečko P., ed.), 2000, in press.
7. Santos I. C., Goncalves A. P., Silva Santos C., Almeida M., Afonso M. H., Joaquina Cruz M.: *Hydrometallurgy* 23, 237 (1990).
8. Številová N., Tkáčová K.: *Keramische Z.* 49, 611 (1997).

02 TERMODYNAMIKA POLARIZOVANÉHO FÁZOVÉHO ROZHRAŇIA HLINÍK – TAVENINA NA BÁZE KRYOLITU¹

VLADIMÍR DANIELIK, PAVEL FELLNER
a JANA GABČOVÁ

Katedra anorganickej technológie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: danielik@chtf.stuba.sk

Hliník sa vyrába elektrolyzou oxidu hlinitého, ktorý je rozpustený v tavenine na báze kryolitu. V takto vyrobenom hliníku je vždy ako nežiaduca prímes prítomný sodík. Podľa najnovších štúdií obsah sodíka v hliníku sa môže použiť ako indikátor práce priemyselného elektrolyzéra². Čím vyšší obsah sodíka v hliníku, tým vyššia je prúdová účinnosť elektrolyzy. Elektrolyt zvyčajne obsahuje aj CaF₂ a niekedy i LiF a MgF₂. Z týchto prísad sa do hliníka dostáva vápnik, lítium a horčík ako ďalšie neželané prímеси.

Štúdium obsahu sodíka, lítia, vápnika a horčíka v hliníku, ktorý je v kontakte s taveninou sústavy NaF–AlF₃–MF_x (M = Li, Ca, Mg) sa realizovalo v laboratórnych aj priemyselných elektrolyzéroch v teplotnej oblasti 950–1030 °C. Do taveniny sa zvyčajne pridával ešte aj oxid hlinitý. Vzorka bola umiestnená v grafitovom tégliku, v ktorom boli steny chránené korundovým obložením. Ako anóda slúžil grafit, ako katóda hliník. Po roztavení sa vzorka udržiavala ešte ďalších 30 minút pri danej teplote, čo stačilo na ustálenie rovnováhy (v prípade elektrolyzy stacionárneho stavu), potom sa odobrala vzorka hliníka (cca 0,8 g) upravenou striekačkou do rúrky z kremenitého skla. Po očistení sa analyzovala pomocou AAS alebo ICP. V prípade, ak vzorka nemala obsahovať oxid hlinitý, používal sa téglik z pyrolytického nitridu boritého.

Štandardná odchýlka v prípade stanovenia lítia a vápnika bola $\pm 0,3$ ppm. V prípade sodíka, štandardná odchýlka pri analýze závisela od jeho koncentrácie a bola cca 5 % z obsahu sodíka v hliníku. Táto chyba výrazne presahuje chybu použitej analytickej metódy a je pravdepodobne spôsobená vyparovaním sodíka z roztaveného hliníka počas tuhnutia.

Vzorky roztaveného hliníka z priemyselných Söderbergových elektrolyzéroov sa chladili v oceľových nádobách. Táto metóda nie je vhodná na určenie sodíka, ale dáva spoľahlivé údaje pre lítiu a horčík. Obsahy nečistôt boli analyzované vyššie spomínanými metódami.

Z výsledkov vyplýva, že prídavok oxidu hlinitého a fluoru vápenatého má len malý vplyv na rovnovážny obsah sodíka v hliníku. Rovnovážny obsah vápnika a horčíka v hliníku závisí aj od koncentrácie CaF_2 (resp. MgF_2) a aj od pomeru NaF/AlF_3 (tzv. kryolitový pomer) v tavenine. Správanie vápnika v hliníku študoval aj Thonstad et al.³ V laboratórnych elektrolyzérooch získal údaje pre taveninu $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ pri teplote 1020°C , ktoré sú v dobrej zhode s touto prácou. Kvalitatívne sa vplyv prídavku CaF_2 a MgF_2 na termodynamické vlastnosti elektrolytu dá popísať na základe acido-bázického konceptu^{4,5}. V prípade CaF_2 sa táto prísada správa neutrálne a obsah sodíka v hliníku ovplyvňuje len zriedovacím efektom. MgF_2 v tavenine reaguje s NaF za vzniku komplexov (NaMgF_3 a Na_2MgF_4), pričom zvyšuje kyslosť elektrolytu a znižuje obsah sodíka v hliníku.

Katodická polarizácia zvyšuje obsah sodíka v hliníku. Tento jav sa v laboratórnych elektrolyzérooch pozoroval aj pri lítiu, ale bol významný len pri vysokých prúdových hustotách. V priemyselných elektrolyzérooch bol vplyv katodической polarizácie na obsahy lítia, vápnika a horčíka zanedbateľný.

Záverom možno povedať, že polarizácia hliníkovej katódy pri prúdových hustotách používaných v priemysle ($0,5\text{--}0,6\text{ A cm}^{-2}$) významne neovplyvňuje obsahy lítia a kovov alkalických zemín v hliníku. Koncentrácie týchto nečistôt sa môžu určiť na základe rovnovážnych hodnôt vypočítaných z termodynamických údajov.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA 1/6250/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Tabereaux A. T.: *Light Metals 1996*, 319.
3. Thonstad, J., Slättavik A., Abrahamsen J.: *Aluminium 49*, 674 (1973).
4. Peterson R. D., Tabereaux A. T.: *Light Metals 1986*, 491.
5. Dewing E. W.: *Light Metals 1989*, 303.

03 VPLYV VLNOVEJ DĹŽKY ŽIARENIA NA ÚČINNOSŤ FOTOREDOXNÝCH DEJOV

JOZEF ŠIMA

Katedra anorganickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: sima@chelin.chtf.stuba.sk

Fotoredoxné reakcie komplexov zohrávajú kľúčovú úlohu v teoretickom výskume dynamiky elementárnych chemických dejov a mimoriadne je ich význam pre technologické a bio-

chemické procesy. Jednou z vážnych úloh fotochémie je nachádzanie, objasňovanie a využívanie poznatkov o optimalizácii priebehu fotochemických zmien. Výsledky týkajúce sa možnosti a obmedzení optimalizácie rýchlostnej konštanty prenosu elektrónu, prahovej energie a kvantového výťažku fotoreakcie sú zhrnuté v práci¹. Predmetom tohto príspevku je diskusia pôvodu vplyvu vlnovej dĺžky žiarenia λ_{irr} na účinnosť fotoredoxných zmien vyjadrenú kvantovým výťažkom Φ .

Vo fotoredoxnej chémii komplexov sa pozorovali tri druhy závislosti Φ na λ_{irr} . Najbežnejším prípadom je pokles Φ so vzrastajúcou λ_{irr} . Tento fenomén sme systematicky sledovali na našom pracovisku, pričom ako objekty štúdia boli použité komplexy *trans*- $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{OH})\text{X}]$, *cis*- α - $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OO})]$ a $[\text{Fe}(\text{OO})_3]$, kde $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ sú štvorfunkčné nocyklické Schiffove zásady typu salen, benacen, X^- sú acidoligandy, OO^- sú dvojfunkčné anióny kyseliny kojovej a jej derivátov.

Do druhej skupiny možno zaradiť komplexy, pre ktoré Φ fotoredoxného deja prakticky nezávisí v širokom rozmedzí od λ_{irr} . Najznámejším z tejto skupiny komplexov je $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ktorý sa používa doteraz ako najbežnejší chemický aktinometer².

Vo vybraných prípadoch má závislosť Φ na vlnovej dĺžke tvar zvona (bell-like) s maximom pri istej vlnovej dĺžke a poklesom výťažku na stranu tak vyšších ako nižších vlnových dĺžok. Z týchto komplexov bol predmetom nášho štúdia $[\text{Fe}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$.

Vyhodnotením veľkého množstva dostupných kinetických, termodynamických údajov a mechanizmov fotoredoxných procesov sa dospelo k záveru, že tvar závislosti Φ od λ_{irr} je podmienený piatimi základnými faktormi, ktorými nielen pre nami študované komplexy $\text{Fe}(\text{III})$, ale aj pre iné druhy komplexov a dejov, sú:

1. podiel rýchlostnej konštanty vnútornej konverzie (ic) a vonkosystémového prechodu (isc) k rýchlostnej konštante vibračno-rotačnej relaxácie a tým možnosť dosiahnutia excitovaného stavu, ktorý je v termickej rovnováhe s okolím („thexi“ stavu),
2. možnosť jednonábojovej alebo viacnábojovej komunikácie medzi jednotlivými excitovanými stavmi a tým otvorenie iba jednej alebo viacerých chemických spôsobov dezaktivácie,
3. možnosť dosiahnutia viacerých excitovaných stavov prenosu náboja z ligandu na centrálny atóm (LMCT stavy) líšiacich sa v multiplicitate, dobe životnosti a reaktivite,
4. účinnosť separácie redoxne zmenených zložiek, resp. účinnosť ich rekombinácie,
5. redoxná reverzibilita oxidovaného ligandu.

Ak sa Φ fotoredoxného deja mení s λ_{irr} len v malej miere, možno predpokladať, že je to v dôsledku dosiahnutia jedného fotoreaktívneho LMCT excitovaného stavu, ktorý má bez ohľadu na λ_{irr} približne rovný obsah vibračno-rotačnej energie a produktom primárneho deja je redoxne nereverzibilná časť.

V prípadoch, kedy je vibračno-rotačná relaxácia pomalším dejom, ako prechod medzi jednotlivými elektrónovo excitovanými stavmi³, môže mať fotoredoxne reaktívny LMCT stav obsah vibračno-rotačnej energie závisiaci od energie absorbovaného fotónu, čo ovplyvňuje účinnosť rekombinácie produktov primárneho deja a tým, v prípade reverzibilných produktov, aj Φ . Druhým možným faktorom je, že z rozdielnych primárne populovaných excitovaných stavov sa vytvárajú via-

ceré fotoredoxne reaktívne LMCT stavy (sextetový a kvartetový pre vysokospinové Fe(III) komplexy).

U posledného typu závislosti Φ od λ_{irr} je zaujímavý najmä jeho pokles so vzrastajúcou energiou absorbovaných fotónov. Táto časť závislosti svedčí o otvorení novej fotochemickej dezaktivačnej cesty, ktorá nezahŕňa zmeny centrálného atómu. V prípade komplexu [Fe(Hedta)(H₂O)] je to konkrétne fotochemický rozklad samotného ligandu podmienený populovaním vysokoenergetických intraligandových stavov bez účasti centrálného atómu.

LITERATÚRA

1. Šima J.: Coord. Chem. Rev. 159, 195 (1997).
2. Hatchard C. G., Parker C. A.: Proc. Roy. Soc., Ser. A. 235, 518 (1956).
3. McKusker J. K., Walda K. N., Dunn R. C., Simon R. C., Madge D., Hendrickson D. N.: J. Am. Chem. Soc. 115, 298 (1993).

04 KORELACE FOTOELEKTRONOVÝCH A ELEKTRONOVÝCH CT-SPEKTER d^0 KOMPLEXŮ ($\eta^5-C_5H_5$)₂MX₂ (cit.^{1,2})

JAROMÍR VINKLÁREK^a, MARTIN PAVLIŠTA^b, MILAN ERBEN^a a IVAN PAVLÍK^a

^aKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: jaromir.vinklarek@upce.cz, ^bVýzkumný ústav organických syntéz, Rybitví, 532 18 Pardubice, Česká republika

Bis (η^5 -cyklopentadieny)l-dihalogenidové komplexy Cp₂MX₂ prechodných kovů skupiny 4 jsou v současné době předmětem intenzivního zájmu v souvislosti s jejich biologickou 1) a katalytickou 2) aktivitou.

1) Ukázalo se, že nezbytným předpokladem jejich biologické aktivity je přibližná shoda metrických parametrů seskupení MX₂ s týmiž parametry seskupení *cis*-PtCl₂ v *cis*-diammindi-chloroplatnatém komplexu. Další výzkumy ukázaly, že podstatným faktorem určujícím antitumorovou aktivitu komplexu Cp₂MX₂ je povaha centrálního atomu kovu. Ve většině biologických experimentů byl neaktivnějším metallocenovým komplexem titanocen dichlorid (Cp₂TiCl₂) (cit.³⁻⁵). Cp₂TiCl₂ byl první sloučeninou, která byla vyzkoušena v preklinickém stadiu vůči rozsáhlému panelu lidských karcinomů (heterotransplantovaných na bezthymové myši). Toxikologický obraz, na rozdíl od *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂, titanocendichlorid nejeví (nefrototoxicita, myelotoxicita, teratogennicit). Z těchto důvodů byl Cp₂TiCl₂ podroben klinickým zkouškám. V prosinci 1993 skončila první fáze klinických zkoušek a v roce 1995 byla zahájena fáze druhá^{6,7}.

2) Objevem katalyzátorů metallocenového typu se otevřela nová éra Zieglerovy-Nattovy katalýzy. Metallocenové katalyzátory jsou nesmírně účinné s výtěžky až 25 t polyethylenu na gram katalyzátoru za hodinu, umožňují velice přesné řízení stejnoměrnosti délky řetězce, stupně rozvětvení a stereoregularit⁸.

Pro pochopení funkce těchto metallocenových komplexů je nutné detailně porozumět elektronovým a sterickým efek-

tům. Klíčovými strukturálními faktory molekuly L₂MX₂ jsou úhly L-M-L (α) a X-M-X (β), které vymezují sterické možnosti v klínovitém prostoru mezi ligandy L, a nadto určují též energie hraničních orbitalů metallocenového komplexu.

Z výše uvedených důvodů byla zkoumána elektronová absorpční spektra sérií lomených metallocenových dihalogenidových komplexů Cp₂MX₂ (Cp = $\eta^5-C_5H_5$; M=Ti, Zr; X = F, Cl, Br, J). Nalezené CT-pásky (získané Gaussovou analýzou absorpční spektrální křivky) byly přiřazeny přechodům z energeticky nejvyšších obsazených molekulových orbitalů do nejnižšího neobsazeného orbitalu, jímž je nejnižší d-orbital centrálního kovu.

Tyto přechody byly přiřazeny s přihlédnutím k

- 1) MO modelu získaného kvantově chemickými výpočty (metodami *ab initio* a dft),
- 2) korelací s fotoelektronovými spektry⁹.

Budou diskutovány předpoklady, za nichž lze korelovat energii fotoelektronového pásu s energií s ním korelujícího CT-pásu.

LITERATURA

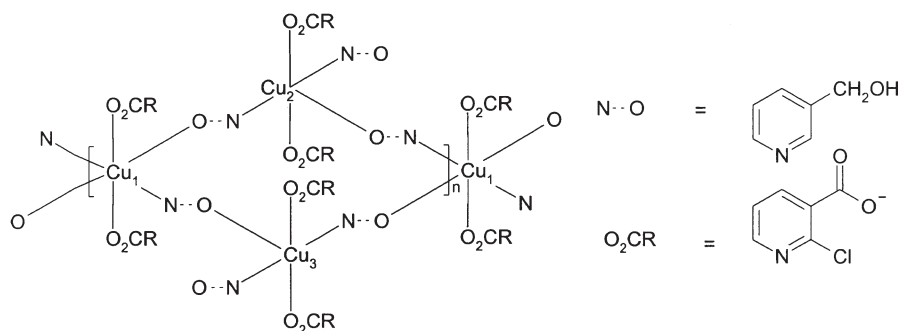
1. Grant č.203/98/P255, Grantová agentura České republiky.
2. Grant č.203/00/0920, Grantová agentura České republiky.
3. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).
4. Köpf-Maier P., Köpf H.: Struct. Bonding 70, 103 (1988).
5. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin.Pharmacol. 47, 1 (1994).
6. Berdel W. E., et al.: J. Cancer Res. Clin. Oncol. 120 (Suppl.), R-172 (1994).
7. Korfel A., et al.: Akt. Oncol. 84, 51 (1995).
8. Feldman D., Barbalata A.: *Synthetic Polymers*. Chapman & Hall, London, 1996.
9. Cauletti C., et al.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 61 (1980).

05 ŠTRUKTÚRNE ASPEKTY 2-CHLÓRNİKOTÍNÁTOV MEĎNATÝCH

JÁN MONCOL^a, MARIAN KOMAN^a, MILAN MELNÍK^a a TADEUSZ GLOWIAK^b

^aKatedra anorganickej chémie, Slovenská technická univerzita, Račinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail:moncol@chtf.stuba.sk, ^bÚstav chémie, Univerzita Wrocław, 50383 Wrocław, Poľsko

Meď je významný esenciálny prvok prítomný v množstve procesov v biologických systémoch. Štúdium interakcie medzi bioaktívnymi organickými ligandmi je napomocné pri objasňovaní procesov, ktoré sa odohrávajú v živých systémoch, na ktorých sa podieľa práve meď. Významnú skupinu takýchto bioligandov tvoria deriváty pyridínu, ako sú kyselina nikotínová [Hnic], ronikol (3-pyridylkarbinol) [ron] a *N,N*-dietyl-nikotínamid [den]. Za účelom štúdia interakcie bioligandu v komplexoch medzi boli pripravené nasledovné 2-chlórnikotínáty meďnaté: [Cu₂(2-Clnic)₄(H₂O)₂], [Cu(2-Clnic)₂(den)₂(H₂O)₂] a [Cu(2-Clnic)₂(ron)₂]. Výsledky monokryštálovej RTG analýzy komplexu [Cu₂(2-Clnic)₄(H₂O)₂] (snímkovaný

Obr. 1. Schématické znázornenie štruktúry komplexu $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{ron})_2]$

pri 298 ako aj 80K) ukazujú, že tento komplex má dimérnu štruktúru, typickú pre celý rad karboxyláto-meďnatých komplexov¹⁻³. Dva atómy Cu(II) sú v štvorcovo-pyramidálnom usporiadaní s chromofórom CuO_5 , pričom dva atómy Cu(II) sú mostíkovo viazané štyrmi karboxylovými skupinami 2-chlórnikotínatových aniónov viazaných v equatoriálnej rovine. Molekula vody sa viaže cez atóm kyslíka vo vrchole tetragonálnej pyramídy. Z výsledkov RTG analýzy pri rôznych teplotách vidieť výrazné predĺženie vzdialenosť Cu-Cu z 2,6404(8) Å pri 80 K na 2,6515(8) Å pri 298 K. Komplex $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{den})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (cit.⁴) je monomérny, kde atóm Cu je koordinovaný tetragonálno-bipyramidálne s chromofórom CuO_4N_2 . Ekvatoriálnu rovinu tvoria v *trans* polohách dva atómy N pyridínového kruhu *N,N*-dietylnikotínamidu a dva atómy O monodentátne viazaných karboxylových skupín 2-chlórnikotínatových aniónov. Vrcholy tetragonálnej bipyramídy dopĺňajú dva atómy O molekúl vody. Polymérnu štruktúru má komplex $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{ron})_2]$ s neobvyklým počtom vzorových jednotiek v základnej bunke $Z = 3$ v priestorovej grupe P-1. Atómy meďi sú v tomto komplexe koordinované v dvoch rôznych koordinačných číslach (pozri obr. 1). V základnej bunke je jeden atóm meďi Cu1 v špeciálnej polohe, koordinovaný tetragonálno-bipyramidálne s chromofórom CuO_3N_2 . Jednotlivé atómy meďi sú pospájané ronikolovými mostíkmi $[\text{Cu}-\text{N} \dots \text{O}-\text{Cu}]$. Equatoriálna rovina tetragonálnej bipyramídy v okolí atómu Cu1 je tvorená dvoma atómami O monodentátne viazaných 2-chlórnikotínatových aniónov v *trans* polohách a dvoma atómami N pyridínového kruhu mostíkových ligandov ronikolu. V axiálnych polohách sa viažu ďalšie dve mostíkové molekuly ronikolu cez atóm kyslíka. Equatoriálna rovina v tetragonálnych pyramídach v okolí atómov Cu2 a Cu3 je tvorená dvoma atómami O monodentátne viazaných karboxylových skupín 2-chlórnikotínatových aniónov v *trans* polohách a dvoma atómami N pyridínového kruhu ronikolu, pričom jedna molekula ronikolu predstavuje mostíkový ligand, kým druhá len jednodonorový ligand. Axiálne polohy tetragonálnych pyramíd dopĺňajú atómy kyslíka hydroxylových skupín mostíkových molekúl ronikolu.

LITERATÚRA

1. Melník M.: *Coord. Chem. Rev.* 42, 259 (1982).
2. Melník M., Kabešová M., Koman, M., Macáškova L.,

Garaj J., Holloway C. E., Valent A.: *J. Coord. Chem.* 45, 147 (1998).

3. Sundberg M. R., Uggla R., Melník M.: *Polyhedron* 15, 1157 (1996).
4. Moncol J., Palicová M., Segla P., Koman M., Melník M., Glowiak T.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, v tisku.

06 SPEKTROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM MEĎNATÝCH KARBOXYLÁTOV S *N*-HETEROCYKlickÝMI LIGANDMI¹

PETER SEGLA, MARTINA PALICOVÁ,
MARIÁN KOMAN a MILAN MELNÍK

Katedra anorganickej chéme, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: segla@chelin.chtf.stuba.sk

Z literatúry² je známe, že karboxylátomeďnaté komplexy s molekulovými ligandmi *N*-heterocyklického typu sú zaujímavé nielen z chemického, ale aj biologického hľadiska¹. Pri výbere karboxylových kyselín a molekulových ligandov sme venovali zvýšenú pozornosť najmä tým, ktoré sú schopné vystupovať ako mostíkové ligandy. Pri príprave aduktov sme vychádzali buď z monomérneho oktaédrického komplexu $[\text{Cu}(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (isonic = anión kyseliny izonikotínovej) alebo dimérneho komplexu acetátového typu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2-MeSnic = anión kyseliny 2-metyltio-nikotínovej). Ako molekulové ligandy v predkladanej práci sa použili nikotínamid (nia), *N,N*-dietylnikotínamid (Et_2nia), 3-hydroxymetylpyridín-ronikol (ron), etylester kyseliny nikotínovej (Étnic) a butylester kyseliny nikotínovej (Bunic). Zloženie a stereochemia pripravených zlúčenín boli určené na základe štúdia infračervených, elektrónových a EPR spektier.

Pri reakcii východiskových pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov s Et_2nia sa izolovali tuhé monomérne komplexy všeobecného zloženia $[\text{CuX}_2(\text{Et}_2\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (X = isonic, resp. 2-MeSnic). Aj keď uvedené karboxylátové anióny majú rozdielne koordinačné schopnosti, v prípade oboch komplexov sa predpokladá rovnaká koordinácia aniónov karboxylových kyselín len jedným atómom kyslíka karboxylovej skupiny. Molekuly Et_2nia sú koordinované jednofunkčne atómom dusíka pyridínového kruhu. Molekuly H_2O sa nachádzajú v axiálnych polohách, tvoriacimi predĺženú tetragonálne bipyramidálnu štruktúru. Podobný typ monomérnej štruktúry pred-

pokladáme aj v prípade komplexu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a to aj napriek zvýšenej schopnosti nia vystupovať vo funkcii mostíkového ligandu. Uvedený typ štruktúry bol dokázaný RTG štruktúrnou analýzou³ aj pre ďalšie meďnaté karboxyláty obsahujúce Et_2nia .

Komplexy zloženia $[\text{CuX}_2(\text{ron})_2]$ ($X = \text{isonic}$ a 2-MeSnic) s polymérnou štruktúrou sa pripravili reakciou východiskových karboxylátových komplexov s ronikolom. Aj v prípade uvedených komplexov sa predpokladá koordinácia aniónov karboxylových kyselín len jedným atómom kyslíka karboxylovej skupiny. V tomto prípade však už molekula ronikolu vystupuje vo funkcii mostíkového ligandu koordinovaného atómom dusíka pyridínového kruhu a atómom kyslíka hydroxymetylovej skupiny. Tento typ štruktúry bol v prípade komplexu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{ron})_2]$ potvrdený RTG štruktúrnou analýzou.

Reakciou východiskového dimérneho komplexu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ s alkylestermi kyseliny nikotínovej (Etnic a Bunic) sa pripravili polymérne komplexy typu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2\text{L}_2]$ ($L = \text{Etnic}$ a Bunic). V tomto prípade však už vo funkcii mostíkového ligandu vystupujú anióny 2-MeSnic , ktoré sa koordinujú obidvoma atómami kyslíka karboxylovej skupiny (podobne, ako je to vo východiskovom dimérnom komplexe). Molekulové ligandy Etnic a Bunic sa koordinujú jednofunkčne len atómom dusíka pyridínového kruhu.

Na základe spektroskopických údajov predpokladáme, že všetky pripravené polymérne komplexy s ronikolom a alkylestermi kyseliny nikotínovej majú oktaédrickú stereochemiu s rôznym stupňom tetragonálnej distorzie okolo atómu $\text{Cu}(\text{II})$.

Záverom môžeme konštatovať, že rozdielne koordináčne schopnosti aniónov pyridínkarboxylových kyselín ako aj molekulových *N*-heterocyklických ligandov vedú k tvorbe meďnatých komplexov s rozmanitou štruktúrou (monomérnou, dimérnou ako aj polymérnou).

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6106/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Melník M., Macášková L., Mroziński J.: *Polyhedron* 7, 1745 (1988).
3. Hökelek T., Budak K., Necefoglu H.: *Acta Cryst. C* 53, 1049 (1997).

07 ŠTÚDIUM ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTI MEĎNATÝCH KARBOXYLÁTOV S DUSÍKOVÝMI LIGANDMI CHELÁTOVÉHO TYPU¹

MARTINA PALICOVÁ, PETER SEGĽA,
DUŠAN MIKLOŠ, MIROSLAVA KOPCOVÁ
a MILAN MELNÍK

Katedra anorganickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: palicova@chelin.chtf.stuba.sk

V literatúre sa skúmala štruktúra a vlastnosti *trans*-oktaédrických monomérnych komplexov $[\text{Cu}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ a $[\text{Cu}(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ obsahujúcich nikotínáto (*nic*) a isono-

kotínáto (*isonic*) aniónové ligandy². V závislosti od reakčných podmienok sme pripravili zlúčeniny s menším počtom molekúl vody alebo aj bezvodé komplexy. V prípade keď sme pri syntéze použili anióny kyseliny 2-metyltionikotínovej (2-MeSnic), izolovali sme už dimérny komplex acetátového typu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

V tomto príspevku sa popisuje príprava, štruktúra a spektrálne vlastnosti (elektrónové, IČ a EPR spektrá) aduktov, pripravených z uvedených komplexov reakciou s chelátujúcimi ligandmi, ako sú etyléndiamín (*en*) a dietyléntriamín (*dien*). Pri reakcii pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov s *en* v metanole sa vždy izolovali len monomérne oktaédrické komplexy typu $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ($X = \text{nic}$, *isonic* a 2-MeSnic) obsahujúce len nekoordinované anióny pyridínkarboxylových kyselín. V prípade komplexu $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{isonic})_2$ sa navrhovaná štruktúra s dvomi chelátovo koordinovanými molekulami *en* v ekvatoriálnej rovine a dvomi molekulami vody v axiálnych polohách tvoriacimi predĺženú tetragonálnu bipyramidu (4+2) potvrdila aj RTG štruktúrnou analýzou³.

Odlíšny typ komplexov sa pripravil pri analogickej reakcii pyridínkarboxyláto-meďnatých komplexov s dietyléntriamínom v metanole v roztoku. V prítomnosti aniónov *nic* alebo *isonic* sa pozoruje tvorba pentakoordinovaných komplexov typu $[\text{CuX}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$ ($X = \text{nic}$ a *isonic*), ktoré obsahujú ako *N*-koordinované tak aj nekoordinované pyridínkarboxylátové anióny. V prípade aniónov 2-MeSnic je koordinácia atómom dusíka pyridínového kruhu znemožnená prítomnosťou substituenta v 2-polohe a preto sa pozoruje tvorba pentakoordinovaného komplexu $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-MeSnic})_2$, ktorý obsahuje len nekoordinované 2-metyltiopyridínkarboxylátové anióny. Navrhovaná štruktúra uvedeného komplexu bola taktiež potvrdená monokryštálovou analýzou.

Ak sa pri príprave aduktov nevychádzalo priamo z meďnatých pyridínkarboxylátov, ale z vodno-etanolového roztoku síranu alebo dusičnanu meďnatého pripravili sa komplexy $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}].0,5\text{SO}_4.2,5\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{dien})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$. Z výsledkov RTG štruktúrnej analýzy vyplýva, že síranový komplex obsahuje dva rozdielne kationy, pätkoordinovaný $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^+$ a hexakoordinovaný $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. V prípade nitrátokomplexu sú v axiálnych polohách koordinované v rôznych vzdialenostiach (4+1+1) nitráto-ligand a molekula vody. Anióny *nic* a *isonic* sú koordinované jednofunkčne atómom dusíka v ekvatoriálnej rovine. Síranová ako aj nitráto-skupina sú zapojené do systému vodíkových väzieb, ktorých sa zúčastňujú ako koordinované tak aj nekoordinované molekuly vody.

V literatúre sú známe aj polymérne komplexy $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3).\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁴) a $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3).\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁵), obsahujúce aromatické chelátové ligandy, ako sú 2,2'-bipyridín (*bipy*) a 1,10-fenantrolín (*phen*), v ktorých nikotínátové anióny vystupujú ako mostíkové ligandy koordinované ako dusíkom pyridínového kruhu tak aj kyslíkmi karboxylovej skupiny.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6106/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Waizumi K., Takuno M., Fukushima N., Masuda J.: *J. Coord. Chem.* 44, 269 (1998).
3. Segľa P., Palicová M., Koman M., Mikloš D., Melník M.: *Inorg. Chem. Com.* 3, 120 (2000).

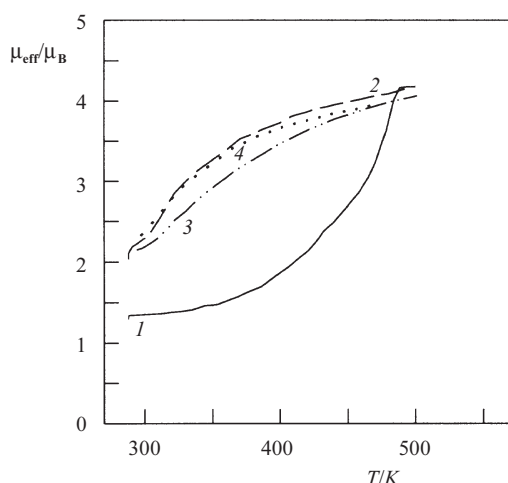
- Xu D., Xie A., Xu Y., Zhang C., Chen W.: *J. Coord. Chem.* 39, 273 (1996).
- Xu D., Xie A., Xu Y., Nishikawa K., Yasuoka N.: *J. Coord. Chem.* 43, 115 (1998).

08 METÓDY ŠTÚDIA A CHARAKTERIZÁCIA ŽELEZNATÝCH KOMPLEXOV N-DONOROVÝCH LIGANDOV, VYKAZUJÚCICH SPIN CROSS-OVER

MARTINA VRBOVÁ^a, ROMAN BOČA^a,
BLAŽENA PAPÁNKOVÁ^a, PETER ŠIMON^b,
RÜDIGER WERNER^c, GERHARD MIEHE^d
a FRANZ RENZ^e

^aKatedra anorganickej chémie, ^bKatedra fyzikálnej chémie, *Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: martina.vrbova@chemist.com*, ^cInštitút fyzikálnej chémie, ^dInštitút výskumu materiálov, *Technická Univerzita Darmstadt, 64289 Darmstadt*, ^eKatedra anorganickej a analytickej chémie, *Univerzita J. Gutenberga, 55099 Mainz, SRN*

Mnohé komplexy kovov prvého prechodného radu, špeciálne v elektrónovej konfigurácii kovu d^4 až d^7 môžu existovať v nízko spinovom (low-spin, LS), alebo vysoko spinovom (high-spin, HS) stave. V prípade, že základný stav komplexu je LS, môže byť pozorovaný prechod do HS stavu, tzv. spin cross-over (SC). Tento je v prevažnej väčšine indukovaný vplyvom teploty, ale i vplyvom tlaku, koncentrácie, no i opticky. SC je sprevádzaný zmenou mnohých fyzikálnych veličín, spojených s indukovanou zmenou spinu. Schopnosťou merať tieto veličiny rôznymi fyzikálnymi metódami existuje široké spektrum možností na identifikáciu a stanovenie priebehu SC¹. V posledných desiatich rokoch SC systémy vzbudzujú pozornosť so vzrastajúcou intenzitou, vzhľadom k ich potenciálnemu využitiu ako nových, vysoko kapacitný typ pamäťových a displayových jednotiek^{2,3}. Z literatúry je zrejme,



Obr. 1. Závislosť efektívneho magnetického momentu od teploty pre $[\text{Fe}(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 – 1. ohrev, 2 – 1. chladenie, 3 – 2. ohrev, 4 – 2. chladenie)

že najviac systémov vykazujúcich SC pozorujeme pre komplexy hexa-koordinovaných atómov Fe^{II} , Fe^{III} a Co^{II} (cit.⁴⁻⁶). V súvislosti s uvedeným, boli v minulosti v našom laboratóriu študované SC systémy N-donorových ligandov *bzimpy* (L1), (2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridín) a *pybzim* (L2), (2-(2'-pyridyl)benzimidazol) v komplexoch s $\text{Fe}(\text{II})$, $[\text{Fe}(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{LH}_2\text{O}$ (cit.⁷), $[\text{Fe}(\text{L}1)_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁸), $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{BPh}_4)_2$ (cit.⁹). V snahe o zmenu charakteristiky SC pre uvedené systémy, sme pripravili komplex s deprotonovanou formou ligandu *bzimpy-1H* (L3) (cit.¹⁰) a komplex $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na základe merania viacerých fyzikálnych metód: meranie magnetickej susceptibility, kalorimetrické merania DSC, meranie teplotne závislých IR spektier a meranie teplotne závislých práškových difrakčných záznamov, vyplýva vzájomná dobrá zhoda, vypovedajúca o magnetických vlastnostiach týchto látok. Komplex $[\text{Fe}(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je SC systém, vykazujúci ireverzibilnú zmenu po prvom ohreve, v súvislosti s uvoľnením dvoch molekúl vody zo štruktúry komplexu, napriek tomu v druhom cykle opäť vykazuje črty spinového prechodu (obr. 1). Komplex $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v teplotnom rozsahu 77–325 K je vo vysokospinovom stave.

LITERATÚRA

- Boča R.: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam 1999.
- Gatteschi D.: *Adv. Mater.* 6, 635 (1994).
- Kahn O., Kröber J., Jay C.: *Adv. Mater.* 4, 718 (1992).
- Létard J. F., Guionneau P., Rabardel L.: *Inorg. Chem.* 37, 4432 (1998).
- Hibbs W., Arif A.M.: *CrystEngComm* 4, (1999).
- Gütlich P., Hauser A., Spiering H.: *Angew. Chem.* 106, 2109 (1994).
- Boča R., Baran P., Dlháň L., Fuess H., Haase W., Renz F., Linert W., Svoboda I., Werner R.: *Inorg. Chim. Acta* 260, 129 (1997)
- Boča R., Baran P., Boča M., Dlháň L., Fuess H., Haase W., Renz F., Linert W., Papánková B., Werner R.: *Inorg. Chim. Acta* 278, 190 (1998)
- Boča R., Baran P., Dlháň L., Šima J., Wiesinger G., Renz F., El-Ayaan U., Linert W.: *Polyhedron* 16, 47 (1997)
- Boča R., Dlháň L., Falk K., Fuess H., Haase W., Renz F., Vrbová M.: bude publikované

09 A DINUCLEAR NICKEL(II) COMPLEX BRIDGED BY TRICYANOMETHANIDE: STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

MILAN GEMBICKÝ^a, ROMAN BOČA^a,
LOTHAR JÄGER^b, and CHRISTOPH WAGNER^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 38 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: gembicky@chelin.chtf.stuba.sk, ^bDepartment of Chemistry, Martin-Luther-University, 06099 Halle/Saale, Germany

Complexation of Ni^{II} ion with triethylenetetramine (teta) and potassium tricyanomethanide $\text{KC}(\text{CN})_3$ yielded a new binuclear complex, $[(\text{teta})\text{Ni}(\text{C}(\text{CN})_3)_2\text{Ni}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_2$ (1,

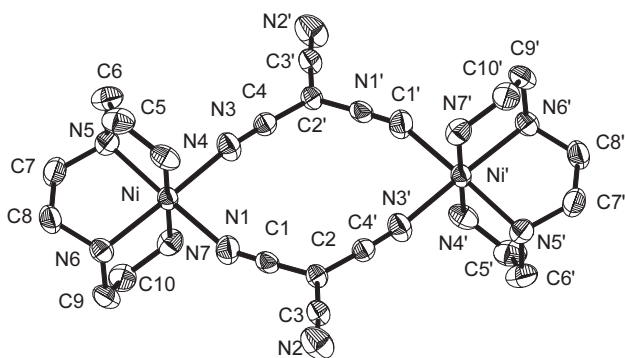


Fig. 1. Molecular structure of the cationic part of **1** with displacement ellipsoids drawn at the 50 % probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity

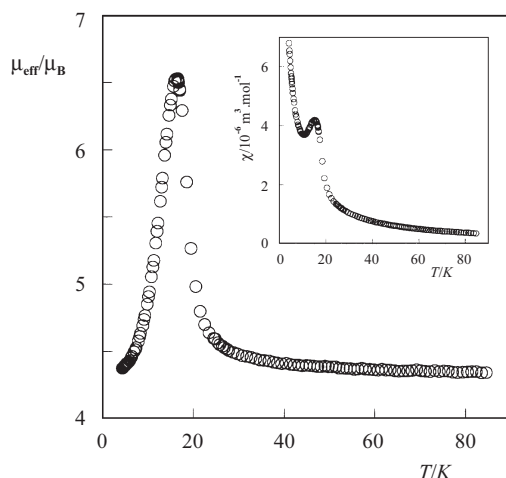


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic functions: effective magnetic moment; molar magnetic susceptibility (inset)

Fig. 1), where two nickel(II) centres are held together by two tricyanomethanide bridges¹⁻⁴. The dinuclear units are aggregated into ladders; four of them being identified inside the unit cell. The effective magnetic moment on the cooling exhibits a slight gradual increase until 25 K; below this limit a strong, abrupt ferromagnetic interaction culminating at 16 K appears (Fig. 2).

REFERENCES

- Escuer A., Castro I., Mautner F., Salah El Fallah M., Vicente R. R.: *Inorg. Chem.* **36**, 4633 (1997).
- Březina F., Trávníček Z., Šindelář Z., Pastorek R., Marek J.: *Trans. Met. Chem.* **24**, 459 (1999).
- Kahn O.: *Molecular Magnetism*. VCH, New York 1993.
- Boča R.: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam 1999.

10 SELENIČITANY ORGANICKÝCH BÁZÍ TYPU PIPERAZINU¹

VÍT CHUDOBA, ZDENĚK MIČKA,
DAVID HAVLÍČEK a IVAN NĚMEC

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, katedra anorganické chemie, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, Česká republika, e-mail: vit.chudoba@volny.cz

Rychlé iontové vodiče jsou krystalické látky s vysokou elektrickou vodivostí, která se zvyšuje s teplotou. Mezi látkami, které vykazují iontovou vodivost představují významnou skupinu protonové vodiče.

Protonovou vodivost vykazují látky, které splňují určitá kritéria, z nichž je rozhodující především jejich složení^{2,3}. Slabší vzájemné interakce kationtů a aniontů s vyššími koordinacími čísly umožňují velké mřížkové vibrace, při kterých dochází k přechodnému vytvoření velmi krátkých vodíkových vazeb, jejichž prostřednictvím dochází k přenosu protonů. Tyto podmínky splňuje několik skupin sloučenin, především hydrogensoli oxokyselin síry (VI) a selenu (IV, VI) s velkými kationty alkalických kovů. V současné době je pozornost v dané oblasti soustředována na soli oxokyselin daných prvků s další skupinou velkých kationtů, kterou představují organické dusíkaté báze.

Úkolem této práce je příprava a charakterizace monohydrátu seleničitanu piperazinia (2+) – dále jen pipSeO₃·H₂O, diseleničitanu piperazinia (2+) – (pipSe₂O₅) a hydrogenseleničitanu *N,N'*-dimethylpiperazinia – dimepip(HSeO₃)₂) jako potenciálních iontových vodičů. U všech připravených sloučenin byly stanoveny rentgenové struktury, látky byly charakterizovány molekulovou spektroskopií a termoanalytickými metodami.

Studované sloučeniny byly připraveny neutralizací vodných roztoků kyseliny seleničité příslušnými organickými báze. Vzniklé krystaly byly odsáty na fritě S3, promyty malým množstvím studené vody a sušeny na filtračním papíře. Obsah selenu (IV) byl určen odměrným stanovením⁴, obsah N, C, H byl získán elementární analýzou na přístroji CHN Analyzer 2400 fy Perkin – Elmer.

Vstupní data pro rentgenovou strukturní analýzu byla získána na čtyřkruhovém difraktometru (MoK_α, grafitový monochromátor) CAD 4 – MACH III fy Enraf – Nonius.

Infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Genesis fy Mattson metodou nujolové a fluorolubové suspenze v rozsahu 400–4000 cm⁻¹ s rozlišením 2 cm⁻¹. Ramanova spektra byla získána za pomoci spektrometru FTIR Equino55/S fy Bruker s excitací NdYAG laserem (λ = 1064 nm) v oblasti 50–4000 cm⁻¹ s rozlišením 2 cm⁻¹.

Termoanalytické křivky byly získány na přístroji Derivatograph OD-102 v teplotním rozsahu 20–400 °C při rychlosti ohřevu 10 °C min⁻¹. Pro měření fázových přechodů byl použit přístroj DSC 7 fy Perkin – Elmer. Měření bylo prováděno v teplotním rozsahu od –178 °C do teploty rozkladu látky při rychlosti ohřevu 10 °C min⁻¹ v heliové, případně dusíkové atmosféře.

Všechny získané sloučeniny jsou bílé krystalické látky, dobře rozpustné ve vodě, málo rozpustné v ethanolu. Základní krystalografická data studovaných jsou uvedena v tabulce I.

Struktura pipSeO₃·H₂O se skládá z kationtů piperazinia (2+) v židličkové konformaci, které jsou uspořádány planparalelně nad sebou, seleničitanových aniontů a molekul vo-

Tabulka I
Základní krystalografická data studovaných sloučenin

Sloučenina	pipSeO ₃ ·H ₂ O	pipSe ₂ O ₅	dimepip (HSeO ₃) ₂
Krystalová soustava	jednoklonná	trojklonná	kosočtverečná
Bodová grupa	P2 ₁ /c	P1	Pbcn
Z	4	2	8
Teplota	20 °C	-123 °C	-123 °C
Parametry elementární buňky	a = 12,308(2) Å b = 6,5530(7) Å c = 10,4936(6) Å β = 92,915(7)° V = 845,26(17) Å ³	a = 7,0801(8) Å b = 8,3250(10) Å c = 8,4960(10) Å α = 97,130(10)° β = 105,927(9)° γ = 101,240(10)° V = 463,86(9) Å ³	a = 14,682(2) Å b = 6,4910(10) Å c = 13,065(2) Å V = 1245,1(3) Å ³

dy. Krystalová struktura této sloučeniny je podobná struktuře monohydrátu selenanu piperazinia (2+) (cit.⁵), pouze vodíkové vazby mezi atomy dusíku piperaziniového kruhu a kyslíkovými atomy aniontů jsou v případě seleničitanového aniontu kratší. Struktura dále vykazuje vodíkové vazby mezi molekulami vody a anionty o délkách blízkých 2,8 Å.

Struktura sloučeniny pipSe₂O₅ je tvořena kationty piperazinia (2+), jejichž kruhy jsou na sebe téměř kolmé a diseleničitanovými anionty (2,6 Å). Kationty piperazinia (2+) a diseleničitanové anionty jsou ve struktuře propojeny systémem vodíkových vazeb typu N-H...O o délkách 2,67–2,76 Å.

Ve struktuře dimepip(HSeO₃)₂ jsou kationty *N,N'*-dimethylpiperazinia (2+) s židličkovou konformací uspořádány planparalelně nad sebou. Hydrogenseleničitanové anionty vytvářejí dvojice, které jsou propojeny relativně krátkými vodíkovými vazbami (2,6 Å). Struktura vykazuje další vodíkové vazby typu N-H...O mezi atomy dusíku heterocyklu a kyslíkovými atomy aniontů.

Výsledky analýzy vibračních spekter jsou plně v souladu se závěry řešení rentgenové struktury. Pozornost byla především zaměřena na vibrační projevy oxoaniontů selenu. V případě pipSeO₃·H₂O jsou ve spektrech velmi dobře patrné pásy skupiny SeO₃²⁻ v oblasti ~800 cm⁻¹ (ν₁ SeO₃²⁻) a ~720 cm⁻¹ (ν₃ SeO₃²⁻). Ve spektrech pipSe₂O₅ jsou zřetelné projevy diseleničitanového aniontu zvláště v oblasti valenčních vibrací ν Se-O-Se (500–550 cm⁻¹) a deformačních vibrací δ Se₂O₅²⁻ (430–300 cm⁻¹). Velmi charakteristické jsou i projevy částice HSeO₃⁻ ve spektrech dimepip(HSeO₃)₂ v oblasti ~1290 cm⁻¹ (δ Se-O-H) a 350–300 cm⁻¹ (δ O-Se-OH).

Ve spektrech pipSeO₃·H₂O a dimepip(HSeO₃)₂ lze velmi dobře korelovat délku nalezených vodíkových vazeb typu O-H...O a N-H...O s polohou odpovídajících pásů vibrací ν P-H, ν N-H či γ O-H...O a γ N-H...O.

Vazebné poměry ve studovaných látkách byly charakterizovány i studiem termoanalytických vlastností. Látky pipSeO₃·H₂O a dimepip(HSeO₃)₂ při zahřívání ztrácejí krystalovou resp. konstituční vodu. Při teplotách blízkých ukončení dehydratace a odpovídajících teplotám varu příslušných dusíkatých bází se rozkládají. Vazebné interakce mezi seleničitanovým aniontem s příslušnou organickou bází nejsou proto významné a jejich struktury jsou stabilizovány pouze systémem vodíkových vazeb. Při teplotě rozkladu se ze studovaných látek uvolňují dusíkaté báze, které destilují nebo sub-

limují. Při tomto procesu navíc dochází k redoxně-oxidačnímu procesu, při kterém se částečně vylučuje selen.

Studium všech tří látek metodou DSC neprokázalo přítomnost fázových přechodů, které tak lze očekávat především u hydrogenseleničitanu *N,N'*-dimethylpiperazinia (2+), ale v oblasti mimo rozsah studovaných teplot.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/1198, Grantová agentura České republiky.
- Merinov B. V., Shuvalov L. A.: *Kristallografiya* 37, 410 (1992).
- Dippel Th., Hainovsky N., Kreuer K. D., Münch W., Maier J.: *Ferroelectrics* 167, 161 (1995).
- Janickij I. V., Zelionkajte V. I., Pacauskas E. I.: *Zh. Neorg. Khim.* 2, 1341 (1957).
- Havlíček D., Plocek J., Němec I., Gyepes R., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 150, 305 (2000).

11 VPLYV ESTERIFIKOVANÝCH FORIEM KYSELINY GLUTÁMOVEJ NA VLASTNOSTI *N*-SALICYLIDÉN-GLUTAMÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV¹

MÁRIA KOHÚTOVÁ^a, ALADÁR VALENT^a
a MARIÁN BUKOVSKÝ^b

^aKatedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra bunkovej a molekulárnej biológie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: kcht1@fpharm.uniba.sk

Komplexy Cu(II) obsahujúce tridentátne Schiffove zásady, odvodené od salicylaldehydu a rôznych aminokyselín majú v bioorganickej chémii významné postavenie. Zistilo sa, že mnohé z nich vykazujú biologickú aktivitu, ktorá sa prejavuje antimikróbnymi vlastnosťami a antiradikálovou aktivitou² a preto ich možno považovať tiež za potenciálne SOD mimetiká³. Z uvedenej skupiny komplexných zlúčenín boli pripravené a študované *N*-salicylidén-glutamátomeďnaté komplexy zloženia Cu(sal-L-glu)X, kde X predstavuje neutrálne molekulový ligand typu imidazolu, pyridínu a ich metylderivátov⁴. Výber uvedenej skupiny látok bol stimulovaný

ich dobrou rozpustnosťou v bežných rozpúšťadlách, dôležitou z hľadiska testovania ich biologickej aktivity, ako aj potenciálnej praktickej aplikácie. Spomenutá rozpustnosť týchto zlúčenín sa pripisuje nekoordinovanej karboxylovej skupine v kyseliny glutámovej⁵. Jej modifikáciou, napr. neutralizáciou⁶ alebo esterifikáciou⁷, sa predpokladá možnosť cielenej prípravy zlúčenín s požadovaným stupňom rozpustnosti a tiež možnosť sledovať vplyv zloženia na ich biologickú aktivitu.

Základné, východiskové, akvakomplexy zloženia [Cu(sal-L-glu)(H₂O)₂](H₂O), Cu(sal-5-met-L-glu)(H₂O)₂, Cu(sal-5-et-L-glu)(H₂O)₂ boli pripravené reakciou salicylaldehydu s kyselinou L-glutámovou (jej metyl-, príp. etylesterom) a octanom mednatým v molárnom pomere 1:1:1 vo vodnom prostredí. Reakciou týchto produktov s N-donorovými ligandmi X (pyridín, imidazol a ich metylderiváty) v molárnom pomere 1:2, v prospech molekulového liganda, za laboratórnej teploty, v etanol-propanolovom prostredí, boli pripravené látky zloženia Cu(sal-L-glu)X, Cu(sal-5-met-L-glu)X a Cu(sal-5-et-L-glu)X. Na základe zisteného chemického zloženia, vlastností a porovnaním s vlastnosťami látok podobného zloženia^{8,9} sa v pripravených látkach predpokladá zachovanie typu koordinačného polyédra (štvorboká pyramída) a chelátového spôsobu väzby tridentátneho aniónového liganda za súčasnej substitúcie molekuly vody v základni pyramídy príslušným N-donorovým ligandom. Predpokladané antimikrobiálne vlastnosti prezentovaných zlúčenín boli sledované voči baktériám *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* a kvasinkám *Candida albicans*. Výrazná aktivita (vyjadrená ako minimálna inhibičná koncentrácia) bola zistená v prípade baktérií *S. aureus*, 39–312 µg.ml⁻¹, oproti hodnotám 625–2500 µg.ml⁻¹ voči ostatným druhom. Vplyv metylovej, príp. etylovej skupiny viazanej na kyselinu glutámovej sa vo väčšine prípadov prejavil zvýšenou aktivitou príslušných zlúčenín. Výraznejší vplyv týchto esterifikovaných skupín sa prejavil pri štúdiu antiradikálovej aktivity troch vybraných zlúčenín. V prípade Cu(sal-5-met-L-glu)(2-Meim) a Cu(sal-5-et-L-glu)(2-Meim) pozorovaná účinnosť bola o 10 % vyššia, tj. 42 %, oproti hodnote 31,2 %, zistenej pre zlúčeninu Cu(sal-L-glu)(2-Meim)¹⁰.

LITERATÚRA

1. Grant č.1/7277/20, VEGA MŠ SR.
2. Valentová J., Gombošová I., Žemlička M., Laginová V., Švec P.: *Pharmazie* 50, 442 (1995).
3. Ďuračková Z.: *Volné radikály a antioxidanty v medicíne (I)*. Slovak Academic Press, Bratislava 1998.
4. Kohútová M., Valent A., Mišková E., Mlynarčík D.: *Chem. Papers*, v tlači.
5. Nakao Y., Sakurai K., Nakahara A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn* 40, 1536 (1967).
6. Jursík E., Hájek B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 1652 (1972).
7. Feníková L., Valent A., Ďuračková Z., Kohútová M.: *Progress in Coordination Chemistry*, sv. 3, str. 263. STU Press, Bratislava 1997.
8. Krátsmár-Šmogrovič J., Soldánová J., Pavelčík F., Sokolík J., v: *Proc. 10th Conf. Coord. Chem.*, str. 209, Smolenice 1985.
9. Kožíšek J., Kožíšková Z., Valko M., Pelikán P., Krátsmár-Šmogrovič J., v: *Proc. 13th Conf. Coord. Chem.*, str. 12, Smolenice 1991.
10. Valentová J., súkromné oznámenie.

12 ANTIMIKROBIÁLNA AKTIVITA NOVÝCH MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S BIOAKTÍVNIMI LIGANDAMI¹

BARBORA DUDOVÁ^a, JÁN MONCOL^b,
DANIELA HUDECOVÁ^a a MILAN MELNÍK^b

^aKatedra biochémie a mikrobiológie, ^bKatedra anorganickej chémie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: dudova@chelin.chtf.stuba.sk

Meď sa vyznačuje výbornou chlátočnou a komplexotvornou aktivitou. Z farmakologického hľadiska je zaujímavá antiflogistická, antiulcerózna, antikonvulzívna, antineoplastická, antidiabetická, rádioprotektívna a antimikrobiálna aktivita medi².

Sledovala sa antimikrobiálna aktivita novosyntetizovaných zlúčenín CuX₂L₂ – X = kyselina klofibrínová (clof), 2,6-pyridínkarboxylová (2,6-pyr), 5-chlórsalicylová (5ClSal), deriváty kyseliny nikotínovej, tj. kyseliny izonikotínová (inic), 2-metylnikotínová (mnic) a 5-brómnikotínová (5Brnic); L = nikotínamid (nia), ronikol (ron), kofeín (caf) a etyléndiamín (en) na vybraných zástupcoch baktérií *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* a na kvasinkách *Candida albicans* a *C. parapsilosis* makrodilučnou metódou počas reciprokej kultivácie. Účinok na vláknité huby *Rhizopus oryzae*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea* a *Microsporum gypseum* bol sledovaný počas statickej kultivácie makrodilučnou metódou na agarizovaných pôdach. Inhibičný účinok zlúčenín bol charakterizovaný pomocou hodnôt IC₅₀ a MIC (cit.³).

Vplyv vybranej zlúčeniny Cu(clof)₂(caf)₂ s výraznou antimikrobiálnou aktivitou na biosyntézu makromolekúl v *Pseudomonas aeruginosa* sa určil na základe ovplyvnenia rýchlosti inkorporácie [¹⁴C] adenínu (DNA, RNA) a [¹⁴C] leucínu (bielkoviny)⁴.

Výraznejší antibakteriálny účinok bol zaznamenaný pri Cu(5ClSal)₂, Cu(clof)₂(caf)₂ a Cu(5ClSal)₂·2H₂O (IC₅₀ = 2,0–2,8 mmol.l⁻¹). Kvasinky boli najviac inhibované mednatými komplexami kyselín mnic a 5Brnic (IC₅₀ = 1,5–2,1 mmol.l⁻¹). Z vláknitých húb najvýraznejšie ovplyvnili mednaté komplexy rast dermatofytnej huby *M. gypseum*, pričom najvyššiu aktivitu sme zaznamenali pri Cu(5ClSal)₂ a Cu(5ClSal)₂·2H₂O (IC₅₀ = 1,7 mmol.l⁻¹). Komplex Cu(clof)₂(ron)₂ parciálne inhiboval rast fytopatogénnej huby *A. alternata* a súčasne indukoval aj zmeny makrovzhľadu kolónií.

Biosyntéza nukleových kyselín ovplyvnená Cu(clof)₂(caf)₂ indikovaná inkorporáciou [¹⁴C] adenínu (IC₅₀ = 0,38 mmol.l⁻¹) bola dvakrát „citlivejšia“ než proteosyntéza indikovaná inkorporáciou [¹⁴C] leucínu (IC₅₀ = 0,64 mmol.l⁻¹).

LITERATURA

1. Granty č. 1/4203/97, 95/5195/199 a 95/909, Slovenská Grantová agentúra VEGA.
2. Sorenson J. R. J.: *J. Med. Chem.* 27, 1747 (1984).
3. Jantová S., Hudecová D., Stankovský Š., Špirková K., Ružeková L.: *Folia Microbiol.* 40, 611 (1995).
4. Majtán V., Majtánová L.: *Drug. Res.* 45, 1021 (1995).

01 HOW WELL DO QUANTITATIVE DEFINITIONS OF AROMATICITY AGREE?

MICHAŁ K. CYRAŃSKI,^a TADEUSZ M. KRYGOWSKI,^a PAUL VON RAGUÉ SCHLEYER^b, and ALAN R. KATRITZKY^c

^aDepartment of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, e-mail: tmkryg@chem.uw.edu.pl, ^bUniversität Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, 91054 Erlangen, Germany; Computational Chemistry Annex, University of Georgia, Athens, GA 30602-2525, USA, ^cCenter for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

Aromaticity is one of the most important concepts used in modern organic chemistry¹. Although there is no general agreement in a precise definition of the term², usually aromatic character is defined in terms of energetic, geometric and magnetic criteria. In the last decade an intensive discussion has been carried on – whether aromaticity in a statistical sense is a multidimensional phenomenon³ or one-dimensional phenomenon⁴. In order to give a refined answer, the following indices of aromaticity: ASE (Aromatic Stabilisation Energies), RE (Resonance Energies), Λ (Magnetic Susceptibility Exaltation), $\Delta\chi$ (Magnetic Susceptibility Anisotropy), NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)⁵, HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)⁶, I_5 (Ref.⁷) and A_J (Ref.⁸) have been evaluated using improved methods and applied to assess to aromaticity of the following five-membered ring systems⁹:



Where: X: N, P or C; Y: O, S, NH or PH



Where: Y: CH⁻, CH₂, N⁻, NH₂⁺, P⁻, PH₂⁺, As⁻, AsH, AsH₂⁺, Se, SiH⁻, SiH₂, GeH⁻, GeH₂, GeH₂⁺, B⁻, BH, BH₂⁻, Al⁻, AlH, AlH₂⁻, BeH⁻, GaH, GaH₂⁻, C=CH₂, C=O, C=S, C=Se, CF₂

Statistical analyses were carried out over the whole set of unsaturated five membered rings (A+B). These reveal statistically significant correlations among the various aromaticity criteria, if the whole set including both aromatic, anti-aromatic and non-aromatic compounds is taken into account. However, when some restricted regions or groups of compounds are considered, e.g. the aromatic compounds with ASE > 5 kcal.mol⁻¹ or polyhetero-five membered rings (A), the correlations can deteriorate or even vanish. The implications of these findings will be discussed.

Michał K. Cyrański gratefully acknowledges Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) for fellowship (1999).

REFERENCES

1. Krygowski T. M., Cyrański M. K., Czarnocki Z., Hae-

felinger G., Katritzky A. R.: *Tetrahedron Rep.* 56, 1783 (2000).

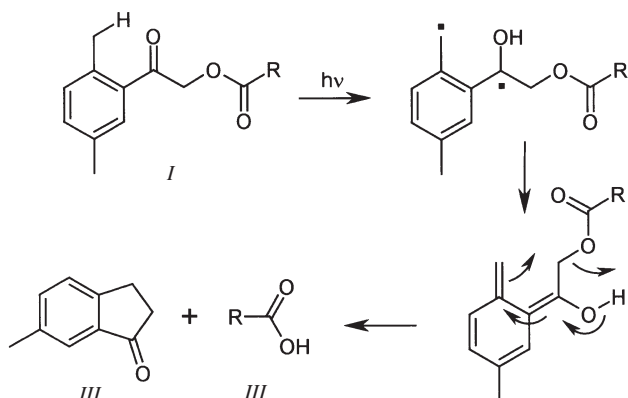
- Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya.: *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects.* J. Wiley, New York 1994.
- Katritzky A. R., Barczyński P., Musumurra G., Pisano D., Szafran M.: *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7 (1989); Katritzky A. R., Karelson M., Sild S., Krygowski T. M., Jug K.: *J. Org. Chem.* 63, 5228 (1998).
- Schleyer P. v. R., Freeman P. K., Jiao H., Goldfuss B.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 34, 337 (1995).
- Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317 (1996).
- Krygowski T. M.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33, 70 (1993); Krygowski T. M., Cyrański M.: *Tetrahedron* 52, 10255 (1996).
- Julg A., François Ph.: *Theor. Chim. Acta* 7, 249 (1967).
- Bird C. W.: *Tetrahedron* 41, 1409 (1985).
- Cyrański M. K., Krygowski T. M., Schleyer P. v. R., Katritzky A. R.: in preparation.

02 2,5-DIMETHYLFENACYLESTER JAKO NOVÁ FOTOLABILNÍ CHRÁNÍCÍ SKUPINA KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

PETR KLÁN, MIROSLAV ZABADAL a DOMINIK HEGER

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: klan@sci.muni.cz

V posledních letech se zvyšuje zájem o fotolabilní chránící skupiny karboxylových kyselin, zejména v souvislosti se syntézou peptidů v organické chemii¹ a s *photochemical switches* v biochemii². Fenacyl nebo *para* substituovaná fenacyl skupina se úspěšně používá již několik let. Na jejich odstranění je ovšem nezbytná přítomnost senzibilizátoru³. Předložená práce se zabývá syntézou a použitím 2,5-dimethylfenacyl (DMP) chránící skupiny, která se štěpí přímým ozářením UV světlem o vlnové délce 250–366 nm díky efektivní intramolekulární reakci⁴.



Alkylarylketony substituované v *ortho* poloze alkyl skupinami podléhají účinné fotoindukované enolizaci. Tato reakce probíhá přes tripletově excitovaný keton intramolekulárním odštěpením vodíku za vzniku 1,4-biradikálu⁵. Syntetizovali jsme řadu 2,5-dimethylfenacyl esterů (*I*), u nichž byla pozorována podobná fotoenolizace, avšak reakce pokračovala odštěpením karboxylové kyseliny (*II*) a za vzniku příslušného derivátu indanonu (*III*). Kvantové výtěžky vzniku kyseliny se pohybovaly od 0,20 do 0,25, což je srovnatelné s efektivitou odštěpení nejpoužívanější fotolabilní chránící *o*-nitrobenzyl skupiny⁶. Chemické výtěžky izolace karboxylové kyseliny byly ve všech případech téměř kvantitativní – pohybovaly se v rozmezí 85–96 %.

Takto navrhovaná chránící skupina splňuje všechna kritéria pro chránící skupinu v organické syntéze i v biochemických aplikacích: 1. snadná syntéza s vysokým výtěžkem, 2. dobrá stabilita, 3. absorpce světla v širokém pásmu vlnových délek, 4. vysoký kvantový výtěžek odštěpení chráněné kyseliny, 5. jednoduchost fotochemického experimentu a 6. nepřítomnost dalších sloučenin, tedy snadná purifikace produktu.

LITERATURA

- Green T. W., Wuts P. G. M.: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1991.
- Corrie J. E. T., Trentham D. R.: *Biological Applications of Photochemical Switches* (Morrison H., ed.), str. 243–305. Wiley, New York 1993.
- (a) Banerjee A., Lee K., Yu Q., Fang A. G., Falvey D. E.: *Tetrahedron Lett.* 39, 4635 (1998). (b) Banerjee A., Falvey D. E.: *J. Org. Chem.* 62, 6245 (1997).
- Klán P., Zabadal M., Heger D.: *Org. Lett.*, zasláno k publikaci.
- Netto-Ferreira J. C., Scaiano J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5800 (1991).
- Gee K. R., Niu L., Schaper K., Hess G. P.: *J. Org. Chem.* 60, 4260 (1995).

03 SYNTÉZA A KINETIKA CYKLIZACE POSKYTUJÍCÍ DERIVÁTY 2-FENYLCHINAZOLIN-4-THIONU

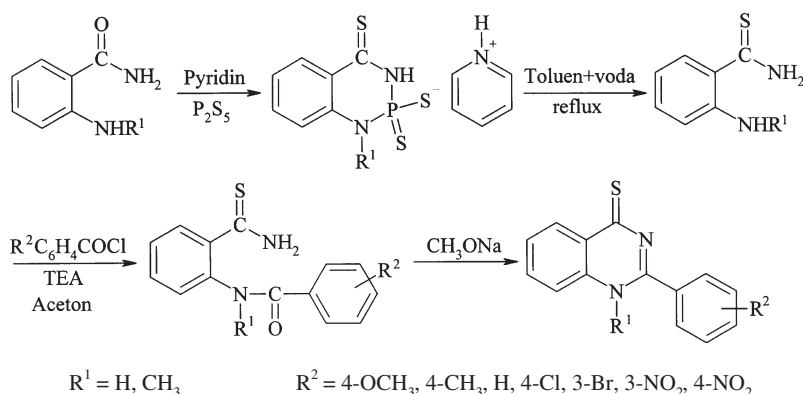
JIRÍ HANUSEK a MILOŠ SEDLÁK

Katedra organické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Jiri.Hanusek@upce.cz

Chinazolin-4-ony a jejich deriváty jsou dobře známy pro svou farmakologickou aktivitu¹. Jejich syntéza většinou vychází z derivátů kyseliny 2-aminobenzoové, především z jejich *N*-acylamidů^{2,3}. V naší práci jsme se zaměřili na přípravu sirmých analogů 2-benzoylaminobenzamidů, které nejsou dosud v literatuře popsány a jim odpovídajících 2-fenylchinazolin-4-thionů. U obou skupin látek se dá očekávat výrazná biologická aktivita. Řada sloučenin, známých jako inhibitory přenosu elektronu ve fotosyntetickém řetězci, obsahuje ve své molekule skupinu X = C–NH– (X = O, S nebo N) a jejich inhibiční účinek je vyvolán interakcí vodíkových vazeb s aminokyselinami v polypeptidech fotosyntetických reakčních center^{4,5}.

Pro konstrukci heterocyklického skeletu chinazolin-4-thionu je možno zvolit několik metod. Jednou z nich je možné převést kyslíkatý derivát na sirmý analog působením⁶ P₂S₅. Rovněž lze využít reaktivity vhodně substituovaných isothiokyanátů⁷. V naší práci jsme zvolili dosud nepublikovanou syntetickou cestu, která spočívá v acylaci 2-aminothiobenzamidu nebo 2-methylaminothiobenzamidu substituovaným benzoylchloridem a takto získané 2-benzoylaminothiobenzamidy byly v bazickém prostředí cyklizovány na požadované 2-fenylchinazolin-4-thiony (viz reakční schéma). Východí 2-aminothiobenzamid a 2-methylaminothiobenzamid jsme připravili metodou popsanou v literatuře z 2-aminobenzamidu resp. 2-methylaminobenzamidu a sulfidu fosforečného v pyridinu⁸. Vzniklá pyridiniová sůl 2-merkapt-(1*H*, 3*H*)-1,3,2-benzo[e]diazafosfin-2,4-dithionu resp. jeho 1-methyl derivátu byla následně hydrolyzována v heterogenním dvoufázovém systému toluen + voda (viz schéma).

Rovněž byly sledovány cyklizační reakce substituovaných 2-benzoylaminothiobenzamidů v prostředí methanolátu sodného za podmínek pseudoprvního řádu. Bylo zjištěno, že reakční rychlost nelineárně roste se zvyšující se koncentrací methanolátu sodného. Ze změřené závislosti pozorované rychlostní konstanty cyklizace na koncentraci methanolátu sod-



ného bylo možné určit hodnoty cyklizačních konstant a hodnoty pK_a výchozích 2-benzoylaminothiobenzamidů.

LITERATURA

1. Amin A. H., Mehta D. R., Samarth S. S.: *Fortsch. der Arzneimittelforsch.* 14, 218 (1970).
2. Partridge M. W., Butler K. J.: *J. Chem. Soc.* 2396 (1959).
3. Gardner B., Kanagasooriam A. J. S., Smyth R. M., Williams A.: *J. Org. Chem.* 59, 6245 (1994).
4. Good N. E.: *Plant Physiol.* 36, 788 (1961).
5. Draber W., Tietjen K., Kluth J. F., Trebst A.: *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1621 (1991).
6. Chaurasia M. R., Sharma S. K.: *Heterocycles* 16, 621 (1981).
7. Blatter H. B., Lukaszewski H.: *Tetrahedron Lett.*, 799 (1964).
8. Acheson R. M., et al.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1913 (1985).

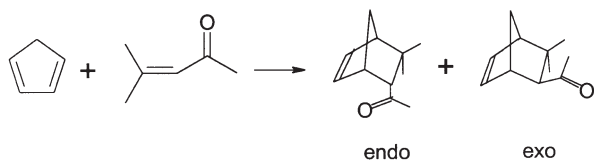
04 VONNÉ LÁTKY NA BÁZI CYKLOPENTADIENU

MICHAELA BARTOŠOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Česká republika, e-mail: bartosom@vscht.cz

Byly studovány možnosti využití cyklopentadienu pro syntézu vonných látek, s důrazem na jeho reakci s mesityloxidem a estery kyseliny akrylové, s případným následujícím syntetickým využitím produktů cykloadice jako meziproduktů pro látky vonné¹⁻⁸. Experimentálně byla ověřována reakce cyklopentadienu s mesityloxidem s cílem optimalizace reakčních podmínek pro dosažení maximálních výtěžků. Byly vypracovány analytické metody kontroly jednotlivých reakčních stupňů a studovány základní parametry reakcí, ovlivňující jejich průběh^{1,9}.

Cykloadiční reakci cyklopentadienu a mesityloxidu lze dospět k 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketonu (rovnice I), nenasycenému ketonu, který může být hydrogenován na nasycený keton resp. nasycený alkohol. Tyto produkty jsou ve výrobním sortimentu firmy IFF, přičemž při zvládnutí technologie by mohly být vyráběny firmou Aroma.



Z provedených experimentů vyplývá, že optimální podmínky pro cykloadici cyklopentadienu a mesityloxidu jsou: teplota 0 °C, molární poměr cyklopentadien:mesityloxid:AlCl₃ = 1:2:0,1. Za těchto podmínek byly provedeny experimenty v preparativním měřítku a byl získán 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketon ve výtěžku 56,4 % (185,6 g). Byly tak potvrzeny z literatury známé údaje.

Získaný 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketon byl nejprve parciálně hydrogenován^{1,9} na niklovém

katalyzátoru Ni/g-Al₂O₃ (1 hm.%) vztaženo na substrát, za teploty 130 °C a tlaku 1 MPa. Byl získán nasycený keton 2,2-dimethyl-3,6-endo-methano-cyklohexylmethylketon. Následnou hydrogenací při teplotě 160 °C, tlaku 5 MPa a 3 hm.% niklového katalyzátoru byl získán nasycený alkohol, jako směs čtyř izomerů. Z uvedených poznatků vyplývá, že optimální podmínky pro získání nasyceného ketonu jsou teplota 130 °C, tlak 1–0,9 MPa a množství niklového katalyzátoru 1 hm.% Pokud byl konečným produktem nasycený alkohol, bylo nutné zvýšit teplotu, tlak a množství niklového katalyzátoru: teplota 160 °C, tlak 5–4 MPa, množství niklového katalyzátoru 3 hm.% vztaženo na substrát. V případě, že konečným produktem měl být 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexylethyl-2-ol a nešlo o zachycení stadia nasyceného ketonu, byly reakční podmínky stejné jako při hydrogenaci nasyceného ketonu již od počátku s tím, že k ohřevu reakční směsi bylo využito teplo, uvolněné v počátečním stadiu reakce.

Byly získány zkušenosti s cykloadicí cyklopentadienu a mesityloxidu pro přípravu 2,2-di-methyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketonu, který je výchozí látkou pro následné hydrogenace na 2,2-dimethyl-3,6-endo-methano-cyklohexylmethylketon (komerční název CAMEK) a 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexylethyl-2-ol (komerční název CAMEKOL). Vzhledem k vysoké ceně obou látek získaných parciálně a totální hydrogenací lze doporučit, aby se věnovala tomuto problému pozornost i v budoucnosti.

LITERATURA

1. Buchbauer G., Hana G. W., Koch H.: *Monatsh. Chem.* 107, 387 (1976).
2. Bruson H. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2457 (1942).
3. Hana G. W.: *Dissertation*. Univ. Wien 1971.
4. Buchbauer G.: *Dissertation*. Univ. Wien 1971.
5. Buchbauer G., Klissenbauer E.: *Monatsh. Chem.* 109, 499 (1978).
6. Watanabe T., Suwabe S., Tsuruta H., Yoshida T.: *Perf. & Flav.* 4, 19 (1979).
7. Boelens H., Ter Heide R.: *Dtsch. Offenlegungsschrift* 2944412 (1980).
8. Halla J. B., Sanders J. M.: *Dtsch. Offenlegungsschrift* 2361138 (1974).
9. Vaughan W. R., Perry E.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5355 (1952).

05 SYNTÉZA DERIVÁTŮ

4λ⁴-1,2-DITHIOLO[1,5-b][1,2,4]DITHIAZOLU
A 3-(R-KARBONYLMINO)-3H-1,2-DITHIOLŮ

RICHARD ČMELÍK a PAVEL PAZDERA

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: cmelik@chemi.muni.cz

V předchozí studii¹ jsme sledovali reaktivitu alkylačních a acylačních činidel vůči funkčním derivátům 5-amino-3-thio-oxo-3H-1,2-dithiol-4-karboxylové kyseliny I. Zatímco alkylace probíhaly na atomu síry, acylhalogenidy a izokyanáty poskytují reakci na aminoskupině příslušné N-acyl, resp. N-

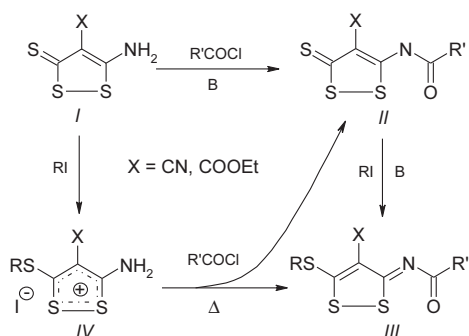


Schéma 1

-karbamoylové deriváty *II*. Současné působení alkylačních a acylačních činidel, jakož i alkylace následující v dalším reakčním kroku acylací, vede ke vzniku 3-acylimino-3*H*-1,2-dithiolů *III*. Obdobného výsledku lze dosáhnout tehdy, jestliže se pořadí činidel vymění², tj. transformace probíhá přes sůl *IV* (schéma 1). Vedlejším produktem je zde, v důsledku dealkylace, *N*-acylovaný derivát *II*. Poměr vzniklých látek je určen charakterem substituentu *R* tak, že *R* = CH₃ upřednostňuje *II*, *R* = PhCH₂ naopak *III*.

Acylhalogenidy mohou být v reakční sledu *I*→*II*→*III* nahrazeny alkyl, aryl nebo acylisothiokyanáty. I v případě použití ekvivalentu alkylačního činidla doprovází očekávaný produkt *V* (resp. *VI*) dialkylovaná sloučenina *VII*.

Další heterokumulenovou strukturou³ aplikovanou ve studovaném typu reakcí byl sirouhlík. Za typických reakčních podmínek (triethylamin/DMF) vzniklý trithiapentalen *VIII* byl dále podroben působení aminů. Reakce s primárními aminy vede k substituci obou alkylsulfanyl skupin za tvorby látky *IX*. Naproti tomu sekundární aminy v nadbytku nahrazují pouze jednu funkci, a to v poloze 2, příslušnou skupinou R''₂N-. Vzniká sloučenina *X*, obdoba *V*. Použití anilinů nevyvolávalo žádnou přeměnu (schéma 2).

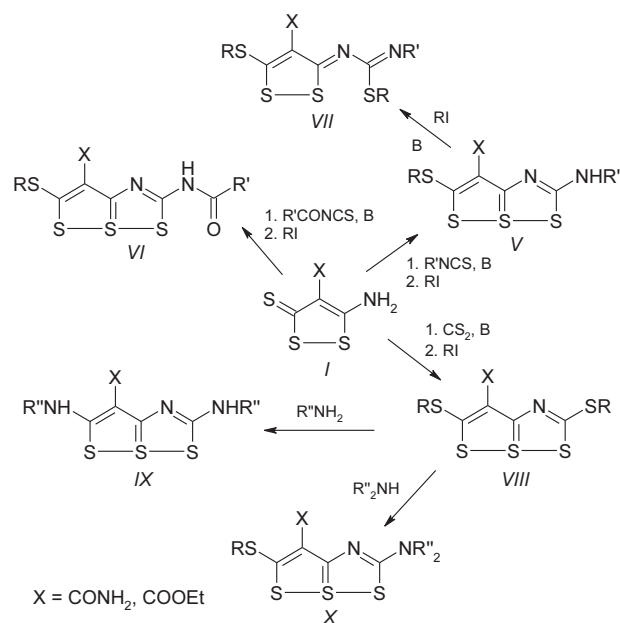


Schéma 2

Struktura syntetizovaných látek byla odvozena z FTIR, ¹H a ¹³C NMR spekter; v některých případech pak potvrzena dvoudimenzionálními NMR experimenty a rentgenovou strukturní analýzou.

Obdobný průběh reakcí předpokládáme pro analogické edukty odvozené od 1,2-thiaselenolového a 1,2-thiatellurolového kruhu. Zde lze odůvodněně očekávat strukturně zajímavá uspořádání^{4,5} zahrnující vazebné interakce atomů chalogenů.

LITERATURA

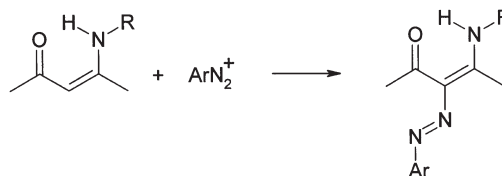
1. (a) Čmelík R., Pazdera P., v: *Zb. příspěvků 51. zjazdu chem. spoloč.* (Uher M., ed.), Nitra, 1999, H-PO 37. STU, Bratislava 1999; (b) Pazdera P., Marek J., Čajan M., Čmelík R., v: *Zb. příspěvků 51. zjazdu chem. spoloč.* (Uher M., ed.), Nitra, 1999, H-P 10. STU, Bratislava 1999.
2. Behringer H., Bender D.: *Chem. Ber.* 100, 4027 (1967).
3. Brois S. J., Scattergood R., Czyzewski J. (Exxon Research and Engineering Co.): *Brit. Patent* 1,575,202; *Appl.* 75/52,636; *Chem. Abst.* 95, P45828d (1981).
4. Detty M. R., Luss H. R.: *J. Org. Chem.* 48, 5149 (1983).
5. Billing D. G., Levendis D. C., Reid D. H., Rose B. G.: *Acta Cryst. Sect. C*, 2057 (1995).

06 NEKONVENČNÍ PRŮBĚH AZOKOPULACE ARENDIAZONIOVÝCH SOLÍ U ENAMINONŮ S TERCIÁRNÍ AMINOSKUPINOU

PETR ŠIMŮNEK^a, ANTONÍN LYČKA^b
a VLADIMÍR MACHÁČEK^a

^aUniverzita Pardubice, Katedra organické chemie, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: p.simunek@email.cz, ^bVýzkumný ústav organických syntéz, 532 18 Pardubice-Rybitví, Česká republika

Azokopulované deriváty 4-substituovaných amino-3-penten-2-onů (tzv. enaminonů – rovnice 1) představují vděčný objekt pro strukturální studie pomocí multinukleární NMR spektroskopie. Ve své poměrně malé molekule zahrnují několik potenciálně tautomerních systémů (keto-enolový, azo-hydrázonový a ketimin-enaminový – schéma 1) a navíc jejich dvojná vazba má strukturu tzv. polarizovaného ethylenu¹, se kterou je spojena možnost rotace kolem této násobné vazby a s tím i možnost tvorby geometrických izomerů lišících se polohou intramolekulárních vodíkových vazeb. Znalost toho, jak se tyto stereochemické jevy soustředěné v jedné molekule



Rovnice 1. Azokopulace na enaminony s primární a sekundární aminoskupinou

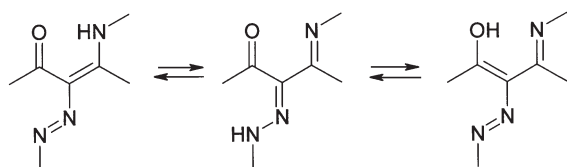
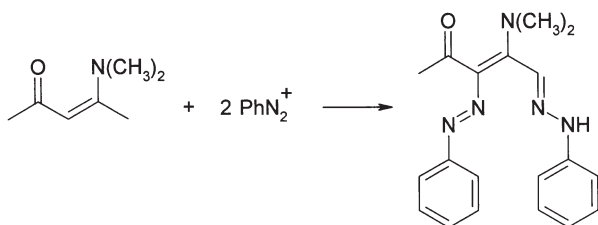


Schéma 1. Možné tautomerní rovnováhy u molekul azokopulovaných enamiionů



Rovnice 2. Anomální chování enamiionů s terciární aminoskupinou při azokopulaci

budou projevovat, je jistě přínosem pro organickou stereochemii.

Produkty reakce enamiionů nesoucích primární a sekundární aminoskupinu s arendiazoniovými solemi byly podrobně zkoumány na naší katedře^{2,3}. Byly učiněny závěry týkající se struktury těchto azokopulačních produktů a mechanismu jejich vzniku. Tyto produkty se vyskytují jako rovnovážná směs azo a hydrazo tautomerů, přičemž poloha této dynamické tautomerní rovnováhy závisí na substituci aminoskupiny^{2,3}.

Logickým pokračováním těchto studií bylo zkoumání struktury produktů azokopulace arendiazoniových solí s enamiiony s terciární aminoskupinou. Důkladným studiem struktury těchto látek bylo zjištěno, že reagují způsobem zcela odlišným od enamiionů s primární či sekundární aminoskupinou (rovnice 2). Velmi rychle dochází ke vzniku dvojnásobně kopulovaných produktů, přičemž produkty jednoduché azokopulace nebyly nikdy zachyceny. Nejedná se přitom o látky typu formazanů, které byly až doposud při dvojnásobných azokopulacích pozorovány. Navíc je pravděpodobné, že tato reakce je obecnou reakcí pro enamiiony s terciární aminoskupinou.

LITERATURA

1. Dahlquist K.-I., Forsen S.: Acta. Chem. Scand. 24, 2075 (1970).
2. Macháček V., Čegan A., Halama A., Štěrba V., Rožňavská O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1367 (1995).
3. Macháček V., Lyčka A., Šimůnek P., Weidlich T.: Magn. Reson. Chem., v tisku.

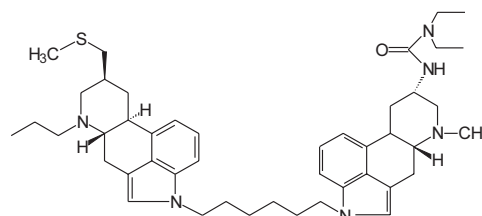
07 MULTIVALENT LIGANDS BASED ON ERGOT ALKALOIDS¹

VLADIMÍR KŘEN, LENKA WEIGNEROVÁ,
PETR SEDMERA, PETR HALADA, JAN TRNKA,
and ANNA FIŠEROVÁ

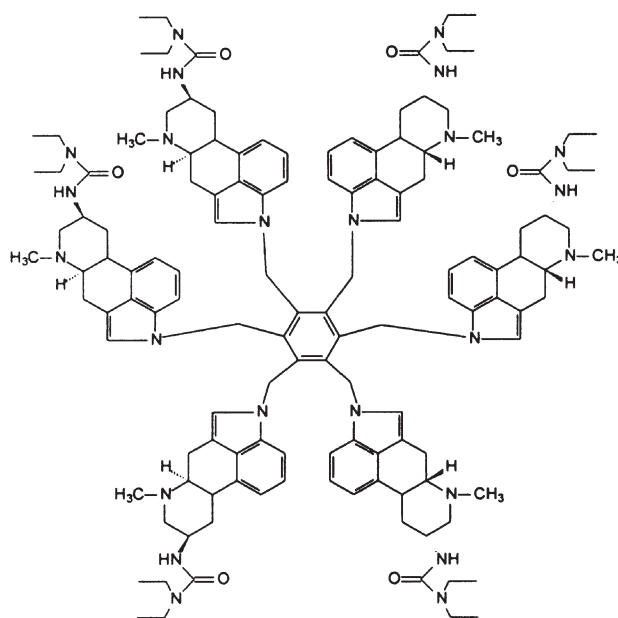
Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Vídeňská 1083, 142 20 Prague 4, Czech Republic, e-mail: kren@biomed.cas.cz

Ergot alkaloids (EA) cover a large field of therapeutic uses as the drugs of high potency in the treatment of various disorders, as, e.g., uterine atonia, postpartum bleeding, migraine, orthostatic circulatory disturbances, senile cerebral insufficiency, hypertension, hyperprolactinemia, acromegaly, and parkinsonism. Among compounds from natural sources, ergolines are of great importance as ligands for serotonin (5-hydroxy-tryptamine, 5-HT) receptors, dopamine receptors and adrenoreceptors. Recently, new type of activities of ergot alkaloids have been discovered, e.g., immunomodulatory activities. Multivalent effects are well known to improve various ligand binding to cell surface receptors.

For the multivalent presentation of some ergot alkaloids dimers of agroclavine, Terguride and Pergolide (compounds used currently in therapy and/or in clinical research) were



Heterodimer of Pergolide and Terguride



Hexamer of Terguride

prepared using various aliphatic and aromatic spacers. Trimer, tetramer and hexamer of terguride were prepared using aromatic cores and pentaerythritol.

Heterodimers of ergot alkaloids bearing two types of effector molecules were prepared.

The compounds were tested for immuno-modulatory and anticancer activities.

REFERENCES

- Grant No. A4020901, Grant Agency of the Academy of Sciences CR, grant No. 310/98/0347, Grant Agency of the Czech Republic, grant of the British Royal Society of Chemistry.

08 CHARAKTERIZACE RELATIVNÍ BAZICITY KATALYZÁTORŮ

LADISLAV KURC, VÁCLAV VOPRAVIL
a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, VŠCHT, Technická 5, 166 28
Praha 6, e-mail: Vaclav.Vopravil@vscht.cz

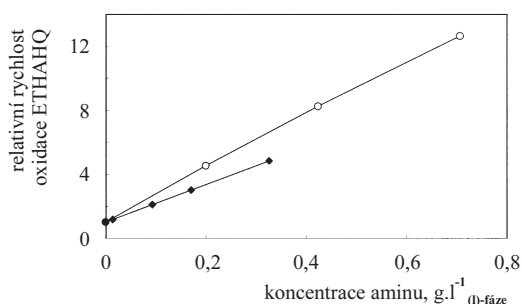
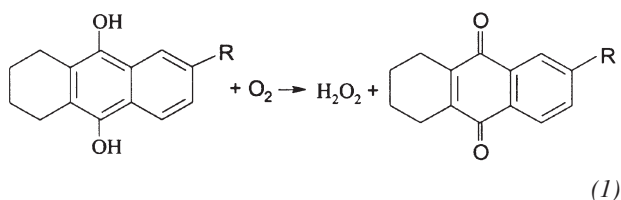
Pro predikci aktivity katalyzátorů se často využívají fyzikální nebo fyzikálně-chemické metody (např. NMR-, UV-VIS-NIR-, IČ-, ISS-spektroskopie...). V literatuře je popsána řada metod, které obvykle mají společné nevýhody – speciální úpravu vzorků, zkoumání za mimořádných podmínek (např. velmi nízkém tlaku), obtížnou interpretaci výsledků pro reálné systémy, nutnost jejich vzájemné kombinace. Tyto metody navíc často selhávají pro charakterizaci v kapalně fázi.

Z těchto důvodů se jeví experimentálně jednodušší charakterizovat katalyzátory pomocí chemických reakcí. Mezi takové reakce patří např. dehydrogenace propanolu nebo butan-2-olu, rozklad 2-methyl-3-butan-2-olu. Další výhodou použití testovacích reakcí je fakt, že katalyzátor je zkoumán během chemické reakce.

Cílem této práce je představit experimentálně jednoduchou metodu pro charakterizaci bazických katalyzátorů – aminů rozpuštěných v nevodné kapalně fázi.

Práce předkládá studium katalytických účinků vybraných organických aminů a hydroxidu sodného na rychlost oxidace 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-9,10-anthrahydrochinonu (ETHAHQ) s možností využití pro posouzení jejich relativní bazicity. Testovací reakci zachycuje rovnice (1).

Oxidace ETHAHQ probíhá kvantitativně s vysokou reakční rychlostí i při laboratorní teplotě. Jednoduchost je umocněna snadným sledováním kinetiky reakce pomocí spotřeby kyslíku. Reakce (1) byla prováděna za atmosférického tlaku v temperovaném promíchávaném reaktoru. Prekursorem sub-



Obr. 1. Závislost relativní rychlosti oxidace ETHAHQ na typu a koncentraci aminu, $T_{\text{reakce}} = 1^\circ\text{C}$; $P_{\text{kyslík}} = 101,3\text{ kPa}$, \blacklozenge butyldimethylamin, \circ diethylamin

strátu byl roztok 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthracinonu o koncentraci $0,55\text{ mol.l}^{-1}$ rozpuštěný ve směsi xylenu (70 %) a oktanolu (30 %). Substrát byl připraven hydrogenací tohoto roztoku při teplotě 60°C do 50 % konverze. Jako hydrogenační katalyzátor byl použit 2% Pd/Al₂O₃, SiO₂ (konc. 0,2 % v kapalně reakční směsi). Těsně před oxidací substrátu byl separován hydrogenační katalyzátor a nadávkován bazický katalyzátor (aminy nebo roztok NaOH).

Reakční rychlost oxidace ETHAHQ významně závisí na přítomnosti bazického katalyzátoru. Bylo zjištěno, že rychlost oxidace roste s koncentrací aminu lineárně (viz obr. 1). Z toho lze usuzovat, že rychlost reakce je určena relativní bazicitou katalyzátorů. Dávkováním odlišných katalyzátorů o stejné koncentraci je tedy možné zjistit jejich relativní bazicitu.

Pomocí navržené reakce byla změřena relativní bazicita 19 odlišných aminů a hydroxidu sodného. Aminy se lišily v počtu, objemnosti a sterickém uspořádání substituentů. Byla potvrzena známá skutečnost, že bazicita ethylaminů klesá v řadě sekundární > terciární > primární. Navíc pomocí navržené testovací reakce lze srovnat bazicitu typicky Brönstedovské (NaOH) a Lewisovské (aminy) baze. Například při stejné molární koncentraci NaOH a (Et)₂NH, resp. (n-Bu)₂NH, je rychlost oxidace ETHAHQ v přítomnosti aminů dvakrát resp. čtyřikrát vyšší oproti NaOH. U katalyzátorů je obvyklejší vztahovat rychlost na hmotu katalyzátoru. V uvedeném příkladu je pak aktivita katalyzátorů srovnatelná.

09 VPLYV ULTRAZVUKU NA HETEROGÉNNE OXIDÁCIE S KMnO₄ / CuSO₄·5H₂O (cit.¹)

MÁRIA MEČIAROVÁ, ŠTEFAN TOMA
a ANDREA HERIBANOVÁ

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH 2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: mmeciarova@fns.uniba.sk

KMnO₄ je oxidačné činidlo často využívané v organickej syntéze. Je dobre rozpustný vo vode a v rozpúšťadlách s vodou miešateľných. V nepolárnych organických rozpúšťadlách je možné použiť ho s katalyzátormi fázového prenosu, cyklickými polyétermi, resp. adsorbovaný na pevných anorganických nosičoch [CuSO₄·5H₂O, Al₂O₃, SiO₂...]².

Nedávno boli publikované zaujímavé práce^{3,4} o využití KMnO_4 adsorbovaného na $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, resp. Al_2O_3 pri oxidáciách alkylarénov. Bočné alifatické reťazce alkylarénov sa oxidujú v polohe α vzhľadom k aromatickému jadrú na príslušné karbonylové zlúčeniny. Výťažky týchto reakcií dosahovali síce 30–95 %, ale čas potrebný na ich dosiahnutie bol 48–72 h v prípade, ak sa ako nosič KMnO_4 použil $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 66–328 h, ak bol nosičom vlhký Al_2O_3 .

Pretože sa jedná o reakcie prebiehajúce v heterogénnom systéme, v mechanizme ktorých sa predpokladá prenos elektrónu, pokúsili sme sa zefektívniť ich priebeh využitím ultrazvukového žiarenia. Ako zdroj ultrazvuku sme použili ultrazvukový ponorný reaktor Jencons VCX (20 kHz, 400 W). Vplyv ultrazvukového žiarenia sme študovali na oxidáciách nasledujúcich substrátov: toluén, etylbenzén, ftalan, izochróman, 1,2,3,4-tetrahydronaftalén, indán, 2-etyltiofén, 2,5-dimetylfurán. Všetky oxidačné reakcie boli uskutočnené v CH_2Cl_2 a KMnO_4 bol adsorbovaný na $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Sonochemické oxidácie prebiehali pri laboratórnej teplote namiesto teploty refluxujúceho rozpúšťadla (40 °C) ako opísal Noureldin.³

Konverzia východiskových látok, ako aj vyťažky príslušných karbonylových zlúčenín dosahovali po 0,5–4 h sonochemických reakcií 40–96 %. Analogickými reakciami v klasických podmienkach (miešanie) sa dosiahli vyťažky 0–20 %.

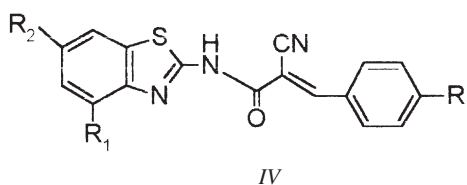
Aj alkoholy allylového a benzylového typu boli KMnO_4 adsorbovaným na $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oxidované s veľmi dobrými vyťažkami. Sekundárne alkoholy boli po 1 h sonochemickej reakcie kvantitatívne zoxidované na príslušné ketóny. Po analogických reakciách bez ultrazvukového žiarenia boli v reakčných zmesiach zistené len stopy produktov.

Primárne allylové a benzylové alkoholy boli selektívne oxidované na aldehydy. 100 % konverzia benzylalkoholu sa dosiahla už po 1,5 h sonochemickej reakcie pri laboratórnej teplote, zatiaľ čo v prípade reakcie v klasických podmienkach bolo na dosiahnutie 100 % konverzie treba 24 h a teplotu 40 °C. Reakcie v klasických podmienkach boli tiež menej selektívne. Pomer benzaldehyd:kyselina benzoová bol približne 1:1.

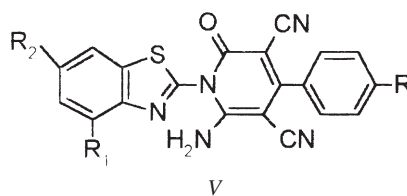
Zaujímavé výsledky sa dosiahli pri oxidácií ekvimolárnej zmesi primárneho a sekundárneho alkoholu. Primárny alkohol sa oxidoval podstatne rýchlejšie. Pomer konverzie primárneho a sekundárneho alkoholu sa pohyboval od 2,3:1 až po 8,5:1 v závislosti od množstva oxidačného činidla.

LITERATÚRA

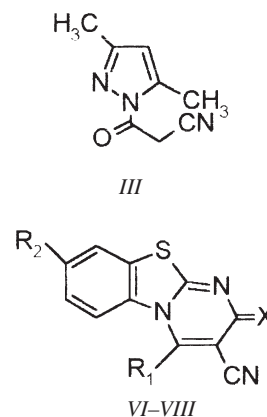
- Grant COST D-10/0008/98.
- Lee D. G., v: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Paquette L. A., ed.), str. 4274–4281. Wiley, New York 1995.



IV



V



I-II

III

VI-VIII

I R = H, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me
II R = NHCOCH₂CN, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me

IV, V R = H, Me, OMe, F, Cl, NO₂, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me
VI, VII R₁ = H, Me, R₂ = Cl, Me, X = O
VIII R₁ = Me, R₂ = Cl, Me, X = S

Scheme 1

- Noureldin N. A., Zhao D., Lee D. G.: *J. Org. Chem.* 62, 8767 (1997).
- Zhao D., Lee D. G.: *Synthesis* 915 (1994).

10 BENZOTHIAZOLYLCYANOACETAMIDES AS BUILDING BLOCKS IN THE SYNTHESIS OF HETEROCYCLES¹

JARMILA ŠTETINOVÁ^a, RUDOLF KADA^a,
and JÁN LEŠKO^b

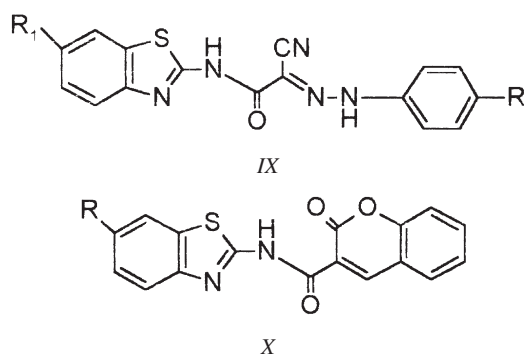
^aDepartment of Organic Chemistry, ^bMass Spectrometry Laboratory, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: stetin@chf.stuba.sk

The chemistry of benzothiazoles is interesting from both the biological^{2,3} and theoretical point of view. In continuation of our previous research^{4,5}, this contribution concerns the synthesis and study of properties of chloro and methyl substituted *N*-(benzothiazol-2-yl)cianoacetamides of general formula II, derivatives serving as building blocks for other heterocyclic compounds.

The starting 4-chloro- or 6-chloro-*N*-(benzothiazol-2-yl)cianoacetamides (IIa–IIb) and their 6-methyl analogue IIc were prepared from the corresponding 2-aminobenzothiazole I and 1-cyanoacetyl-3,5-dimethylpyrazole (III) (Ref.⁶) in boiling toluene (yields 72–93 %).

1-(Benzothiazol-2-yl)pyridin-2-ones V were obtained in two steps: first by the Knoevenagel reaction of a C-H acid II with 4-substituted benzaldehydes followed by cyclization of originated 3-aryl-2-cyanoprop-2-enamides IV with malonodinitrile. The first reaction was carried out in boiling solution of potassium acetate in acetic acid (yields 70–95 %); the second one in hot ethanol in the presence of piperidine (yields 18–41 %).

Fused 2-oxo-2H-pyrimido[2,1-*b*]benzothiazole-3-carbonitriles VI (Ref.⁷) and their 4-methyl derivatives VII resulted in a one-pot reaction of the parent compound II with triethyl orthoformate, or triethyl orthoacetate, followed by cyclization and splitting off of ethanol (yields 22–55 %). β -Ketonitriles VIII gave the corresponding thioketones VIII (yields 40–60 %) by thionation with Lawesson's reagent in boiling dioxane.

IX R = H, Me, OMe, Cl, R₁ = Cl, Me X R = Cl, Me

Scheme 2

After reaction with diazonium salts or salicylaldehyde starting cyanoacetamides *II* have been transformed to the phenylhydrazono derivatives *IX* and 2*H*-1-benzopyran-2-ones *X*, respectively (yields 52–84 % and 40–65 %). The structure of the compounds synthesized has been confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS data.

REFERENCES

- Grant No. 1/6095/99, VEGA Slovak Grant Agency.
- Lewis D. K.: *J. Sci. Food Agric.* 20, 185 (1969).
- Sutoris V., Mikulášek S., Sekerka V., Konečný V.: *CZ* 252 502 (1988).
- Štetinová J., Kada R., Leško J., Zalibera L., Ilavský D., Bartovič A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 999 (1995).
- Štetinová J., Kada R., Leško J., Dandárová M., Krublová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 921 (1966).
- Ried W., Meyer A.: *Chem. Ber.* 90, 2841 (1957).
- Štetinová J., Kada R., Leško J.: *Molecules* 1, 251 (1996).

11 DVOJÍ FLUORESCENCE U NĚKTERÝCH DERIVÁTŮ 3-AMINOANTHRONU¹

MILOŠ NEPRAŠ^a, JOSEF URBANEC^a,
PETER KAPUSTA^b a VLASTIMIL FIDLER^b

^a*Katedra technologie organických látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, e-mail: Milos.Nepras@upce.cz,* ^b*Katedra fyzikální elektroniky, FJFI, ČVUT Praha, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, Česká republika*

V souvislosti se studiem nových fluorescenčních sond pro molekulární genetiku^{2,3} a studiem přenosu elektronové exci-

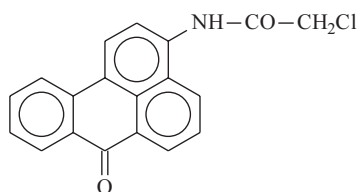


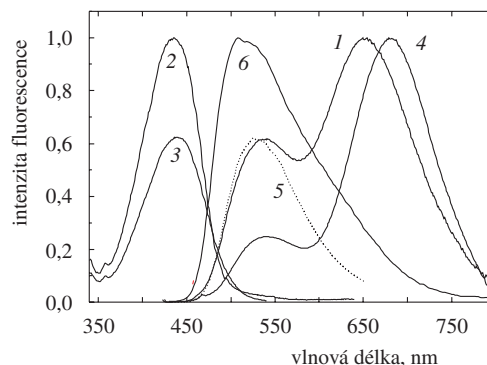
Schéma 1

tační energie⁴ jsme syntetizovali na bázi 3-aminobenzanthronu sérii bifluoroformních látek podle schématu 1.

Zatímco výměna chloru za aromatické aminy probíhala obtížně, reakce s dimethylaminem a diethylaminem probíhala snadno a jednoznačně. Při studiu fluorescenčních charakteristik připravených dialkylaminoderivátů jsme zjistili, že obě látky nezávisle na koncentraci vykazují v polárních rozpouštědlech dvojí fluorescenci s maximy v oblasti 540 nm (žlutá fluorescence) a 650 nm (červená fluorescence). Protože fenomen dvojí fluorescence je významný z hlediska přenosu excitační energie a poutá v poslední době značnou pozornost, např.^{5,6}, studovali jsme podrobně fluorescenční charakteristiky obou dialkylaminoderivátů. Zde prezentujeme výsledky zkoumání u derivátu, kde R₁ = R₂ = methyl (DMA).

Z fluorescenčních spekter (obr. 1, křivky 1, 4 a 6) je zřejmé, že poměr intenzity červené fluorescence ku žluté vzrůstá se zvyšující se polaritou rozpouštědla. Dále jsme zjistili, že tvar a poloha excitačního spektra jsou identické se spektrem absorpčním a nezávisí na vlnové délce fluorescence, při které je excitační spektrum snímáno (obr. 1, křivky 2 a 3); přitom výšky pásů excitačních spekter odpovídají intenzitě fluorescence při příslušné vlnové délce. To jednoznačně dokazuje, že dvojí fluorescence odpovídá emisi ze dvou excitovaných stavů (excitovaných konfigurací) jednoho a téhož molekulárního systému.

Vznik dvojí fluorescence lze znázornit obecně schématem 2.



Obr. 1. Fluorescenční emisní spektrum DMA ($\lambda_{exc.} = 430$ nm): 1 – v acetonu, 4 – v DMSO, 6 – v ethylacetátu, 5 – fluorescenční emisní spektrum *N*-acetylaminobenzanthronu v acetonu ($\lambda_{exc.} = 430$ nm), fluorescenční excitační spektrum DMA v acetonu: 2 – snímáno při $\lambda_{em.} = 650$ nm, 3 – snímáno při $\lambda_{em.} = 540$ nm

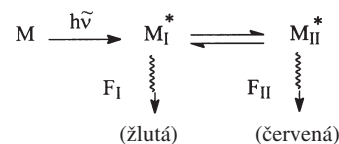
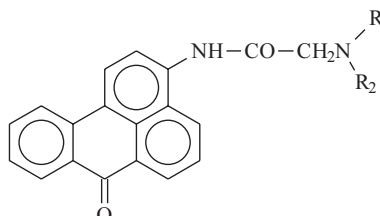
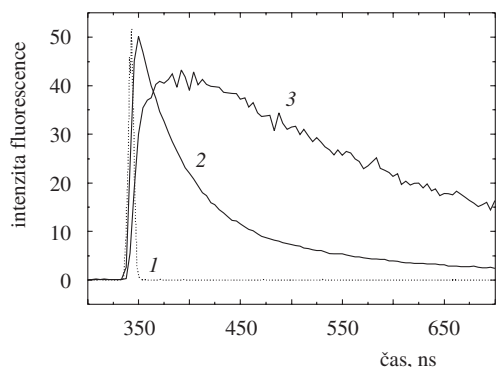


Schéma 2

R₁, R₂ = H, alkyl, aryl



Obr. 2. Časový průběh fluorescence DMA v acetonu při 295 K, 1 – časový průběh excitačního pulsu (397 nm, FWHM=100 ps), 2 – „přímá“ žlutá fluorescence F_I snímaná při 540 nm, 3 – červená fluorescence F_{II} snímaná při 650 nm

Z velké podobnosti absorpčního spektra DMA a emisních charakteristik žluté fluorescence F_I s absorpčním spektrem a fluorescenčními charakteristikami *N*-acetylaminobenzanthronu² plyne, že excitovaný stav M_I^* je lokalizovaný na *N*-acetylaminobenzanthronovém subsystému látky DMA; dále předpokládáme, že excitovaný stav M_{II}^* odpovídá intramolekulové exciplexové konfiguraci; F_I a F_{II} jsou fluorescence z příslušných excitovaných stavů.

Ze závislosti fluorescence na polaritě rozpouštědla je zřejmé, že v polárním rozpouštědle je rovnováha posunuta na stranu polárnější species s červenou fluorescencí.

Pokud jde o molekulovou strukturu zkoumané látky, rozhodující význam pro vznik červené fluorescence má dimethylaminoskupina. Samotný *N*-acetylaminobenzanthron vykazuje totiž v celé řadě rozpouštědel pouze žlutou fluorescenci² (obr. 1, křivka 5).

Žlutá fluorescence F_I (obr.2, křivka 2) dohasíná za uvedených podmínek monoexponenciálně s dobou života 0,8 ns. Průběh exciplexové červené fluorescence F_{II} (obr. 2, křivka 3) je biexponenciální a sestává z náběhu s dobou života 0,8 ns a z dohasínání s dobou života 7,8 ns. Amplituda těchto dvou komponent je až na znaménko stejná; z toho vyplývá, že exciplexová fluorescence se tvoří jen a pouze procesem s rychlostní konstantou $1/0,8$ ns, tj. červená fluorescence není excitována přímo. Shoda doby dohasínání „přímé“ žluté fluorescence F_I a doby náběhu červené fluorescence F_{II} dokazuje, že se jedná právě o přeměnu tohoto primárně excitovaného stavu M_I^* ve stav M_{II}^* .

Fluorescence *N*-acetylaminobenzanthronu za stejných podmínek je monoexponenciální s dobou života 9,7 ns, rychlostní konstanta fluorescence k_F je cca $7 \cdot 10^7$ s⁻¹. Aby tato fluorescence dohasínala s dobou života 0,8 ns, musí mít další zhášecí proces rychlostní konstantu $1,1 \cdot 10^9$ s⁻¹, tj. cca 0,9 ns.

Dvojí fluorescenci s analogickými charakteristikami vykazuje i diethylaminoderivát.

Za účelem studia vztahů mezi molekulovou strukturou a vznikem dvojí fluorescence bude syntetizována a zkoumána série dalších derivátů uvedeného typu.

LITERATURA

- Grant č. 202/98/0566, Grantová agentura České republiky.

- Nepraš M., Machalický O., Šeps M., Hrdina R., Kapusta P., Fidler V.: *Dyes and Pigments* 35, 31 (1977).
- Kapusta P., Fidler V., Nepraš M., Blachut T., Šeps M., v: *Fluorescence Microscopy and Fluorescence Probes* (Slavík J., ed.), sv. 2, 133–139. Plenum Press, N.Y., London 1988.
- Fidler V., Kapusta P., Nepraš M., Schroeder J., Rubtsov I.V., Yoshihara K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1460 (1998).
- Leinhos U., Kuhnle W., Zachariasse K. A.: *J. Phys. Chem.* 95, 2013 (1991).
- Rettig W., Zietz B.: *Chem. Phys. Lett.* 317, 187 (2000).

12 ELEKTROCHEMIE AZINŮ: JE SYSTÉM $>C=N-N=C<$ DELOKALIZOVANÝ? (cit.¹)

JIRÍ LUDVÍK^a, HANA KRÝSOVÁ^a, JAROMÍR JIRKOVSKÝ^a a PETR ZUMAN^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz, ^bDepartment of Chemistry, Clarkson University, Potsdam 13699 – N.Y., USA

Při studiu míry elektronové delokalizace u krystalické látky je výhodné použít data o délkách vazeb a velikostech úhlů z rentgenstrukturní analýzy. U organických látek v roztoku je možné delokalizaci experimentálně sledovat pomocí IR či NMR spekter, další přímou a jednoduchou metodou je elektrochemie. Při studiu delokalizace u látky $X=C-C=Y$ porovnáme její redukční potenciál s redukčním potenciálem sloučeniny obsahující pouze fragment $X=C-CH_2$. V případě delokalizovaného systému se skupina $X=C$ u látky $X=C-C=Y$ redukuje u podstatně pozitivnějších potenciálů než tatáž skupina u látky $X=C-CH_2$. Rozdíl mezi oběma hodnotami pak vyjadřuje míru delokalizace, v případě její absence by byly tyto potenciály totožné.

Delokalizace u molekul obsahujících skupinu $X=C-C=Y$ (kde X a Y jsou C, O, S nebo NR) byla v minulosti elektrochemicky prokázána jak u cyklických, tak i u acyklických látek. Jak se ukazuje, zcela odlišná je situace u podobných látek nesoucích skupinu $C=N-N=C$, u azinů.

V roztocích 1,2,4-triazin-5-onů probíhá elektrochemická redukce přednostně na protonované azomethinové vazbě 1,6 za vzniku 1,6-dihydroderivátu (cit.^{2,3}). Potenciál tohoto děje je však s přesností ± 2 mV totožný s potenciálem redukce téže vazby u 2,3-dihydro-1,2,4-triazin-5-onu. Tato shoda redukčních potenciálů u skupin $C=N-N=C$ a $C=N-NH-CH$ ukazuje, že u systému $C=N-N=C$ k delokalizaci elektronů nedochází, že se jedná o dvě izolované dvojně vazby, které se vzájemně neovlivňují.

Tento závěr byl u zmíněných triazinů podpořen i sledováním vlivu substituentů na redukční potenciál⁴: půlvalnové potenciály redukce vazby 1,6 se posouvají vlivem různých substituentů v poloze 6 zcela podle Taftovy rovnice⁵. Naproti tomu jakákoli substituce v poloze 3 se na redukci vazby 1,6 neprojeví. Údaje z rentgenstrukturní analýzy ukazují, že vazba N1-N2 u 4-amino-3-methylthio-6-*tert*-butyl-1,2,4-triazin-5-onu má charakter typické jednoduché vazby, současně však byla zjištěna planarita celého triazinového kruhu.

Absence překryvu π -orbitalů u azinů díky vazbě N-N se zřejmě neomezuje jen na heterocyklické sloučeniny. Už v padesátých letech bylo pozorováno⁶ (ale nediskutováno), že redukční potenciál benzalazinu (Ph-CH=N-N=CH-Ph) a benzyl-benzaldehyd hydrazonu (Ph-CH=N-NH-CH₂-Ph) jsou prakticky identické. Proto byla syntetizována v naší laboratoři série symetrických i asymetrických aromatických azinů typu R₁-C₆H₄-CH=N-N=CH-C₆H₄-R₂, u kterých byly studovány jednak změny redukčních potenciálů v závislosti na struktuře molekuly, jednak porovnávání rychlosti hydrolyz vedoucích k příslušným benzaldehydům a k hydrazinu. Ukazuje se, že nepřítomnost delokalizace u molekul obsahujících vazbu C=N-N=C je obecnějším jevem.

LITERATURA

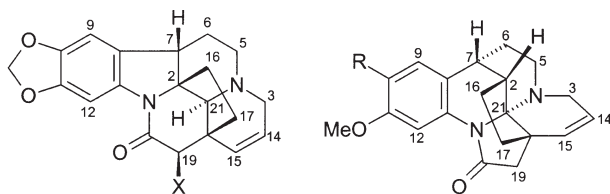
1. Grant č. 203/99/0763, Grantová agentura České republiky.
2. Riedl F., Ludvík J., Liška F., Zuman P.: J. Heterocycl. Chem. 33, 2063 (1996).
2. Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 457, 177 (1998).
3. Ludvík J., Zuman P.: rukopis v přípravě
4. Zuman P.: *Substituent Effects in Organic Polarography*. Plenum Press, New York, 1967.
5. Lund H.: Acta Chem. Scand. 13, 249 (1959).

13 19-HYDROXY-6,7-DIDEHYDROSCHIZOZYGIN N-OXID: NOVÝ ALKALOID ZE SCHIZOZYGIA CAFFAEOIDES (BOJ.) BAILL.

JOSEF HÁJÍČEK

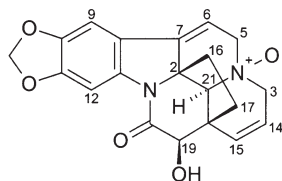
Výzkumný ústav pro farmacii a biochemii, Kouřimská 17, 130 60 Praha 3, Česká republika, e-mail: hajicek@vufb.cz

Alkaloidy ze *Schizozygie caffaeoides*, keře rostoucího v tropické východní Africe, představují malou skupinu post-sekondinových hexacyklických indolových bází; hlavním alkaloidem je schizozygin (1) (cit.¹). Nedávno jsme ukázali, že isoschizogamin (2) (cit.²) a isoschizogalin (3) (cit.³), další alkaloidy z tohoto rostlinného druhu, jsou zástupci nového



- 1 X = H
- 4 X = OH

- 2 R = OMe
- 3 R = H



5

alkaloidního typu, a rovněž jsme referovali⁴ o izolaci a určení struktury 19-hydroxyschizozyginu (4).

Z listů *S. caffaeoides* jsme nyní izolovali další alkaloid. Zatímco ¹H NMR spektrum naznačilo jeho příbuznost se schizozyginem (přítomnost 10,11-methyldioxykupiny, ethylenového můstku a allylaminového systému), hmotnostní spektrum ukázalo, že alkaloid má o 30 hmotnostních jednotek větší hmotnost (tj. +20–2H). Přítomnost signálů v ¹³C NMR spektru u δ 170,3 a 75,6 ppm naznačovala příbuznost nového alkaloidu s 19-hydroxyschizozyginem (4); obdobně jako u této báze se ukázalo, že 19-OH má β -konfiguraci, jak plyne z long-range (W) kaplinku vodíku H-19 (δ 4,03 ppm) s H-17a ($J = 1.8$ Hz), a rovněž jeho kontaktu v NOESY spektru s H-21. Ve srovnání s 1 a 4 však v ¹H NMR spektru chyběl spinový systém pěti vodíků na C-5, C-6 a C-7. Místo něj byly identifikovány tři interagující vodíky, z nichž jeden byl umístěn na dvojnou vazbu dalšího allylaminového seskupení (δ 5,24 ppm). Rozbor 1D a 2D ¹H a ¹³C NMR spekter, spolu s inspekcí molekulárních modelů, umožnil přiřazení všech vodíků a uhlíků. Zbývající kyslík je tedy přítomen ve formě N-oxidu a alkaloid má strukturu 19-hydroxy-6,7-didehydroschizozyginu N-oxidu (5).

LITERATURA

1. Renner U., Fritz H.: Helv. Chim. Acta 48, 308 (1965).
2. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M.: Tetrahedron Lett. 39, 505 (1998).
3. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M., v: *Sb. XXIII. konf. org. chemiků*, Litomyšl, KS06, Univerzita Pardubice, 1998.
4. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M.: Chem. Listy 92, 951 (1998).

14 NOVÉ STEROIDNÍ OLIGOPYRROLOVÉ MAKROCYKLY¹

MIKAYLO DUKH^{a,b}, VLADIMÍR POUZAR^a,
IVAN ČERNÝ^a, MAREK URBANSKÝ^a,
VLADIMÍR KRÁL^b a PAVEL DRAŠAR^a

^aÚstav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo 2, 166 10 Praha 6, e-mail: drasar@uochb.cas.cz, ^bVysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6, Česká republika

Nová skupina oligopyrrolových makrocyklů se steroidními substituenty v *meso*-polohách byla zpřístupněna syntézou aldehydového a ketonového derivátu odvozeného od cholové kyseliny jako steroidního prekursoru².

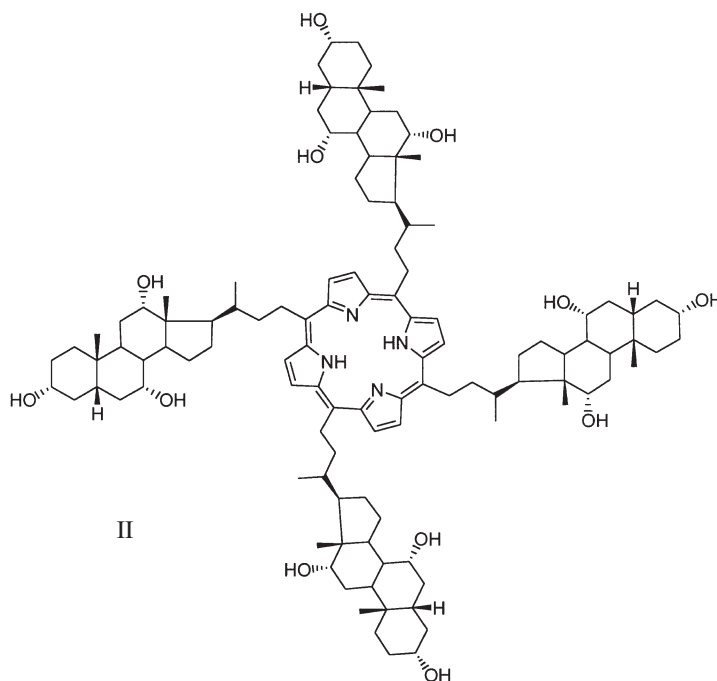
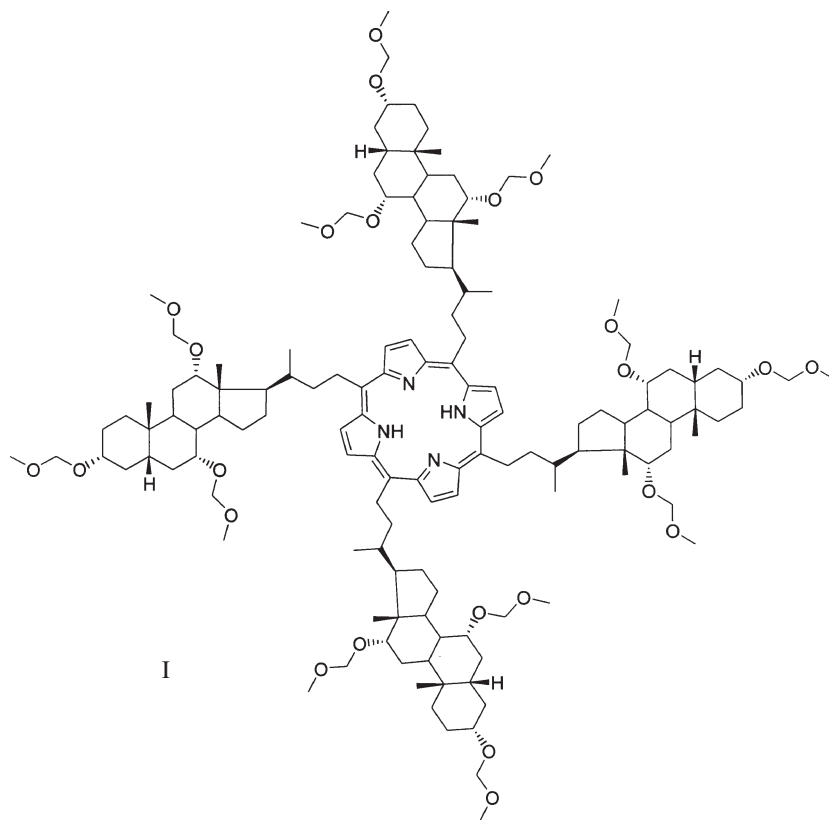
Pro syntézu tetrasteroidního *meso*-porfyrinového derivátu byla využita celá řada steroidů. Prozatím se jako nejzajímavější makrocyklus se ukázal dodekahydroxyderivát odvozený od cholové kyseliny, (*meso*-tetrakis(3 α ,7 α ,12 α -trihydroxy-25,26,27-trinor-5b-cholestan-24-yl)porfyrin II), který je jedním z mála porfyrinových derivátů, schopných ve vodním prostředí komplexovat mono-, di- i trisacharidy³. Charakteristickou vlastností připraveného makrocyklu je inherentní chiralita a přítomnost 12 OH-skupin, prostorově přesně organizovaných svojí pozicí na rigidním steroidním jádru. Dva-

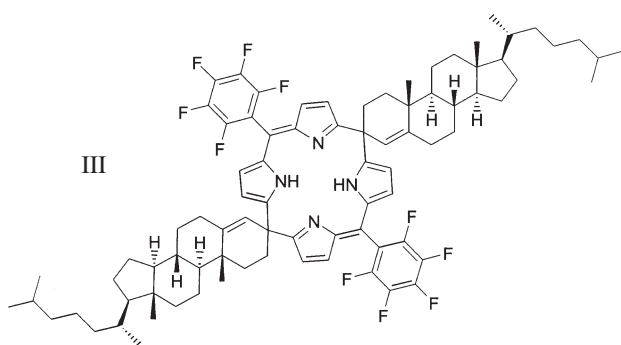
náct hydroxyskupin je relativně svobodně v prostoru dosažitelných solvatací, což je i faktorem, který výslednému derivátu uděluje vlastnost nepostradatelnou pro zamýšlené biomedicínské aplikace, jakou je rozpustnost ve vodném prostředí.

V současné době je dokumentováno několik pokusů po-

užití preorganizovaných receptorů pro rozpoznání biologicky významných substrátů⁴⁻⁹.

Vzhledem k tomu, že deriváty, ve kterých je steroidní skelet připojen k porfyrinu steroidním bočním řetězcem, mají volnou pohyblivost kolem této spojky ($<1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), posky-





tují flexibilní systém pracující při vazbě substrátu na principu indukovaného přizpůsobení. Vedle toho byl koncipován i návrh semirigidních a rigidních systémů, kde steroidní část je k oligopyrrolovému makrocyklu připojena spiro-vazbou v *meso*-poloze. Návrh syntézy byl proveden tak, aby bylo možné skelet makrocyklu modifikovat, kromě steroidu, i jiným vhodným systémem, který by umožnil bifunkční modifikaci vlastností systému za tvorby di-, nebo polytopického receptoru.

Tak byl připraven kondenzací pentafluorobenzaldehydu s bis(2-pyrrolyl)-cholestenem makrocyclický derivát III, jenž splňuje zadané parametry bifunkcionality a rigidity steroidního připojení.

Vazebné studie nových porfyrinů, kalixfyrinů a dalších

makrocyklů jsou sledovány pomocí UV-VIS a NMR titrací. Vedle selektivních vazebných vlastností, umožňujících vývoj specifických receptorů pro vývoj sensorů, jsou studovány i biologické vlastnosti, především transport důležitých látek přes membránu a vlastnosti sebeskladné.

LITERATURA

1. Grant č. 04/91, ÚOCHB AV ČR; grant VS 97135, MŠMT ČR.
2. Dukh M., Černý I., Urbanský M., Pouzar V., Král V., Drašar P.: Czech Pat. Appl., PV3098-99 (31. 08. 1999).
3. Rusin O., Král V.: Chem. Commun. 2367 (1999).
4. Lustenberger P., Marinborough E., Mordasini Denti T., Diedrich F.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 747 (1998).
5. Alcázar V., Moran J. R., Diedrich F.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 1521 (1992).
6. Martinborough E., Mordasini Denti T., Castro P. P., Wymann T. B., Knobler C. B., Diedrich F.: Helv. Chim. Acta 78, 1037 (1995).
7. Anderson S., Neidlein U., Gramlich V., Diedrich F.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34, 1596 (1995).
8. Savage P. B., Gellman S. H.: J. Am. Chem. Soc. 115, 10448 (1993).
9. Král V., Rusin O., Shishkanova T., Volf R., Matějka P., Volka K.: Chem. Listy 93, 546 (1999).

01 ODHAD TEPELNÝCH KAPACIT SMĚSNÝCH OXIDŮ¹

JINDŘICH LEITNER^a, PAVEL CHUCHVALEC^b,
PETR ABRMAN^b a DAVID SEDMIDUBSKÝ^c

^aÚstav inženýrství pevných látek, ^bÚstav fyzikální chemie, ^cÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jindrich.Leitner@vscht.cz

Materiály na bázi oxidů nacházejí v současné době velice široké uplatnění v řadě aplikací, např. speciální skla pro optiku a optická vlákna, konstrukční keramika, kompozitní materiály, povlaky a tenké vrstvy, materiály pro magnetický záznam, konstrukční prvky palivových článků nebo vysokoteplotní supravodiče. Při podrobném studiu procesů přípravy a zpracování těchto materiálů je často užívána termodynamika jako nástroj k hlubšímu pochopení vztahů mezi podmínkami procesu, složením a strukturou daného materiálu a jeho užitnými vlastnostmi. Aby bylo možné požadované termodynamické výpočty provádět, jsou pro každou z uvažovaných látek nezbytná vstupní termodynamická data.

Standardní molární tepelné kapacity při stálém tlaku (C_{pm}°) jsou jednou ze základních termodynamických funkcí pevných látek. Pro řadu pevných oxidů jsou hodnoty C_{pm}° (298,15 K), resp. konstanty teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^{\circ}(T)$ tabelovány nebo dostupné v počítačových databázích. V některých případech však experimentální data dosud chybějí. Pro získání dosud neznámých hodnot C_{pm}° anorganických sloučenin v pevném stavu byla navržena celá řada empirických odhadových metod. Cílem předložené práce je ověření vybraných metod pro odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů při teplotě 298,15 K a posouzení spolehlivosti takto získaných údajů při rovnovážných výpočtech v oxidických systémech (pod pojmem směsný oxid zde rozumíme ternární a vyšší sloučeniny kyslíku obsahující buď oxidový anion O^{2-} , nebo komplexní anion tvořený atomy kyslíku a dalších prvků, např. CrO_4^{2-}).

Pro odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů byly užity následující metody:

1. Neumannovo-Koppovo pravidlo, podle kterého je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma molárních tepelných kapacit oxidů binárních.
2. Příspěvková metoda navržená Bermanem a Brownem², na základě které je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma příspěvků binárních oxidů.
3. Příspěvková metoda původně navržená Kelloggem³ a rozšířená Kubaschewskim⁴ a Spencerem⁵, v rámci které je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma příspěvků kationtů a komplexních aniontů.

Uvedené metody byly testovány v souboru hodnot C_{pm}° (298,15 K) pro 226 směsných oxidů tvořených 52 binárními oxidy a byla posuzována jejich obecnost a shoda odhadnutých hodnot s údaji experimentálními (kalorimetrickými). Nejobecnější je Neumannova-Koppova metoda umožňující odhad pro všechny uvažované oxidy s průměrnou chybou 4,5 %, resp. 2,5 %, neuvažujeme-li 20 oxidů s chybou odhadu větší jak 10 %. Další metody vedou sice k lepší shodě (průměrná chyba cca 2–3 %), avšak za cenu omezené použitelnosti. V rámci Bermanovy-Brownovy metody byly vyhodnoceny příspěvky pouze pro 9 oxidů. Spencer uvádí příspěvky pro 26 různých

komplexních aniontů. Užití všech uvedených metod je omezeno na přesně stechiometrické fáze, přičemž žádná neumožňuje rozlišit mezi různými strukturálními modifikacemi téhož oxidu. U látek vykazujících změny magnetického uspořádání je možné odhadnout pouze nemagnetickou část C_{pm}° .

Vliv chyby odhadnutých hodnot C_{pm}° (298,15 K) na výsledky rovnovážných výpočtů byl posuzován na základě výpočtu rovnovážné teploty vzniku směsných oxidů z příslušných binárních oxidů. Průměrná chyba odhadu molární tepelné kapacity 4,5 % vede v oboru teplot 1000 až 1500 K k relativní chybě cca 1 až 2 %.

Získané výsledky ukazují, že Neumannova-Koppova metoda poskytuje dobrý odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů, jehož chyba je v naprosté většině případů srovnatelná s chybou experimentálního stanovení. Je velmi obecná a umožňuje rovněž odhad teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^{\circ}(T)$.

LITERATURA

1. Grant č. 106/00/0568, GA ČR, grant č. VS 96070, MŠMT ČR.
2. Berman R. G., Brown T. H.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 89, 168 (1985).
3. Kellogg H. H., in: *Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes* (Fitterer G. R., ed.), str. 357. Gordon and Breach, 1967.
4. Kubaschewski O., Ünal H.: *High Temp. – High Pressures* 9, 361 (1977).
5. Spencer P. J.: *Thermochim. Acta* 314, 1 (1998).

02 KINETIKA TRANSPORTU IONTŮ PŘES NOVÉ TYPY IONTOMĚNIČOVÝCH MEMBRÁN¹

KAREL BOUZEK^a, ZDENĚK SAMEC^b
a JAN SCHAUER^c

^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: bouzekk@vscht.cz, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^cÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského n. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

Polymerní iontoměničové membrány nalézají v současnosti uplatnění v širokém spektru elektrochemických aplikací, jako např. elektrolytická produkce chlóru a NaOH, elektrolyza vody, elektrodialýza, elektrochemické senzory a palivové články². Jejich úloha spočívá v separaci elektrolytu od rozpouštědla nebo jiného elektrolytu, popřípadě v oddělení elektrod a použití jako pevného elektrolytu.

Typickými představiteli tohoto typu membrán jsou sulfonované fluoropolymery jako např. Nafion³. Proto se na tento materiál v uplynulých letech soustředila pozornost řady výzkumných pracovišť. Cílem výzkumu bylo hlubší pochopení mechanismu a kinetiky transportu iontů touto membránou^{4,5}.

Membrány typu Nafion patří v současnosti k nejpoužívanějším rovněž při výzkumu a konstrukci nízkoteplotních palivových článků s pevným elektrolytem (PEMFC). Vedle vysoké ceny však tento materiál vykazuje nedostatky rovněž v propustnosti pro perspektivní palivo tohoto typu článku – metha-

nol. Pozornost se proto v poslední době obrací k výzkumu nových, alternativních iontově výměnných membrán. V rámci předkládané práce byly syntetizovány nové typy membrán založené na sulfonovaném poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) (PPO) a intermolekulárně komplexovaného polyanilinu se sulfonovaným PPO. PPO byl sulfonován chlórsulfonovou kyselinou tak, aby ve výsledném produktu 25 % aromatických jader neslo sulfoskupinu. (Takto sulfonovaný PPO má i ve vodou zbobtnalém stavu velmi dobré mechanické vlastnosti). Poly(2-butylanilin) byl připraven oxidativní polymerací 2-butylanilinu pomocí peroxidisíranu amonného. Membrány byly připraveny smícháním roztoků v dimethylformamidu sulfonovaného PPO v NH_4^+ formě a poly(2-butylanilinu), odlitím výsledného roztoku ve formě filmu a kontrolovaným odpařením rozpouštědla. Výsledné membrány připravené ze směsi obou polymerů nejsou v organických rozpouštědlech rozpustné. Membrány jsou stále podle termální analýzy (TGA) do teploty 240 °C a zároveň zabezpečují dobré transportní vlastnosti pro přenos iontů v elektrickém poli. Jako takové jsou principiálně vhodné k náhradě membrán typu Nafion při konstrukci PEMFC.

Takto připravené sady membrán byly následně podrobeny srovnání kinetiky transportu iontů. Byly použity dva základní druhy experimentálních technik, a to elektrochemická impedanční spektroskopie a metoda iontové výměny.

Pomocí impedanční spektroskopie byla určena iontová vodivost membrány upnuté mezi dvě terminální Pt elektrody pokryté vrstvou Hg a umístěné v nádobce o definované tenzi vodní páry. Z experimentálně určené vodivosti membrány byl za použití iontové výměnné kapacity vypočten odpovídající difúzní koeficient iontu uvnitř membrány. Bylo zjištěno, že rychlost transportu iontů roste s rostoucí tenzí vodní páry (obsahem vody v membráně). Hodnoty difúzního koeficientu jsou pro čistý sulfonovaný PPO srovnatelné s membránou typu Nafion.

Kinetika iontové výměny byla sledována pomocí chronopotenciometrického měření. Pomocí modelu spřažené difúze⁶ byl ze směrnice lineární části závislosti nárůstu koncentrace s odmocninou bezrozměrného času uplynulého od okamžiku ponoření membrány do roztoku vyhodnocen poměr difúzních koeficientů protonu ku Na^+ a Li^+ iontu v membráně. Bylo zjištěno, že hodnota difúzních koeficientů klesá s přibývajícím množstvím hydrofobního poly(2-butylanilinu) v sulfonovaném PPO. To je zřejmě dáno nižším obsahem vody v tomto typu membrán.

Určena byla rovněž iontově výměnná kapacita nově syntetizovaných typů membrán. Bylo zjištěno, že rovněž iontově výměnná kapacita klesá s přidáním poly(2-butylanilinu), přičemž kapacita čistého sulfonovaného PPO dosáhla $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. To představuje přibližně dvojnásobek výměnné kapacity Nafionu 117.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/0575, Grantová agentura České republiky.
- Pletcher D., Walsh F. C.: *Industrial Electrochemistry*, 2nd edition. Chapman and Hall, London 1990.
- Nafion Perfluorosulfonic Acid Products*, Bulletin of E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Plastic Products and Resins Department, Wilmington, DE 19898

- Chen R. S., Jayakody J. P., Greenbaum S. G., Pak Y. S., Xu G., McLin M. G., Fontanella J. J.: *J. Electrochem. Soc.* 140, 889 (1993).
- Cappadonia M., Erning J. W., Stimming U.: *J. Electroanal. Chem.* 376, 189 (1994).
- Samec Z., Trojánek A., Samcová E.: *J. Phys. Chem.* 98, 6352 (1994).

03 VYUŽITÍ AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ VE VÝROBĚ TRANSPARENTNÍCH HOLOGRAMŮ¹

MIROSLAV VLČEK a ALEŠ SKLENÁŘ

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: miroslav.vlcek@upce.cz

V posledních letech roste výrazně poptávka po hologramech, a to jak pro záznam obrazu nebo informace, tak zejména v zabezpečovací technice, při ochraně původnosti výrobku, zabezpečení cenin proti jejich falzifikaci, v reklamě apod. Téměř dvě třetiny současné světové produkce hologramů nacházejí své využití jako zabezpečovací ochranné prvky potvrzující originalnost dokladů, dokumentů, cestovních dokladů, kreditních karet, bankovek apod., nebo jako ochranného prvku potvrzujícího pravost výrobku².

Ekonomicky efektivní výroba hologramů v masovém měřítku se provádí zejména reliéfním ražením za tepla do transparentních polymerních fólií³. Používané polymery se vyznačují nízkou hodnotou indexu lomu n (např. polyetylen $n = 1,50$ – $1,54$, PVC $n = 1,52$ – $1,55$, polyester $n = 1,52$ – $1,57$ atd.)⁴. Ta determinuje i nízkou reflektivitu ($R \cong 4 \%$) transparentních polymerů a holografický efekt difrakční reliéfní struktury vytvořený ve vrstvách těchto materiálů je proto minimální³. Holografický efekt hologramu zaznamenaného ve vrstvě polymeru (dále vrstva 1) lze zlepšit pokrytím jinou transparentní, tzv. holografický efekt zesilující vrstvou (dále vrstva 2) s rozdílným indexem lomu n . V případě transparentních hologramů se zpravidla vrstva 1 pokrývá ze strany naraženého hologramu metodou vakuového napařování velmi tenkou vrstvou ($d < 20 \text{ nm}$) kovu, jeho oxidu či halogenidu o indexu lomu nižším (např. Ag $n = 0,8$, Cu $n = 0,7$, Al $n = 1$, SiO_2 $n = 1,5$) nebo vyšším (např. Cr $n = 3,3$, Mn $n = 2,5$, Te $n = 4,9$, PbO $n = 2,6$), než je index lomu transparentní vrstvy 1 ($n \cong 1,5$) (cit.⁴). Čím větší je rozdíl mezi indexy lomu polymerní nosné vrstvy 1 a holografický efekt zesilující vrstvy 2, tím výraznější je zesílení holografického efektu^{3,4}. Nevýhodou užití tenkých vrstev kovů jako holografický efekt zesilujících materiálů je obtížné odpařování řady těchto kovů a značné deviace v optické propustnosti výsledného hologramu při malých deviacích v tloušťce napařené vrstvy kovu.

Z námi provedených experimentů vyplývá, že pro výrobu vysoce účinných transparentních hologramů lze jako vrstvu 2 úspěšně použít anorganické polymerní vrstvy na bázi amorfních chalkogenidů⁵. Tyto materiály se snadno napařují (řada má nízké teploty odpařování) a jedná se o holografický efekt silně zesilující materiály (díky vysokým hodnotám indexu lomu n , běžně $n = 2$ – 3). Vzhledem k amorfní struktuře navíc dokonale „vyplňují“ i nejjemnější motivy vyražené ve vrst-

vě 1. Vzhledem k vysokým hodnotám optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} (obvykle 2,5–4 eV) a nízkým hodnotám absorpčního koeficientu a v oblasti za absorpční hranou jsou tenké vrstvy amorfních chalcogenidů vysoce transparentní prakticky v celé viditelné oblasti spektra, a to i v tloušťkách řádově stovek nanometrů.

Zcela novým parametrem hologramů připravených postupem uvedeným v práci⁵, která se může uplatnit zejména při aplikaci transparentních hologramů v zabezpečující technice, je možnost tvorby doplňkových ochranných prvků ve vrstvě 2 tvořené chalcogenidem. Řada amorfních chalcogenidů je totiž citlivá na expozici vhodným zářením (UV, resp. VIS zářením, svazkem elektronů, rentgenovým zářením apod.). Lokální expozicí, resp. temperací lze tak do této vrstvy zapsat další ochranný prvek (včetně hologramu), případně změnit optický vjem reliéfního hologramu vyraženého ve vrstvě polymeru⁵. Využití při tom lze jak expozicí indukovaných změn optické propustnosti a indexu lomu, tak i fotoindukované difúze kovů a fotoindukovaného selektivního rozpouštění chalcogenidů v alkalických leptacích lázních. Studium podstaty a mechanismu těchto jevů je součástí řešeného projektu¹.

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/0420, Grantová agentura České republiky.
2. Lancaster I. M.: *European Optical Society Topical Meetings, Digests Series: Vol. 12 Diffractive Optics*, p. 86, Savonlinna 1997, Finsko.
3. Gale M. T.: *J. Imaging Sci. Technol.* 41, 211 (1997).
4. Takeuchi S., et al.: US 4 856 857 (3.15. 8. 1989).
5. Vlček M., Sklenář A.: CZ 286 152 (24. 11. 1999).

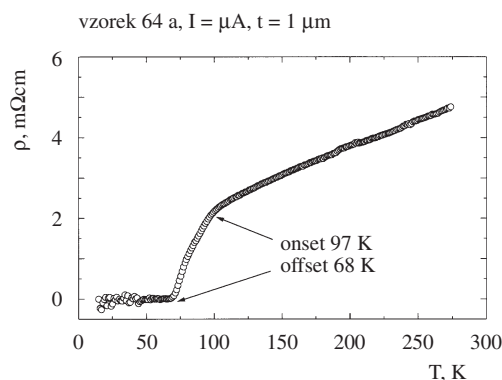
04 SUPRAVODIVÉ TENKÉ VRSTVY NA BÁZI OXIDOVÉHO SYSTÉMU BiSrCaCuO^1

PŘEMYSL BERAN, JOSEF STEJSKAL,
ALEŠ STREJC, DAVID SEMIDUBSKÝ
a MILOŠ NEVRIVA

Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: beranp@vscht.cz

Příprava a vlastnosti tenkých vrstev oxidových systémů prvků se směsnou valencí jsou v současné době středem zájmu materiálového inženýrství, a to zejména díky jejich širokému využití v mikroelektronice. Mezi intenzivně studované systémy patří mimo jiné systém Bi–Sr–Ca–Cu–O s možností vzniku supravodivých fází $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 80$ K, 2212) a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c = 110$ K, 2223). Tenké vrstvy materiálů lze připravit metodami PVD (Physical Vapour Deposition), jako jsou například reaktivní napařování, magnetronové napařování, laserová ablace, molekulová epitaxe, atd.²⁻⁴ Technologie PVD jsou však limitovány velikostí podložky, produkční kapacitou řádu $10^0 \text{ cm}^2 \cdot \text{cykl}^{-1}$ a požadavkem vysokého vakua v depoziční oblasti zařízení. Tato omezení lze částečně eliminovat použitím technologií CVD (Chemical Vapour Deposition)⁵.

Tenké vrstvy oxidového systému Bi–Sr–Ca–Cu–O byly



Obr. 1. Závislost odporu tenké vrstvy (vzorek 64a) na podložce SrTiO_3 na teplotě, $\circ \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

připraveny technologií MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition) na zařízení vlastní konstrukce⁶. Jako prekurzorů bylo použito 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato mědnatého, vápenatého a strontnatého komplexu a trifenyl bizmutia. Tyto prekurzory byly odpařovány při teplotách 130, 210, 220 a 125 °C a nosným plynem (Ar – 6N) transportovány do depoziční oblasti zařízení. Zde byl umístěn substrát (SrTiO_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) vyhříván indukativně na teplotu 800–850 °C. Do depoziční oblasti zařízení byl samostatně přiváděn kyslík o průtoku $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Celkový tlak v aparatuře byl udržován na hodnotě 1,5 kPa rotační olejovou vývěvou.

Připravené tenké vrstvy byly analyzovány RTG difrakční analýzou, která potvrdila přítomnost supravodivých fází 2212 a 2223 v různém poměrném zastoupení. Dále byly vrstvy analyzovány elektronovou řádkovací mikroskopií a elektronovou mikroskopií. Magnetické a elektrické vlastnosti vrstev byly analyzovány měřením závislosti magnetické susceptibilita a odporu na teplotě (viz obr.1). Měření prokázala supravodivý přechod v intervalu teplot 65–97 K. Technologicky problematická zatím zůstává příprava těchto supravodivých materiálů ve formě jednofázových vzorků. Možnost přípravy čisté vysokoteplotní fáze 2223 částečnou substitucí bizmutu olovem² je předmětem našich současných výzkumů.

LITERATURA

1. Grant č. VS 960 70
2. Leskelä M., Mölsä H., Niinistö L.: *Supercond. Sci. Technol.* 6, 627 (1993).
3. Shinohara K., Munakata F., Yamaka M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1683 (1988).
4. Sugimoto T., Kubota N., Shiohara Y., Tanaka S.: *Appl. Phys. Lett.* 60, 1387 (1992).
5. Endo K., Hayashida S., Junichi I., Matsuki Y., Ikeda Y., Misawa S., Yoshida S.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 294 (1990).
6. Stejskal J.: *Chem. Listy* 93, 36 (1999).

05 STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ α -APE:LiNbO₃ (cit.¹)

PAVLA NEKVINDOVÁ^a, ZDENĚK BRYCHTA^b,
JIRÍ VACÍK^c, JARMILA ČERVENÁ^c
a JARMILA ŠPIRKOVÁ^a

^aÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha, e-mail: nekvindp@vscht.cz, ^bKatedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické, 166 27 Praha, ^cÚstav jaderné fyziky, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, Česká republika

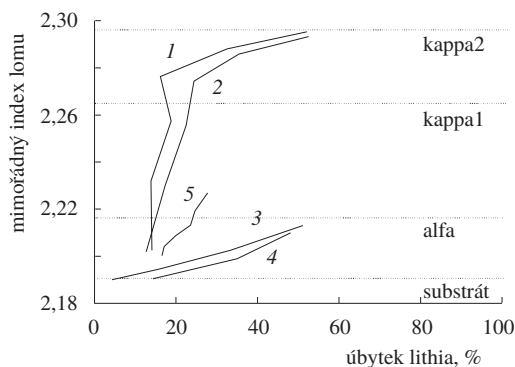
Monokrystalický niobičnan lithný patří v současné době k nejčastěji používaným dielektrickým materiálům pro konstrukci vysoce sofistikovaných optoelektronických součástek a systémů. Výhodou tohoto materiálu je jeho vysoká chemická i mechanická odolnost, snadná dostupnost kvalitních krystalů za relativně nízkou cenu a možnost přípravy optických vlnodů poměrně jednoduchým způsobem. Velmi atraktivní je rovněž možnost obohacení niobičnanu lithného laserově aktivními ionty. Velmi významnou vlastností necentrosymetrických optických krystalů jsou elektrooptické vlastnosti charakterizované elektrooptickými koeficienty, které lze chápat jako míru, do jaké je možné ovládat vlastnosti vlnodů v těchto materiálech působením vnějšího elektrického pole. U niobičnanu lithného je zajímavá především vysoká hodnota jeho elektrooptického koeficientu r_{33} ($30 \cdot 10^{-12}$ m.V⁻¹).

Protonová výměna jako metoda pro přípravu optických vlnodů v niobičnanu lithném byla poprvé publikována v roce 1982 (cit.²). Tato metoda je založena na výměnné reakci $H^+ \leftrightarrow Li^+$ probíhající v povrchu monokrystalických substrátových destiček po ponoření do taveniny vhodného protonového zdroje. Po protonové výměně se zvýší mimořádný index lomu (n_e) tenké povrchové vrstvy (jejíž složení lze obecně formulovat jako $Li_{(1-x)}H_xNbO_3$) a tato (PE) vrstva může vést optické záření vhodné vlnové délky. PE vlnodody mají velmi vysoké optické ztráty a hodnota jejich elektrooptického koeficientu r_{33} je snížena téměř k nule. Příprava kvalitních optických vlnodů s nízkými optickými ztrátami vyžaduje, aby po prvním kroku, protonové výměně, následovala stabilizace PE vrstev zahříváním. Takto připravené optické vrstvy se pak označují APE (annealed proton exchanged) a podle podmínek obou kroků přípravy mohou být hluboké až 20 μ m a může se jimi šířit jeden až 20 vidů. Jejich celková kladná změna indexu lomu (Δn_e) je nižší než u původních PE vlnodů, zatímco jejich hodnota r_{33} se zvyšuje.

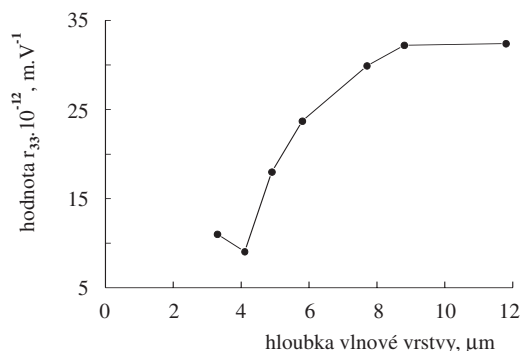
Během celého procesu přípravy vlnododu dochází také ke změně krystalové struktury vlnododné vrstvy a udává se, že výsledná APE vrstva může být složena až se sedmi odlišných krystalických fází³.

Pro praktické použití jsou nejvhodnější vlnodody vedoucí pouze několik vidů a obsahující pouze fázi α . Široké možnosti použití těchto vlnodů (od silně vedených vlnodů pro odbočnice až po slabě vedené vlnodody se silným evanescentním polem pro speciální senzory) vyžadují i úpravu tvarů hlubkových profilů indexu lomu (od skokových po gradientní). Připravit vlnodody s přesně definovanými vlastnostmi podle požadavků zadavatele vyžaduje dobrou znalost celého procesu vzniku vlnododu.

Během našeho studia procesu APE s použitím kyseliny



Obr. 1. Změny závislosti n_e na c_{Li} vlivem různé doby stabilizace v Z-rezu LiNbO₃, oblasti alfa a kappa fází jsou převzaty z cit.³ (PE: čistá kys. adipová, 2 hod., 213 °C, A: 0,5 hod. až 100 hod. 300 °C)



Obr. 2. Závislost hodnoty elektrooptického koeficientu r_{33} na hloubce optického APE:LiNbO₃ vlnododu (PE: čistá kys. adipová, 2 hod., 213 °C, A: 10 hod. 350 °C)

adipové jako protonového zdroje jsme se mimo jiné zaměřili na zjištění souvislostí mezi vlastnostmi vlnodů a jejich složením. Připravené vlnodody byly charakterizovány jejich profily mimořádného indexu lomu (měřené vidovou spektroskopii), hlubkovými koncentračními profily lithia ve vlnododné vrstvě (měřené metodou Neutron Depth Profiling, NDP), obsahem vodíku ve vlnododné vrstvě (zjišťovaného z intenzity pásů $\nu(OH)$ v reflektančních IR spektrech) a měřením jejich elektrooptických vlastností interferenční metodou⁴.

Na obr. 1 je znázorněn typický příklad, jak lze vhodnou úpravou technologických podmínek připravit řadu APE vlnodů s postupně se měnícími vlastnostmi. Klíčovým faktorem „ladění“ jejich vlastností je způsob jejich stabilizace zahříváním. Z obr. 1 je rovněž patrné, že i v rozsahu fáze α je v principu možné připravit několik typů vlnodů, které se liší distribucí lithia.

Na obr. 2 je znázorněn rozvoj hodnoty r_{33} v závislosti na hloubce jednotlivých vidů ve vlnododu. Z obrázku je zřetelné, že hodnota r_{33} roste se zvětšující se hloubkou šířícího se vidu. Toto zjištění není překvapivé, protože složení vlnododné vrstvy se v α -fázi postupně blíží složení čistého LiNbO₃. Přesto však i v této strukturální fázi se jednotlivé vlnodody liší právě hodnotou r_{33} . Podle⁵ hodnota r_{33} závisí na pravidelnosti uspořádání oktaedrů LiO₆ ve struktuře niobičnanu lithného. Nej-

vyšší námi naměřené hodnoty tohoto koeficientu byly ve zřetelné souvislosti s rovnoměrnou distribucí lithia ve vrstvě a s velmi malým obsahem vodíku ve vrstvě. Toto zjištění lze interpretovat tak, že při velmi dlouhé stabilizaci dochází ve struktuře vlnovodné vrstvy k výraznému úbytku vodíku a zároveň k takové redistribuci atomů lithia (kterých je méně než odpovídá stechiometrii LiNbO_3). Výsledné uspořádání vlnovodné vrstvy se pak blíží původní struktuře LiNbO_3 (ve které je atom Li umístěn blíže k jedné rovině tří kyslíkových atomů), ale v průměru dosahuje vyšší symetrie oktaedru $[\text{LiO}_6]$. Znamená to tedy, že při přípravě APE vlnovodů s nejlepšími elektrooptickými vlastnostmi je skutečně právě způsob stabilizace PE vlnovodů klíčovým krokem.

LITERATURA

1. Grants GA ČR č. 102/99/1391 a 102/99/D017, a grant International Atomic Energy Agency CRP CZR 10031.
2. Jackel J. L., Rice C., Veselka J.: Appl. Phys. Lett. 41, 607 (1982).
3. Korkishko J. N., Fedorov V. A. L.: J. Appl. Phys. 82 (3), 1010 (1997).
4. Novák P., Kolářová P., Schröfel J., Hradilová J., Čtyroký J.: PHOTONICS '95 (Prague, August 23–25), European Optical Society Annual Meeting Digest Series 2A, 1995, str. 182.
5. Chach K., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P., Malovichko G.: Appl. Phys. B 67, 65 (1998).

06 PLANÁRNÍ OPTICKÉ VLNOVODY VE SKLENĚNÝCH PODLOŽKÁCH OBSAHUJÍCÍ MĚD NEBO ERBIUM¹

PAVLÍNA NEBOLOVÁ^a, VRATISLAV PEŘINA^b,
IVAN JIRKA^c, ZDENĚK BASTL^c
a JARMILA ŠPIRKOVÁ^a

^aÚstav anorganické chemie VŠCHT, 166 28 Praha, e-mail: pavlina.nebolova@vscht.cz, ^bÚstav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež, ^cÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, 182 23 Praha, Česká republika

Optické vlnovody připravené iontovou výměnou ve skleněných podložkách se dnes již běžně používají jako základní prvky součástí fotonických struktur, např. v mnoha typech odbočnic, v multiplexorech, speciálních vlnovodných senzorech apod. V poslední době je věnována velká pozornost tzv. aktivním optickým vlnovodům, které mimo běžně využívané pasivní funkce vlnovodu mají možnost vedené záření zesílit nebo mohou sloužit jako tzv. sekundární zdroje. Aktivní funkce vlnovodu je zajištěna přítomností „aktivního“ prvku. Z tohoto hlediska je jedním z nejčastěji používaným dopantem erbium (Er^{3+}), jehož emise při 1,55 μm slouží k zesílení telekomunikačního optického signálu. Jiným, velmi zajímavým „aktivním“ dopantem je měď, která díky svým dvěma stabilním oxidačním stavům (I a II) může zajistit zároveň pasivní i aktivní funkci vlnovodu.

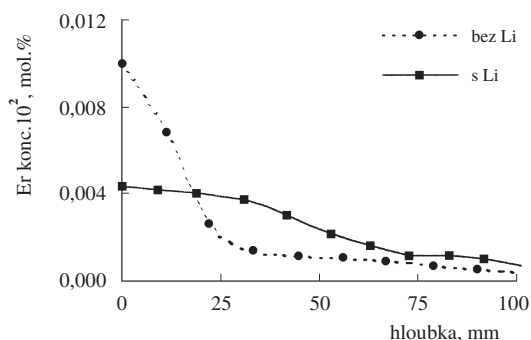
Pro přípravu vlnovodů s nízkými optickými ztrátami a co největším optickým ziskem je žádoucí, aby „aktivní“ dopanty

byly obsaženy pouze v oblasti vlnovodu, tj. aby byly do vlnovodů zavedeny právě iontovou výměnou, namísto dotace v celém objemovém vzorku během tavení skla. Tento vnější způsob dotace je v případě kovalentních iontů, jakým je např. Er^{3+} , velmi obtížný a v literatuře nebyl do skleněných podložek dosud s úspěchem popsán. V případě iontů mědi se jedná o odlišný problém. Difúze mědi do skla je poměrně snadná a byla již mnohokrát v literatuře popsána ve spojení s barvením skla. Použití mědi jako aktivní složky vlnovodu je velmi novou alternativou a v tomto případě se jedná o ovlivnění poměru zastoupení obou oxidačních stavů mědi ve vlnovodné vrstvě.

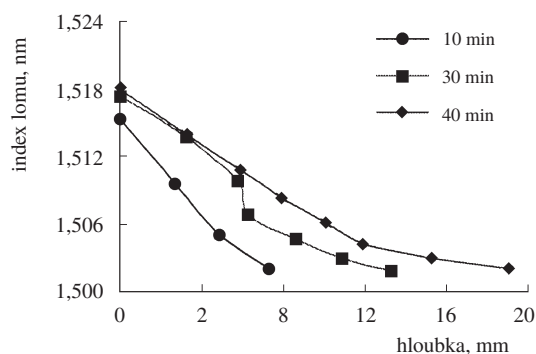
Naše experimenty se zaváděním iontů mědi a erbia do skleněných podložek byly prováděny ze směsí obsahujících příslušné soli jak čistě termickou difúzí, tak difúzí s použitím elektrického pole. Jako materiály podložek byla použita komerční i speciálně připravená optická skla, lišící se především obsahem iontů alkalických kovů. Optické vlastnosti připravených vlnovodů (profily indexu lomu) byly měřeny vidovou spektroskopií při vlnové délce 671 nm. Přítomnost, resp. hloubkové koncentrační profily aktivního prvku byly stanovovány metodou RBS. Studium složení povrchových vrstev vlnovodů bylo prováděno metodou ESCA.

Pro experimenty s difúzí erbia byla jako reakční tavenina byla použita směs dusičnanu sodného a dusičnanu erbitého a difúze byla prováděna při teplotě 350 °C. Klíčovým faktorem při čistě termické difúzi erbia se ukázala být přítomnost lithia v substrátu. Ve sklech obsahujících lithium docházelo k difúzi erbia do podložky, zatímco u skel, které lithium neobsahovaly, nedocházelo ke vzniku vlnovodů a nebyla zjištěna přítomnost Er^{3+} v povrchu vzorků. Podstatně účinnější je použití vnějšího elektrického pole, kdy bez ohledu na přítomnost lithia v substrátu bylo erbium nalezeno ve všech vzorcích (obr. 1).

Difúze mědi byla prováděna podobně jako difúze erbia. Hlavním problémem našich experimentů s difúzí mědi však bylo nalezení vhodných reakčních směsí, které by umožňovaly difúzi iontů s převážně jedním oxidačním číslem, tj. Cu^{I} nebo Cu^{II} . V literatuře uváděné vlnovody byly připraveny s použitím taveniny obsahující síran mědnatý (cit.² a citace v tomto článku), my jsme se zaměřili především na reakční směsi s mědí v oxidačním stavu I. Vlnovod obsahující převážně Cu^{I} by měl mít velmi malé tlakové i tahové pnutí a tím by nedocházelo ke vzniku optického dvojlomu ve vlnovodné



Obr. 1. Srovnání koncentračních profilů Er^{3+} měřených metodou RBS ve skleněných podložkách bez lithia a obsahujících lithium (difúze v elektrickém poli ze směsi $\text{NaNO}_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 350 °C)



Obr. 2. Změny hloubkových profilů indexu lomu vlnodů v závislosti na různých dobách iontové výměny (čistě termická difúze z Cu_2Cl_2 , 500 °C, 10–40 min)

vrstvě. Podle³ by také ionty Cu^I zajišťovaly aktivní funkci vlnovodu. K tomuto účelu byly použity směsi obsahující Cu_2Cl_2 a/nebo CuI , a difúze byly opět prováděny čistě termickým způsobem a s použitím vnějšího elektrického pole. Připravené vlnovody měly velmi dobrou kvalitu (obr. 2) – nepoškozený povrch a malé optické ztráty, vlnovodem se šířilo až 8 vidů (40 min. 500 °C, Cu_2Cl_2), hloubka vlnovodu dosahovala až 20 μm a změna indexu lomu byla až 0,019.

Z dosavadních výsledků vyplývá, že je velmi obtížné, ne-li nemožné, získat vlnovod, který by obsahoval měď pouze v jednom oxidačním stavu. K přechodu Cu^I na Cu^{II} a opačně může docházet již při zahřívání reakční směsi, případně ke změně oxidačního stavu přispívá i složení substrátu.

Velmi zajímavým aspektem vlnodů „mědi“ je jejich možné použití ve speciálních vlnodných biosenzorech založených na excitaci povrchových plasmonů. Pro tento účel jsou vhodné velmi mělké vlnodné vrstvy připravené výměnou iontů s podobným iontovým poloměrem, tj. např. právě $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$. Z tohoto hlediska je velmi důležité znát vlastnosti, resp. složení vlnodů ve velmi tenkých povrchových vrstvách, případně možnosti jejich úmyslného i neúmyslného ovlivnění (např. při čištění připravených vlnodů). Měření ESCA prokázalo, že v povrchových vrstvách vlnodů snadno dochází k pohybu menších částic Cu^{II} do hlubších podpovrchových vrstev a následkem toho ke zvyšování relativní koncentrace Cu^I na povrchu vzorku.

LITERATURA

1. Granty GA ČR č. 102/99/1391 a 102/99/0549.
2. Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L. D., D'Acipito F., Quaranta A.: *J. Appl. Phys.* 83, 1200 (1998).
3. Ehrhart D., Brettschneider A.: *Proc. of XVII. International Congress on Glass*, sv. 3, str. 157, Chinese Ceramic Society, Beijing 1995.

07 NĚKTERÉ ASPEKTY PŘÍPRAVY TENKÝCH VRSTEV NITRIDŮ PRVKŮ 3. PODSKUPINY¹

JOSEF STEJSKAL^a a JINDŘICH LEITNER^b

^aÚstav anorganické chemie, ^bÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 1905, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Josef.Stejskal@vscht.cz

Nitridy prvků 3. podskupiny, AlN , GaN , InN a jejich pevné roztoky, např. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, jsou polovodivé materiály s přímým přechodem a širí zakázaného pásu energie, E_g , v rozmezí od 1,9 eV (InN) do 6,2 eV (AlN). Jsou chemicky značně inertní, mají vysokou tepelnou vodivost a jsou odolné vůči záření. Jejich aplikace jsou proto směřovány do oblasti přípravy zdrojů záření v krátkovlnné oblasti viditelné části spektra, UV fotodetektorů, slunečních článků, tranzistorů s vysokou elektronovou pohyblivostí, povrchových akustických vlnodů a výkonových elektronických součástek². Nejčastěji aplikovanou technologií jejich přípravy je technologie VPE (Vapor Phase Epitaxy) z organokovových systémů³.

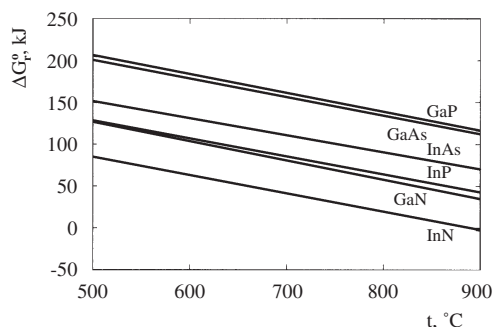
Z technologického hlediska existují tři zásadní problémy přípravy strukturně dokonalých epitaxních vrstev, vhodných pro aplikace v elektronice:

1. Obtížná dostupnost monokrystalických objemových A^{III} nitridů v požadované strukturní kvalitě, a tím i absence homoepitaxního růstu.
2. Nízká termodynamická stabilita nitridů při běžných deponičních teplotách (viz obr. 1).

Tabulka I

Rovnovážné fázové složení systému $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-In}(\text{CH}_3)_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ při tlaku 101,325 kPa (s – pevný roztok (Ga, In)N, l – tavenina (Ga, In), B^V/A^{III} – vstupní poměr složek B^V a A^{III})

t [°C]	Fázové složení pro různé hodnoty poměru B^V/A^{III}				
	10000	1000	100	10	1
500	s	s	s	s	s, l
600	s	s	s	s	s, l
700	s	s	s, l	s, l	l
800	s, l	s, l	s, l	l	l
900	s, l	l	l	l	l



Obr. 1. Teplotní závislost standardní Gibbsovy energie pro reakce: $2 \text{A}^{III}\text{B}^V(\text{s}) = 2 \text{A}^{III}(\text{l}) + \text{B}_2^V(\text{g})$

3. Vysoká termodynamická stabilita amoniaku jako nejčastěji používaného dusíkového prekurzoru a hledání alternativních zdrojů, např. azidovodík, 1,1-dimethylhydrazin.

Podobně jako u jiných materiálů A^{III}B^V byl i zde proveden termodynamický rozbor v příslušných chemických systémech^{4,5} a byly vymezeny podmínky jejich přípravy. V současné době je v Ústavu anorganické chemie VŠCHT konstruováno laboratorní zařízení pro přípravu těchto látek metodou MOVPE.

LITERATURA

1. Grant č. 104/00/0572, Grantová agentura České republiky.
2. Neumayer D. A., Ekerdt J.G.: Chem. Mater. 8, 9 (1996).
3. Nakamura S., Harada Y., Seno M.: Appl. Phys. Lett. 58, 2021 (1991).
4. Leitner J., Stejskal J.: Mater. Lett. 28, 197 (1996).
5. Leitner J., Stejskal J.: Mater. Lett. 35, 85 (1998).

08 TRANSPARENTNÉ MULLITOVÉ VRSTVY¹

ZUZANA HOLKOVÁ a LADISLAV PACH

Katedra keramiky, skla a cementu Chemickotechnologickej fakulty, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: holkova@chelin.chtf.stuba.sk

Keramiky mullitového zloženia pripravená sál-gél procesom má výborné mechanické, chemické a tepelné vlastnosti.² Stáva sa dôležitým inžinierskym materiálom a nachádza tiež uplatnenie v optike a elektronike. Pórovitá mullitová keramiky môže byť použitá pre vysokoteplotné separácie. Gélový prekurzor mullitového zloženia môže byť jednofázový (použitie alkoxydov – Si, Al) alebo dvojfázový (koloidné roztoky SiO₂, AlOOH) (cit.³). V jednofázovom géle zložky Si, O, Al sú premiešané na atomárnej úrovni (Si–O–Al), preto tento gél kryštalizuje už pri teplote 980 °C, ale jeho spekanie je pomalé až do teplôt 1600 °C. Dvojfázový gél naopak, najprv sa intenzívne speká už pri teplote 1220 °C a až potom kryštalizuje na mullit. Z tohto dôvodu dvojfázový gél je vhodný na prípravu mullitovej keramiky.

Práca je zameraná na prípravu a meranie optickej priepustnosti (transparentnosti) dvojfázových monolitických mullitových vrstiev pripravených z koloidných SiO₂ (~20 nm) a AlOOH (~10 nm) častíc a na sledovanie vzťahu optických vlastností (UV-VIS spektrá) od množstva pridávaného oxidu železitého.

Mullitový gél so stechiometrickým zložením (3Al₂O₃·2SiO₂) sa pripravil z böhmitu (Condea, SRN, veľkosť častíc 10 nm) a SiO₂ sólu (Tosil, veľkosť častíc 20 nm). Do böhmitového sólu, ktorý sa získal peptizáciou AlOOH kyselinou dusičnou sa pridával za mixovania SiO₂ sál a Fe(NO₃)₃ v množstvách 1 hm.%, 0,5 hm.%, 0,2 hm.%, 0,05 hm.% ako Fe₂O₃/na mullit. Zo získaného sólu sa vytvorili tenké filmy, ktoré sa voľne sušili pri laboratórnej teplote a potom sa spekali pri teplotách 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, po dobu 1 min, 10 min, 1 hod. Transparentnosť mullitových vrstiev sa merala v oblasti vlnovej dĺžky $\lambda = 200\text{--}1000$ nm na UNICAM HELIO α spektrofotometri. Fázové zloženie sa sledovalo Rtg. difrakčnou analýzou pomocou difraktometra Dron 2 so žiarením CoK α .

Transparentnosť mullitových vrstiev závisí od teploty spekania, doby spekania a množstva prídavku Fe₂O₃. Prítomnosť oxidu železitého urýchľuje kryštalizáciu mullitu, tiež pôsobí na farebnosť a svetelnú priepustnosť vzoriek. Mullitové vrstvy spekané pri uvedených teplotách a časoch vykazujú transparentnosť od vlnovej dĺžky $\lambda \sim 350$ nm. Najvyššia transparentnosť vrstiev sa dosiahla pred kryštalizáciou mullitu pri teplote 1200 °C, v rôzne dlhých časových intervaloch spekania vo všetkých vzorkách. Vrstvy s obsahom 0,5 hm.% Fe₂O₃ a 0,2 hm.% Fe₂O₃ spekané pri 1200 °C/1 hod dosahujú hodnoty transmitancie pri vlnovej dĺžke $\lambda = 900$ nm nad 70 %. Vrstvy s obsahom 1 hm.% Fe₂O₃ a 0,05 hm.% Fe₂O₃ pri tej istej teplote a dobe spekania dosahujú hodnoty transmitancie nad 60 %. Pri teplote spekania 1250 °C, po kryštalizácii mullitu nastáva výrazný vplyv teploty a doby spekania v závislosti od obsahu oxidu železitého na transparentnosť vrstiev. A to hlavne vo vzorkách obsahujúcich 0,05 hm.% Fe₂O₃ a 1 hm.% Fe₂O₃. Hodnoty transmitancií (pri vlnovej dĺžke $\lambda = 900$ nm) týchto vrstiev spekaných pri 1250 °C/1 hod poklesli o ~20 % oproti vrstvám spekaným pri tej istej teplote 10 minút. Vplyv doby spekania so stúpajúcou teplotou postupne slabne a pri 1350 °C sa úplne stráca. Ale, s rastúcou teplotou sa výrazne mení transparentnosť. Medzi hodnotami transmitancií ($\lambda = 900$ nm) pri 1250 °C/1 hod a 1350 °C/1 hod je rozdiel až 40 %. Pri obsahoch 0,5 hm.% Fe₂O₃ a 0,2 hm.% Fe₂O₃ hodnoty transmitancií klesajú pozvoľna s rastúcou teplotou a dobou spekania. Rtg.-difrakčnou analýzou sa dokázala prítomnosť mullitovej fázy a α -Fe₂O₃ v transparentných mullitových vrstvách spekaných pri teplote 1250 °C/1 hod.

Kryštalizácia mullitu zhoršuje transparentnosť vrstiev. Transformácia medziproduktu pri spekaní je kľúčovým bodom pri zachovaní si vysokej počiatkovej transparentnosti surových vrstiev. Preto monitorovanie transparentnosti počas tepelného procesu je dôležité.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA č. 1/7353/20, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Pach L., Komarneni S., Liu Ch.: J. Porous Mat. 1, 155 (1995).
3. Sundaresan S., Aksay I. A.: J. Am. Ceram. Soc. 74,10 (1995).

09 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKÁCIA ŠTRUKTÚRY ZMESI HYDROXIDOV HORČÍKA A HLINÍKA PRI INTENZÍVNOU MLETÍ¹

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ^{a,b}
a MAGDALÉNA LUXOVÁ^a

^aÚstav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: stevula@saske.sk, ^bKatedra environmentalistiky Stavebnej fakulty TU, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika

Komplexné oxidy so spinelovou štruktúrou, často nazývané „spinely“, sa radia ku skupine strategických materiálov, ktoré sa používajú v širokej oblasti moderných technológií. Spinely na báze hlinitanu horečnatého (MA spinely) nachá-

dzajú priame uplatnenie v priemysle žiaruvzdorných keramických materiálov a stavív. Moderné aplikácie MA spinelu sa uplatňujú pri výrobe katalyzátorov, článkov a vlhkostných senzorov². Pre jeho vynikajúce optické vlastnosti je MA spinel úspešným substrátom pre tenké polovodičové filmy³. Tradične sa MA spinel pripravuje vysokoteplotnou tuhofázovou syntézou. Dosiahnutie vysokej fázovej čistoty spinelu touto konvenčnou cestou prípravy pre jeho špeciálne aplikácie je obtiažne. Čoraz väčší význam z hľadiska intenzifikácie tuhofázových reakcií a dosiahnutia cieľových vlastností materiálov nadobúdajú neštandardné mechanochemické postupy⁴. Ich aplikácia pre tuhofázovú syntézu má výhody pred tradičnými chemickými metódami, lebo sa redukovujú mnohé environmentálne problémy.

Cieľom tejto práce je študovať mechanochemickú modifikáciu štruktúry zmesi prekursorov hydroxidového typu v zariadení intenzívneho mletia a vývoj spinelovej štruktúry pri následnom ohreve mehanosyntetizovaných vzoriek.

Zmes štartujúcich homogenizovaných zmesí práškov gibbsitu (Lachema) a brucitu (Fluka) vysokej čistoty a jemnosti v molárnom pomere 2:1 sme podrobili planetárnemu mletiu vo volfrámkarbidovej komore pri relatívnom zrýchlení 12,9 g v časoch mletia 0,5 až 12 hodín. Produkty mehanosyntézy i porovnávajúcej neaktivovanej zmesi sme podrobili výpalu v rozmedzí teplôt 200–1300 °C v muflovej peci po dobu 3 hodín. Zmeny štruktúry a vývoj novej fázy počas mletia a v kombinácii s výpalom zmesi prekursorov sme sledovali röntgenograficky a metódou IČ.

Získané výsledky vedú k nasledovným záverom:

1. Zmes brucitu a gibbsitu je jednoduchou fyzikálnou zmesou častíc zložiek len v počiatočnom štádiu mletia. Počas predlžujúceho sa intenzívneho mletia zmesi hydroxidov Mg a Al dochádza k ich amorfizácii a mechanochemickej dehydratácii za vytvorenia vysokoreaktívnych medziproduktov, reakciou ktorých po 8 h mletia vzniká amorfný hlinitan hořečnatý.

2. Porovnávacie štúdium vývoja spinelovej štruktúry pri následnom ohreve neaktivovanej a mehanosyntetizovanej vzorky zmesi (mletá 8 h) potvrdilo priaznivý vplyv zárodkov amorfného spinelu na proces kryštalizácie. Zatiaľ čo röntgen-amorfna mehanosyntetizovaná vzorka je tepelne stála do teploty 500 °C a intenzívna kryštalizácia začína už pri 700 °C, u neaktivovanej zmesi sa na difraktogramoch pri nižších teplotách pozorujú aj fázy produktov dehydratácie – böhmít a periklas a náznaky línií spinelovej fázy až pri teplote 900 °C. Tieto skutočnosti potvrdzujú aj IČ spektrá. Absorpčné pásy pri vlnôčtoch 540 a 680 cm⁻¹ typické pre vibrácie Mg–O a Al–O skupín spinelovej štruktúry sa pozorovali len v prípade kalcinátu mehanosyntetizovanej vzorky. Kalcinát z neaktivovanej zmesi pri 1300 °C ešte stále obsahuje nezreagované produkty dehydratácie, zatiaľ čo kalcinát mehanosyntetizovanej vzorky dokazuje vysokú homogenitu spinelovej štruktúry.

3. Kryštalizácia amorfnej mehanosyntetizovanej fázy na MA spinel prebieha pri teplote, ktorá je o 400 °C nižšia ako v prípade neaktivovanej zmesi hydroxidov⁶.

LITERATÚRA

1. Projekt č. 2/7040/2000, VEGA – Vedecká grantová agentúra MŠ SR a SAV.

2. Yamazoe Y., Shimizu Y.: Sens. Actuators 10, 379 (1986).
3. Gusmano G., Montesperelli G., Traversa E.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 743 (1993).
4. Tkáčová K., Številová N.: Ceramics-Silikáty 36, 109 (1992).
5. Lepkova D., Batarjav A., Samuneva B., Ivanova Y., Georgieva L.: J. Mat. Sci. 26, 4861 (1991).
6. Številová N., Luxová M., Boldižárová E., Kaňuchová M., Plešingerová B., v: Zb. III. seminára „Príprava keramických materiálov“ (Plešingerová B, Kuffa T., ed.), str 81. HF TU Košice 1999.

10 KINETIKA ROZPOUŠTĚNÍ KŘEMENNÉHO SKLA¹

ALEŠ HELEBRANT A KAMILA POLNICKÁ

Ústav skla a keramiky, Fakulta chemické technologie VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: ales.helebrant@vscht.cz

Koroze křemičitých skel je komplexní proces interakce mezi povrchem skla a vodnými roztoky. Výsledkem interakce rozpouštění skla jsou změny ve složení korozního roztoku i změny v povrchu skla. Kinetika interakce je popisována pomocí třech dílčích kroků³: 1) rozpouštění matrice SiO₂; 2) zpětné srážení rozpuštěných složek skla ve formě málo rozpustných sloučenin (křemičitany, sírany, uhličitany) a 3) interdifúze alkalických iontů a H₃O⁺ v povrchové vrstvě skla. Existuje celá řada modelů popisujících kinetiku koroze skel³. Vzhledem ke složitosti procesu obsahují kinetické rovnice řadu konstant a parametrů dílčích dějů, u kterých není vždy jisté, zda jsou skutečně nezávislé na dějích ostatních. Aby bylo možné modelů využít pro predikci chování skel, je nutné ověřit platnost modelů pro jednotlivé dílčí děje. Tato práce je zaměřena na první z nich, tj. na rozpouštění matrice SiO₂.

Cílem práce je 1) ověřit modelový předpoklad, podle kterého je rychlost rozpouštění skelné matrice tvořené tetraedry SiO₂ přímo úměrná rozdíl mezi nasycenou a aktuální koncentrací SiO₂ v roztoku; 2) Zjistit rychlost rozpouštění křemičité sítě pro případ, kdy dojde k přeměně povrchové vrstvy skla na gel. Aby byl vyloučen vliv zpětného srážení a interdifúze, bylo sledováno rozpouštění křemenného skla a gelu SiO₂ připraveného metodou sol-gel. Rychlost rozpouštění křemenného skla byla sledována na drti (frakce 0,315–0,5 mm) ve třech roztocích se zvýšenou koncentrací SiO₂ (c₀ = 50; 150; 300 g.m⁻³). Jeden gram drtě byl korodován v 50 ml roztoku o pH 7 po dobu od 24 do 144 hodin. Tvorba gelové vrstvy na povrchu skla byla simulována pomocí křemičité vrstvy, vytvořené na mikroskopických podložních sklech metodou sol-gel z tetraethoxysilanu. Vysušením naneseného gelu na 100 a 450 °C byly připraveny dvě řady vzorků s vrstvami obsahujícími různé koncentrace hydroxylových skupin. Tak byl simulován různý stupeň přeměny povrchu skla v křemičitý gel po delší době interakce. Celkový potažený povrch skla (27,5 cm²) byl exponován v 50 ml roztoku NaOH s počátečním pH 10,5 po dobu 5–168 hodin. V důsledku rozpouštění SiO₂ došlo k rychlému poklesu pH na hodnotu 7,7, která zůstala po zbytek měření přibližně konstantní. Interakce byla ve všech

případech sledována při teplotě 60 °C. Koncentrace SiO₂ v ko-rozním roztoku byla určena spektrofotometricky.

Během prvního dne interakce skelné drtě s koncentrova-nými roztoky zůstala koncentrace SiO₂ prakticky nezměněna, poté nastal její plynulý nárůst, který je možný popsat rovnicí (1):

$$c = c_0 + (c_s - c_0) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{S}{V} k(t - t_0) \right] \right\} \quad \text{pro } t \geq t_0 \quad (1)$$

Hodnoty nasycené koncentrace $c_s = 636 \text{ g.m}^{-3}$ a rychlostní konstanty $k = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m.h}^{-1}$ byly určeny z experimentálních dat metodou nejmenších čtverců. Stejně hodnoty lze použít nezávisle na počáteční hodnotě koncentrace SiO₂ v roztoku.

Z hodnot k a c_s lze určit i hodnotu rychlosti rozpouštění³ odpovídajícího rychlosti posunu rozhraní sklo-roztok za před-pokladu nulové počáteční koncentrace SiO₂ v roztoku:

$$a_0 = k \frac{c_s}{\rho x_{Si}} \quad (2)$$

kde $r = 2,6 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ je hustota křemenného skla, $x_{Si} \approx 1$ je hmotnostní zlomek SiO₂ ve skle. Hodnota $a_0 = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$. Hodnota $t_0 = 24$ hodin určuje čas, při kterém začíná rozpou-štění. Vysvětlení tohoto zpoždění může spočívat ve faktu, že nejprve dochází k relativně pomalé přeměně povrchové vrstvy skla na gel SiO₂ a teprve vzniklá gelová vrstva se rozpouští. Jde tedy o dva následné děje. Při vyšších teplotách interakce⁴ ($T > 85$ °C) nebylo toto časové prodloužení pozorováno. Vznik ge-lové vrstvy je v tomto případě pravděpodobně mnohem ry-chlejší. Zmíněné vysvětlení podporuje i srovnání rychlosti rozpouštění křemenné drtě s rychlostí rozpouštění gelové vrst-vy připravené na podkladovém skle metodou sol-gel. Ta se v případě vrstvy vysušené na 100 °C rozpouštěla rychlostí $a_0 = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$ a v případě vrstvy vysušené na 450 °C byla z časové závislosti koncentrace SiO₂ v roztoku získána hod-nota $a_0 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$. Rychlost rozpouštění skelné matrice byla tedy velmi blízká rychlosti rozpouštění gelu SiO₂.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr MSM:223100002 Chemie a technolo-gie materiálů pro technické aplikace, ochranu zdraví a ži-votního prostředí.
2. Grant č. 106/99/1419 Grantové agentury České repub-liky.
3. Helebrant A.: *Ceramics* 41, 147 (1997).
4. Helebrant A., Jiříčka A., v: *Proc. 5th ESG Conf. Glass Science and Technology for the 21st Century* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., ed.), sv B1, str. 11–17. The Czech Glass Society, Prague 1999.

11 PŘÍPRAVA A SPEKANIE GÉLOV HYDROXYAPATITU¹

RADOSLAVA ŽUROVČÍKOVÁ^a a JÁN MAJLING^b

^a*Katedra environmentalistiky, Stavebná fakulta TU, Vysoko-školská 4, 042 00 Košice, e-mail: durovcik@ccsun.tuke.sk,*

^b*Katedra keramiky, skla a cementu, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

Keramika na báze hydroxyapatitu patří mezi biokompati-bilné keramické materiály. Hlavnou požiadavkou na takéto materiály je ich biokompatibilita, resp. bioaktivnosť. Hutná apatitová keramika sa používa predovšetkým ako náhrada kostí. Jednou z najdôležitejších vlastností keramických ma-teriálov je ich mechanická pevnosť. Pozornosť pri dosahovaní vysokej hutnosti keramických telies sa sústreďuje na eliminá-ciu defektov mikroštruktúry, či už v procese tvarovania alebo výpalu.

Vysoká hustota surových výliskov keramických práškov vo všeobecnosti prednaznačuje aj vysokú hustotu preparátov po ich výpale.

Cieľom tejto práce bolo dosiahnuť vysokú hustotu prepa-rátov pomocou tvarovania gélov hydroxyapatitu izostatickým lisovaním tlakmi až na úroveň 1000 MPa. Precipitácia gélov sa uskutočnila z nasýteného roztoku Ca(OH)₂ a roztoku H₃PO₄. Výhodou tohto postupu je, že reakciou nevzniká žiadny ved-lajší produkt okrem vody, ktorý by bolo potrebné pracne premývať.

Pri tomto spôsobe prípravy gélu sa využilo viacnásobné sýtenie s Ca(OH)₂. Hydroxyapatit vysedimentovaný v prvom zrážacom cykle sa označuje ako gél A. Analogickým postu-pom prebehlo zrážanie hydroxyapatitu z novonasýteného roz-toku Ca(OH)₂. Získaný produkt sa označuje ako gél B. Zo supernatantu sa znova získal nasýtený roztok Ca(OH)₂ pre tretí zrážací cyklus, pričom precipitácia hydroxyapatitu prebehla rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch. Pro-duct sa označil ako gél C.

Zo suchých práškov sa vylisovali tlakom 45 MPa tabletky ($\varnothing = 15,0 \text{ mm}$, $m \approx 0,3 \text{ g}$), ktoré sa následne izostaticky dolisovali tlakmi 150, 300, 500, 700 a 1000 MPa v osobitnej tlakovej komore.

Z výsledkov rtg-fázovej analýzy vyplýva, že gély A a C predstavovali jednofázové systémy hydroxyapatitu, pričom gél B obsahoval ako sprievodnú fázu C₃P ($\approx 7,5 \text{ hm.}\%$).

Výskyt C₃P u gélu B môže byť vysvetlený nedostatočnou dĺžkou miešania precipitovaného gélu, kedy sa ešte v pre-cipitáte vyskytoval nezreagovaný C₃P².

Zmerané hodnoty špecifických povrchov boli nasledovné – gél A: 128 m².g⁻¹, gél B: 111 m².g⁻¹, gél C: 120 m².g⁻¹. Vzorky po izostatickom lisovaní mali sklovitý vzhľad. S výškou liso-vacieho tlaku sa zvyšovala translucencia vzoriek. Lisovateľ-nosť pripravených gélov je približne rovnaká. Závislosť hus-toty teliesok od lisovacieho tlaku je v prvom priblížení lineár-na, čo poukazuje na neprítomnosť tvrdých agregátov častíc prášku.

Z dilatometrických záznamov vyplýva, že najlepšiu speka-vošť má hydroxyapatitový xerogél B, ktorý obsahuje malú prímes trikalciumpfosfátu. Prítomnosť tejto sekundárnej fázy (C₃P) síce obmedzuje rast zrn, ale napomáha zhutňovaciemu

procesu. Z vyhodnotenia relatívnych hustôt (pričom za teoretickú hustotu hydroxyapatitu sa považovala hustota $3,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) vyplýva, že hustota teliesok po ich výpale nekorešponduje vo všetkých prípadoch s hustotou surových výliskov, tj. vyššia hustota surových výliskov nezodpovedá vyššej hustote teliesok po výpale, ako je to v iných keramických systémoch bežným zvykom. Príčinou je expandácia teliesok pri teplotách, pri ktorých bol už spekací proces (eliminácia pórov) ukončený.

Analogické poznatky o chovaní gélov hydroxyapatitu lisovaného vysokými tlakmi boli dosiahnuté v práci³.

Môžeme zhrnúť, že vykonaným zrážacím postupom je možno pripraviť gély hydroxyapatitu s vysokým špecifickým povrchom, ktoré začínajú dobre spekať už pri teplotách blízkych $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Telieska lisované vysokým tlakom vykazujú termickú nestabilitu, ktorá sa prejavuje ich expanziou pri teplotách, pri ktorých bol už spekací proces ukončený.

LITERATÚRA

1. Grant Copernicus CIPA-CT94-0233.
2. Bakó Z., Kotsis I: *Ceram. Int.* 18, 373 (1992).
3. Majling J., Znášik P., Pálová A., Svetík Š.: *J. Mater. Res.* 12, 198 (1997).

12 CHEMICKÉ ÚPRAVY TITANU PRO DENTÁLNÍ APLIKACE¹

LENKA JONÁŠOVÁ a ALEŠ HELEBRANT

Ústav skla a keramiky VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: jonasovl@vscht.cz

Silikátové materiály, ktoré vytvárajú priamu pevnou väzbu s kosť prostredníctvom tvorby biologicky aktívneho apatitu na svém povrchu, jsou již široce klinicky používány jako náhrady lidských kostí²⁻⁴, avšak nemohou nahradit vysoce zatížené kosti, protože jejich lomová houževnatost je nižší než lomová houževnatost lidských kortikálních kostí⁵. Za podmínek vysokého zatížení jsou klinicky používány kovové materiály (titan a jeho slitiny). Ty však nevytvářejí přímou väzbu s kostí, proto jsou testovány různé modifikace jejich povrchu, které by vedly k tvorbě povrchové vrstvy hydroxyapatitu (HA)^{6,7}.

Mezi nejnovější metody aktivace povrchu titanu patří úprava v alkalických roztocích. Autoři popisují, že po expozici v NaOH za zvýšené teploty se na povrchu Ti vytváří vrstva hydratovaného gelu TiO_2 s adsorbovanými Na^+ ionty, které po tepelném zpracování na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ přechází na titaničitan sodný, resp. až na nereaktivní rutil⁸. Dřívějšími experimenty bylo zjištěno, že tvorba sodno-titaničité vrstvy a následně i tvorba HA v povrchu po expozici v SBF (simulated body fluid) není zcela reprodukovatelná, patrně následkem rozdílů v povrchové struktuře titanu⁹. Vznikla tak otázka, zda by bylo možné provést takovou úpravu povrchu, kterou by se rozdílů zmíněného druhu setřely a zároveň se vytvořil zdrsňený povrch, který by mohl přetrvat i po alkalickém loužení a zvýšit nukleární aktivitu i po tepelném zpracování.

Jako nejvhodnější metoda se ukázala expozice Ti v HCl za kontrolovaných redox podmínek za vzniku TiH_2 , který

způsobí nerovnoměrné rozpouštění kovu a tím vzniká nerovný členitý povrch. K potvrzení, že úprava Ti roztokem HCl s následnou alkalickou úpravou má zřetelný efekt na růst vrstvy HA po expozici v SBF, byla provedena řada experimentů s vyhodnocením výsledků optickou mikroskopií. U povrchů tepelně nezpracovaných byla zjištěna tvorba izolovaných sférolitů HA již po dvou dnech expozice v SBF, avšak jejich četnost byla větší u vzorků předupravených HCl. Po 10 dnech byla na vzorcích upravených HCl souvislá vrstva HA, zatímco na vzorcích bez této úpravy byla vrstva nesouvislá. Výsledky svědčí o reprodukovatelnější a rovnoměrnější tvorbě HA, je-li povrch předem upraven leptáním v HCl.

Cílem dalších experimentů bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na^+ iontů, zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různénásobným oplachu vodou. Vylučování HA nebylo ovlivněno počtem oplachů, i když se koncentrace Na^+ iontů v povrchu značně lišila. Po 10 dnech byla tloušťka vrstvy u všech typů vzorků dostačující k tomu, aby byl RTG difrakční analýzou potvrzen HA.

Tento experiment byl opakován s tím, že po leptání v HCl a úpravě v NaOH s jedno- nebo pětínásobným oplachem byl vzorek vystaven teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Optickou mikroskopií byly pozorovány izolované sférolity po 5 dnech expozice a celistvá vrstva HA po 10 dnech u obou typů vzorků. Výsledky naznačují, že po tepelné úpravě dochází k tvorbě HA pomaleji, pravděpodobně díky menší hydrataci povrchové vrstvy.

Při moření Ti v prostředí HCl za kontrolovaných redox podmínek se uvolňuje H_2 , který částečně přechází do Ti, vytváří tuhý roztok, což může ovlivňovat mechanické vlastnosti Ti. Při měření pevnosti v tahu se hodnoty na upravených a neupravených vzorcích lišily, ale pokles pevnosti způsobený chemickou úpravou byl malý (cca 5 %).

Výše uvedené výsledky naznačily, že navrhovaná úprava povrchu Ti uvažovaného pro implantace, ovlivňuje rovnoměrnost tvorby HA a nemá výrazný vliv na snížení pevnosti vzorků.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr CEZ 223100002, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.
2. Hench L. L., Splinter R. J., Allen W. C., Greenlee T. K.: *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2, 149 (1971).
3. Jarcho M., Kay J. F., Guamer R. H., Drobeck H. P.: *J. Bioeng.* 1, 79 (1977).
4. Kokubo T., Shigematsu M., Nagashima Y., et al.: *Bull. Inst. Chem Res, Kyoto Univ.* 60, 260 (1982).
5. Kokubo T., Miyaji F., Kim H. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1127 (1996).
6. De Groot K., Geesing R. G. T., Klein C. P. A. T., Serekian P.: *J. Biomed. Mat. Res.* 21, 1375 (1987).
7. Klein C. P. A. T., Patka P., van der Lubbe H. B. M., Wolke J. G. C., de Groot K.: *J. Biomed. Mat. Res.* 25, 53 (1991).
8. Miyaji F., et al.: *Bioceramics* 7, 119 (1994).
9. Strnad J., Helebrant A.: *Procc. 5th ESG Conference* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., eds.), Czech Glass Soc., Prague, CZ, 1999, B2 str. 81–87.

13 LITHNÁ SKLA SE ZVÝŠENOU IONTOVOU VODIVOSTÍ^{1,2}

MARTIN MÍKA^a, JIŘÍ VONDRÁK^b
a BŘETISLAV KLÁPŠTĚ^b

^aÚstav skla a keramiky Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: mikam@vscht.cz, ^bÚstav anorganické chemie Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, Česká republika

Stálý zájem vědců o skla se zvýšenou iontovou vodivostí i za pokojové teploty svědčí o tom, že se jedná o nové perspektivní materiály^{3,4}. Tato skla označovaná též jako skelné elektrolyty patří do větší skupiny pevných iontových vodičů nazývaných pevné elektrolyty. Tyto materiály mají řadu výhod oproti elektrolytům kapalným. Jsou pevné, proto nemůže dojít k jejich vytečení, a obvykle nejsou korozivní. Elektrochemická zařízení s těmito elektrolyty mohou být často vyrobeny ve velmi kompaktní formě umožňující miniaturizaci⁵. Pevné elektrolyty mohou nalézt uplatnění při konstrukci primárních a sekundárních baterií, iontově selektivních elektrod a řady dalších slaboproudých prvků^{5,6}. Předností skelných elektrolytů je absence hranic zrn, jež mohou komplikovat transport iontů. Při vývoji materiálů požadovaného chování je výhodou možnost vhodně ovlivňovat vlastnosti skel kontinuální změnou chemického složení. Elektrický náboj je v těchto sklech přenášen pouze jedním druhem jednomocných kationtů. Nejčastějšími nosiči náboje jsou kationty Li⁺, Na⁺, Cu⁺, nebo Ag⁺. K dosažení zvýšené iontové vodivosti musí tato skla obsahovat vysokou koncentraci těchto nosičů, jež se do skla vnášejí jako oxidy nebo halogenidy. To často vede ke snížení sklotvornosti taveniny i stability skel vůči devitrifikaci.

Zvláštní pozornost je v současné době věnována skelným elektrolytům obsahujícím Li, neboť Li je lehké a vysoce elektropozitivní, což je výhodné např. při vývoji baterií s vysokou měrnou energií. Proto byla tato práce zaměřena právě na přípravu lithných skel se zvýšenou iontovou vodivostí. Nejdříve byla vybrána sklotvorná soustava. Skelné elektrolyty s Ag či Cu dosahují vysokých iontových vodivostí v soustavách na bázi P₂O₅ (cit.⁷) nebo MoO₃ (cit.⁸). MoO₃ netvoří sklo s Li₂O, ale P₂O₅ má výraznou sklotvornou schopnost, proto jsme se rozhodli připravit skla v soustavě Li₂O-MoO₃-P₂O₅.

Tabulka I

Složení skel v ion. %, stejnosměrná iontová vodivost při 25 °C (σ_{25}), předexponenciální faktory (σ_0) a aktivační energie (E_a)

Sklo	Li ion. %	P ion. %	Mo ion. %	$\sigma_{25} \cdot 10^6$ S.m ⁻¹	$\ln \sigma_0$ σ_0 v S.m ⁻¹ K	E_a kJ.mol ⁻¹
G1	50,00	50,00	0,00	0,05	14,985	64,60
G2	52,38	42,86	4,76	0,09	17,165	68,65
G3	54,55	36,36	9,09	2,88	14,138	52,55
G4	56,52	30,44	13,04	6,41	14,447	51,33
G5	58,33	25,00	16,67	7,67	13,017	47,34
G6	56,53	43,47	0,00	0,11	17,402	68,78
G7	50,00	40,00	10,00	2,39	20,764	69,43
G8	50,00	30,00	20,00	14,22	18,056	58,30
G9	50,00	20,00	30,00	16,88	17,703	57,00
G10	60,00	30,00	10,00	51,16	18,699	56,72

Složení skel vyjádřené v iontových procentech elektropozitivních prvků je uvedeno v tabulce I. Výchozí suroviny Li₂CO₃, LiPO₃ a MoO₃ byly navažovány tak, aby vzniklo 10 g skla. Směs surovin byla pečlivě promíchána po dobu 5 minut a pak byla tavena 30 minut v porcelánovém kelímku s víčkem při teplotě 950 °C. Poté byla tavenina prudce zchlazena vylitím do ocelové nerezové formy. Aby se zabránilo popraskání vzorku, byla forma předeřhávána na 90 °C a vzorek ve tvaru kruhové destičky byl rychle přemístěn z formy do temperovací pece na teplotu 300 °C, kde byl hodinu temperován a posléze pomalu zchlazen. Skelný stav připravených vzorků byl kontrolován rentgenovou difrakční analýzou.

Elektrická vodivost připravených skel byla určována z impedančních měření prováděných na elektrochemickém článku Pt|Li⁺-sklo|Pt, který byl tvořen vzorkem skla ve tvaru disku se třemi kruhovými Pt elektrodami (dvě středové elektrody a ochranný prstec). Impedance byla měřena v rozsahu frekvencí od 0,1 Hz do 100 kHz v teplotním intervalu 100 až 22 °C. Střídavé napětí vložené na vzorek mělo amplitudu 0,01 V. Naměřené impedance byly vyhodnoceny komplexní analýzou s použitím navržených náhradních obvodů a byla určena celková stejnosměrná elektrická vodivost. Celková vodivost skel se obecně skládá z iontové a elektronové vodivosti. Elektronová vodivost je však z důvodu neuspořádané struktury skel většinou velmi malá³, ale přítomnost stejných prvků v různých oxidačních stupních může vést k jejímu významnějšímu podílu. Studovaná skla byla připravována na vzduchu, a proto jsme předpokládali, že lithium bude přítomno pouze jako Li^I, fosfor jako P^V a molybden jako Mo^{VI}.

Vzhledem k tomu jsme považovali elektronovou vodivost za zanedbatelnou a celková vodivost byla považována za vodivost iontovou. Teplotní závislost stejnosměrné iontové vodivosti (σ) byla proložena funkcí $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$, kde T je termodynamická teplota, σ_0 je předexponenciální faktor, E_a je aktivační energie a R je plynová konstanta. Touto funkcí byly vypočteny stejnosměrné iontové vodivosti při 25 °C (σ_{25}), jež jsou společně s ostatními parametry uvedeny v tab. I.

První série skel (G1–G5) vycházela z LiPO₃, jež byl postupně nahrazován Li₂MoO₄. Skla byla získána až do 40 mol.% Li₂MoO₄. Jak ukazuje tab. I, σ_{25} rostla s rostoucím obsahem Li₂MoO₄. To mohlo být způsobeno rostoucím obsahem Li a Mo. Zvyšování vodivosti skla s rostoucím obsahem Li je dobře známo. Pro určení vlivu Mo bylo připraveno sklo G6,

ktoré neobsahovalo Mo a mělo stejný obsah Li jako sklo G4 obsahující 13 ion. % Mo. Hodnota σ_{25} u skla s Mo byla 58x vyšší než u skla bez Mo, což ukazuje na velmi pozitivní vliv Mo na vodivost. Toto zajímavé zjištění bylo ověřeno druhou sérií skel (G1, G7–G9), která měla konstantní obsah Li 50 ion. % a P byl postupně nahrazován Mo. Hranice sklotvornosti byla při 30 ion. % Mo. Hodnota σ_{25} rostla s rostoucím obsahem Mo, přičemž nejvyšší nárůst nastal po přidání prvních 10 ion. % Mo (G7). Avšak s rostoucím obsahem Li a Mo klesala sklotvornost taveniny a také stabilita skel představovaná klesajícím rozdílem mezi transformační teplotou a teplotou krystalizace určenými diferenční termickou analýzou. Při přípravě skla s nejvyšší hodnotou σ_{25} jsme vyšli ze složení, které obsahovalo 10 ion. % Mo, a přidali jsme maximální možné množství Li 60 ion. %. Připravené sklo G10 dosáhlo nejvyšší hodnoty $\sigma_{25} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

LITERATURA

1. Grant č. 106/98/P241, Grantová agentura České republiky.
2. Výzkumný záměr CEZ: MSM 223100002 Chemie a technologie materiálů pro technické aplikace, zdraví a ochranu prostředí.
3. Ravaine D.: *J. Non-Cryst. Solids* 38-39, 353 (1980).
4. Bunde A., Funke K., Ingram M. D.: *Solid State Ionics* 105, 1 (1998).
5. Linford R. G.: *Solid State Ionics* 28–30, 831 (1988).
6. Antonín V.: *Keramicke pevné elektrolyty*. SNTL, Praha 1985.
7. Minami T.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 273 (1985).
8. Shastry M. C. R., Rao K. J.: *Solid State Ionics* 37, 17 (1989).

14 PODMIENKY KVALITNÉHO TEPELNÉHO SPRACOVANIA TECHNICKÉHO PORCELÁNU DO TEPLoty 1000 °C

TOMÁŠ KOZÍK

Katedra technickej výchovy, Pedagogická fakulta, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Hornočermánska 4, 949 74 Nitra, Slovenská republika, e-mail: tkozik@ukf.sk

Stanovenie režimu výpalu technickej keramiky závisí od úrovne dosiahnutých poznatkov:

- o technologických vlastnostiach použitej keramickej zmesi vo vzťahu k použitým technológiám pri výrobe surového keramickeho telesa,
- o vplyve veľkosti a tvaru vypaľovaného výrobku na vznik napätových stavov v objeme výrobku počas jeho výpalu,
- o procesoch prebiehajúcich v keramickej zmesi pri tepelnom spracovaní a ich vplyve na tie fyzikálne vlastnosti keramickej zmesi, od ktorých závisia podmienky výpalu, najmä rýchlosti ohrevu,
- o technologických možnostiach a technickom stave páliačej pece dodržať stanovený režim výpalu.

V nízkoteplotnej oblasti výpalu, do teploty 400 °C, je režim výpalu limitovaný procesom uvoľňovania fyzikálne viazanej vody z keramickej zmesi, z ktorej je vyrobený výrobok. Podrobný rozbor výsledkov diferenčialnej termickej analýzy a výsledkov meraní jednosmernej a striedavej elektrickej vodivosti ukázal, že uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody v nízkoteplotnej oblasti do 120 °C prebieha v dvoch stupňoch¹.

Najslabšie viazané molekuly vody na povrchoch pórov a kapilár sú uvoľňované pri teplote 40–45 °C. Druhý stupeň uvoľňovania fyzikálne viazanej vody naväzuje na prvý s najväčšou intenzitou uvoľňovania pri 100–105 °C (cit.²). Najsilnejšie viazané formy vody sú uvoľňované v intervale teplôt 200–300 °C (cit.³).

Poznatky o uvoľňovaní fyzikálne viazanej vody v nízkoteplotnej oblasti vedie technológ výpalu orientovať sa na využívanie nízkoteplotného izotermického ohrevu, vo fáze nábehu ostrého ohrevu (teplota okolo 80 °C).

Proces uvoľňovania vysokoteplotnej fyzikálne viazanej formy vody z vypaľovaného telesa, v súvislosti s jeho veľkosťou a tvarom, môže byť prekrytý dehydroxidačným procesom. Prekrytie týchto dvoch procesov môže spôsobiť, pri nevhodne zvolenom režime výpalu, znehodnotenie pálenej produkcie vznikom trhlin v kriticky namáhaných miestach telesa. Je preto vhodné, pri výpale objemných a tvarovo zložitých telies, dosiahnuť v nich čo najlepšie objemové teplotné vyrovnanie pred začiatkom dehydroxidačného procesu^{4,5}.

Teplotná oblasť dehydroxidačného procesu 400–600 °C je obzvlášť významná pri vedení výpalu. Uvoľňovanie chemicky viazanej formy vody spôsobuje rozpad a defektnosť v usporiadaní oktaedrickej vrstvy, v prítomnom kaolinite keramickej zmesi. Prejavom tohto procesu je zníženie mechanickej pevnosti keramickej zmesi. V prípade, že vypaľované teleso bolo vyrobené technológiou vytvárajúcou technologickú textúru v objeme telesa, potom anizotropia zmien fyzikálnych vlastností v teplotných závislostiach má za následok vznik nežiadúcich medzivrstvových napätí, ktorých nepriaznivý účinok je zvýšený v dôsledku poklesu mechanickej pevnosti keramickej zmesi počas dehydroxidácie.

Pre technológiu výpalu to znamená, viesť výpal tak, aby pri výpale nedochádzalo k stotožneniu kritických miest napätosti daných tvarom telesa, s miestami najväčších objemových zmien v telese spôsobených textúrou a dehydroxidačným procesom.

V teplotnej oblasti od 600 °C do 800 °C je dôležité, aby pri výpale nedochádzalo k predčasnému uzatváraniu pórov na povrchu telies a tým zabráneniu odplynenia celého objemu vypaľovaného telesa. Ak je rýchlosť ohrevu zvolená tak, že uvedený jav nastane, potom vo vnútorných vrstvách objemu zostanú prítomné drobné póry, ktoré sa na vybrúsenej ploche prejavujú vo forme malých trhlín.

Okrem uvedených procesov, ktoré ovplyvňujú režim výpalu, v priebehu výpalu dochádza k lokálnym zmenám kvality materiálu spôsobených modifikačnou premenou SiO₂. Je preto dôležité, z pohľadu kvality výsledného produktu, sledovať množstvo a veľkosť prítomnej voľnej formy SiO₂ (cit.⁶).

LITERATÚRA

1. Kozík T., Štubňa I., Roháč J.: *Zb. konf. Výpal keramiky 91*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1991, str. 3–13.
2. Trnovcová V., Kozík T., Mariani E., Štubňa I.: *Silikáty* 32, 233 (1988).
3. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Zb. konf. Výpal keramiky 94*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1994, str. 29–37.
4. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Sklář a keramik* 40, 208 (1990).
5. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Sklář a keramik* 40, 232 (1990).
6. Kozík T., Štubňa I., Roháč J.: *Zb. konf. XXVI. Konference o porcelánu*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1996, str. 91–99.

01 CO NABÍZEJÍ UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODY V ELEKTROANALÝZE

KAREL VYTRÁS, IVAN ŠVANCARA,
JITKA JEŽKOVÁ a JIŘÍ KONVALINA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Karel.Vytras@upce.cz

V roce 1958 uveřejnil Adams předběžné sdělení¹, v němž upozornil na nový typ uhlíkových elektrod pro voltametrii. Původní ideou bylo najít alternativu k tehdy široce využívané rtuťové kapkové elektrodě, která kvůli rozpouštění rtuti nemohla být aplikována v oblasti anodických potenciálů. Tato původní idea „kapající uhlíkové pasty“ se sice vůbec neosvědčila, avšak později v souvislosti s vývojem technik rozpouštěcí voltametrie tyto elektrody umožnily akumulaci analytů založenou na dosud nepoužívaných principech (jedná se především o extraktivní akumulaci). To lze doložit odkazy na nedávné přehledové práce²⁻⁶. V tomto příspěvku bychom rádi ukázali na možnosti využití uhlíkových pastových elektrod v různých elektroanalytických technikách, počínaje rovnovážnou potenciometrií až po tzv. stripping metody.

Se zřetelem na měření potenciálu v rovnovážném stavu, uhlíkové pastové elektrody mohou být vzhledem k jejich složení klasifikovány jako iontově-selektivní elektrody s kapalinovou membránou. Pastová kapalina obvykle vykazuje velmi dobré extrakční schopnosti, zejména vzhledem k iontovým párům složeným z lipofilních částic. Potenciál takové elektrody je pak určen především iontovou výměnou na mezifázovém rozhraní mezi uhlíkovou pastou a roztokem vzorku, což vede k vytvoření Donnanova potenciálu

$$\Delta\phi = RT/z_iF \ln a_i(\text{roztok})/a_i(\text{pasta})$$

Při využití uhlíkových pastových iontově-selektivních elektrod lze tedy aplikovat všechny principy a doporučení známé pro elektrody s kapalinovými/polymerními membránami⁷.

Před časem jsme uveřejnili práci⁸ o nových typech uhlíkových pastových elektrod, když jsme dosud používané nepolární pastové kapaliny (parafinový nebo silikonový olej) nahradili polárnějšími, často využívanými také jako plastifikátory polymerních membrán iontově-selektivních elektrod. Brzy se ukázalo, že takto upravené elektrody jsou schopny akumulovat ionty na základě tvorby iontových asociátů, které se případně extrahují do pastové kapaliny. Některé nově použité pastové kapaliny se v kyselém prostředí chovaly jako iontoměniče, neboť obsahují skupiny schopné vázat protony. Takto se například chovají elektrody obsahující trikresylfosfát, které se osvědčily jako čidla schopná akumulovat některé lipofilní anionty ve formě iontových párů. Tyto pak mohou být následně redukovány buď voltametriky⁸⁻¹⁰, kdy se postupně mění potenciál elektrody k záporným hodnotám a sleduje se proudový signál, nebo konstantním proudem za sledování změny elektrodového potenciálu (tzv. potenciometrická stripping analýza)^{11,12}.

LITERATURA

1. Adams R. N.: *Anal. Chem.* 30, 1576 (1958).
2. Kalcher K.: *Electroanalysis* 2, 419 (1990).

3. Vytřas K., Švancara I.: *Chem. Listy* 88, 412 (1994).
4. Kalcher K., Kauffmann J.-M., Wang J., Švancara I., Vytřas K., Neuhold C., Yang Z.P.: *Electroanalysis* 7, 5 (1995).
5. Kalcher K., Schachl K., Švancara I., Vytřas K., Alemu H.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 3, 57 (1997).
6. Walcarus A.: *Electroanalysis* 10, 1217 (1999).
7. Vytřas K., v: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology* (Swarbrick J., Boylan J. C., ed.), sv. 12, str. 347. Marcel Dekker, New York 1995.
8. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
9. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková R., Hvizdalová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2039 (1993).
10. Švancara I., Konvalina J., Schachl K., Kalcher K., Vytřas K.: *Electroanalysis* 10, 435 (1998).
11. Vytřas K., Konvalina J.: *Electroanalysis* 10, 787 (1998).
12. Konvalina J., Vytřas K.: v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí* (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 99. Univerzita Pardubice, Pardubice 1999.

02 SPEKTRÁLNÍ A VOLTAMETRICKÉ STUDIUM VLASTNOSTÍ KOMPLEXŮ KOVŮ¹

TOMÁŠ NAVRÁTIL^a, LADISLAV NOVOTNÝ^a,
PAVLÍNA BAŠOVÁ^a a SYLVIA SANDER^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz, ^bTechnische Universität Clausthal-Zellerfeld, Abt. für Analytische Chemie, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

Prezentovaná práce je součástí širší studie komplexů kovů a jejich adsorpčních vlastností, na jejímž řešení se podílí obě výše uvedená pracoviště. Jejím cílem je výzkum vlastností běžně se vyskytujících a v analytické praxi užívaných komplexů kovů. Jedná se o studium komplexů, které se díky své adsorptivitě používají jako pomocné sloučeniny pro stanovení některých kovů při aplikaci adsorptivních stripping voltametrických metod.

Principem takovýcho stanovení je převedení kovu do komplexu, jenž se adsorptivně nahromadí na měřicí elektrodě (v této práci byla užívaná rtuťová kapková elektroda) a následně je pak stanovován voltametriky. Tento princip je užíván již několik desetiletí (nikl-dimethylglyoxim, aj.). Jak je však známo, voltametrické stanovení je rušeno přítomností organických látek, které je nutné odstranit většinou časově náročným postupem. Naproti tomu je však známo, že u některých komplexotvorných činidel je možné provádět stanovení i bez předúpravy. Tak je tomu např. i v případě v této práci zkoumaného uranu a chloranilové kyseliny.

Výběry odpovídajícího komplexového ligandu, stejně jako volba parametrů potenciostatického obohacování, bývají voleny povětšinou empiricky. Sterické uspořádání, mechanismy tvorby komplexu a adsorpce jsou ve většině případů doposud neobjasněny. Cílem práce bylo provést vymezená spektroskopická a mezifázová měření vybraných ligandů i komplexů, provést jejich porovnání (např. na základě jejich adsorpčních parametrů, tj. adsorpční koeficientů, adsorpční energie maximálního stupně pokrytí, konstant stability komplexů na povr-

chu elektrody) a z výsledků usuzovat na jejich chování ve vztahu k možnému analytickému využití jak samotného komplexotvorného ligandu, tak i vytvářeného komplexu.

Předmětem výzkumu byly komplexy diethylentriaminpentaoctové kyseliny s chromem (III) i (VI), molybdenem, vanadu a uranu s kyselinou chloranilovou a uranu s cupferonem.

Aplikovanými pracovními metodami byly adsorptivní stripping voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě, cyklická voltametrie, AC voltametrie, UV-VIS spektrometrie, ať již při proměnné, tak i při konstantní vlnové délce. Tímto způsobem byly získávány informace především o reakčních mechanismech.

V této práci byla největší pozornost věnována reakcím užívaným v analytické praxi při stanovení chromu jako sumy Cr(III) + Cr(VI) metodou adsorptivní rozpouštěcí voltametrie po nahromadění na povrchu rtuťové kapkové elektrody ve formě chelátu s kyselinou diethylentriaminpentaoctovou; elektrochemické rozpuštění se provádí katodickou polarizací s využitím katalytického efektu iontů NO_3^- .

Tato reakce je poměrně komplikovaná a její průběh je ovlivňována mnoha faktory (čas, teplota, pH, stupeň hydratace, mocnost iontů, vliv dusičnanových iontů atd.).

Komplexy chromu(III), chromu(VI) s diethylentriaminpentaoctovou kyselinou za i bez přítomnosti dusičnanových iontů byly studovány za pomoci adsorptivní stripping voltametrie, cyklické voltametrie, AC voltametrie, UV-VIS spektrometrie, ať již při proměnné, tak i při konstantní vlnové délce.

Pro objasnění přesného průběhu dějů byly změřené cyklické voltamogramy srovnávány s jejich matematickou simulací. Simulace byly prováděny na několika programech od různých výrobců, což umožnilo mj. srovnání možností softwaru.

Samostatnou kapitolu výzkumu adsorptivity vznikajících komplexů tvořila elektrokapilární měření (v kombinaci s aplikací moderního chemometrického software – ať již komerčního či speciálně zhotoveného za tímto účelem), která přispěla k upřesnění a kvantifikování některých představ o mezifázovém chování studovaných komplexů a o aplikaci konkrétních experimentálních podmínek (vč. druhu základního elektrodu), za nichž měření probíhala.

LITERATURA

1. Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.

03 VIBRAČNÍ CÍRULÁRNÍ DICHROISMUS PŘÍRODNÍCH CHIRÁLNÍCH LÁTEK¹

VLADIMÍR SETNÍČKA^a, MARIE URBANOVÁ^b,
VLADIMÍR KRÁL^a a KAREL VOLKA^a

^aÚstav analytické chemie, ^bÚstav fyziky a měřicí techniky, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: vladimir.setnicka@vscht.cz

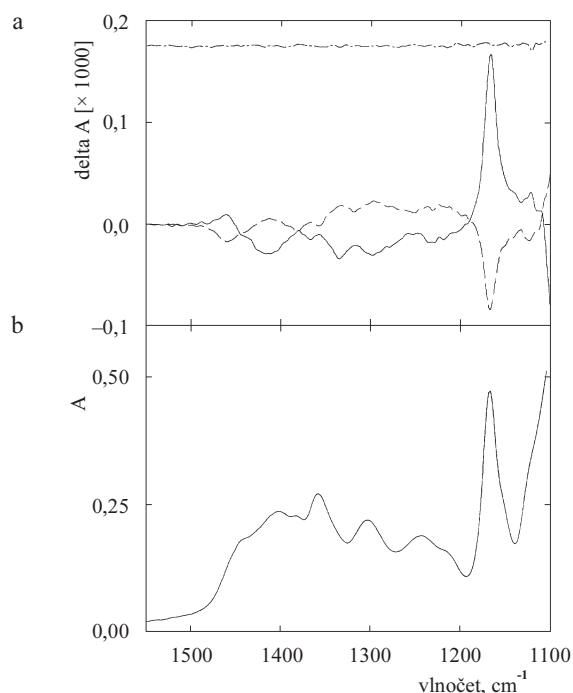
Spektroskopie vibračního cirkulárního dichroismu² (VCD) představuje moderní techniku v oboru vibrační spektroskopie, která zaujímá významné postavení při studiu opticky aktiv-

ních látek. Spektrum VCD je rozdílem absorpce levotočivého a pravotočivého cirkulárně polarizovaného infračerveného záření chirální molekulou a je měřeno jako rozdíl příslušných absorbancí $\Delta A = A_L - A_R$. VCD představuje citlivou metodu pro určování enantiomerické čistoty vzorků (např. farmaceutických produktů), studium konformace opticky aktivních molekul a sledování konformačních změn složitých biologických polymerů (např. polypeptidů, bílkovin a nukleových kyselin), kde je použití ostatních fyzikálně chemických metod značně omezeno.

Na Ústavu analytické chemie VŠCHT byl nainstalován první komerční VCD systém v Evropě, který se skládá z FT-IR spektrometru IFS-66/S (Bruker), vybaveného VCD/IRRAS modulem PMA 37. V současnosti umožňuje toto zařízení měřit VCD spektra v oblasti 1800–600 cm^{-1} .

V příspěvku jsou prezentovány obecné principy VCD spektroskopie a její experimentální uspořádání. Důraz je kladen na praktické aplikace této prozatím málo rozšířené techniky. Je demonstrována schopnost spolehlivě měřit velmi malé VCD signály přírodních terpenových látek (např. α -pinenu, limonenu, borneolu), na jejichž základě lze s jistotou rozlišit jednotlivé enantiomery. Konkrétní analytickou aplikaci představuje stanovení enantiomerické čistoty vzorků, které je testováno zjišťováním enantiomerických přebytků (+)- a (-)- α -pinenu ve směsích³.

Citlivost VCD k různým typům sekundárních struktur chirálních biomakromolekul ve vodném prostředí je dokumentována měřením spekter bílkovin (např. hemoglobinu, albuminu, konkanavalinu, lysozymu) s různými podíly α -helikální struktury a β -konformace.



Obr. 1. VCD (a) a absorpční (b) spektra L-(-)-fukosy ($c = 1,22 \text{ mol.l}^{-1}$, plná čára) a D-(+)-fukosy (čárkovaná) v $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$. S/N je vyjádřen jako polovina rozdílu dvou po sobě naměřených bloků skenů (čerchovaná)

CD spektroskopie byla využita rovněž pro studium oligosacharidů a jejich derivátů, které patří mezi jedny z nejvýznamnějších chirálních biologických látek, neboť představují zásobárnu energie pro organismus, zajišťují růst buněk a účastní se imunologické ochrany organismu^{4,5}. V bioorganické chemii nacházejí tyto látky využití jako selektivní bioreceptory^{4,6}. V příspěvku jsou prezentována VCD spektra vybraných oligosacharidů (např. fukosa (obr. 1), D-glukosa, α -, β - a γ -cyklohextrín, D-glukopyranosid), měřených v dimethylsulfoxidu v oblasti 1550–1100 cm^{-1} . Jedna skupina oligosacharidů, cyklohextriny, jsou navíc schopny tvořit inkluzní komplexy s řadou organických látek. Tato komplexace se substituovanými aromáty (např. kyselinou benzoovou) byla sledována pomocí VCD spektroskopie a výsledky jsou taktéž diskutovány.

LITERATURA

1. Grant č. VS97135, Ministerstvo školství České republiky.
2. Nafie L. A.: *Appl. Spectrosc.* 50, 14A (1996).
3. Urbanová M., Setnička V., Volka K.: *Chirality* (2000), v tisku.
4. Dwek R. A.: *Chem. Rev.* 96, 683 (1996).
5. Lemieux R. U.: *Chem. Soc. Rev.* 18, 347 (1989).
6. Rusin O., Král V.: *Chem. Commun.* 1999, 2367.

04 PŘEHLED ANALYTICKÝCH METOD PRO STANOVENÍ PŮDNÍHO FOSFORU

VÁCLAV MACHÁČEK

Výzkumný ústav rostlinné výroby, Odbor výživy rostlin, Drnovská 507, 161 06 Praha 6, Česká republika, e-mail: machacek@hb.vurv.cz

Obsah fosforu (fosforečnanů) v půdě je v rozmezí 0,031–0,128 %. Vyskytuje se v anorganických (40–80 %) a organických (20–60 %) sloučeninách. Problematikou stanovení fosforu v půdě se agrochemici zabývají více než 100 let. Jejich závěry se v principu příliš nelišily od současných názorů. Analytické metody používané ke stanovení půdního fosforu se rozdělují podle formy půdního fosforu, kterou chceme stanovit: 1. Metody pro stanovení celkového fosforu. 2. Metody pro stanovení fosforu v anorganických a organických sloučeninách. 3. Frakcionační stanovení anorganického fosforu. 4. Metody pro stanovení přístupného fosforu. 5. Stanovení dynamiky fosforu v půdě.

Stanovení celkového fosforu je založeno na rozkladu vzorku půdy pomocí alkalického tavení a tavení s HF, rozkladem působením různých kyselin: směsi HCl + HNO₃, HNO₃ + KMnO₄, HClO₄ + HNO₃, H₂SO₄, H₂SO₄ + KClO₄, HF + HNO₃, atd. Celkově se používá ve světě asi 12 metod a z nich jsou nejrozšířenější metody s HClO₄ a H₂SO₄ (cit.¹⁻⁴).

Stanovení fosforu v anorganických a organických sloučeninách je založeno na stanovení anorganicky vázaného fosforu a celkového fosforu. Z rozdílu se určí množství fosforu, které je vázáno v organických sloučeninách. Fosfor vázaný v anorganických sloučeninách se většinou stanoví jako součet množ-

ství fosforu získaného rozkladem půdního vzorku roztokem kyselin (hlavně HCl) a hydroxidů (hlavně NaOH). Celkově se používá ve světě asi 9 metod¹⁻⁴.

Frakcionační stanovení tzv. anorganického fosforu je většinou založeno na postupné extrakci jednoho půdního vzorku (3 až 7 frakcí) různými roztoky neutrálních solí, roztoky silných a slabých kyselin a roztoky hydroxidů. Starší metody vycházely ze samostatné navážky pro každou extrakci. Nejrozšířenější je použití různých modifikací původní Chang-Jacksonovy metody¹⁻⁴ – 5 metod a v bývalém východním bloku metoda podle Ginzburg-Lebeděvov³. Celkově je známo asi 11 metod.

Metody pro stanovení přístupného fosforu jsou založeny na extrakci tzv. rostlinám přístupného fosforu různými extrakčními činidly: roztoky silných a slabých kyselin, roztoky neutrálních solí, alkalickými roztoky, tlumivými roztoky a roztoky fluoridů. Používají se i směsi těchto roztoků, i s různými chelaty. Novější metody používají anex nebo katex, různé sorpční papírky nebo tablety, radioisotopy nebo elektroultrafiltrace (EUF). Aplikace vhodné metody podle Ginzburgov³ závisí na půdní varietě: kyselé a slabě kyselé půdy – kyselé extrakční roztoky nebo pufované roztoky s pH v rozmezí 1–4,5, karbonátové nebo alkalické půdy – pufované roztoky s pH v rozmezí 3,2–5,5 nebo neutrální až alkalické roztoky s pH 6,5–8,0, různé půdní typy – slabé roztoky neutrálních solí, extrakce vodou a již uvedené všechny novější metody. Toto jsou nejvíce používané metody v agrochemické praxi a použití vhodné metody závisí na různých faktorech, např. anglicky mluvící země a rozvojové země používají většinou Olsenovu metodu⁴, německy mluvící země a část zemí v oblasti německého vlivu používají různé laktátové metody (CAL, DL a AL – metody)⁵, v některých zemích se používá extrakce s CaCl₂ (cit.²). V České republice je zavedena metoda podle Mehlich, varianta 3 (cit.⁴). Tyto metody se mohou dělit na hlavní a doplňkové: hlavní metoda je celostátně zavedená metoda v příslušné zemi a doplňková metoda slouží ve sporných případech pro bližší informaci o stavu přístupného fosforu (např. metoda Mehlich 3 a extrakce s 0,01 M-CaCl₂). Mám přehled o 51 metodách tohoto typu.

Stanovení dynamiky fosforu v půdě (kinetické metody) – metody slouží ke stanovení vlastností půdy, která ovlivňuje chování fosforu v půdě, hlavně jeho uvolňování z půdního komplexu do půdního roztoku. Jsou to následující čtyři ukazatele:

Faktor intenzity – I (úroveň okamžité přístupnosti fosforu rostlinám) – určuje se jako fosfátový potenciál – obdoba chemického potenciálu³. Nejvíce se používá extrakce 0,001–0,01 M roztoky CaCl₂ (KCl, NaCl a K₂SO₄) a výsledky se vyjadřují obvykle v mmol P na 1000 ml (cit.³). Existuje asi 6 metod. Používá se i stanovení pomocí EUF nebo výpočet z pufrací kapacity.

Faktor kapacity – Q (množství přístupného fosforu, které je schopno se uvolnit z povrchu pevné fáze půdy do roztoku). Přímé stanovení je velmi problematické, proto se používá vždy po dohodě jedna z metod pro stanovení přístupného fosforu^{3,5}. Nepřímé stanovení je založeno na výpočtu z rozdílu celkově přístupného fosforu a vodorozpuštěného fosforu⁶. Existují asi 4 metody.

Faktor kinetiky – R (rychlost uvolňování fosforu z povrchu pevné fáze půdy do roztoku). Stanovení se provádí pomocí anexu^{4,5} nebo katexu⁶, a to sledováním časové závislosti uvol-

ňování fosforu. Lze i využít EUF. Existují 3 způsoby stanovení.

Adsorpční charakteristika půdy – stanovuje se adsorpční maximum pomocí různých izoterm²⁻⁵ a sorpční index – jeden bod sorpční izoterm^{4,5}. Celkově se používá 5 způsobů.

Pufrační kapacita – PK (vyskytuje se i pod názvem diferenciální PK, fosfátová PK, rovnovážná PK) – Vypočte se z adsorpční a desorpční závislosti jako podíl dQ/dI . Z křivky lze i získat faktor intenzity a rovnováhu, kdy adsorpce $P =$ desorpce P . Používají se tři základní metody^{3,4}.

LITERATURA

1. Brown J. E.: *Soil Testing*. SSSA, Madison 1987.
2. Houba V. J. G., Novozamský J.: *Soil Analysis I+II*. Agric. University, Wageningen 1989.
3. Sokolov A. V.: *Agrochimičeské metody issledovanija počv*. A. Nauk, Moskva 1975.
4. Olsen S. R.: *Soil Testing and Plant Analysis*. SSSA, Madison 1990.
5. Richter D., et al.: *Agrochemische Methoden für die Untersuchung des Phosphathaushaltes der Boden*. Akad. Landwirtschaftswissenschaften, Jena 1982.
6. Macháček V.: Patenty AO 247522 a AO247986. Praha 1987.

05 VÝSTAVBA REGRESNÍHO MODELU V ANALYTICKÉ LABORATOŘI

MILAN MELOUN

Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: milan.meloun@upce.cz

Při výstavbě regresních modelů se užívá metody nejmenších čtverců (MNC). Metoda nejmenších čtverců poskytuje postačující odhady parametrů jenom při současném splnění všech předpokladů o datech a o regresním modelu. Pokud není splněno následujících sedm předpokladů, ztrácí metoda nejmenších čtverců své vlastnosti:

- I. Regresní parametry β mohou nabývat libovolných hodnot.
- II. Regresní model je lineární v parametrech a platí aditivní model měření.
- III. Matice nenáhodných, nastavovaných hodnot vysvětlujících proměnných X má hodnotu rovnou právě m , žádné její dva sloupce x_j, x_k nejsou kolineární.
- IV. Náhodné chyby ε_i mají nulovou střední hodnotu $E(\varepsilon_i) = 0$.
- V. Náhodné chyby ε_i mají konstantní a konečný rozptyl $E(\hat{\varepsilon}_i^2) = \sigma^2$.
- VI. Náhodné chyby ε_i jsou vzájemně nekorelované a platí $\text{cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = E(\varepsilon_i \varepsilon_j) = 0$.
- VII. Chyby ε_i mají normální rozdělení $N(0, \sigma^2)$.

Postup hledání regresního modelu se skládá z kroků: 1. Návrh modelu začíná vždy od nejjednoduššího modelu, lineárního. 2. Předběžná analýza dat sleduje proměnlivost proměnných na rozptylových diagramech, indexových grafech. Vyšetřuje se multikolinearita, heteroskedasticita, autokorelace a vlivné body. 3. Odhadování parametrů se provádí klasickou

metodou nejmenších čtverců, následuje testování významnosti parametrů Studentovým t-testem. Střední kvadratická chyba predikce MEP a Akaikovo informační kritérium AIC jsou rozhodčí kritéria při hledání modelu. 4. Regresní diagnostika provádí identifikaci vlivných bodů a ověření předpokladů metody nejmenších čtverců. V případě více vysvětlujících proměnných se posoudí vhodnost proměnných pomocí parciálních regresních grafů a parciálních reziduálních grafů. 5. Konstrukce zpřesněného modelu: parametry zpřesněného modelu jsou odhadovány s využitím a) metody vážených nejmenších čtverců při nekonstantnosti rozptylu, b) metody zobecněných nejmenších čtverců při autokorelaci, c) metody podmínkových nejmenších čtverců při omezení kladených na parametry, d) metody racionálních hodnotí u multikolinearity, e) metody rozšířených nejmenších čtverců pro případ, že všechny proměnné jsou zatíženy náhodnými chybami, a konečně f) robustních metod pro jiná rozdělení než normální a data s vybočujícími hodnotami a extrémny. Regresní diagnostika: metoda MNC nezajišťuje obecně nalezení přijatelného modelu. Musí být splněny podmínky, odpovídající složkám tzv. regresního tripletu (data, model, metoda odhadu): a. vhodnosti dat pro navržený regresní model (data), b. vhodnosti modelu pro daná data (model), c. splnění základních předpokladů MNC (metoda).

1. Data: sleduje se výskyt vlivných bodů: Vybočující pozorování, které se liší v hodnotách vysvětlované (závislé) proměnné y od ostatních, a extrémny, které se liší v hodnotách nezávislé proměnných x . Jsou však i body jak vybočující, tak i extrémní.

2. Model: kvalitu regresního modelu lze posoudit v případě jedné vysvětlující proměnné x přímo z grafu závislosti y na x . Omezíme se na parciální regresní grafy, jež umožňují posouzení kvality navrženého regresního modelu a indikují i vybočující body.

3. Metoda: v praxi bývají některé předpoklady MNC porušeny: a) Na parametry jsou kladena omezení, následuje užití podmínkových nejmenších čtverců. b) Kovarianční matice chyb není diagonální (autokorelace) a data nemají stejný rozptyl (heteroskedasticita), pak je nutno užít metody zobecněných nejmenších čtverců, či metody vážených nejmenších čtverců. c) Rozdělení dat nelze považovat za normální nebo se v datech vyskytují vlivné body a užije se robustního kritéria, které je na porušení předpokladu o rozdělení chyb a na vlivné body málo citlivé. Pro odhad parametrů b se užívá iterační metody vážených nejmenších čtverců. d) Také proměnné x mohou být zatíženy náhodnými chybami, což vede k užití metody rozšířených nejmenších čtverců. e) Pro špatně podmíněné matice $X^T X$ se používá metoda racionálních hodnotí, vedoucí k systému vychýlených odhadů, kde vychýlení je řízeno jedním parametrem.

LITERATURA

1. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Plus, Praha 1994, resp. East Publishing, Praha 1998.
2. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat – Sbíрка úloh*. Univerzita Pardubice 1996.
3. ADSTAT 1.25, 2.0 a verze 3.0, TriloByte Statistical Software Pardubice, 1999.

06 ZPRACOVÁNÍ DAT S NEGAUSSOVSKÝM ROZDĚLENÍM – FAKTOROVÁ ANALÝZA BIOLOGICKÝCH DAT¹

MARTIN HILL^a, MARTIN KODL^a
a RENÁTA JANEČKOVÁ^b

^aEndokrinologický ústav, Národní třída 8, 116 94 Praha 1, Česká republika, e-mail: mhill@endo.cz, ^bPediatrická klinika Fakultní nemocnice v Motole, 2. LF UK Praha, Česká republika

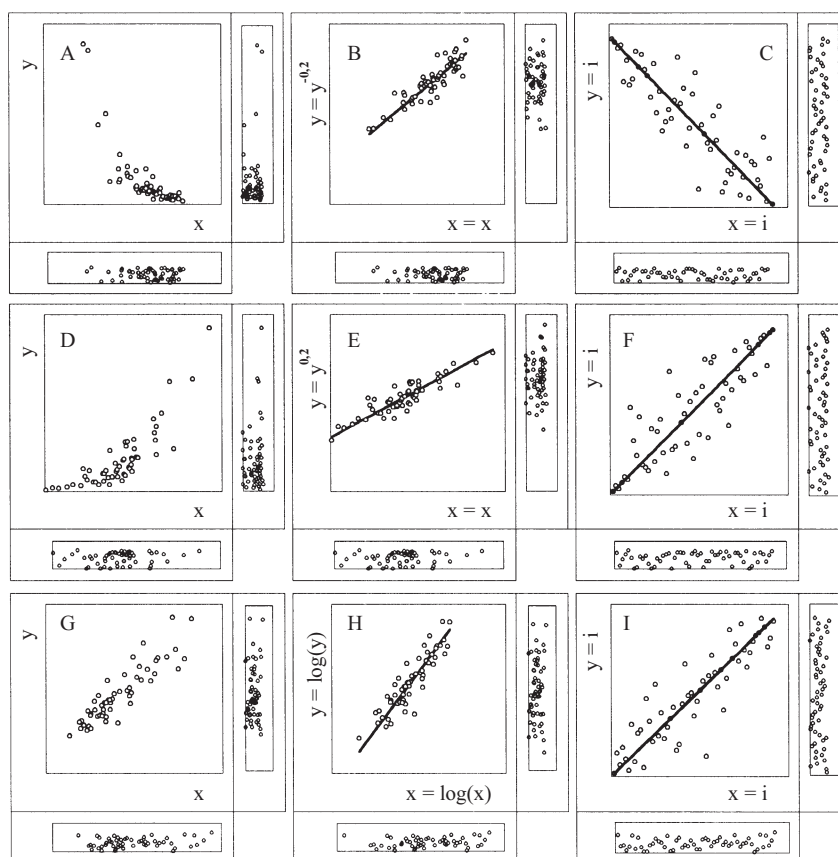
Jedním z předpokladů použití většiny metod statistické analýzy dat je jejich přiblížení gaussovskému nebo alespoň symetrickému rozdělení². Tento předpoklad není většinou u biologických dat splněn. Data jsou často nehomogenní. Soubory dat jsou charakteristické velkým počtem proměnných s vysokým podílem sdílené variability a současně omezeným počtem měření. Naměřené hodnoty všech proměnných bývají zatíženy značnou experimentální chybou.

Cestou k úpravě dat směrem k symetrii je jejich transformace. Použití transformací je však běžné pouze u jedno- nebo maximálně dvourozměrných dat (Spearmanovy pořadové korelace). Transformací lze však obvykle dospět k symetrii v rozdělení i u dat dvou- a vícerozměrných. Navíc většinou bývá stabilizován i jejich rozptyl³ (obr. 1) a při použití pořadové transformace bývá vyřešen i problém s jejich nehomogenitou, přinejmenším v jednotlivých dimenzích^{4,5}.

Jak je demonstrováno na obrázku 1, po transformaci zpravidla dochází i k napřimění monotónních křivkových vztahů mezi dvěma proměnnými. K popisu vztahů mezi proměnnými pak není nutné použít polynomickou, nebo nelineární regresi. Na takto upravená data lze aplikovat běžnou korelační analýzu³ a vypočítané korelační matice lze dále použít jako základ pro některou z vícerozměrných statistických metod⁵.

Jako optimální postup k vyčerpání maximální informace z negaussovských dat při zachování věrohodnosti a interpretovatelnosti výsledků lze navrhnout faktorovou analýzu v kombinaci s mocninnou transformací (nesymetrická, ale homogenní data), nebo v kombinaci s pořadovou transformací původních dat (nehomogenní data). Výsledky jsou dokumentovány na dvou příkladech. První příklad se zabývá zpracováním souboru oběžných dětí, u kterých byly hodnoceny vztahy mezi proměnnými charakterizující stupeň pohlavního vývoje, stupeň obezity, steroidy a leptinem⁴. Druhý příklad se zabývá zjišťováním vztahu mezi inzulinovou rezistencí a funkcí dvou enzymů steroidogeneze v nadledvinách a gonádách. V obou případech byly získány dobře interpretovatelné a konzistentní výsledky.

Kombinace faktorové analýzy a transformace původních proměnných je robustní k negaussovskému rozdělení, umožňuje pracovat i s takovými daty, kdy mezi dvojicemi proměnných existují některé monotónní křivkové vztahy. Jejich výsledky jsou i v těchto případech většinou interpretovatelné. Obecně pak faktorová analýza respektuje existenci experimentální



Obr. 1. Transformace dat z negaussovským rozdělením ve vztahu mezi dvěma proměnnými. V prvním sloupci (A, D, G) jsou znázorněna původní data. Druhý sloupec (B, E, H) představuje data po mocninné nebo logaritmické transformaci a třetí sloupec (C, F, I) znázorňuje data transformovaná na pořadí

chyby u všech proměnných a nerozlišuje závisle a nezávisle proměnnou^{1,2}. Umožňuje nejlepší orientaci ve vztazích mezi proměnnými^{1,2}. Vede rovněž k redukci dimenzionality systému a obvykle i k nalezení jeho podstatných vlastností^{1,2}.

LITERATURA

- Grant NB 5398-3, Interní grantová agentura Ministerstva zdravotnictví České republiky.
- Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice PLUS, Praha 1994.
- Johnson D. E.: *Applied Multivariate Methods for Data Analysts*. Duxbury Press, Pacific Grove 1998.
- Hill M., Bílek R., Šafařík L., Stárka L.: *Physiol. Res.* (2000), v tisku.
- Janečková R., Lisá L., Šulcová J., Hill M., Blaha P.: *J. Endocrinol.* 164 Suppl., 101 (2000).
- Vrbíková J., Hill M., Stárka L., Šnajderová M., Vondra K., Bendlová B.: *J. Endocrinol.* 164 Suppl., 101 (2000).

07 FINGERPRINT DESCRIPTORS IN TAILORING NEW DRUGS USING GUHA METHOD

JAROSLAVA HÁLOVÁ^a and PŘEMYSL ŽÁK^b

^aInstitute of Inorganic Chemistry AS CR, 250 68 Řež, Czech Republic, e-mail: halova@iic.caz.cz, ^bInstitute of Computer Science AS CR, Pod vodárenskou věží 2, 182 07 Prague 8, Czech Republic

Malignant melanoma is a tumor with a worldwide increasing incidence. Intervention into melanin synthesis in melanocytes¹ is a widespread approach to the chemotherapy of melanoma.

We have classified analogs of melanin precursors (catechol analogs) from the viewpoint of their activity against melanoma and pharmacophoric hypotheses were generated by GUHA² method using unique fingerprint descriptors³ and CATALYST RTM⁴. This is the first successful use of fingerprint descriptors in QSAR. The results (Fig. 1) of both methods are in full accordance, which support our pharmacophoric hypotheses. They may be used to estimate the biological activity of proposed targets allowing a rank ordering of synthetic priorities.

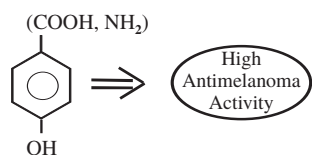


Fig. 1. The best pharmacophoric hypothesis generated by both independent methods is: carboxyl and free amino group in the side chain with hydroxyl in para position imply high antimelanoma activity

It seems that the interaction of tyrosine and DOPA analogs in tyrosinase directed step of melanin biosynthesis¹ can be explained mainly by the presence of structural characteristics of benzene ring side chain substituent R. The pattern of hydroxyl substitution of the benzene ring is also important.

– The late Dr. Oldrich Strouf found detailed data on 37 catechol analogs against malignant melanoma and classified them

Table I

Classes of therapeutic activity are expressed in equivalents of IC 50. The 10***(Class-1) activity ought to be used for PC-GUHA and CATALYST RTM calculations, which were thus more sensitive to therapeutic activity

Class	as IC 50 equiv. [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	CATALYST class
1	up to 0.1	1
2	0.3	10
3	0.5	100
4	0.7	1000
5	over 1.0	10000

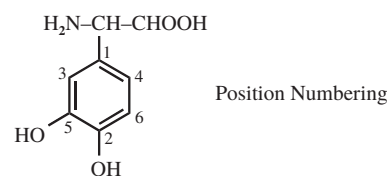


Fig. 2. Example of particular substituent positions numbering

into five classes according to their therapeutic activity (Table I). The common structural part of all compounds is the benzene ring. The particular substituent positions are numbered according to Fig 2.

– GUHA^{2,5} is acronym of General Unary Hypotheses Automaton. PC GUHA is academic software distributed by the Institute of Computer Science of the Academy of Sciences of the Czech Republic. GUHA has been successfully used in applied research. The main feature which distinguishes GUHA among various data processing software is its explorative character, as opposed to the mainstream approach of testing hypotheses formulated in advance. GUHA systematically generates – with regard to certain specific criteria – all hypotheses supported by given empirical data. Therefore it falls in the category sometimes referred to as data mining methods.

– CATALYST RTM is a registered trade mark of Molecular Simulation, Inc. One application of CATALYST RTM software package⁴ is the generation of hypotheses that attempt to correlate the biological activity observed for a series of compounds to their chemical structure⁶. The hypotheses generated are three-dimensional descriptions of a pharmacophore model proposed for the series of compounds examined.

REFERENCES

- Karlson P., et al.: *Pathobiochemie*. Georg Thieme Verl., Stuttgart, New York 1982.
- Hájek P., et al.: *Comput. Statist. Data Anal.* 19, 149 (1995).
- Hálová J., et al.: *Quant. Struct.-Act. Relat.* 17, 37 (1998).
- Sprague P.W.: *Perspect. Drug Discovery Des.*, 3, 1 (1995).
- GUHA+/- Users Guide –Version 1.3, Institute of Computer Science, Prague 1999.
- Kaminski J. L., et al.: *J. Med. Chem.* 40, 4103 (1997).
- Rosowsky A., Wick M. M., Kim S.-H.: *J. Med. Chem.* 22, 1034 (1979).

01 ANTIOXIDAČNÍ KOMPLEX BIOFLAVONOIDŮ A ASKORBOVÉ KYSELINY V JABLKÁCH (*MALUS PUMILA* MILL.)¹

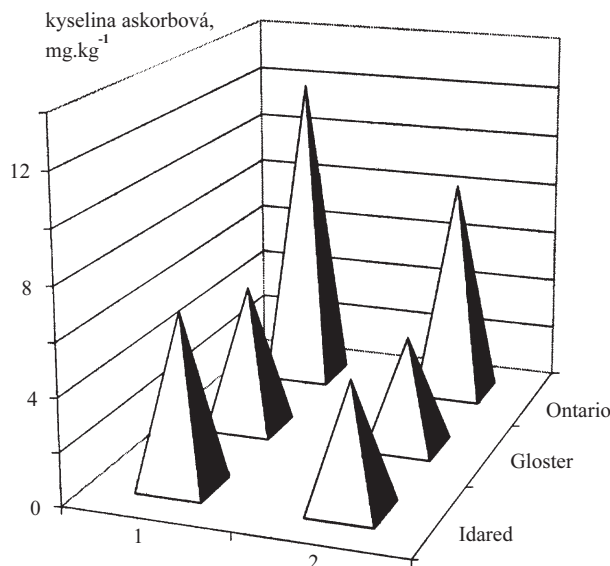
JAROMÍR LACHMAN, MATYÁŠ ORSÁK
a VLADIMÍR PIVEC

Katedra chemie Agronomické fakulty České zemědělské univerzity, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Česká republika, e-mail: lachman@af.czu.cz

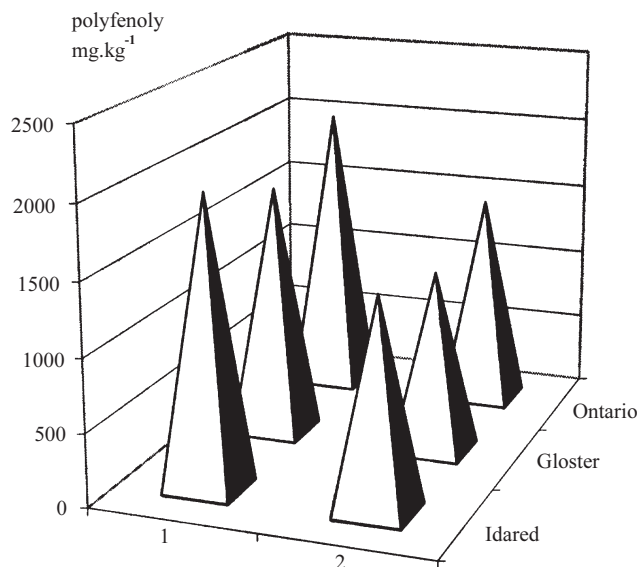
Polyfenolické látky, zejména flavonoidy a askorbová kyselina, jsou účinnými antioxidanty vzhledem k jejich schopnosti reagovat s volnými radikály mastných kyselin a kyslíku. Jedním z nejbohatších zdrojů flavonoidů v lidské výživě jsou jablka (*Malus pumila* Mill.), ve kterých je obsažen velmi široký komplex. Jejich obsah flavonolů snižuje aterosklerotické procesy, inhibuje akumulaci cholesterolu v krevním séru a zvyšuje rezistenci cévních stěn a snižuje riziko koronárních onemocnění.

Jablka představují významný zdroj konzumace polyfenolických antioxidantů a askorbové kyseliny^{2,3}. Jejich obsah je ovlivněn řadou faktorů, např. obsah kvercetinů u jablek se pohybuje v rozmezí 21–72 mg.kg⁻¹ v závislosti na odrůdě⁴, u kultivaru Scugog bylo stanoveno 95–100 mg.kg⁻¹ anthokyanů⁵. Pomocí HPLC byl nalezen obsah celkových polyfenolů⁶ v jablečných šťávách v rozmezí 28,9–115,5 mg.l⁻¹. Obsah vitamínu C⁷ v jablkách je uváděn v hodnotách 1,8–6,4 mg.100 g⁻¹, jablečném kompotu 1,0 mg.100 g⁻¹ a sušených jablkách 12,0 mg.100 g⁻¹. Aktivita askorbové kyseliny představuje pouze malou část celkové antioxidační aktivity jablek a jablečné šťávy (cca 1 %), zatímco chlorogenová kyselina a glykosidy floretinu⁸ 32 % a 11 %. Obsah polyfenolů závisí i na ranosti odrůd⁹ – největší množství polyfenolů bylo stanoveno v jablečných koncentrátech z raných odrůd. U červených odrůd dochází při dozrávání k syntéze anthokyanů, např. u odrůdy Splendour až na obsah 1 mg.g⁻¹ glykosidů kyanidinu. Dochází také k přeměně monomerních prokyanidinů na oligomerní struktury¹⁰. Při skladování jablečné šťávy jsou polyfenolické antioxidanty stabilní, zatímco obsah askorbové kyseliny se snižuje⁸.

U tří vybraných odrůd (Idared, Gloster, Ontario) jsme sledovali obsah askorbové kyseliny (AK) titrační metodou s 2,6-dichlorfenolindofenolem a celkových polyfenolů (CP) spektrofotometrickou metodou s Folin-Ciocalteuovým činidlem. Vzorčky byly pěstovány za stejných podmínek na pokusném pozemku ČZU v Praze – Suchdole v letech 1997 a 1998 a analyzovány po sklizni a v průběhu skladování po dobu 6 měsíců při teplotě +5 °C. V průběhu skladování docházelo ke statisticky významnému poklesu obsahu AK i CP. Byly zjištěny značné meziodrůdové a meziročníkové rozdíly, které však nedosáhly meze statistické průkaznosti. Nejvyšších hodnot AK a CP dosahovala v obou letech odrůda Ontario (12,1 mg.kg⁻¹ a 2012 mg.kg⁻¹), nejnižších odrůda Gloster (5,5 mg.kg⁻¹ a 1738 mg.kg⁻¹, obrázky 1 a 2). Přes největší pokles obsahu AK u odrůdy Ontario po šestiměsíčním skladování (–30,1 %) a nejmenší pokles u odrůdy Gloster (–22,9 %), zůstává odrůda Ontario z hlediska obsahu antioxidantů typu AK a CP jejich nejbohatším zdrojem z ověřovaných odrůd a má pozitivní vliv na zdraví člověka.



Obr. 1. Průměrný obsah askorbové kyseliny v jablkách: 1 – po sklizni; 2 – po 6 měsících skladování



Obr. 2. Průměrný obsah celkových polyfenolů v jablkách: 1 – po sklizni; 2 – po 6 měsících skladování

LITERATURA

1. Výzkumný záměr č. MSM 4100002, AF, Česká zemědělská univerzita v Praze.
2. Hertog M. G. L., Hollman P. C. H., Katan M. B., Kromhout D.: *Nutr. Cancer* 20, 21 (1993).
3. Knekt P., Jarvinen R., Reunanen A., Maatela J.: *Br. Med. J.* 312, 478 (1996).
4. Hertog M. G. L., Hollman P. C. H., Katan M. B.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 2379 (1992).
5. Mazza G., Velioglu Y. S.: *Food Chem.* 43,113 (1992).

6. Kermasha S., Goetghebeur M., Dumont J., Couture R.: *Food Res. Int.* 28, 245 (1995).
7. Fragner J., et al.: *Vitamíny, jejich chemie a biochemie*. ČSAV, Praha 1961.
8. Miller N. J., Diplock A. T., Rice-Evans C. A.: *J. Agric. Food Chem.* 43, 1794 (1995).
9. Pierzynowska-Korniak G., Zadernowski R., Markiewicz K.: *Przem. Ferment. Owocowo-Warzywny* 37, 20 (1993).
10. Mayr U., Treutter D., Santos-Buelga C., Bauer H., Feucht W.: *Phytochemistry* 38, 1151 (1995).

02 BIOGENNÍ AMINY V KYSANÉM ZELÍ¹

PAVEL KALAC, JIŘÍ ŠPIČKA, MARTIN KRÍŽEK
a TAMARA PELIKÁNOVÁ

Katedra chemie Zemědělské fakulty, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: kalac@zf.jcu.cz

Biogenní aminy (BA) vznikají v potravinách především dekarboxylací přirozených aminokyselin působením dekarboxylas, kterými jsou vybaveny četné druhy hnilobných bakterií, ale také řada druhů bakterií mléčného kvašení. Podle chemické struktury se nejběžnější BA člení na aromatické (tyramin – TY a 2-fenylethylamin), heterocyklické (histamin – HI a tryptamin), alifatické diaminy (putrescin – PUT a kadaverin – KAD) a polyaminy (spermidin a spermin, případně agmatin). Z biologického hlediska se však mezi polyaminy řadí i putrescin jako prekursor spermidinu a spermidinu. Aminy s nejvyššími obsahy v potravinách jsou TY vznikající z tyrosinu, HI z histidinu, PUT z ornithinu a KAD z lysinu.

Zvýšený zájem o BA v potravinách vyplývá z prohlubujících se poznatků o jejich biologickém působení na člověka. HI a TY mohou při nadměrném příjmu působit psychoaktivně a ovlivňovat krevní tlak. PUT a KAD jsou považovány za indikátory nežádoucích přeměn bílkovin. Zvýšený výskyt BA v potravinách se proto posuzuje jako nežádoucí². Mění se však pohled na roli polyaminů, které se zřejmě podílejí na růstu a množení buněk. To může být příznivé např. pro hojení ran, ale nežádoucí např. pro růst nádorů³.

Vyšší obsahy BA se uvádějí v mléčně kvašených potravinách, mezi něž patří kysané zelí, hojně konzumované v mnoha zemích. Literární přehled⁴ uvádí především značné obsahy HI, považovaného za biologicky nejúčinnější z BA. Proto jsme se věnovali průzkumu výskytu BA v konzumovaném kysaném zelí, dynamice tvorby aminů během kvašení a skladování a možnostem snížit obsahy BA použitím vhodných kultur mléčných bakterií. Pokusy byly prováděny v modelových laboratorních podmínkách. BA byly z kysaného zelí extrahovány kyselinou chloristou, reakcí s benzoylchloridem převedeny na *N*-benzamidy a stanovovány micelární elektrokinetickou kapilární chromatografií na přístroji SpectraPHORESIS 2000 (cit.⁵). Současně bylo stanovováno sedm kvalitativních ukazatelů kysaného zelí.

Při průzkumu obsahů BA v konzumovaném kysaném⁶ zelí jsme během let 1996 až 1998 analyzovali 121 vzorků, rozdě-

lených do čtyř skupin: vyrobené českými výrobci, rakouskými výrobci, připravené v domácnostech a kysaného zelí sterilovaného v nálevu ve sklenicích. Průměrné obsahy (mg.kg⁻¹) byly 174 pro TY, 146 pro PUT a 50 pro KAD, avšak hodnoty kolísaly ve velmi širokém rozpětí. Nejnižší obsahy byly v kysaném zelí připraveném v domácnostech. Určité rozdíly existovaly i mezi jednotlivými výrobci. Na rozdíl od údajů literatury byly zjištěny jen nízké obsahy HI – hranici 10 mg.kg⁻¹ překročilo jen 19 % vzorků. Obsahy tryptaminu, spermidinu a zejména sperminu byly velmi nízké.

Podobné výsledky v obsazích jednotlivých BA jsme zjistili i v modelových pokusech. Při sledování dynamiky tvorby aminů v průběhu 12 měsíců skladování za optimálních podmínek při 5–6 °C se ukázalo, že k rozhodující tvorbě aminů dochází v počáteční fázi výroby, pravděpodobně již při počátečním kvašení. Pouze obsah TY se průkazně ($p < 0,01$) zvyšoval s pokračující dobou skladování. Mezi obsahy aminů v kysaném zelí a v odpovídajícím láku nejsou průkazné rozdíly⁷.

Kysané zelí se v podmínkách ČR vyrábí i připravuje v domácnostech spontánním kvašením, což je jednou z příčin výkyvů v jakosti. Ověřili jsme proto jako inokulanty pět kultur mléčných bakterií, vyráběných firmou Medipharm CZ Hustopeče pro silážování pícnin. Kultury byly aplikovány v roztoku v dávce 5.10⁶ KTJ na gram nakládaného zelí, spontánně kvašené zelí sloužilo jako kontrolní varianta. Po kvašení při 22 °C po dobu dvou týdnů bylo zelí skladováno šest měsíců při 5–6 °C. K výraznému snížení obsahu BA, zlepšení kvalitativních ukazatelů (zejména snížení tvorby kyseliny octové a amoniaku) a k velmi příznivému smyslovému hodnocení došlo při použití *Lactobacillus plantarum* a preparátu Microsil, který obsahuje *L. plantarum*, *L. casei*, *Enterococcus faecium* a *Pediococcus* spp. Inokulanty *L. casei*, *P. pentosaceus* a *E. faecium* měly jen omezené účinky na sledované ukazatele⁸. V současné době pokračují pokusy s cílem určit optimální dávky obou účinných inokulantů.

Souhrnně je možné uvést, že obsah tyraminu řadí kysané zelí mezi potraviny, které mohou u citlivých jedinců vyvolávat některé nežádoucí účinky, zejména zvýšení krevního tlaku. Ukazuje se však možnost snížit obsah tyraminu, ale i dalších biogenních aminů, přidávkou inokulantů některých mléčných bakterií.

LITERATURA

1. Grant č. 203/96/0316, Grantová agentura České republiky.
2. Krížek M., Kalac P.: *Czech J. Food Sci.* 16, 151 (1998).
3. Bardócz S., Duguid T.J., Brown D.S., Grant G., Pusztai A., White A., Ralph A.: *Br. J. Nutr.* 73, 819 (1995).
4. Buckenhüskes H. J., Sabatke I., Gierschner K.: *Industr. Obst- u. Gemüsewert.* 77, 255 (1992).
5. Krížek M., Pelikánová T.: *J. Chromatogr. A* 815, 243 (1998).
6. Kalac P., Špička J., Krížek M., Steidlová Š., Pelikánová T.: *Food Chem.* 67, 275 (1999).
7. Kalac P., Špička J., Krížek M., Pelikánová T.: *Food Chem.* 69, 309 (2000).
8. Kalac P., Špička J., Krížek M., Pelikánová T.: *Food Chem.* 70, 355 (2000).

03 BIOGENNÍ AMINY JAKO INDIKÁTORY ROZKLADU KAPŘÍHO MASA¹

MARTIN KRÍŽEK^a, TOMÁŠ PAVLÍČEK^b
a FRANTIŠEK VÁCHA^b

^aKatedra chemie Zemědělské fakulty, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 Č. Budějovice, Česká republika, e-mail: krizek@zf.jcu.cz, ^bVýzkumný ústav rybářský a hydrobiologický, 389 01 Vodňany, Česká republika

Biogenní aminy, mezi něž řadíme např. putrescin, kadaverin, spermidin, spermin, histamin a tyramin, jsou látky vyskytující se zejména v potravinách bílkovinné povahy. Jejich výskyt je vyvolán dvěma příčinami. Jde jednak o látky toxické (zejména v případě histaminu či tyraminu), na druhé straně je lze považovat za indikátory rozkladu potravin. Hledisko jakostní je významné především u nefermentovaných potravin s vysokým obsahem bílkovin. Typickým materiálem této kategorie je rybí maso. Toxicita biogenních aminů výrazně kolísá v závislosti na geneticky podmíněných individuálních detoxikačních schopnostech organismu². Pro vnímavé jednotlivce představují především histamin a tyramin značnou míru rizika, zejména v případě současného požití alkoholu či některých druhů léků (antiděpresiv nebo tuberkulostatik). Doprovodné polyaminy – putrescin a kadaverin, mohou v důsledku synergického efektu nepříznivou situaci ještě zhoršovat. O tvorbě aminů ve významných mořských rybách (tuňák, makrela aj.) je k dispozici řada údajů³⁻⁶, situace u sladkovodních ryb dosud nebyla systematicky studována. Cílem předložené práce je posouzení, v jakém rozsahu dochází ke tvorbě vybraných biogenních aminů v masu kapra obecného (*Cyprinus carpio*) s ohledem na toxikologické a kvalitativní hledisko.

Vzorky kapřího masa byly získány z čerstvě zabitých ryb o průměrné hmotnosti 2,3 kg. Maso bylo omyto v destilované vodě a nakrájeno na kusy o hmotnosti cca 40 g. Jednotlivé porce masa byly rozděleny do čtyř skupin. První skupina byla ponechána jako kontrolní, zbylé tři byly ošetřeny konzervantem Purac (účinnou látkou je kyselina mléčná) v koncentracích 2, 3 a 5 % (m/m). Vzorky byly do roztoku konzervantu ponořeny po dobu 1 minuty (v případě kontrolních vzorků byla použita destilovaná voda). Po ošetření konzervační látkou byly vzorky volně zabaleny do PE sáčků a skladovány při teplotách 3, 15 a 25 °C. Teplota 3 °C je doporučována pro krátkodobé skladování rybího masa. Cílem skladování při vyšších teplotách bylo zjištění odlišností v tvorbě biogenních aminů, neboť v nežádoucích případech mohou podobné teplotní výkyvy v praxi též krátkodobě nastat.

Aminy byly stanovovány po extrakci kyselinou chloristou (0,6 M) metodou kapilární zónové elektroforézy jako *N*-substituované benzamidů⁷. K separaci benzamidů byla použita křemenná kapilára o celkové délce 43 cm (vzdálenost k detektoru 36 cm) s vnitřním průměrem 75 μm a přístroj Spectra-PHORESIS 2000 (Thermo Separation Products, USA).

Je známo, že čerstvé rybí maso je náchylné k rozkladu. Experimenty byly proto pojaty jako dynamické, s ohledem na teplotu, koncentraci konzervantu a dobu skladování. Jelikož nebylo účelné prodlužovat dobu skladování za hranici zjevného rozkladu, vzorky uložené při 15 a 25 °C byly likvidovány

již po 3–4 dnech. Vzorky temperované na 3 °C bylo možno sledovat po dobu 14 dnů.

Z hlediska toxikologického nepředstavují biogenní aminy u kapřího masa významné riziko pro konzumenty, neboť nepříznivé senzorycké signály předcházejí kumulaci nebezpečných koncentrací těchto látek. Tato situace je bezpochyby dána rozdílem mezi kapřím masem a masem makrelovitých ryb, které obsahuje těž volný prekurzor histaminu – histidin. I při 25 °C se koncentrace histaminu po třech dnech skladování pohybovaly v rozmezí 6–28 mg.kg⁻¹, tedy výrazně pod hygienicky přijatelnou mezí (100 mg.kg⁻¹). Jelikož toxikologické hledisko se neukázalo pro kapří maso jako významný faktor, soustředili jsme se na možnost využití stanovení biogenních aminů jako alternativního kritéria jakosti.

Za slibný indikátor jakosti, nejvíce korespondující s organoleptickými vlastnostmi vzorků, lze považovat putrescin. Výsledky experimentů naznačují, že vzorky dobré kvality obsahovaly méně než 10 mg putrescinu na kg. Interval 10–20 mg.kg⁻¹ představuje přechodnou oblast s pozorovatelnými náznaky rozkladu, u vzorků s koncentrací putrescinu převyšující 20 mg.kg⁻¹ byl již rozklad z hlediska organoleptických vlastností zřetelný.

Na obsah aminů ve vzorcích měla rozhodující vliv teplota uložení. Vliv konzervantu byl patrný, avšak teplota představovala zásadní faktor. Konzervant prodloužil skladovatelnost vzorků zejména při teplotě 3 °C, méně účinně bránil rozkladu při 15 °C a jeho vliv byl minimální při teplotě 25 °C. Vezmeme-li za základ kritickou úroveň 20 mg.kg⁻¹, pak aplikace konzervantu při teplotě 3 °C prodloužila skladovatelnost kapřího masa o 5 dnů a při teplotě 15 °C o 1 den.

LITERATURA

1. Grant EU COST 917/10, projekt na národní úrovni spravovaný MŠMT ČR.
2. Wu M. L., et al.: *Vet. Hum. Toxicol.* 39, 236 (1997).
3. Yamanaka H., Shiomi K., Kikuchi T.: *J. Food Hyg. Soc. Japan* 30, 170 (1989).
4. Sato T., Okuzumi M., Fujii Z.: *J. Food Hyg. Soc. Jpn* 36, 743 (1995).
5. Veciana-Nogués M. T., et al.: *J. Food Protect.* 59, 1218 (1996).
6. Mackie I. M., et al.: *Food Chem.* 60, 291 (1995).
7. Krížek M., Pelikánová T.: *J. Chromatogr. A* 815, 243 (1998).

04 NEJNOVĚJŠÍ TRENDY V OŠETŘOVÁNÍ POTRAVIN IONIZUJÍCÍM ZÁŘENÍM

MILENA ŘEŘICHOVÁ A ZDENĚK PRÁŠIL

Artim, s.r.o., Radiová 1, 102 27 Praha 10, Česká republika, e-mail: artim1@jts.cz

Ošetřování potravin ionizujícím zářením za účelem zajištění mikrobiální nezávadnosti a prodloužení skladovatelnosti se již u mnohých potravinářských komodit a v mnoha zemích stalo běžnou technologickou záležitostí, jejíž pravidla jsou určována legislativou dané země. V současné době většina těchto legislativ se opírá o mezinárodní doporučení, tj. při

ozařování nesmí dávky absorbované v ošetřované komoditě přesáhnout 10 kGy (Codex Alimentarius).

Vývoj této technologie a snaha rozšířit ošetřovaný sortiment potravin však směřují zejména k vytvoření technologických i legislativních podmínek pro ošetřování různých druhů masa, především drůbežího, hovězího a vepřového. Po technologické stránce to vyžaduje vyřešení otázek spojených s ozařováním za nízkých teplot a v inertní atmosféře nebo vakuu, po legislativní stránce pak opuštění koncepce nejvyšší povolené dávky a limitování dávky pouze zachováním nutričních a senzoričkových kvalit ošetřovaných potravinářských výrobků.

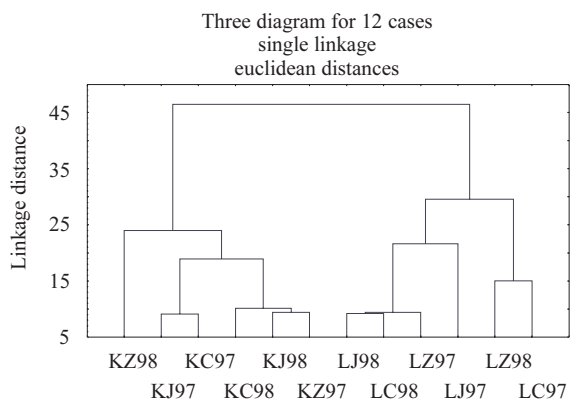
V řadě zemí již byly tyto problémy vyřešeny a na trhu se ve stále větší míře objevují nové potravinářské výrobky, při jejichž výrobě se uplatňují radiační technologie. Významný průlom se projevuje např. v nabídce hotových jídel, vakuově zabalených, které je možno skladovat za pokojové teploty po dobu minimálně dvou let. Existující zásoby takových jídel pak významně ovlivňují ekonomiku tvoření strategických zásob a jejich distribuci v případech přírodních a sociálních katastrof (povodní, sucha, zemětřesení, při zásobování uprchlíků, vojenských konfliktech, apod.).

05 OBRAZOVÁ ANALÝZA ZRNITÝCH POTRAVINÁŘSKÝCH MATERIÁLŮ

FRANTIŠEK PUDIL, ALENA ŠEDIVÁ
a ZDENĚK PLACHÝ

Ústav chemie a analýzy potravin VŠCHT, Technická 5, 166 28
Praha 6, Česká republika, e-mail: pudil@vscht.cz

Počítačová obrazová analýza je moderní analytická metoda, která je velmi vhodná pro posuzování některých kvalitativních ukazatelů nejrůznějších materiálů. Využívá se zejména pro vyhodnocování morfologických a barevných ukazatelů částicových materiálů jako je koření, luštěniny, mák, obiloviny aj. Výsledkem analýzy jsou distribuce parametrů charakterizující velikost (plocha, objem, šířka, délka, aj.), tvar (obvod, cirkularita) a barvu (průměrné intenzity červené, modré a zelené barvy, aj). Statistickým zpracováním (testy shodnosti, shlukovou analýzou) je možno s vysokou pravděpodobností klasifikovat nebo porovnávat analyzované vzorky.



Obr. 1. Hierarchické shlukování dat (morfologických a barevných parametrů) získaných obrazovou analýzou dvou odrůd hrachů (označení L a K) pěstovaných na třech stanovištích (označení Z, C a J) v letech 1997 a 1998

V práci jsou shrnuty výsledky analýz nového koření, kmínu, koriandru, hořčice, máku a hrachu obrazovým analyzátozem LUCIA G 3.52 (Laboratory Imaging, s.r.o., Praha) a jsou diskutovány možnosti využití získaných údajů pro posuzování kvality analyzovaných materiálů.

Na obr. 1 je vidět ukázka hierarchické klasifikace dvou odrůd hrachů pěstovaných na třech stanovištích po dobu dvou let. Od každé varianty bylo proměřeno obrazovým analyzátozem asi dva tisíce zrn a stanoveny parametry charakterizující velikost, tvar a barvu zrn. Získané údaje byly statisticky vyhodnoceny s pomocí programu STATISTICA/W 5.1 (StatSoft, USA). I přes velkou variabilitu materiálu je oddělení odrůd jednoznačné.

Obrazová analýza má jako nedestruktivní a relativně levná analytická metoda i řadu dalších výhod, jako je rychlost, nenáročnost a možnost automatizovaného zpracování.

LITERATURA

1. Statistica for Windows, reference manual., sv. I.–V., StatSoft 1995.
2. LUCIA G uživatelská příručka, Laboratory Imaging, 1998.

01 APLIKACE MATEMATICKÉHO MODELOVÁNÍ PRO ANALÝZU A OPTIMALIZACI AKTIVAČNÍCH SYSTÉMŮ S BIOLOGICKÝM ODSTRAŇOVÁNÍM NUTRIENTŮ¹

ONDŘEJ BENEŠ a JIŘÍ WANNER

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: beneso@vscht.cz

Úvod

Matematické modelování aktivačních systémů pro biologické čištění odpadní vody nalézá v současnosti stále větší uplatnění, zejména však při řešení provozních problémů čistíren odpadní vody (ČOV). Problémy se v ČR různí, neboť ČOV pracují na odlišných procesních principech, čistí různé druhy odpadní vody (OV) a jsou také různě provozovány. Pro řešení problémů se též využívá laboratorních experimentů s aktivovaným kalem a odpadní vodou a mikroskopických rozborů.

ČOV vybrané k matematickým simulacím

Mezi sledovanými ČOV byly vybrány tři, u kterých bylo možné získat maximální množství potřebných dat. Jednalo se o ČOV Plzeň, ČOV Ústí nad Labem a ÚČOV Praha.

Parametry popisující aktivitu biomasy ve sledovaných ČOV

V uplynulých 10 letech byl učiněn značný pokrok ve znalostech o vlastnostech specifických druhů mikroorganismů (MO)^{2,3}. Experimenty s čistými kulturami MO umožnily získání parametrů popisujících jejich chování v různých podmínkách. Tyto parametry jsou vyjadřovány různě, nejčastěji však formou kinetických koeficientů. Rozdílné hodnoty těchto koeficientů umožňují rozdělení MO do podskupin podle různých hledisek a také určení prostředků k potlačení či naopak upřednostnění druhu MO v populaci aktivovaného kalu. V praxi jsou ovšem parametry určovány pro směsnou kulturu MO – aktivovaný kal. Pro ukázkou sledovaných koeficientů jsou v tabulce I uvedeny zjištěné koeficienty pro vybrané tři ČOV sledované v roce 1999, získané ze série laboratorních experimentů zahrnujících testy respirační, nitrifikační, denitrifikační a testy akumulace fosforu.

Z tabulky I je patrný rozdíl mezi ÚČOV Praha a ČOV

Plzeň, resp. ČOV Ústí nad Labem v parametru $\mu_{H,max}$ – maximální specifické růstové rychlosti heterotrofních MO. Mezi důvody vyšší hodnoty pro ÚČOV Praha (C) oproti ostatním ČOV (CNP) jsou:

- typ použitého aktivačního systému,
- vyšší stáří kalu potřebné pro navrženou funkčnost R-AN-D-N procesu.

Z uvedeného rozdílu rychlostí plyne poznatek potvrzovaný odbornou literaturou – MO adaptované v systému s odstraňováním pouze organického znečištění (C, s nízkým stářím kalu) jsou schopné odstraňovat substrát vyšší rychlostí ve srovnání s MO ze systémů se zvýšeným biologickým odstraňováním nutrientů (CNP, s vysokým stářím kalu). Zde je nutné zmínit předpokládanou souvislost mezi zastoupením vláknitých MO a vyšším stářím kalu. Naopak výrazně vyšší hodnota maximální specifické růstové rychlosti autotrofních MO u ČOV Plzeň ukazuje na zvýšenou schopnost biocenózy aktivovaného kalu nitrifikovat amoniakální dusík přítomný v odpadní vodě.

Použité matematické modely a modelovací software

S vývojem čistírenských procesů v druhé polovině 20. století se začaly objevovat i definice matematických modelů aktivačních systémů, které zahrnovaly specifikace různých druhů přítomných mikroorganismů. Pro prováděné simulace v roce 1999 byly vybrány matematické modely pracovní skupiny IAWQ (ASM No. 1 (cit.⁴) a ASM No. 2 (cit.⁵)), ale také model UCT³. Rozdělení složek modelovaných systémů je u obou modelů obdobné, liší se spíše v oblasti kinetické specifikace jednotlivých dějů. Pro většinu simulací byl použit program ASIM 3.0 s aplikovaným modelem ASM No. 2. Pro srovnání byla provedena simulace sledovaných ČOV v programu SASSPro s použitím matematického modelu UCT. Kritické srovnání vlastností a parametrů jednotlivých programů a použitých matematických modelů již bylo provedeno⁶. Pro rok 2000 bude na Ústavu technologie vody program ASIM nahrazen programem AQUASIM ve verzi 2, který pochází taktéž ze švýcarského výzkumného centra EAWAG. Program SASSPro bude nahrazen programem GPS-X, jenž tvoří absolutní špičku mezi modelovacími softwarem, a který exkluzivně získal Ústav technologie vody VŠCHT v roce 2000.

Aplikace simulace provozu ČOV Ústí nad Labem

Na ČOV Ústí nad Labem-Neštěmice je v současné době přiváděna OV v průměru do $Q_{24} = 300 \text{ l.s}^{-1}$. To odpovídá

Tabulka I
Kinetické parametry zjištěné v experimentech (T = 15 °C)

Parametr	Jednotka	Název	ČOV		
			ÚČOV Praha	Ústí n. L.	Plzeň
$\mu_{AUT,max}$	d^{-1}	max. specifická růstová rychlost autotrofních MO	0,37	0,31	0,785
$\mu_{H,max}$	d^{-1}	max. specifická růstová rychlost heterotrofních MO	9,6	3,5	5,0
K_S	$mg(CHSK).l^{-1}$	substrátová saturační konstanta	6,8	5	5,5
K_{OH}	$mg(O_2).l^{-1}$	kyslíková saturační konstanta	0,4	0,4	0,4

Tabulka II
Srovnání modelových a reálných výsledků ČOV Ústí n. Labem

Ukazatel	Přítok na biol. část ČOV I.–VI. 1999	Průměrný odtok z ČOV I.–VI. 1999	Modelový odtok z ČOV I.–VI. 1999		Přítok na biol. část ČOV VII.–XII. 1999	Průměrný odtok z ČOV VII.–XII. 1999	Modelový odtok z ČOV VII.–XII. 1999	
			(ASIM)	(SASSPro)			(ASIM)	(SASSPro)
N-NH ₄ ⁺	18,7	2,3	2,2	1,5	18,3	2,1	2,2	1,6
N-NO ₃ ⁻	4,7	8,2	7,5	10,2	3,2	8,0	7,4	9,9
P _{celk.}	5,0	3,2	3,1	3,2	5,1	3,2	3,1	3,2
P-PO ₄ ³⁻	3,0	3,0	3,0	3,0	3,3	3,3	3,0	3,1
N _{celk.}	27,0	9,9	8,9	11,0	30,1	10,5	9,2	11,3
CHSK _{Cr}	168,0	27,0	27,0	30,0	181,0	32,0	32,0	30,0
NL	54,0	9,0	^a	^a	48,0	10,1	^a	^a

^a Modely nejsou schopny simulovat NL v odtoku

I. etapě zkušebního provozu (dle návrhu Hydroprojektu, a.s.). Ve II. etapě se uvažuje se zvýšením přítoku na čistírnu až do výše Q24 = 600 l.s⁻¹, a to společně s modifikací současného uspořádání. Na základě dat získávaných průběžně na ČOV byl vytvořen a nakalibrován matematický model ČOV v programu ASIM 3.0. i v konkurenčním produktu SASSPro. Ověření funkčnosti modelu proběhlo též formou srovnání výsledků modelu v programu ASIM 3.0 a programu SASSPro s dlouhodobými průměrnými výsledky (vždy za polovinu roku 1999, tab. II).

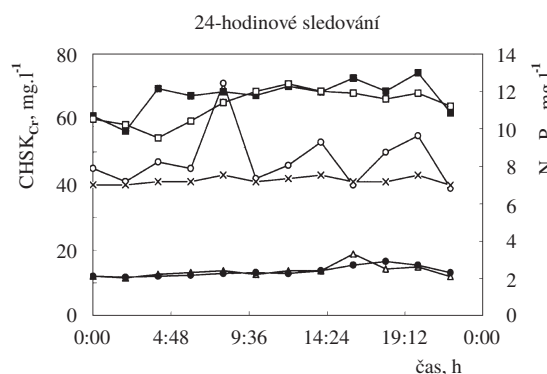
Na základě výsledků modelu bylo možné konstatovat, že aplikovaný proces R-AN-D-N je možné bez problémů simulovat pomocí obou modelů. Oba modely ČOV při simulacích na hraně návrhových parametrů (T < 11 °C, c(N-NH₄⁺ v přítoku na biologickou část ČOV) > 35 mg.l⁻¹) ovšem prokazovaly velkou citlivost procesu nitrifikace, takže parametry garantované navrhovatelem mohou být udrženy pouze při dostatečně vysokém stáří kalu (> 20 dnů).

Simulace provozu ČOV Plzeň

Čistírna odpadních vod v Plzni je specifická složením přítékajících odpadních vod. Z velké části obsahují látky snadno biologicky rozložitelné a také mají poměrně vysoký obsah nutrientů. Aplikovaný systém R-AN-D-N během průběhu zkušební doby prokázal velmi dobrou schopnost odstraňovat jak fosfor, tak dusík v přiváděné odpadní vodě. Aby mohlo být vytvořeno srovnání o kvalitě používaných programů a implementovaných modelů, byly pro modelování využity program ASIM 3.0 i program SASSPro. Pro určení kvality kalibrace bylo provedeno 24-hodinové sledování ČOV. Následovala kompletní analýza všech vzorků na profilech nátku na biologickou část ČOV; aktivace a odtoku z ČOV.

Výsledků získané ze sledování byly poté srovnány se simulovanými daty (viz obr. 1).

Srovnání výsledků nakalibrovaného modelu s reálnými daty prokázalo dobrou adaptabilitu modelu na dynamické změny ve složení a kvantitě přiváděné odpadní vody. Oproti referencím ze zahraniční literatury se bez problémů podařilo

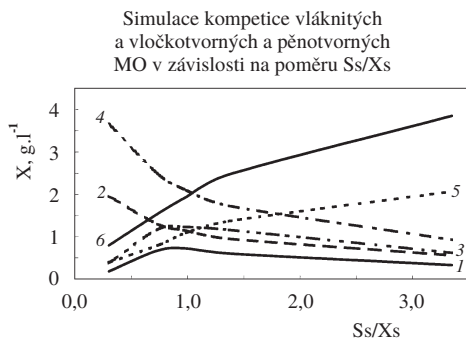


Obr. 1. Srovnání modelovaných a reálných výsledků na ČOV Plzeň, O CHSK_{Cr}, x CHSK_{Cr}, Δ P_{cel.}, ■ N_{cel.}, □ N_c simulace, ● P_c simulace

nakalibrovat proces zvýšeného biologického odstraňování fosforu.

Simulace vlivů na složení biomasy na ČOV Plzeň

V 70. letech byly získány důležité poznatky o vlastnostech a chování vláknitých MO, které vyústily ve vytvoření specifického matematického modelu popisujícího růst vláknité populace v aktivovaném kalu⁷. Tento model byl však natolik zjednodušený, že nebyl v praxi použitelný. Proto byla v roce 1985 provedena aktualizace modelových údajů⁸. Přesto nebyly výsledky modelu jednoznačně interpretovatelné. V roce 1992 byl poprvé publikován matematický model⁹, který popisuje a předpovídá rozvoj tří skupin MO v aktivovaném kalu. Tyto skupiny mikroorganismů jsou představovány jako tzv. vločkovatelné X_{Floc}, vláknité X_{Fil} (vláknité MO, které se nepodílejí na tvorbě biologické pěny) a pěnnotvorné X_{Noc} (představovány charakteristikami typu Nocardia). Model je založen na principu kompetice těchto typů MO o různé druhy substrátu. Navíc zde byl použit princip dvou rozličných dob zdržení – první pro vločkovatelné a vláknité MO a druhý pro pěnnotvorné vláknité MO, kde je brán v potaz i princip vynášení vláken na povrch aktivací směsi (důsledek tvorby pěn) s výsledným nižším



Obr. 2. Průběh simulace vývoje biocenózy aktivovaného kalu na ČOV Plzeň při změnách složení přítokové OV, 1 – X (Nocardia) D a N, 2 – X (vločky) D a N, 3 – X (Nocardia) D a N, 4 – X (vločky) R, 5 – X (vlákna) D a N, 6 – X (vlákna) R, symboly R, D a N označují zóny aktivační linky – regeneraci, denitrifikační a nitrifikační zónu

odstraňováním MO s přebytečným kalem. Do modelu dosud není zahrnut důležitý faktor při tvorbě biologických pěn – hydrofobicita povrchu vláknitých MO (cit. ¹⁰), která je do určité míry indikačním ukazatelem pro „náchyllost“ sledované ČOV pro vznik pěn. Hlavní tři skupiny MO jsou popsány specifickými charakteristikami (kinetickými konstantami popisujícími procesy růstu, odstraňování substrátu a úhynu biomasy) odpovídajícími průměrným hodnotám. Substrát je pro účely modelu rozdělen na snadno rozložitelný – S_S, obtížně rozložitelný – X_S, inertní rozpustný – S_p, inertní nerozpustný – X_i a substrát ve formě produktů hydrolyzy – S_H.

Pro prezentaci výsledků byly použity výsledky matematického modelu ČOV Plzeň (u dalších ČOV – např. Ústí n. Labem – byly výsledky obdobné) v programu ASIM 3.0, kde byly získány charakteristiky pro simulace vývoje poměru vláknitě, vložkovitě a pěnnotvorné populace v aktivovaném kalu. Na obrázku 2 jsou uvedeny výsledky provedených simulací při celkovém průměrném nátoce na biologickou část ČOV Plzeň ve složení (CHCK_C 514,8 mg.l⁻¹, NH₄⁺ 25,962 mg.l⁻¹, NO₃⁻ 0,8 mg.l⁻¹, N_c 34,51 mg.l⁻¹, P_c 5,245 mg.l⁻¹, Q₂₄ 42 000 m³.h⁻¹; θ_x 13 dnů). Simulace byla provedena s modelem obsahujícím kromě vložkovitých a vláknitých MO též populaci MO pěnnotvorných.

Z provedených simulací je evidentní závislost výskytu vláknité populace a také pěnnotvorných MO na složení OV, vyjádřené poměrem S_S/X_S. Právě složení OV přitékající na ČOV Plzeň je unikátní, co se týče vysoké hodnoty S_S. Pro snížení efektu uvedeného poměru na složení biocenózy aktivovaného kalu byly provedeny analýzy OV před primárním usazováním a po něm. Procesy probíhající při primárním usazování přitékající OV jsou velmi důležité pro finální složení OV, která přitéká do biologické části ČOV. Bilance je uvedena v tabulce III.

Z uvedené bilance je zřejmé, že účinnost odstranění filtrovaného podílu CHSK v primárních usazovacích nádržích je velmi nízká (14 %) a že absolutní hodnota CHSK filtrovaného vzorku OV (představovaná v modelu složkou S_S) je velmi vysoká. Pro získanou hodnotu S_S je tedy možné zjistit, že podíl vláknité populace bude v aktivovaném kalu vyšší než podíl vložkovitých MO. Odpovídající mikroskopické sledování ovšem v současnosti neumožňuje přesnou hmotnostní kvantifikaci jednotlivých podílů mikrobiální populace, pouze odha-

duje počet jedinců daného druhu v daném objemu vzorku. V tabulce IV (při sušině aktivovaného kalu 4,5 g.l⁻¹) je tedy uveden průměrný výsledek získaný ze série sledování ČOV v roce 1999 a hodnoty pro průměrné hmotnosti daných MO.

Srovnání experimentálně získané celkové hmotnosti jednotlivých částí mikrobiální populace s modelovými hodnotami ukázalo dobrou shodu zejména pro vláknité a vložkovité MO. Experimentálně dostupný údaj pro pěnnotvorné MO je ovšem nižší než výstup z matematického modelu. Tento fakt je pravděpodobně dán tím, že odhad průměrné hmotnosti pěnnotvorného MO je příliš nízký, nebo že matematický model přisuzuje pěnnotvorným MO příliš vysoké hodnoty μ_{max}, či příliš nízké hodnoty saturačních konstant, které způsobují modelovou větší konkurenceschopnost daného typu MO.

Tabulka III
Účinnost primárního usazování na ČOV Plzeň

Parametr [mg.l ⁻¹]	Přítok na ČOV část	Nátok na biologickou část ČOV	Účinnost primárního usazování
CHSK	792,19	514,8	0,350
CHSK _{filtr}	491,16	422,13	0,141
NL	392,25	116,37	0,703
NL-ZŽ	269,70	72,128	0,733
NH ₄ ⁺	26,87	25,962	0,034
NO ₃ ⁻	3,19	2,5805	0,191
N _{org}	21,43	16,735	0,219
N _c	42,99	34,047	0,208
TIN	24,39	19,044	0,219
P	10,68	5,2459	0,509

Tabulka IV
Typy a zastoupení MO v aktivovaném kalu ČOV Plzeň

Typ MO	Počet MO v 5 ml	Hmotnost	
		průměrná jednoho MO [g]	celková MO v 1 l aktivovaného kalu [g]
Vlákna	4 500	1,00E-09	0,900
Vločky	100	5,85E-08	0,117
Pěnnotvorná vlákna	3 000	1,00E-09	0,600

Závěry

Z množství provedených simulací byly vyvozeno, že charakteristické složení OV (zejména poměr S_S/X_S) má významný vliv na složení biocenózy aktivovaného kalu a také že úprava účinnosti primárního usazování přispěje k potlačení vláknité populace v aktivovaném kalu jen do určité míry, což je dáno faktem, že OV i před primárními usazovacími nádržemi obsahuje jen nízké množství partikulovaného (obtížně rozložitelného) substrátu. Při srovnávání výsledků matema-

tických modelů a mikrobiologického rozboru je zapotřebí přesné identifikace kinetických parametrů jednotlivých druhů aktinomyceet a také jejich hmotnostní kvantifikace. Používané modely je možno zhodnotit jako vhodné s výhradou k omezeným možnostem použitého modelovacího SW (např. nereaktivní dosazovací nádrže), který však bude vbrzku nahrazen.

LITERATURA

1. Grant č. EP 9259, Národní agentura pro zemědělský výzkum.
2. Jenkins D.: *Wat. Sci. Technol.* 6, 215 (1992).
3. Orhon D., Nazik A.: *Modelling of Activated Sludge Systems*. Technomic Publ. Co., Lancaster 1994.
4. Gujer W., Grady J., Marais G. v. R., Henze M., Matsuo T.: *Activated Sludge Model No. 1*, IAWPRC Sci. and Tech. Report No. 1, London 1987.
5. Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M. C., Marais G. R.: *Activated Sludge Model No. 2*, IAWQ Sci. and Tech. Report No. 3, London 1995.
6. Beneš O., Kučera J.: *Proc. of 8th IAWQ Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants*, Budapest 1999.
7. Chudoba J., Grau P., Ottava V.: *Wat. Res.* 7, 1389 (1973).
8. Chudoba J.: *Wat. Res.* 19, 1078 (1985).
9. Gujer W., Kappeler J.: *Wat. Sci. Technol.* 6, 93 (1992).
10. Hladíková K., Krhůtková O., Růžičková I., Wanner J.: Occurrence of biological foams in Czech activated sludge plants: Measurement of activated sludge and foam hydrophobicity. Poster will be submitted in Paris, 2000.

02 TOXIC METALS IN INDOOR ENVIRONMENT¹

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ
and ADRIANA EŠTOKOVÁ

Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Technical University of Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic, e-mail: stevula@tuke.sk

Indoor air quality is a major determinant of personal exposure to pollutants because people spend a substantial part of their time indoors. So the control of indoor air quality is an area of increasing interest and concern. The term "indoor air quality" is used with respect to conditions in commercial and residential buildings. The chemical pollutants in indoor air constitute the toxic, aerosol and ionizing microclimate. The most important indoor chemical pollutants include the particulate matters and asbestos, carbon oxides and nitrogen oxides, volatile organic compounds and formaldehyde and radon. The main sources of these indoor pollutants are the ambient air, the building materials, such indoor activities as cooking or gas-firing (the pollutants from the combustion processes), smoking or different equipments – photocopiers, faxes etc. The chemical pollutants in indoor environment may be a major source of exposure to airborne contamination. The health effects of indoor air pollution are often associated with complaints of some throat and eye and nose irritation. The carcinogenic effect of asbestos fibres and some volatile organic compounds (formaldehyde, benzopyrene) are also known².

The particulates in form of home dust or fibres are the very important indoor pollutants. In the air dispersed particulates in range from some nanometers to fractions of a millimeter are defined as aerosols. The most of the indoor aerosols particulates have a diameter less than 10 μm . The aerosols particu-

Table I
The chemical analysis of indoor dust samples in selected flats

Element	1		2		3		4		Hygienic limit [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
Zn	1.02	2.01	1.60	0.71	0.33	0.42	3.96	1.59	40
Fe	4.69	9.23	6.40	2.85	2.24	2.83	6.29	2.53	150
Cu	1.22	2.41	1.80	0.80	0.55	0.69	8.42	3.38	0.5
Mn	0.200	0.396	0.100	0.044	0.023	0.029	0.083	0.034	10
Sb	0.0143	0.1574	0.0174	0.2781	0.0451	0.2036	0.1303	0.0382	15
Ca	4.75	9.41	13.33	5.93	3.30	4.16	4.72	1.90	150
Mg	0.99	1.96	0.80	0.36	0.42	0.53	0.42	0.17	150
Al	1.20	2.38	3.50	1.56	0.73	0.92	1.33	0.54	–
Pb	0.176	0.347	0.552	0.246	0.087	0.110	0.408	0.164	0.7
Hg	0.026	0.051	0.102	0.045	0.021	0.026	0.117	0.047	0.3
Cr	0.013	0.025	0.350	0.156	0.041	0.052	0.262	0.105	1.5
As	0.010	0.019	0.035	0.016	0.007	0.008	0.019	0.007	3.0
Ni	0.008	0.015	0.133	0.059	0.023	0.029	0.045	0.057	1.0
Co	<0.0001	<0.0002	<0.0001	<0.00004	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.00004	1.0
Cd	0.080	0.157	0.625	0.278	0.161	0.204	0.095	0.038	3.0

lates have a large surface, which can adsorb a various gases or liquids and these can affect the properties of aerosols³.

The toxic metals are cumulated in the finest fraction of aerosols. The toxic effect of heavy metals wears by local or total changes of human bodies. Some toxic metals cause the carcinogenic processes on the skin or in the respiratory tract (As, Cr, Ni). One of the most dangerous metals is lead, which affects the neurotic tissues and may cause the degeneration changes and has also a negative effect to blood pigment. The toxic metals as beryllium, manganese, copper, barium, antimony, zinc, iron, mercury, aluminium and other are also often present in the ambient air.

The indoor air quality in flats in five-floor buildings in term of dust concentration and toxic metals occurrence was monitored. Dust sampling involves sampling of dust particles to a collection material (membrane filter Synpor) by sampling pumps at average air flow 1640 l.h⁻¹. The sampling period was 30 hours and the dust concentration was determined gravimetrically. The total dust concentration ranged from 19.8 to 111.9 µg.m⁻³ and declined with the increasing stage. So the lowest total dust concentrations were measured in flats on the highest floors. This correlation is available for flats with old wooden windows. The total concentrations in flats with plastic windows at the same street were higher than in flats with wooden windows and the decrease of dust concentration in release of high of the floor was not recorded. The chemical analysis of the dust samples was realised by atomic absorption spectroscopy and the results for four selected flats are illustrated in Table I. The concentrations of toxic metals beyond copper did not exceed the ambient hygienic limits. The copper concentrations ranged from 0.69 to 3.38 µg.m⁻³, the highest concentration exceeds the hygienic limit value almost 7-times.

REFERENCES

1. The VEGA project No.1/7311/20, Grant Agency of the Slovak Republic.
2. Šenitková I.: *Proc. Int. Conf. Indoor Climate of Buildings '98*. High Tatras, Slovakia 1998, pp. 29–35.
3. Številová N., Eštoková A., Selecká I.: *Proc. 10th Conf. Indoor Climate '99*. Tatranská Lomnica, Slovakia 1999, pp. 65–69 (in Slovak).

03 HODNOTENIE STAVU KONTAMINÁCIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA ŤAŽKÝMI KOVMÍ V REGIÓNE NOVÉ ZÁMKY

ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ^a, JURAJ GAŠPARÍK^b
a ONDREJ HEGEDŮS^b

^aKatedra chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, e-mail: ahegedusova@fpv.ukf.sk, ^bOdbor laboratórií Štátneho zdravotného ústavu, Slovenská ul. 13, 940 30 Nové Zámky, Slovenská republika

Poloha Slovenska v rámci Európy podmieňuje, že toto územie je dlhodobo kontaminované globálnym prenosom z veľkých priemyselných a energetických komplexov s regionálnym vplyvom. Tieto vplyvy negatívne pôsobia na ne-

obyčajne heterogénny pôdny pokryv so zvýšeným až extrémne vysokým obsahom rizikových prvkov prirodzeného pôvodu. Mieru kontaminácie pôd ťažkými kovmi nemožno objektívne odvodzovať zo stavu znečistenia ovzdušia. Je potrebné zvažovať prirodzený obsah rizikových látok v pôdach, ich priestorovú variabilitu a pomer medzi ich hmotnostnou koncentráciou v pôde a hmotnostnou koncentráciou v spadoch na pôdu¹.

V predkladanej práci sa získané poznatky o kontaminácii ovzdušia a pôd konkretizovali na región Nové Zámky vo forme zhodnotenia hygienického stavu týchto pôd a posúdenia hygienickej nezávadnosti vybraných druhov zeleniny doposťovanej na týchto pôdach v zmysle platnej legislatívy SR. Vzhľadom na možnú plošnú a špecifickú lokálnu kontamináciu tejto oblasti pozorovanie sa sústredilo na sledovanie obsahu kadmia a olova.

Kontaminácia ovzdušia sa charakterizovala množstvom prašného spadu a obsahom Pb a Cd v prašnom spade na území mesta Nové Zámky.

Pôdny obsah Cd a Pb eluovateľné s HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³ vo vzorkách sa zhodnocoval referenčnými hodnotami platnými v SR – pre Cd = 0,3 mg.kg⁻¹, pre Pb = 30,0 mg.kg⁻¹.

Priemerná hodnota prašného spadu na území mesta Nové Zámky bola 4,0 g.m² za 30 dní. Hygienicky únosná hodnota prašného spadu je 12,5 g.m² za 30 dní. Obsah Cd v prašnom spade sa pohyboval v rozmedzí 1,6 až 64,5 mg.kg⁻¹ s priemernou hodnotou 11,7 mg.kg⁻¹. Obsah Pb v rozmedzí 31,9 až 152,5 mg.kg⁻¹ s priemernou hodnotou 68,2 mg.kg⁻¹.

Analýzou pôdnych vzoriek sa zistilo, že dosiahnuté výsledky dokumentujú relatívne vyšší obsah Cd a Pb v humóznejších pôdach, akými sú fluvizeme, černozeme, černice na rozdiel od regozemí a hnedozemí, čo navodzuje relatívne väčšie riziko transferu do plodín.

Obsah Cd sa pohyboval od 0,01 do 0,77 mg.kg⁻¹. Z 50 analyzovaných pôdnych vzoriek 3 prekročilo referenčnú hodnotu pre Cd vo výluhu HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³.

Všetky vzorky patrili medzi ČM, ČA resp. FM. – Kolárovo-Nesvady, Pribeta, Šurany. Vzhľadom na intenzívne hnojené pôdy, merateľný vplyv vysokej koncentrácie fosforu na obsah Cd nebol zistený.

Analýzy pôdnych vzoriek na obsah Pb dokumentujú rozptiate hodnoty od 3,1 po 20,1 mg.kg⁻¹, čo umožňuje konštatovať, že ani jedna z pôd nevykázala vyššiu hodnotu akou je referenčná hodnota pre Pb.

Možno konštatovať, že z 50 analyzovaných pôdnych vzoriek z regiónu Nové Zámky v 94 % vzorkách sa neprekročila referenčná hodnota kadmia vo výluhu HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³, v prípade olova ani v jednej. Táto oblasť s najproduktívnejšími pôdami v rámci poľnohospodárskych pôd SR je súčasťou tých 69,5 % pôd, ktoré patria do kategórie nekontaminovaných².

Na hygienickej nezávadnosti pôd južného Slovenska dokumentovanej podlimitnými obsahmi Cd a Pb sa podieľa aj pôdna reakcia sledovaných pôd³. pH hodnoty pôdnych vzoriek sa pohybovali v rozpätí 4,49–8,04. Všeobecne je známe, že sa mobilita ťažkých kovov v oblasti neutrálnej až slaboalkalickej znižuje.

Nakoľko región Nové Zámky je jedným z najintenzívnejších producentov zeleniny, v uvedenej lokalitete sa analyzovalo 12 druhov zelenín na obsah Cd a Pb. Boli to: rajčiak, paprika, uhorky, patizón, melón cukrový, melón vodový, kel hlávkový, mrkva petržlen, cesnak, cibuľa a pór.

Obsah sledovaných ťažkých kovů sa porovnal s najvyšším prípustným množstvom kontaminantov pre čerstvú zeleninu (Potravínový kódex SR). Od priemeru vyššia koncentrácia Cd a Pb bola stanovená v cesnaku, v cibuli a v póre, ale najvyššie prípustné množstvo (NPM) pre Cd a Pb nebolo prekročené.

LITERATÚRA

1. Bielek P. a kol.: *Syntetická záverečná správa VTP č. 514-39. Potenciály a bariéry transportu škodlivín z pôdy do potravinového reťazca*. VÚPÚ, Bratislava 1997.
2. Chreneková E. a kol.: *Poľnohospodárstvo* 37, 137 (1991).
3. Linkeš V. a kol.: *Monitoring pôd Slovenskej republiky*. VÚPÚ Bratislava, Lesoprojekt Zvolen, ÚKSÚP Bratislava, LVÚ Zvolen, Bratislava 1997.

04 MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ PŘIROZENÉHO AEROSOLU V RŮZNÉ VÝŠCE NAD ZEMÍ V SEVERNÍCH ČECHÁCH¹

DAVID HAVLÍČEK^a, LUDMILA DOBIÁŠOVÁ^b
a JIŘÍ PLOCEK^a

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, e-mail: havlicek@prfdec.natur.cuni.cz*, ^b*Katedra fyziky elektronových struktur, MFF UK, Ke Karlovu 5, Praha 2, Česká republika*

Před nedávnem jsme publikovali práci zabývající se mineralogickým složením přirozeného aerosolu v Kopistech u Mostu v hladinách 2, 20, 40, 60 a 80 m nad zemským povrchem². Odběry prachu byly prováděny impaktorem s vysokým průtokem vzduchu v relativně krátkém časovém intervalu za pokud možno konstantní meteorologické situace. Úvodem nejprve shrneme závěry, ke kterým vedla experimentálně zjištěná fakta:

- mineralogicky nejpestřejší je přízemní hladina 2 m, ve které nalezneme běžné půdní minerály, nalézající se na povrchu v okolí odběrního místa,
- mineralogicky nejchudší je hladina 40 m, kde již většina půdních minerálů chybí,
- druhou nejbohatší hladinou je hladina 60 m, která obsahuje převážně minerály obsažené v elektrárenských popílcích (α -křemen, mullit a sádrovec),
- nejvyšší hladina (80 m) obsahuje převážně jemnou frakci popílků, kde prokazatelně difraktuje grafitický uhlík.

Závěrem celé práce bylo konstatováno, že zatímco půdními minerály je nejvíce ovlivněna přízemní hladina, maximum znečištění elektrárenskými popílkami se nalézá v hladině 60 m nad zemí. Byli jsme si vědomi toho, že naše závěry odpovídají konkrétní meteorologické situaci na konkrétním místě a nelze je snadno zobecnit. Z tohoto důvodu jsme se pokusili provést obdobný experiment *a)* na témže místě za odlišné meteorologické situace, *b)* na odlišném místě za přibližně stejné meteorologické situace. Zároveň jsme v důsledku poškození odběrního zařízení změnili techniku odběru i techniku studia vzorků rentgenovou difrakcí.

Odběry za odlišné meteorologické situace byly prováděny

na stejné observatoři jako v původní práci (Kopisty u Mostu) a ve stejných výškových hladinách. Odběry za podobné meteorologické situace, avšak lišící se polohou, byly prováděny na meteorologickém stožáru na observatoři Dlouhá Louka v hladinách 1, 15, 30 a 45 m nad zemí. Tato observatoř leží v nadmořské výšce cca 900 m n.m. a je vzdálená asi 15 km sz od Kopist.

Vzorky prachu byly odebírány na skleněné filtry (Whatman, GF/C, průměr 47 mm), které byly umístěny v hlavě přístroje „Tubular Aerosol Suspension Chamber – System B“ zakoupeného v laboratoři prof. Davise, School of Mines and Technology, South Dakota. Hlava byla otočena sacím otvorem směrem dolů a spojena hadicí s rotační olejovou vývěvou (průtok cca 6–8 m³.h⁻¹). Doba odběru byla závislá na obsahu prachových částic ve vzduchu, aby vrstva prachu zachycená na skleněném filtru byla u všech vzorků přibližně stejně silná. V našem případě to odpovídalo cca 2 mg na zachytnou plochu filtru (3,14 cm²), t.j. cca 0,65 mg.cm⁻³, což při hustotě prachu cca 2,5 g.cm⁻³ představuje vrstvu tlustou cca 2,5 μm. Doba odběru činila v Kopistech u Mostu cca 48 hodin pro každou hladinu, na Dlouhé Louce u Litvínova bylo v některých hladinách zapotřebí až 168 hodin.

Všechny filtry byly měřeny nejprve v Bragg-Brentanově uspořádání na difraktometru HZG4, Cu lampa, Ni filtr v rozsahu 5–60° 2 Θ s krokem 0,02° 2 Θ, doba setrvání na kroku 80 s. Vzhledem k poměrně dlouhé době odběru, během které přirozeně nebyla meteorologická situace zcela konstantní (střídání dne a noci, změny směru proudění) lze předpokládat nehomogenitu celé zachycené vrstvy. Proto jsme provedli měření také metodou paralelního svazku při úhlu dopadu primárního svazku 4° a 8° (Cu lampa, krok 0,05° 2 Θ, 60 s na kroku). Tento způsob měření nám umožnil sledovat změny v profilu celé prachové vrstvy. Zatímco v Bragg-Brentanově uspořádání jsme sledovali víceméně průměrné mineralogické složení celé vrstvy, při úhlu 4° jsme sledovali skutečně povrchovou vrstvu, tedy prach, který se usadil na filtru několik hodin před ukončením odběru a při úhlu 8° pak převážně vrstvu, která byla zachycena ve druhé polovině odběrní doby. Změny v mineralogickém složení vrstev pak vypovídají o časových změnách složení aerosolu v době jednoho odběru.

Vliv meteorologické situace. Nejprve je třeba charakterizovat zásadní změnu meteorologických podmínek v Kopistech u Mostu při odběrech impaktorem v původní práci a při odběrech na filtry v předkládané studii. Zatímco veškeré odběry impaktorem byly prováděny za suchého nebo vlhkého povrchu (v době odběru přízemní hladiny byl povrch zcela suchý), odběry na filtry byly prováděny v době, kdy byl povrch pokryt převážně mokřím sněhem.

Podíváme-li se z tohoto pohledu na difrakční záznamy různých hladin získaných Bragg-Brentanovou metodou, zjistíme, že „nejpestřejší“ hladinou je hladina 20 m na rozdíl od původního experimentu, kde bylo nejvíce minerálů zastoupeno v přízemní hladině 2 m. Výklad tohoto jevu není obtížný. Je-li povrch pokryt vrstvou vlhkého sněhu, je přítomnost prachu pocházejícího z běžných půdních minerálů značně snížena. Zajímavé je, že tyto minerály nalezneme v největší míře v hladině 20 m. Půdní prach je tedy stále v ovzduší přítomen, nicméně v přízemní hladině je jeho koncentrace vlivem vlhké sněhové pokrývky značně snížena. Hladina 40 m je oproti dvěma nižším hladinám mineralogicky chudší, podobně jako u odběrů impaktorem. Druhé maximum znečištění,

způsobené převážně elektrárenskými popílky, je však posunuto až do hladin 80 m oproti původnímu experimentu, kde se nalézalo v 60 m.

Časové změny. Porovnáme-li difrakční záznamy stejných vzorků změřených metodou paralelního svazku při úhlech dopadu 4° a 8° , zjistíme významné rozdíly. Pozoruhodná je zejména difrakce při cca $44,5^\circ 2\theta$, objevující se v hladině 20 a 40 m, která nejen že je velmi slabě patrná při měření v Bragg-Brentanově uspořádání, ale dokonce není zřetelná ani při úhlu dopadu 4° . Jde tedy o látku, která byla přítomna v ovzduší poměrně krátkou dobu a tato doba skončila několik hodin před ukončením odběru. Tato látka nepatří mezi běžné půdní minerály. Na základě předběžné kvalitativní analýzy práškových dat difraktuje při tomto úhlu grafit, avšak s relativní intenzitou cca 1/10 nejintenzivnější linie při $26,6^\circ 2\theta$, dále pak např. kamenec hlinito amonný. Nejpravděpodobnější výklad uvedeného jevu by mohlo poskytnout např. zjištění, že se s touto látkou pracuje v blízkém Chemapolu. Při dočasné změně proudění pak může dojít k transportu kamencového prachu od Chemapolu směrem na Kopisty.

Závislost na místě odběru. Také difrakční záznamy prachů z observatoře Dlouhá Louka se v jednotlivých hladinách značně liší. Liší se i od difraktogramů z Kopist. Zatím však nelze z těchto výsledků činit vážné závěry, neboť fázová analýza těchto vzorků se teprve zpracovává.

Doposud provedené experimenty ukázaly, že RTG difrakční analýza prachu v různých hladinách nad zemským povrchem poskytuje celou řadu informací, které po pečlivém zpracování poskytnou závěry, které jednak vysvětlí některé konkrétní zvláštní jevy a dále umožní provést i určitá zobecnění (viz vliv stavu zemského povrchu). Předloženou zprávu je třeba chápat jako předběžnou informaci o probíhajícím výzkumu, nikoliv jako soubor výsledků s jejich uspokojivým výkladem.

LITERATURA

1. Grant č. 64/1998/M/PřF, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
2. Havlíček D., Přibil R., Dubovský O., Dobiášová L., Sedlák P: Atmosph. Environ. 34, 2000, v tisku.

05 CIZORODÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH V POVODÍ MORAVY

VĚRA JAHNOVÁ

Povodí Moravy a.s., Dřevařská 11, 601 75 Brno, Česká republika, e-mail: Jahnova@povodi.cz

Systematické sledování čistoty povrchových vod začalo na našem území v 60. letech. Zpočátku šlo pouze o několik profilů ve správě jednotlivých podniků Povodí a byly sledovány jen základní fyzikální a chemické ukazatele, důraz se kladl na ukazatele kyslíkového režimu¹. Do našich řek se však vlivem lidské činnosti dostává řada chemických látek, které ohrožují život v nich a zprostředkovaně přes potravní řetězce často i nás samé. V názoru na to, co naše řeky skutečně

ohrožuje a je tedy třeba sledovat, došlo k silnému posunu. Prudký rozvoj nastal také v analytických metodách a následněm přístrojovém vybavení laboratoří. Dnešní vodohospodářská laboratoř je schopná s velkou spolehlivostí analyzovat povrchové vody řádově ve stovkách ukazatelů, z nichž se po roce 1990 klade důraz především na eutrofizační faktory, těžké kovy a speciální organické sloučeniny.

Norma pro klasifikaci jakosti povrchových vod, platná od roku 1990 do roku 1998 (cit.²), stanovovala limity pouze pro některé sumární ukazatele ze skupiny speciálních organických látek – nepolární extrahovatelné látky (NEL), aniontové tenzidy (PAL-A), fenoly těkající s vodní parou (FN 1) a extrahovatelný organicky vázaný chlor (EOCI). Mimo tyto látky byly stanovovány především na vodárenských tocích polychlorované bifenyly (PCB jako suma šesti kongenerů), chlorované alifatické sloučeniny (TOL) a polyaromáty (PAU). V povrchových vodách se vyskytuje poměrně široké spektrum těchto látek, jednotlivě pouze v malých koncentracích. Podle nové úpravy normy³ jsou stanoveny limity i pro tyto ukazatele (PAU jako suma šesti sloučenin, některé TOL jednotlivě), EOCl je nahrazen sumárním ukazatelem AOX (adsorbovatelné organické halogeny).

V posledních dvou letech se pod vlivem norem EU v některých našich profilech sledují také triazinové a organochlorové pesticidní látky (OCP) a chlorované fenoly. Naše norma stanovuje z této skupiny látek limity pouze pro lindan (gamma hexachlorcyklohexan).

Analýzy speciálních organických sloučenin patří při sledování čistoty povrchových vod k nejdražším rozborům, proto si bohužel nemůžeme dovolit sledovat tyto látky ve všech kontrolních profilech systematicky s dostatečnou četností. Vyhodnotitelný počet analýz byl v uplynulém dvouletí pouze u 18 profilů na velkých tocích – Morava, Dyje, Bečva, Svratka, Svitava a Jihlava. Výsledek je velmi neutěšený. Vysoký je na všech sledovaných profilech hlavně obsah PCB, nejlepším výsledkem je 4. třída jakosti podle normy, deset profilů je v 5. třídě jakosti. Čtvrtá a pátá třída jakosti tomu se objevuje i v ukazatelích AOX, PAU a lindan.

Sloučeniny, pro které nejsou stanoveny naší normou limity pro hodnocení, jsou systematicky sledovány pouze v profilu Morava Lanžhot a Dyje Pohansko. Koncentrace žádné ze sledovaných látek nejsou celoročně zanedbatelné. Nejvýznamější z této skupiny látek je methoxychlor, endosulfany, endrin, hexachlorbenzen, DDT, DDD a DDE a chlorfenoly. Podobné výsledky naznačují i průzkumy z několika dalších závěrných profilů větších řek a dokonce i některých přítoků vodárenských nádrží.

Hodnocení zátěže řek na základě pouhých dvanácti náhodných bodových odběrů je dost problematické. Koncentrace jsou nízké a velmi kolísající, bilanční hodnocení není z těchto výsledků možné. Je třeba delšího sledování jak povrchové vody, tak říčních sedimentů, případně plavenin.

LITERATURA

1. ČSN 83 0602 z 23.6.1965.
2. ČSN 75 7221 z 4.8.1989.
3. ČSN 75 7221 z října 1998.

06 POROVNÁNÍ OBSAHU RTUTI V SEDIMENTECH, VODĚ A RYBÁCH RYBNÍKU BEZDREV A VODÁRENSKÉ NÁDRŽE ŘÍMOV^{1,2}

JAROSLAV ŠVEHLA, DAGMAR JANOUŠKOVÁ,
KAREL DRBAL a JAN BASTL

*Katedra chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita,
Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika,
e-mail: svehla@zf.jcu.cz*

Ryby jako konečný produkční článek vodních ekosystémů jsou významnými indikátory zatížení vodního prostředí cizorodými látkami. Jedním z nejvíce sledovaných mikroelementů je rtuť, vzhledem k vysoké toxicitě pro hydrobionty i pro člověka. Množství rtuti akumulované v rybách závisí na jejím obsahu v okolním prostředí, tedy ve vodě a především ve dnových sedimentech, což se projeví nejvíce u bentofágních druhů ryb³. Proto byly odebrány a analyzovány vzorky vody, sedimentu a jednotlivých tkání ryb z vodárenské nádrže Římov a produkčního rybníku Bezdrev. Obsah celkové rtuti byl stanoven přímo ve vzorku (bez předchozí mineralizace) metodou studených par na přístroji AMA 254 (Altec, s.r.o.).

Z výsledků vyplývá, že k nejvyšší akumulaci rtuti dochází ve svalovině ryb, méně v parenchymatózních orgánech (hepatopankreatu, ledvinách) a k nejnižší v gonádách a žábách (tab. I). To platí u dravých i nedravých druhů ryb v obou lokalitách. Maximální přípustný obsah Hg ve svalovině nedravých druhů činí 0,1 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně, pro dravé druhy platí hranice 0,5 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně. U vzorků tkání kapra obecného z rybníku Bezdrev byly obsahy Hg většinou hluboko pod přípustnou koncentrací (o řád nižší, tj. 0,01 mg.kg⁻¹), ve vzorcích vody a sedimentů byly koncentrace Hg také velice nízké. Naopak ve VN Římov byly proti očekávání zjištěny celkově vyšší koncentrace Hg ve všech sledovaných složkách ekosystému. Ve vodě a v některých druzích ryb byly maximální hygienické limity někdy dokonce překročeny (např. ve

Tabulka I

Obsah rtuti ve tkáních kapra obecného (*Cyprinus carpio*) z rybníku Bezdrev a cejna velkého (*Abramis brama*) z VN Římov

Druh		Hg [mg.kg ⁻¹ čerstvé tkáně] prům.		
ryby	tkáně	aritm.	odch.	STD v %
Kapr obecný	sval	0,0204	0,0006	2,88
	játra	0,0079	0,0003	2,98
	ledviny	0,0108	0,0004	3,27
	gonády	0,0050	0,0002	4,69
Cejn velký	sval	0,5453	0,0215	3,77
	játra	0,4216	0,0437	11,70
	ledviny	0,1996	0,0067	3,50
	gonády	0,1024	0,0047	3,97
	žábra	0,1009	0,0056	4,99

Tabulka II

Průměrné obsahy rtuti v sedimentu rybníku Bezdrev (mg Hg.kg⁻¹ suš.)

Hloubka profilu [cm]	Stanoviště		
	u hráze	střed	u vtoku
0–5	0,0981	0,1140	0,1286
5–10	0,0883	0,0980	0,1293
0–10	0,0852	0,1154	n
10–20	0,0882	0,1257	0,1036
20–30	0,0926	0,1330	0,0800
30–40	0,0906	0,1217	0,0633
40–60	0,0762	0,0853	n
60–70	0,0754	0,0639	n

Tabulka III

Průměrné obsahy rtuti v sedimentech VN Římov v rozdílných partiích nádrže (mg.kg⁻¹ suš.)

Hloubka profilu [cm]	Stanoviště		
	hráz	střed	vtok
0–5	0,173	0,215	0,263
5–10	0,090	0,219	0,398
10–20	0,140	0,198	0,278
20–30	0,151	0,250	0,245

svalovině cejna velkého až 5x, 0,54 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně). V sedimentu z VN Římov (tab. III) byl nalezen více než trojnásobný (až 0,398 mg.kg⁻¹ sušiny v přítokové části) obsah rtuti ve srovnání s rybníkem Bezdrev (tab. II), avšak maximální limit⁴ (1,5 mg.kg⁻¹ sušiny) pro aplikaci sedimentu na půdy, kde se pěstují plodiny pro přímou spotřebu, nebyl ani zde dosažen.

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že obsah Hg ve vodě a sedimentu není zřejmě postačujícím kritériem pro monitoring zatížení vodních nádrží tímto rizikovým kovem.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/0358, Grantová agentura České republiky.
- Výzkumný záměr CEZ J06:122200003.
- Svobodová Z., et al.: Acta Vet. Brno 64, 195 (1995).
- Gergel J.: *Těžba a využití sedimentů z malých vodních nádrží*. Metodika 18/95, Výzk. ústav meliorací a ochrany půdy, Praha, str. 10.

07 HALOGENERIVÁTY C₂-UHLOVODÍKŮ A POŠKOZENÍ LESA: ÚČINEK KYSELINY TRICHLOROCTOVÉ NA SMRK ZTEPILÝ¹

MIROSLAV MATUCHA^a, HANA UHLÍŘOVÁ^b,
KVĚTA FUKSOVÁ^a a SÁNDOR TAMÁS FORCZEK^a

^aÚstav experimentální botaniky AV ČR, Praha, e-mail: matucha@biomed.cas.cz, ^bVýzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, Jiloviště-Strnady, Česká republika

Poškození lesa představuje polyfaktoriální problém. Kromě stresových faktorů přírodních (kupř. klimaticko-meteorologických, biologických a geologických) se uplatňují faktory antropogenní. V osmdesátých letech se začaly studovat účinky i jiných polutantů než jsou imise ze spaloven energetického uhlí (především oxid siřičitý), v našem výzkumu poškození lesa¹ se zabýváme účinkem kyseliny trichloroctové (TCA), známým sekundárním atmosférickým polutantem, na smrk ztepilý, nejdůležitější dřevinu v ČR. Našly se indicie svědčící o vlivu chlorovaných C₂-uhlovodíků v obrovských kvantech a průmyslově používaných především jako rozpouštědla (1,1,1-trichlorethanu, tri- a tetrachlorethenu) a unikajících do ovzduší². TCA vzniká jejich atmosférickou fotooxidací ve středních polohách, je známá mj. svými herbicidními vlastnostmi, v životním prostředí je považována za vsudypřítomnou a indikátor SAP. Byla nalezena v jehličí smrků, borovic, jedlí a dalších dřevin³ i v České republice⁴ v koncentracích mezi několika až 200 ppb (ng TCA.g⁻¹ jehličí). Dlouho se studoval účinek TCA na fotosyntetický aparát jehličnanů v přírodě a hledal vztah mezi dávkou a účinkem (obsahem TCA v jehličí a jeho ztrátou^{5,6}). Bylo zřejmé, že se jedná o polyfaktoriální problém. Rovněž studium účinku TCA na semenáčky borovic vedlo spíše jen ke kvalitativním zjištěním⁷. V našem sedmiletém studiu jsme užili TCA značenou radioaktivním izotopem uhlíku ¹⁴C, který je známý svojí vhodností pro studium příjmu, translokace i metabolismu xenobiotik⁸. Byla připravena [1,2-¹⁴C]TCA o maximální dosažitelné měrné radioaktivitě 3,7 GBq.mmol⁻¹, která se osvědčila při sledování příjmu TCA prýtem smrku ztepilého⁹. Výsledky (získané spalovací metodou) svědčily o preferování příjmu TCA kořeny. Dalším studiem se potvrdila závislost příjmu na intenzitě transpiračního proudu, tj. i na stáří a poloze jehličí (přeslenu). Ztráty radioaktivity do ovzduší (zjištěn ¹⁴CO₂) ukazovaly na biodegradaci TCA v systému rostlina/půda, jíž se evidentně zúčastnily i půdní mikroorganizmy^{10,11}. Příklad bilance radioaktivity pocházející z aplikované [1,2-¹⁴C]TCA je uveden v tabulce I.

Z tabulky I vyplývá, že důležitým kompartmentem je půda a pozornost je třeba věnovat i ovzduší. Rovněž časový faktor mění situaci stejně jako způsob kontaminace (jednorázová dávka či opakovaná). I námi dosažené výsledky jen potvrzují, že uhlíkem 14 značené sloučeniny poskytují velmi dobré možnosti studia osudu i účinku xenobiotik v životním prostředí.

Náš druhý přístup k řešení poškození smrku v přírodě spočívá v monitoringu TCA v jehličí vybraných smrkových porostů spolu s dalšími stresovými faktory. Byly stanoveny obsahy TCA, celkové síry, fluoru a chloru a ze zpracování prvních souborů výsledků¹¹ se ukazoval významný vztah mezi ztrátou jehličí a obsahem celkové síry, fluoru i TCA. Prokazuje se tak polyfaktoriální charakter poškození jehličnatých dřevin.

Tabulka I

Distribuce nalezené radioaktivity [1,2-¹⁴C]TCA mezi jednotlivé kompartmenty [%]

1. Půda	76,29
2. Ovzduší	15,38
3. Smrk celkově	8,34
dřevo kmene	0,08
dřevo větví	0,92
jehličí	3,94
kořeny	3,40

Pozn.: Aplikováno 1665 kBq [1,2-¹⁴C]TCA ke kořenům čtyřleté sazenice smrku ztepilého v květníku s 1,2 kg půdy; opět nalezeno 23 % přidané radioaktivity po dvoutýdenní kultivaci v obvyklém režimu. Kontaminace stěn pokusné nádoby nebyla zjištěna

V atmosféře však byly nalezeny i další halogenderiváty C₂-uhlovodíků (náhražky freonů, halothan) a produkty jejich fotooxidace (kyseliny halogenoctové jako monochlor-, dichlor-, bromchlor-, monofluor- a zejména trifluoroctové). Jejich monitoring, výzkum jejich vzniku, ekotoxikologických účinků i bilancování výskytu probíhá¹². Přitom se ukazuje, že přírodní pochody jsou složitější než se předpokládalo a jejich studium je determinováno analytickými možnostmi, kupř. stanovením nano- až pikogramových množství halogenoctových kyselin ve vzorcích při jejich současné přítomnosti v atmosféře i hydrosféře vyžadující práci v ultračistých laboratořích pro organickou analýzu.

LITERATURA

- Grant č. 522/99/1465, Grantová agentura České republiky.
- Frank H.: Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 298 (1984).
- Frank H., Scholl H., Renschen D., Rether B., Laouedj A., Norokorpi Y.: Environ. Sci. Pollut. Res. 1, 4 (1984).
- Matucha M., Uhlířová H., ve sbírce: *Ovzduší '99*, str. 86–90. Masaryk. Univ., Brno 1999.
- Norokorpi Y., Frank H.: Sci. Total Environ. 160/161, 459 (1995).
- Juuti S., Norokorpi Y., Helle T., Ruuskanen, J.: Sci. Total Environ. 180, 117 (1996).
- Sutinen S., Juuti S., Koivisto L., Turunen M., Ruuskanen J.: J. Exp. Bot. 46, 1223 (1995).
- Matucha M., Bubner M., Kubátová A., Erbanová P., Uhlířová H., Novotný C., Šašek V.: Acta Univ. Carolinae – Environmentalica 12, 49 (1998).
- Uhlířová H., Matucha M., Kretschmar M., Bubner M.: Z. Umweltchem. Ökotox. 8, 138 (1996).
- Forcsek S. T., Matucha M., Uhlířová H.: 7th Int. Symp. *The Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds*, Dresden, Germany 2000.
- Matucha M., Uhlířová H., Hájek P.: *Polyfaktoriální charakter poškození smrku ztepilého v Krušných horách*. Zpráva pro ČEZ, a. s., Praha 1999.
- Hoekstra E. J., de Leer E. W. B., Brinkman U. A. Th.: Chemosphere 38, 2875 (1999).

08 BIODEGRADACE KOMPLEXOTVORNÝCH LÁTEK V PROSTŘEDÍ¹

PAVEL PITTER

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: pavel.pitter@vscht.cz

Součástí prací a čistících prostředků jsou komplexotvorné látky, nejčastěji kyselina nitrilotrioctová (NTA) a látky na bázi tetrasubstituovaného ethylendiaminu (EDTA, PDTA, DTPA a HEDTA). Tyto posledně jmenované deriváty jsou biologicky těžko rozložitelné, na rozdíl od NTA, a v některých zemích bylo proto jejich použití omezeno. Příčiny biologické stability nejsou dosud zcela přesně známy. Cílem projektu bylo nalézt vztah mezi chemickou strukturou derivátů ethylendiaminu a jejich náchylností k biologické degradaci ve vodním prostředí¹.

Projekt se soustředil na studium biologické rozložitelnosti derivátů ethylendiaminu se symetricky a asymetricky substituovanými atomy dusíku funkčními skupinami $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Pokusy byly provedeny za podmínek, které se blížily prostředí na biologických čistírnách odpadních vod a v povrchových vodách.

Pro zkoušení biologické rozložitelnosti byly použity postupy, které zahrnovaly jak zkoušku na snadnou biologickou rozložitelnost, tak i zkoušku na potenciální biologickou rozložitelnost. Podrobné pracovní postupy jsou uvedeny v evropských normách (ČSN EN 7827, ČSN EN 29888) a ve vyhlášce MŽP č. 299/1998 Sb. doprovázející Zákon o chemických látkách č. 157/1998 Sb. Inokulem pro pokusy byla heterogenní bakteriální kultura (tzv. aktivovaný kal) odebraná na městské biologické čistírně odpadních vod, která byla podle potřeby za různých podmínek předem adaptována. Rozhodující na biologickou rozložitelnost je vliv stáří směsné bakteriální kultury (stáří kalu, MBRT – mean biomass retention time)². Stáří kalu bylo voleno v rozmezí 5 až 30 dnů, které se vyskytuje na středně zatížených až nízkou zatížených biologických čistírnách odpadních vod (pracujících s aerobní stabilizací kalu). Postup adaptace při různém stáří kalu je uveden v publikaci³.

Všechny di- až tetramethylderiváty ethylendiaminu lze považovat po dostatečně dlouhé době adaptace za biologicky poměrně snadno rozložitelné. Výsledky pokusů s biologickým rozkladem ethylderivátů ethylendiaminu byly výrazně horší než u methylderivátů. Polyethylderiváty lze zařadit mezi látky jen potenciálně (inherentně) rozložitelné. Z hlediska náchylnosti k biologickému rozkladu lze 2-hydroxyethylderiváty zařadit až za ethylderiváty. Všechny komplexotvorné látky na bázi polysubstituovaného ethylen(propylen)di(tri)aminu s karboxymethylovými skupinami $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (EDTA, PDTA, DTPA), případně se třemi karboxymethylovými skupinami a jednou 2-hydroxyethylovou (HEDTA), obsahující terciární aminoskupiny, byly za daných podmínek biologicky stabilní. Nepodařilo se prokázat jejich biologický rozklad ani při vysokých stáří směsné bakteriální kultury. Avšak snížení polysubstituce vedlo alespoň k potenciální biologické rozložitelnosti těchto látek.

Pro srovnání byly provedeny pokusy s biologickým rozkladem dvou acetylderivátů ethylendiaminu (N,N' -diacetyl- a N,N,N',N' -tetraacetyl-ethylendiaminu). Obě sloučeniny po-

dláhaly velmi snadno biologické degradaci i neadaptovanou směsnou bakteriální kulturou. Důvody pro snadnou biologickou rozložitelnost jsou zřejmé, protože skupiny $=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ nebo $-\text{NH}-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ mohou snadno podléhat biologické hydrolýze za odštěpení kyseliny octové, na rozdíl od ostatních uvedených substituentů, kdy štěpení jednoduchou hydrolýzou nepřichází v úvahu.

Z provedených pokusů lze dospět k následujícím závěrům:

- biologická rozložitelnost derivátů ethylendiaminu závisí na druhu a počtu substituentů,
- jejich náchylnost k biologickému rozkladu a jeho rychlost se snižuje v pořadí substituentů $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{CH}_2\text{COOH}$ a snižuje se s polysubstitucí,
- největší rozdíl v biologické rozložitelnosti je mezi velmi snadno rozložitelným tetraacetylderivátem a v podstatě biologicky stabilním tetrakis(karboxymethyl)derivátem. Příčinou je zřejmě velmi snadná biologická hydrolýza vazby $\text{N}-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Biologická rozložitelnost uvedeného typu komplexotvorných látek závisí také na počtu a druhu atomů dusíku. Komplexotvorné látky jen s jedním atomem dusíku v molekule (jednou *terc*-aminoskupinou), např. NTA, podléhají poměrně snadno biologickému rozkladu, avšak komplexotvorné látky se dvěma nebo více terciárními atomy dusíku (*terc*-aminoskupinami) jsou biologicky velmi stabilní.

Snížení stupně substituce vede ke zlepšení náchylnosti těchto látek k biologické degradaci. Jde o náhradu terciárních aminoskupin skupinami sekundárními. Např. symetricky disubstituovaná N,N' -ethylendiamindioctová kyselina (EDDA) patří již do skupiny potenciálně biologicky rozložitelných sloučenin. Má ještě vyhovující komplexační schopnosti a lze předpokládat její potenciální odstranitelnost na biologických čistírnách odpadních vod. Tyto deriváty přicházejí z environmentálního hlediska v úvahu jako event. náhrada EDTA, PDTA, DTPA a HEDTA v různých přípravcích.

LITERATURA

1. Grant č. 203/97/0701, Grantová agentura České republiky.
2. Pitter P., Chudoba J.: *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. CRC Press, Boca Raton 1990.
3. Pitter P., Sýkora V., v: *Environmental Xenobiotics* (Richardson M., ed.). Taylor & Francis, London 1996.

09 DEGRADACE POLYAROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ HOUBOU *PLEUROTUS OSTREATUS* V PŘIROZENÉM PROSTŘEDÍ JE OVLIVNĚNA TĚŽKÝMI KOVY¹

PETR BALDRIAN^a, JIŘÍ GABRIEL^a
a CARSTEN IN DER WIESCHE^b

^aLaboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail baldrian@biomed.cas.cz, ^bInstitute of Plant Nutrition and Soil Science FAL, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, Germany

Dřevokazné houby tzv. bílé hniloby produkují kromě enzymů rozkládajících celulózu také enzymy ligninolytického

komplexu (lakasa, Mn-dependentní peroxidasa, ligninperoxidasa), schopné degradovat polyfenolický polymer lignin. Vzhledem k nízké specifitě mohou ligninolytické enzymy odbourávat i další látky obsahující aromatické kruhy, včetně mnoha organopolutantů typu PAH a PCB^{2,3}. Z praktického hlediska se osvědčil pro použití při biodegradacích zejména druh *Pleurotus ostreatus* (hlíva ústříčná), produkující lakasu a Mn-dependentní peroxidasu⁴. Kromě schopnosti produkovat velké množství degradativních enzymů je tato houba schopna také rychlého růstu na přirozeném substrátu – slámě a kolonizuje dobře i půdu⁵. Vzhledem k tomu, že znečištění půdy organickými látkami je často doprovázeno vysokými koncentracemi těžkých kovů, může jejich přítomnost výrazně ovlivnit účinnost biodegradativního procesu.

Vliv kadmia a rtuti na rozklad osmi polyaromatických uhlovodíků (pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*a*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*a*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, benzo[*ghi*]perylene) byl studován v nesterilní půdě zaočkované myceliem *Pleurotus ostreatus*. Jako kontrola bylo použito půdy bez houbového mycelia. Do hlíny bylo přidáno 10–500 ppm Cd a 10–100 ppm Hg. V nesterilní půdě bez houby bylo během 15-týdenní inkubace odbouráno 80 % pyrenu a 10–40 % ostatních PAH. Vyšší koncentrace kovů vedly pouze k nevýraznému snížení degradace. Zaočkování půdy myceliem vedlo ke zvýšení degradace všech sledovaných PAH – v nepřítomnosti těžkých kovů bylo degradováno 83 % pyrenu, 56 % benzo[*a*]anthracenu, 32 % chrysenu, 41 % benzo[*a*]fluoranthenu, 48 % benzo[*k*]fluoranthenu, 56 % benzo[*a*]pyrenu, 31 % dibenzo[*a,h*]anthracenu a 50 % benzo[*ghi*]perylene. Zatímco v přítomnosti 10–100 ppm rtuti nebylo patrné výraznější snížení degradace oproti kontrole, v přítomnosti 500 ppm kadmia rozložila houba pouze zanedbatelné množství PAH.

Rozklad PAH byl korelovan s aktivitou ligninolytických enzymů lakasy a Mn-dependentní peroxidasy, stanovované v průběhu pokusu. V přítomnosti 10–100 ppm kadmia se aktivita lakasy příliš nelišila od kontroly, pouze v 500 ppm Cd bylo patrné snížení enzymové aktivity. Rozdíly mezi jednotlivými koncentracemi kovů se však v průběhu pokusu upravily a po 60 dnech dosáhly podobných hodnot. Přidání rtuti mělo za následek pozdější nástup produkce lakasy v hlíně, v průběhu času ale i zde dosáhla enzymová aktivita shodných hodnot, bez ohledu na koncentraci Hg. Mn-dependentní peroxidasa byla výrazně inhibována v přítomnosti 500 ppm kadmia – naměřené aktivity byly na hranici detekce. V průběhu růstu v hlíně byly patrné také rozdíly v rychlosti a stupni kolonizace substrátu myceliem houby. Vyšší koncentrace Hg a Cd obecně vedly k pomalejšímu prorůstání půdy hyfami a menší hustotě mycelia⁶.

Rovněž růst mycelia houby v trubicích naplněných nesterilní hlínou byl výrazně ovlivněn přítomností kovů. Houba byla schopna poměrně rychle kolonizovat hlínu obsahující 10 ppm Cd a Hg, ale v přítomnosti vyšších koncentrací těžkých kovů kolonizace neprobíhala, nebo byla velmi pomalá.

Jako zdroj pro růst *Pleurotus ostreatus* v půdě je používána pšeničná sláma. Proto byl sledován rovněž vliv těžkých kovů na aktivitu ligninolytických enzymů produkovaných ve slámě a rovněž jejich vliv na aktivitu enzymů celulólytických, poskytujících energii ve formě sacharidů pro růst. V přítomnosti kadmia byla výrazně snížena aktivita Mn-dependentní peroxidasy, zatímco aktivita lakasy i celulas byla výrazně zvýšena.

Interakce těžkých kovů s extracelulárními enzymy lakasou a Mn-peroxidasou probíhá zřejmě jak na úrovni jejich produkce, tak přímo v substrátu: přidání kadmia a rtuti k extraktu enzymů inhibuje Mn-dependentní peroxidasu, přidání rtuti navíc též aktivitu lakasy. Naopak přidání kadmia snižuje aktivitu lakasy pouze nepatrně.

Výsledky naznačují, že vliv těžkých kovů na biodegradativní proces probíhá na několika úrovních: 1) ovlivnění produkce a aktivity ligninolytických enzymů, 2) ovlivnění dalších enzymů, podílejících se na utilizaci substrátu, např. celulas a 3) inhibice růstu a kolonizace substrátu. Přestože inhibice ligninolytických enzymů těžkými kovy byla prokázána⁷, výsledky ukazují, že z hlediska biodegradace je důležitý hlavně jejich inhibiční vliv na Mn-peroxidasu. Jako daleko podstatnější se jeví vliv kovů na růst hub a kolonizaci substrátu, který může výrazně omezit jejich použitelnost v kontaminovaném prostředí. Stupeň senzitivity dřevokazných hub k těžkým kovům je však značně variabilní a existují i druhy, schopné tolerovat jejich vyšší koncentrace^{8,9}.

LITERATURA

1. Grant č. 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Paszczyński A., Crawford R. L.: Biotechnol. Prog. 11, 368 (1995).
3. Bezalel L., Hadar Y., Fu P. P., Freeman J. P., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 2559 (1996).
4. Waldner R., Leisola S. A., Fiechter A.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 29, 400 (1988).
5. in der Wiesche C., Martens R., Zdražil F.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 46, 653 (1996).
6. Baldrian P., in der Wiesche C., Gabriel J., Nerud F., Zdražil F.: Appl. Environ. Microbiol. in press.
7. Baldrian P., Gabriel J., Nerud F.: Folia Microbiol. 41, 363 (1996).
8. Baldrian P., Gabriel J.: Folia Microbiol. 42, 521 (1997).
9. Mandal T. K., Baldrian P., Gabriel J., Nerud F., Zdražil F.: Chemosphere 36, 435 (1998).

10 DETECTION OF GENTIAN VIOLET IN WATER SAMPLES

IVO ŠAFAŘÍK and MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ

Laboratory of Biochemistry and Microbiology, Institute of Landscape Ecology, CAS, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Czech Republic

Gentian violet (GV), a triphenylmethane dye, is on the Food and Drug Administration's (FDA) priority list for fish drugs that need analytical method development. Although GV is not approved by FDA for use in the aquaculture industry, it has the potential for misuse because of anti-parasitic and anti-fungal properties. GV is structurally related to other triphenylmethane dyes such as rosaniline which has been linked to increased risk of human bladder cancer¹.

Several methods have been reported for the assays of GV in various matrices. Most of these methods employed liquid chromatography with UV-VIS or electrochemical detection.

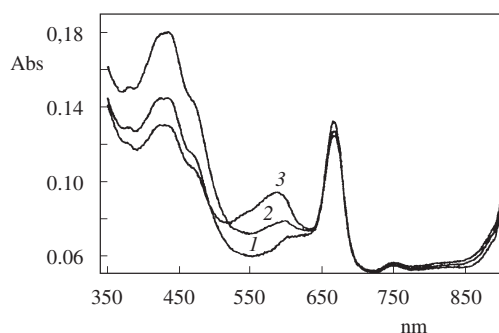


Fig. 1. Spectra of eluates after MSPE. Spectrum 1, control sample; spectrum 2, water spiked with 0.5 ppb of GV; spectrum 3, water spiked with 1 ppb of GV

In majority of analyses it is necessary to preconcentrate GV from the samples using liquid–liquid extraction or solid–phase extraction procedure.

Recently magnetic techniques have been used for the isolation and preconcentration of various compounds. Magnetic separation techniques have several advantages in comparison with the standard procedures like chromatography, liquid–liquid extraction or solid–phase extraction, especially due to the fact that they can be used for the treatment of samples containing suspended solids. A procedure called “Magnetic solid–phase extraction” (MSPE) enabled preconcentration of various low-molecular weight analytes from larger volumes of samples².

MSPE was used for the simple preconcentration of gentian violet from water samples and its subsequent spectrophotometric detection. The magnetic affinity adsorbent used for the adsorption of gentian violet was prepared by immobilization of a copper phthalocyanine dye on silanized magnetic particles. In the course of MSPE water samples (1000 ml), spiked with various amounts of GV, were mixed with the magnetic adsorbent (200 ml, sedimented volume). The adsorption step took 4 hours. After that the magnetic particles were collected using a flat magnetic separator. The adsorbed gentian violet was eluted from the adsorbent using a methanol – acetic acid mixture (50:1, v/v) and analyzed spectrophotometrically (analysis of the spectrum of the eluate, determination of absorbance at 590 nm).

It was observed that very low amounts of gentian violet can be detected using MSPE. Addition of 1 mg of gentian violet to 1000 ml of water (i.e., concentration 1 ppb) can be reproducibly determined. In most cases also GV concentration 0.5 ppb could be detected, too (see Fig. 1). Various types of water (distilled, tap, lake, river) were used for the experiments with similar results. Presence of particulate impurities in water samples caused the decrease of GV recovery due to its non-specific adsorption. The spectra of eluates from non-spiked water samples did not show the typical peak of gentian violet.

The described procedure enables simple and specific detection of gentian violet in a variety of liquid samples.

REFERENCES

1. Rushing L. G., Webb S. F., Thompson H. C., Jr.: *J. Chromatogr. B* 674, 125 (1995).

2. Šafaříková M., Šafařík I.: *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 107 (1999).

11 CADMIUM–METAL INTERACTIONS DETERMINED THROUGH ROOT ELONGATION AND METAL ACCUMULATION IN *SINAPIS ALBA*¹

AGÁTA FARGAŠOVÁ^a and ERNEST BEINROHR^b

^aDepartment of Environmental Science, e-mail: agata@chtfstuba.sk, ^bDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Interactions between chemical elements may be both antagonistic and synergistic, and their imbalanced reactions may cause a real chemical stress in plants. Tests presented here have followed the mixture toxicity of Cd with three other metals (Cu, Fe(II), Zn) to the early growth of *Sinapis alba* seedlings and interactions between Cd and tested metals. All tested metal on the base of their behaviour (stability constants of metal complexes) could be inserted into the borderline metals which are either closer to type A (form complexes preferentially with the fluorine ion and ligands having oxygen as donor atoms) Fe(II) and Zn; or closer to type B (coordinate preferentially with ligands containing sulphur, nitrogen, or iodine as donor atoms) Cd and Cu². Toxicity of metals was evaluated in their pair combinations and the results were statistically compared with the toxicity of individual metals. Interactions were expressed in terms of synergism (unfavourable effect enhancement), additivity (indifferent effect), and antagonism (unfavourable effect reduction)³. In addition to inhibitory effect of metal pairs on root growth also the accumulation of metals in seedling roots and cotyledones was determined using AAS methods. Metals were used in combinations only in concentration corresponding with previously calculated IC₅₀ values for root growth inhibition⁴.

All metal–metal combinations significantly inhibited in comparison with the control as well as in comparison with both metals alone root growth. The exception was determined only for combination Cd+Zn when in comparison with both metals alone no significant difference in root length was confirmed. Therefore the reciprocal synergistic effect was confirmed between Cd and Cu, and Cu and Fe but not between Cd and Zn when additive effect was observed. Cd–Zn interactions are commonly observed, but findings appear contradictory, since both depressing and enhancing effects of each have been reported³. Cd–Cu and Cd–Fe interactions are also complex and for root growth antagonism and/or synergism between these metals was observed³.

The accumulation of metals, independently whether they were applied individually or in metal pairs, was higher in the roots than in the cotyledones^{3,5}. In the highest amount was accumulated Cd as individual metal in both plant parts, however, the accumulation of Cu was in both seedling parts also high enough. Although Cd is considered to be nonessential element for metabolic processes, it is effectively absorbed by root. Uptake can occur passively as well as metabolically. Within plants, it is very mobile. Its uptake is promoted by pH

values below 6 (during our tests the pH value was 5.5) and restrained by pH values above 7. Uptake of Cu seems to be active in the non-toxic range, whereas it seems to be passive in the toxic range. Uptake is also promoted by low pH. A moderate translocation from roots to other plant parts is found⁵. When metals were in solution in pairs, they mainly affected each other in their accumulation in the roots. Metals applied in combinations were accumulated in lower amounts than metals applied individually. Only Cd in combination with Zn and Fe was accumulated in amount insignificantly lower than in presence of Cd alone⁶. That indicates that Zn and Fe did not influence Cd accumulation and their effect to Cd was additive. In literature it is introduced that Zn and Cu may reduce the uptake of Cd by roots but interaction type depends on Cd/Zn or Cd/Cu ratio⁷. When the accumulation of metals in combinations was determined in cotyledones no significant differences in comparison with both metals alone were confirmed. Only accumulation of Fe was in combination with Cd rapidly decreased to 2.5 % and that indicates very strong antagonistic effect of Cd to Fe accumulation in cotyledones. The interactions between Fe and other metals are not well understood. Antagonistic interactions between Fe and heavy metals have been observed in several crops⁵.

REFERENCES

- Grant No. 1/7346/20 VEGA, Slovak Republic and COST Action 837.
- Pearson R. G., Songstad J.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London 1984.
- Fargašová A.: *Biologia (Bratislava)* 55, (2000), in press.
- Markert B. (Ed.): *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. VCH Weinheim-NewYork-Basel-Cambridge 1993.
- Ebbs S. D., Kochian L. V.: *J. Environ. Qual.* 26, 776 (1997).
- Babich H., Stotzky G.: *Adv. Appl. Microbiol.* 23, 55 (1978).

12 MONOMOLECULAR MODELS WITH ESTERASE ACTIVITY

JIRÍ MATOUŠEK

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: matousek@fch.vutbr.cz

In the research of the catalysts of non-biologic origin, conveniently modelling the esterase activity, we have found that some organic compounds of bifunctional character, having at least one hydroxyl group and in its neighbourhood another group bearing negative charge or at least one free electron pair (separated from the hydroxyl by at least two carbon chain) and activating the hydroxyl group by means of a hydrogen bond formed in an internal chelate complex, strongly accelerate hydrolysis of the substrate – 4-nitrophenyl

acetate (NPA). The catalytic effect is expressed by a substantial drop in the energy of activation of spontaneous hydrolysis of the substrate. Under standard conditions, the reaction rate of the spontaneous hydrolysis of substrate (NPA) is very low:

$$k_{sp}^{\circ} = 1.75 \times 10^{-3} \mu\text{mol min}^{-1}$$

The reaction rate of catalysed hydrolysis increases linearly with the catalyst concentration. The acceleration of the substrate hydrolysis, expressed as the ratio of the reaction rate of the catalysed hydrolysis (k_c) towards the reaction rate of

Table I

Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) (catalyst concentration 1×10^{-4} M; 25 °C; pH 8.04)

Catalyst	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$
Pyrocatechol	1.96
Chromotropic acid	2.00
2,2'-Dipyridyl	2.00
Alizarine	2.40
Hydrochinone	2.63
Imidazole	2.96
Thiosalicylic acid	3.45
Furaloxime	4.50
Pyrogallol	4.97
Salicylaldoxime	11.09
Diacetylmonoxime	11.19
Salicylhydroxamic acid	14.20
1-Nitroso-2-naphthol	18.30
Benzohydroxamic acid	30.64
Isatine-3-oxime	40.40

Table II

Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) in the presence of various pyridinealdoximes

R	X	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$	R	X	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$
H	–	1.20	H	–	2.20
H	J	1.46	H	Cl	1.30
CH ₃	F	4.70			
CH ₃	Cl	14.90			
CH ₃	Br	15.04			
CH ₃	J	19.77	CH ₃	J	14.25
C ₂ H ₅	Cl	11.75			
C ₂ H ₅	J	14.07	C ₂ H ₅	J	4.45
C ₃ H ₇	J	11.25			
CH ₂ CH=CH ₂	Br	10.66			
C ₄ H ₉	Cl	11.12	C ₄ H ₉	J	6.74
C ₆ H ₁₃	J	6.37	C ₆ H ₁₃	J	4.11
CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	9.58			
CH ₂ C ₆ H ₅	Br	6.00	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	8.74

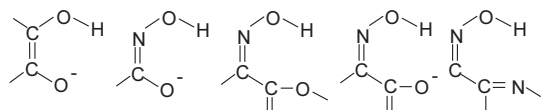
Table III
Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) in the presence of N,N' -polymethylene-bis-(4-pyridinealoxime)-dihalogenides

X	n	k_c/k_{sp}
Cl	1	13.00
Cl	4	10.31
Cl	6	11.93
Br	1	13.75
Br	2	14.75
Br	4	50.50
Br	6	60.40

spontaneous hydrolysis (k_{sp}), i.e. k_c/k_{sp} reaches values up to 50–60 in the best cases.

Our results are presented in following tables. Table I shows various mainly aromatic mono- and polyfunctional oxo-compounds. To the most active compounds belong isatine-3-oxime, benzohydroxamic acid, 1-nitroso-2-naphthol and salicylhydroxyamic acid. Interesting results were achieved studying N -substituted pyridine seen from Table II. At comparable compounds, the most effective are N -methyl homologues. Comparison of the influence of halogen atoms shows the increasing catalytic effect with increasing electropositivity. To the most potent compounds belong bis-quarternary N,N' -polyethylene-bis(4-pyridinealoxime)dihalogenides.

The space configuration of active sites of the most effective catalysts is very similar:



The structure vs. activity relationship of 45 tested catalysts in four generic groups is discussed.

Conclusion for the possible utilisation in detection and decontamination of toxic esterase inhibitors are drawn from this model study.

13 BIOLOGICAL EFFICIENCY OF Cd(II) COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE ON FRESHWATER ALGAE¹

AGÁTA FARGAŠOVÁ

Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: agata@chtf.stuba.sk

Cadmium is not essential element for organisms. It belongs into the metals which have tendency to undergo complex reactions². In living organisms metals can enter into the interactions with many biologically active compounds, such are for example heterocyclic nitrogen compounds. How binding in

complexes influence Cd activity was the main task of our study. During the tests Cd(II) complexes with heterocyclic N -donor ligand, nicotinamide (nia), and $Cd(NO_3)_2$ compound were tested. Complexes $[Cd(NCS)_2(nia)_2]$ and $[Cd(ac)_2(nia)_2]$ contain coordinate molecules of nia and anionic ligands NCS^- and CH_3COO^- (ac⁻), respectively. All ligands are unidentate coordinated to Cd(II). Nicotinamide molecule is coordinated to Cd(II) atom through the nitrogen atom of its heterocyclic ring².

Table I
 EC_{50} values (10^{-3} μM -Cd) for algal growth inhibition and chlorophylls production

Compound	GI ^a	Chl _a ^a	Chl _b ^a	Chl _t ^a
<i>Chlorella vulgaris</i>				
$Cd(NO_3)_2$	0.6	4.1	12.8	6.2
$Cd(ac)_2(nia)_2$	5.0	0.5	1.2	0.7
$Cd(NCS)_2(nia)_2$	8.0	2.9	4.2	7.1
<i>Scenedesmus quadricauda</i>				
$Cd(NO_3)_2$	0.4	4.6	12.8	6.3
$Cd(ac)_2(nia)_2$	5.9	0.4	0.5	0.4
$Cd(NCS)_2(nia)_2$	26.7	5.8	7.1	3.8

^a Mean of 3 determinations, standard deviation 6 % or less; GI – growth inhibition; Chl_a – chlorophyll a; Chl_b – chlorophyll b; Chl_t – total chlorophyll

Algae have several attributes what make them attractive as test organisms for the rapid screening of chemical pollution in natural water³. During study the growth rate and chlorophyll production of algae *Scenedesmus quadricauda* and *Chlorella vulgaris* were studied. The efficiency of Cd bounded in Cd(II) complexes was compared with the efficiency of Cd from comparative compound $Cd(NO_3)_2$. In aqueous solutions $Cd(NO_3)_2$ is present as aquacomplex $[Cd(H_2O)_n]^{2+}$ ($n = 2$ or 6), NO_3^- anion is not coordinated. Inhibitory effects of all tested compounds were expressed through EC_{50} values (50 % inhibition of observed parameter) and for both algae tested are introduced in Tab. I. On the base of obtained results it can be concluded that $Cd(NO_3)_2$ had stronger inhibitory effect on algal growth than Cd(II) complexes. Cd bounded with heterocyclic N -donor ligand nia decreased Cd toxicity as well as toxicity of other metals (e.g. Fe, Zn)³. In opposite, photosynthetic pigments production was more sensitive on Cd(II) complexes. The concentrations which reduced chlorophylls amount on 50 % were for Cd from complexes many times lower than those for Cd from $Cd(NO_3)_2$. Cadmium is known to be capable of causing damage to algal cells⁴. It was confirmed that in *C. vulgaris* was metallothionein-like proteins inductively synthesized when the cell was exposed to Cd (Ref.⁴). It was found that cadmium inhibits biosynthesis of chlorophylls and carotenoids in plants and after application of Cd disorganization of chloroplast ultrastructure was observed⁵. Stobart et al.⁶ reported that Cd reduces chlorophyll level by interacting with protochlorophyllide reductase and 5-aminolevulinic acid (ALA) formation. The inhibition of ALA-dehydratase activity by Cd may be due to the interaction of this metal with free –SH groups of the enzyme⁷. Baszynski et al.⁵ showed that Cd

inhibited chlorophyll synthesis as a primary event, before affecting photosynthesis. The effect of Cd on respiration and photosynthesis in algae has been described⁸. Between both alga species no significant differences in sensitivity to tested compound were confirmed. Results indicate that complexation of Cd(II) ion with nia reduce Cd toxicity mainly on algal growth but increase it unfavourable effect on photosynthetic pigment production. Similar results were confirmed for other metal complexes with nia³.

REFERENCES

1. Grant No. 1/7346/20 VEGA, Slovak Republic.
2. Nakamoto K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc. 1997.
3. Fargašová A., Derco J., Ondrejkočová I., Havránek E.: *J. Trace Microprobe Tech.* 18, 208 (1999).
4. Lue-Kim H., Piak R. A., Fletcher R. A.: *Can. J. Bot.* 58, 1780 (1980).
5. Bazsynski T., Wajda L., Krol M., Walinksa D., Krupa Z., Tukendorf A.: *Physiol. Plant.* 48, 364 (1980).
6. Stobart A. K., Griffiths K. T., Ameen-Bukhari I. A., Sherwood R. P.: *Physiol. Plant.* 63, 293 (1985).
7. Padmaja K., Prasad D. D. K., Prasad A. R. K.: *Photosynthetic 24*, 399 (1990).
8. Ilangovan K., Canizaresvillanueva R. O., Moreno S. G., Voltolina D.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 396 (1998).

14 MIKROVLNNÉ ROZKLADY NĚKTERÝCH BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ

JAROSLAV REJNEK a MARCELA PETRLÍKOVÁ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Univerzity J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika, e-mail: rejnekj@pf.ujep.cz

Jedním ze způsobů posouzení míry znečištění životního prostředí regionu je zjištění expozice prostředí toxickými kontaminanty. Informace o jejich hladině mohou poskytnout biologické materiály odebrané z tohoto prostředí.

Příprava vzorku pro analýzu je jednou z nejdůležitějších a také nejrizikovějších fází analýzy. Instrumentální metody stanovení (spektroskopické i nespektroskopické) vyžadují analyzovaný materiál v kapalné formě a s odstraněnou organickou maticí. Tento požadavek může být splněn některou z dnes dostatečně propracovaných metod rozkladu¹⁻³. Stále častěji jsou používány aplikace mikrovlnného pole, ať už fokusovaného, nebo rozptýleného⁴⁻⁷. Ve vývojových trendech těchto zařízení lze spatřovat příklon k používání fokusovaného mikrovlnného pole a zlepšení kontroly parametrů procesu. Zejména sledování veličin jako je tlak a teplota umožní mineralizační proces efektivně optimalizovat.

Volba konkrétního postupu je závislá na řadě faktorů. Při rozhodování je třeba vzít v úvahu mj. měřicí techniku, jaké konkrétní analyty budou stanovovány, složitost matrice studovaného materiálu, koncentrační úroveň a z toho vyplývající velikost navážky.

Tabulka I
Použité rozkladné programy

Krok	NIST 1515		GBW 07601	
	m ₁ P/t/p	m ₂ P/t/p	m ₃ P/t/p	m ₄ P/t/p
1	80/1/2,3	50/1/2,3	90/1/2,3	60/1/2,3
2	90/3/3,3	60/1/2,3	0/0,6/-	0/0,6/-
3	100/10/5	80/1/3,3	100/5/5	40/1/2,3
4	-	90/1/5	-	0/0,6/-
5	-	80/2/3,3	-	100/5/5
6	-	100/2/5	-	-
Chlazení	10 min	10 min	10 min	10 min

Vysvětlivky: rozkládané vzorky NIST 1515 – Apple leaves, GBW 07601 – Human hair, navážky m₁ – 1 g, m₂ – 3 g, m₃ – 0,5 g, m₄ – 1 g, P – výkon mikrovlnného pole v % z maximální hodnoty 150 W, t – čas (min.), p – tlak (Mpa)

Volba mikrovlnného systému byla podmíněna velikostí navážky. Systém UniClever umožňuje několikagramovou navážku sušiny biologického materiálu. Postup destrukce vzorku byl volen se zřetelem na druh biologického materiálu a na množství navážky (tab. I). V případě rostlinného materiálu (NIST 1515) byly voleny navážky 1 g a 3 g, vlasů (GBW 07601) 0,5 g a 1 g. Rozklad prováděný v uzavřeném systému umožnil použití vyššího tlaku, jenž celý proces urychlil. Při volbě procesu bylo nutno ovšem přihlídnout k řadě faktorů. Z nejdůležitějších jsou to velikost navážky, složení oxidační směsi, maximální hranice dosaženého tlaku, výkon mineralizátoru a doba trvání rozkladu. Po vysokotlakém rozkladu byl systém otevřen a opatřen destilačním nástavcem. Programem, při kterém bylo využito maximálního výkonu mikrovlnného pole, bylo nadbytečné množství rozpouštědla oddestilováno v takovém množství, aby získaný objem mineralizátu nebyl větší než 3–5 cm³. Poté byl mineralizát zfiltrován a do požadovaného objemu doplněn deionizovanou vodou. Rozklad probíhal v prostředí vody, kyseliny dusičné a peroxidu vodíku v tříkrokovém nebo v šestikrokovém režimu u rostlin (podle velikosti navážky) a v tříkrokovém nebo pětikrokovém režimu u vlasů.

Pro stanovení koncentrace olova, kadmia, arsenu, železa, mědi a zinku ve zmineralizovaném certifikovaném referenčním materiálu bylo použito dvou na sobě nezávislých instrumentálních metod – atomové absorpční spektrometrie a galvanostatické rozpouštěcí chronopotenciometrie.

Na základě objektivně zjištěných hodnot koncentrace sledovaných analytů v mineralizátech certifikovaných referenčních materiálů můžeme konstatovat tyto závěry:

- vypracované metody mikrovlnné mineralizace umožňují dosáhnout totální destrukce organické matrice použitých biologických materiálů pro navážku 1 g a 3 g rostlinného materiálu a pro navážku 0,5 g a 1 g vlasového materiálu,
- vyšší navážky je možné mineralizovat fokusovaným mikrovlnným polem v uzavřeném systému pouze za použití větších objemů kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Zmineralizovaný vzorek je nutno následně zakonzentrovat oddestilováním,

- použitá metoda mineralizace je úsporná z hlediska spotřeby chemikálií, významná je také časová úspora.

LITERATURA

1. Pikhart J., Gasparič J.: Chem. Listy 87, 16 (1993).
2. Koplík R., Čurdová E., Holečková V., Vanclová Z., ve sbírce: *Mikroelementy '95*. Česká společnost chemická, Praha 1995.
3. Mader P., ve sbírce: *Trendy vývoje AAS a analýza biologických materiálů*. Spektroskopická společnost Jana Marca Marci, Olomouc 1996.
4. Rechcigl J. E., Payne, G. G.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21, 2209 (1990).
5. Lajunen L. H. J., Piispanen J., Saari E.: Atom. Spectrosc. 13, 127 (1992).
6. Mermet J. M.: *Focused Microwaves in Analytical Chemistry*. Prolabo, Paris 1994.
7. Čurdová E.; Koplík R.: Chemagazín IX (5), 15 (1999).

15 KYSELINA THIODIGLYKOLOVÁ A VINYLCHLORID

ZDENKA DLASKOVÁ^a, JAROMÍRA CHÝLKOVÁ^b,
TOMÁŠ NAVRÁTIL^c a DANIELA PELCLOVÁ^b

^aKlinika nemocí z povolání 1. LF UK, Na Bojišti 1, 128 00 Praha 2, ^bÚstav životního prostředí, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice, 530 00 Pardubice, ^cÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Doletšova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
e-mail: navratil@jh-inst.cas.cz

Vinylchlorid monomer (VCM) se v lidském organismu přeměňuje dvěma cestami: oxidační a redukční. Při jedné z nich vzniká kyselina thiodiglykolová (TDG), při druhé karboxymethylcystein. Předkládaná studie byla zaměřena na sledování kyseliny thiodiglykolové. V budoucnu bude sledován i druhý metabolit a jejich vzájemná korelace. Dle literatury bylo prokázáno, že zvýšená hladina kyseliny thiodiglykolové v moči může indikovat intoxikaci VCM, přičemž její koncentrace je úměrná stupni intoxikace.

Kyselina thiodiglykolová bývá zpravidla stanovována plynovou chromatografií, která je bohužel cenově poměrně nákladná a proto vhodná pro laboratoře se sériovým stanovením vzorků. Voltametrická metoda, která byla zvolena v případě této předkládané práce, se naproti tomu jeví jako dostupnější a levnější.

Analýza kyseliny thiodiglykolové byla nejprve prováděna na modelových vzorcích v prostředí acetátového pufru o pH 4,8, ale jak se ukázalo, toto prostředí nebylo vzhledem k výskytu rušivých složek příliš vhodné. Proto bylo zvoleno prostředí 0,1 M chloracetátového pufru s přidávkou měďnatých iontů. Výška DPV píku vykazovala reprodukovatelnost lepší než $\pm 1\%$ a jeho koncentrační závislost byla v měřeném koncentračním rozsahu lineární.

Poté co byly stanoveny podmínky měření na modelových vzorcích, přistoupilo se k měření upravených vzorků moči s přidávkou kyseliny thiodiglykolové. Opakovatelnost průběhu

i-E křivek se však v porovnání s obdobným měřením v čistém chloracetátovém pufru zhoršila, náběžná hrana píku i pozadí se zvýšily, poklesla citlivost stanovení a vyhodnocování se stalo nespolehlivým. Výrazný se též jevil vliv matrice vzorku a časového faktoru na výsledky měření. Ke kolísavým změnám kvality výsledků vedly úpravy parametrů, režimů a podmínek měření, zvláště proto, že obdobný signál jako kyselina thiodiglykolová poskytoval cystein a cystin. Kvůli eliminaci rušivých složek byl vzorek eluován přes kolonu naplněnou kyselým ionexem Chelite P (Fluka). Došlo ke snížení koncentrace rušivých složek roztoku bez zřetelného ovlivnění obsahu sledované kyseliny thiodiglykolové. Reprodukovatelnost analýzy byla lepší než $\pm 5\%$. Stanovení plně vyhovovalo potřebám klinické praxe.

Vypracovaný postup byl aplikován na sérii vzorků moči více než 70 osob neexponovaných vinylchloridu monomeru. Byla sledována hladina kyseliny thiodiglykolové v závislosti na požití potravy, nemocích, užívaných lécích, věku, atd., avšak v literatuře popisovaný vliv některých potravin (např. cibule, česnek, kečup) nebyl, na rozdíl od mírně zvýšené koncentrační hladiny po požití alkoholu, pozorován.

Nalezené hladiny kyseliny thiodiglykolové po korekci na hustotu kolísaly mezi 30 až 50 mg kyseliny thiodiglykolové v jednom litru (mez kontaminace kyselinou thiodiglykolovou činí 50 mg.l⁻¹).

Stejná měření byla provedena u osob exponovaných vinylchloridu, u nichž dosahovala koncentrační hladina i hodnot překračujících výše uvedené normální hodnoty.

Analytické výsledky získané DPV/CSV byly ověřeny u vybraných vzorků nezávisle provedenou izotachoforetickou analýzou při velmi dobré korelaci.

Souběžně s analytickým stanovením byla studována podstata dějů na rtuťové kapkové elektrodě poskytující měřený signál za uvedených podmínek. Zároveň byl sledován celkový metabolismus vinylchloridu monomeru v lidském organismu.

LITERATURA

1. Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.

16 NÁHRADA HALOGENOVANÝCH ROZPOUŠTĚDEL EKOLOGICKÝMI PROSTŘEDKY

JURAJ KIZLINK

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: Kizlink@fch.vutbr.cz

Ozónová vrstva chrání všechen život na zeměkouli před nebezpečným ultrafialovým zářením. Průmyslový svět už značně zničil ozónovou vrstvu produkcí a vypouštěním milionů tun látek, které rozkládají ozón (ozone depleting substances, ODS), jako jsou různé halogenované sloučeniny, ze kterých nejučinnější jsou chlorfluorované uhlovodíky (CFC), tzv. tvrdé freony a hydrochlorfluorované uhlovodíky (HCFC), tzv. měkké freony^{1,2}. Nyní se CFC, pokud je to technicky

možné, nahrazují méně nebezpečnými HCFC, které nepředstavují přímou hrozbu pro ozónovou vrstvu, ale které se podílejí zase na globálním oteplování povrchu naší planety³. Jejich používání má rovněž další nepříznivé vlivy na životní prostředí, a proto nemohou být konečným řešením tohoto problému, ale pouze oddálením hrozící celkové katastrofy⁴⁻⁶.

Kromě ozónové vrstvy mají CFC a HCFC i negativní vliv na lidský organismus a to podle dlouhodobého sledování různých lidských aglomerací, hlavně na následující onemocnění resp. poruchy zdraví⁷:

- nádory mužských reprodukčních orgánů, hlavně rakovina varlat a celkový pokles mužské plodnosti, a to jak počtu, tak kvality spermií a také pokles hladiny hormonu testosteronu,
- nádory ženských reprodukčních orgánů, hlavně rakovina dělohy a prsu, endometrióza a pokles hladiny hormonu estrogenu,
- celkové poškození mnoha enzymů a neurotransmiterů navázaním CFC a HCFC na proteiny, což způsobuje změny hladin hormonů štítné žlázy, změnu metabolismu lipidů, imunotoxicitu a neurotoxicitu. Účinky se zde projevují už od narození dětí.

Spotřeba chlorovaných látek a chlorfluorovaných látek je v rámci celého průmyslu (papír, plasty, pesticidy a jiné) velmi vysoká. Pro naši sledovanou oblast je to např. v procentech světové produkce:

vehikula v oblasti barev, laků, mazadel a farmacie	2 %
chladiva pro chladicí zařízení a nosné plyny	2 %
rozpuštědla a čisticí prostředky pro technické účely	9 %
zpracování plastů, hlavně pěnové polyuretany	11 %

celkové množství jako průměr let 1994–1999	24 %
--	------

Z celkového množství min. 11 tisíc různých druhů chlorovaných a chlorfluorovaných látek se pro tyto účely používá hlavně asi 300 látek⁵. Nejvíce používanými jsou zatím: chloroform, metylchloroform, metylenchlorid, tetrachlormetan, CFC-113, H-1301, HCFC-22, HCFC-134, dibromchloropropan a jiné⁶. Jejich náhrada v praxi je zatím možná pouze omezeně a často si vyžaduje dodatečné technické úpravy na technologiích a také technických zařízeních.

Zde uvádíme pouze některé příklady:

vehikula: dusík, oxid dusný, mechanické pumpičky, resp. tlakový vzduch,

chlazení: amoniak, oxid uhličitý, isobutan tzv. chladivo R-600,

čištění: trichloretylen resp. perchloretylen, technický benzín, etery, pro mikroelektroniku hlavně isopropylalkohol a speciální pájecí pasty,

hašení: oxid uhličitý, pěny na bázi různých uhličitánů a močoviny,

pěnění: oxid uhličitý, dusík.

Podle Montrealského protokolu o látkách ničících ozónosféru (ODS) se průmyslové země zavázaly, že skončí s výrobou CFC a HCFC, a to postupně do roku 1996 a potom zrychleně tak, že se jejich výroba ukončí nejpozději do roku 2030. Rozvojové země (hlavně Čína) se zavázaly, že omezí výrobu CFC postupně do roku 2010 až o 100 % a do té doby také stanoví a oznámí datum zastavení výroby HCFC.

Vědecká zpráva o stavu ozónové vrstvy vypracovaná v rámci Programu pro životní prostředí OSN – United Nations

Environment Programme (UNEP) za rok 1994 uvádí, že jedním z mála zásadních kroků, které může svět podniknout, aby byl urychlen proces zlepšení stavu ozónové vrstvy během příštích padesáti let, je úplné zastavení emisí sloučenin HCFC do roku 2004 včetně¹.

I když se evropské země zavázaly přestat vyrábět a také používat HCFC nejpozději do roku 2015, stávající globální termíny vyloučení HCFC zásadním způsobem ale neodpovídají současné situaci². Chlorované etyleny svým účinkem ničí ozónovou vrstvu z řady chlorovaných rozpouštědel sice nejméně, přesto je jejich použití jako náhražek jen dočasné (chemické čištění textilu, odmašťování kovů apod.).

Zároveň se chemický průmysl snaží nahradit pokles použité CFC a HCFC na trhu zaváděním nových hydrofluorovaných uhlovodíků (HFC), protože tyto látky prakticky neničí ozón a tak se na ně nevztahují ustanovení Montrealského protokolu. V současnosti neexistuje pro emise HFC žádná závazná kontrola, což je nutno urychleně v rámci UNEP vyřešit.

LITERATURA

1. UNEP: *Montreal Protocol 1991*. Assessment, New York 1991.
2. UNEP: *Executive Summary, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone*. New York 1991.
3. Kolektiv: *Globální oteplování a jeho nebezpečí pro Zemi*. Greenpeace, Praha 1992.
4. Solomon S., Albritton D.: *Nature* 357, 33 (1992).
5. Solomon S., Mills M., Heidt L. E.: *J. Geophys. Res.* 97, 825 (1992).
6. Wagner J. C., Green A.: *Chemosphere* 26, 2039 (1993).
7. Hocman G.: *Chémia a karcinogenita*. Alfa, Bratislava 1986.

17 SORPCE HUMINOVÝCH LÁTEK NA VERMIKULITU

LUDEK JELÍNEK a ZDENĚK MATĚJKA

Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Ludek.Jelinek@vscht.cz

Huminové látky (HL) se vyskytují v půdách a povrchových vodách jako součást půdního a vodního humusu. Hlavní skupiny HL jsou fulvokyseliny (FK) a huminové kyseliny (HK). FK mají menší molekulu, obsahují více kyslíku než HK a jsou rozpustné jak v kyselém, tak v zásaditém prostředí. HK mají větší molekulu a vyšší podíl aromatického uhlíku než FK a jsou nerozpustné v kyselém prostředí. Významný podíl HL je v přírodě vázán na jílové minerály a hydratované oxidy kovů^{1,2}, je proto důležité sledovat roli struktury a vlastností HL na jejich adsorpci na jílových minerálech.

Vermikulit je vrstevnatý jílový minerál s vysokou kationtovou výměnnou kapacitou³. Složení ideálního vermikulitu se dá vyjádřit vzorcem $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}].nH_2O$, jedná se o 2:1 phyllosilikát, v kterém jsou dvě vrstvy tetraedrů SiO_2 spojeny oktaedrickou vrstvou $Mg(OH)_2$. Ve skutečnosti je v krystalické mřížce vermikulitu část atomů Si(IV) nahrazena atomy

Al(III) a Fe(III), tím vzniká na povrchu vrstvy (face surface) permanentní záporný náboj, který je kompenzován ionty K^+ . Náboj na hraně vrstvy (edge surface) je funkční pH a při nízkém pH je kladný podobně jako u dalších vrstevnatých minerálů³.

V této práci byl zkoumán vliv struktury HL, zejména HK na jejich adsorpci na vermikulitu. Byly použity půdní HL izolované z různých lokalit v Japonsku a izolované v souladu se standardní metodou IHSS⁵ a HK izolované z oxyhumolitu. 5 ml roztoku obsahujícího 50 $mg.l^{-1}$ HL a pufovaného pomocí 0,01 M-HEPES (*N*-[2-hydroxyethyl]piperazine-*N'*-[2-ethan-sulfonová kyselina]) o různém pH upravovaném pomocí NaOH a HNO_3 bylo třepáno s 0,02 g vermikulitu (průměr částic mezi 37–44 μm) 24 hodin při 303,14 K. Poté byl roztok zfiltrován a počáteční a konečné koncentrace HL byly stanoveny pomocí UV-VIS spektrofotometru ($\lambda = 400$ nm) uvažující závislost absorpance na pH.

Všechny HK vykázaly silnou sorpci na vermikulitu, zatímco sorpce FK byla zanedbatelná stejně jako v případě sorpce půdních huminových látek na vermikulitu v přítomnosti Pb(II) (cit.⁶). HK byly silně adsorbovány v oblasti nižšího pH (5–6) a se stoupajícím pH jejich sorpce klesala. To lze vysvětlit elektrostatickými interakcemi mezi záporně nabitými HK a kladně nabitým povrchem hran vermikulitu. Se vzrůstajícím pH dochází k desorpci HK jak se náboj hran vermikulitu mění na negativní a zároveň se zvyšuje záporný náboj HK neboť dochází k disociaci funkčních skupin.

Podíl HK navázaných na vermikulit silně závisí na jejich původu, tj. na struktuře. Některé HK jsou poměrně silně sorbovány v širokém rozmezí pH, zatímco u jiných dochází k silné desorpci v závislosti na pH. Jelikož obsah funkčních skupin je podobný u všech sledovaných HK, je pravděpodobné, že zde kromě elektrostatických interakcí hrají důležitou roli i další interakce mezi povrchem vermikulitu a HK, např. hydrofobní interakce.

Je možno vypořovovat závislost mezi aromaticitou (hydrofobicitou) skeletu HK a jejími adsorpčními vlastnostmi. Aromaticita HK byla určena UV spektroskopii při 254 a 273 nm (cit.⁷). Čím vyšší je aromaticita skeletu, tím vyšší je podíl HK adsorbovaný na vermikulitu. Jsou zde rozdíly mezi půdními HK a HK izolovanými z oxyhumolitu, které lze pravděpodobně připsat rozdílné molekulové hmotnosti, rozdílné struktuře a odlišné metodě přípravy HK.

U sledovaných vzorků byla pozorována dobrá korelace mezi podílem aromatického uhlíku a mírou adsorpcí na vermikulitu.

LITERATURA

1. Farrah H., Pickering W. F.: Proc. N. Z. Semin. Trace Elem. Health 200, 192 (1979).
2. Taylor M. D., Theng B. K. G.: Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 26, 765 (1995).
3. Jedinakova-Krizova V.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 208, 559 (1996).
4. Tomar K.P.: J. Indian Soc. Soil Sci. 45, 256 (1997).
5. Watanabe A., Itoh K., Arai S., Kuwatsuka S.: Soil Sci. Plant. Nutr. (Tokyo) 40, 601 (1994).
6. Jelinek L., Inoue K., Miyajima T.: Chem. Lett. 1999, 65 (1999).
7. Traina S. J., Novak J., Smeck N. E.: J. Environ. Qual. 19, 151 (1990).

18 SORPCE ARSENU NA ALUMINĚ

PETR JAREŠ, ZDENĚK MATĚJKA
a HELENA PARŠCHOVÁ

Ústav energetiky, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: jaresp@vscht.cz

Arsen – jeden z prvků, o kterém se dnes mluví v souvislosti se životním prostředím. V přírodě se vyskytuje ve formě sulfidů a doprovází často v malých množstvích další sulfidické rudy. Přirozeně se do vody dostává oxidací pyritu jako arseničnan. Následně se může vázat na hydratovaný oxid železitý, který se usazuje jako jedna ze součástí sedimentu. Antropogenním zdrojem arsenu jsou sklářský odpad, elektrárenský popílek, rudný průmysl, pesticidy atd.¹⁻³

Přestože se ve vodě vyskytuje v nízkých koncentracích (WHO doporučuje maximální koncentraci arsenu v pitné vodě na 10 $\mu g.l^{-1}$), je značně toxický pro svoje kumulování v organismu a inhibování biochemických oxidací. Jeho forma As^{III} je značně toxičtější než forma As^V . Proto je třeba arsen z vody odstraňovat¹.

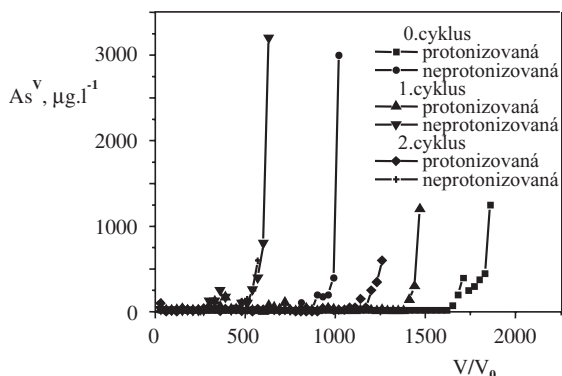
Existuje několik způsobů, jak jej odstranit. Při vyšších koncentracích, např. u odpadních vod s koncentracemi v $mg.l^{-1}$, se na snížení s úspěchem používá čiření železitými solemi. Další metodou je použití speciálně připravených sorbentů s polyolovou (sacharidovou) funkční skupinou. Mezi další metody lze zařadit ligandovou výměnu, membránové procesy a dokonce i použití silně basického anoxu. Mezi nejvýznamnější metody patří použití aluminu (γ -forma Al_2O_3). Jedná se o anorganický sorbent, který je velice selektivní pro arsen. Jeho velkou nevýhodou je, jako u dalších anorganických sorbentů, jeho nízká mechanická stálost. Další nevýhodou je nedokonalá desorpce⁴⁻⁷.

Alumina, jakožto sorpční materiál, se používá v protonizované i neprotonizované formě. Regenerace se provádí 4 % NaOH. Protonizace se provádí 0,6 $mol.l^{-1}$ HCl. U regenerace i protonizace se používá zatížení kolony $s = 2 V/V_0.h^{-1}$ a objem roztoku 10 V/V_0 . Při vlastní sorpci se používá zatížení $s = 6 V/V_0.h^{-1}$.

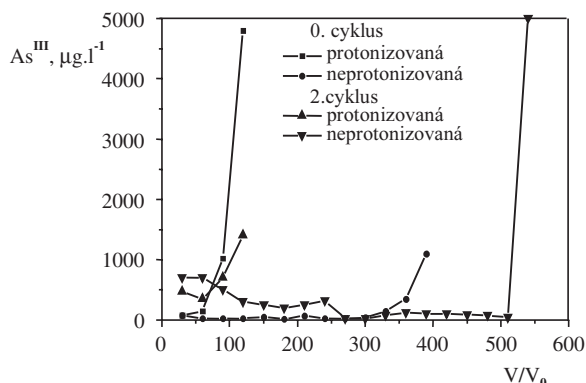
Na obě anorganické formy arsenu byla použita jak protonizovaná, tak neprotonizovaná alumina. Bylo použito kolonové uspořádání pokusu. Na vstupu bylo pro As^V použito 5 $mg.l^{-1}$ As jako Na_3AsO_4 a jako doprovodné anionty byly použity 1750 $mg.l^{-1} Cl^-$ a 600 $mg.l^{-1} SO_4^{2-}$, obě ve formě sodných solí. Pro As^{III} byla použita vstupní koncentrace 20 $mg.l^{-1}$ As jako $NaAsO_2$. Koncentrace doprovodných aniontů zůstávala stejná pro všechny typy pokusu.

Z obrázku 1 je patrný rozdíl užitkové kapacity pro As^V na protonizované a neprotonizované formě aluminu. U protonizované formy je patrný pokles užitkové kapacity v závislosti na počtu cyklů. Doprovázejícím jevem tohoto poklesu je též snižování objemu aluminu v koloně. U neprotonizované formy je zajímavé, že od 1. cyklu nedochází k zratelným poklesům jako u protonizované formy. Také zde není pozorovatelný pokles objemu aluminu v koloně.

Velice zajímavými výsledky se jeví sorpce As^{III} na alumině. Z obrázku 2 je vidět, že dochází k významné sorpci pouze na neprotonizované formě aluminu. Bohužel na této formě aluminu dochází ke zvýšenému pronikání, zvláště pak na začátku cyklu.



Obr. 1. As^{V} 5 mg.l^{-1} , SO_4^{2-} 600 mg.l^{-1} , Cl^- 1750 mg.l^{-1} zatížení $6 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$



Obr. 2. As^{III} 20 mg.l^{-1} , SO_4^{2-} 600 mg.l^{-1} , Cl^- 1750 mg.l^{-1} zatížení $6 \text{ V/V}_0 \cdot \text{h}^{-1}$

Užití aluminu se jeví jako velice výhodné pro svoji velkou schopnost selektivně vázat arsen a pro její relativně nízkou cenu.

LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*, str. 219–221. SNTL, Praha 1990.
2. Cílek V.: *Vesmír* 77, 607 (1998).
3. Jakobson G.: Arsenic poisoning from groundwater in Bengal. *Cogeoenvironment Newsletter* 13, 1998, Australian Geological Survey.
4. Gupta A., Bandyopadhyay P., Mazumder D., Biswas R. K., Roy S. K., Alam M.: *Int. Workshop on Control of Arsenic Contamination in Ground Water*. Calcutta, India 2000.
5. Stoeber T., Roennfahrt K.: *Vom Wasser* 78, 363 (1992).
6. Brandhuber P., Amy G.: *Desalination* 117, 1 (1998).
7. Urase T., Oh J., Yamamoto K.: *Desalination* 117, 11 (1998).

19 SUBMERSNÍ KULTURY BASIDIOMYCETŮ – MATERIÁL PRO SORPCI TĚŽKÝCH KOVŮ Z ODPADNÍCH A PRŮMYSLŮVÝCH VOD¹

JIŘÍ GABRIEL a PETR BALDRIAN

Laboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail gabriel@biomed.cas.cz

Basidiomycety, podobně jako jiné houby, obsahují ve svých povrchových strukturách vazebná místa pro těžké kovy. Jde z velké většiny o polysacharidy vnější vrstvy buněčné stěny, i když určitou roli hrají i pigmenty či peptidy. Schopnost hub akumulovat ze svého okolí kovy je velmi dobře známa z přírody: mezi nejznámější hyperakumulátory patří např. žampiony, muchomůrka červená nebo špičky. Dřevokazné basidiomycety (většinu z nich shrnuje veřejnost pod nepřesný název „choroše“) mají velmi nízké potravní nároky a z toho důvodu je lze poměrně snadno kultivovat laboratorně. Submersní kultivaci na třepačce lze získat pelety o velikosti 2 mm – 2 cm. Pelety mají velmi dobré mechanické vlastnosti a lze je tudíž snadno použít k biosorpčním experimentům ve vsádkovém i průtokovém uspořádání.

Jak bylo zjištěno, množství akumulovaného kovu závisí na několika faktorech. Nejdůležitější je chemická struktura sorbentu resp. „architektura“ buněčné stěny. Při experimentech se sorpcí kovů z ekvivalentních roztoků² jsme zjistili, že i blízké příbuzné druhy hub se chovají různě. Dále bylo zjištěno, že složení kultivačního média do značné míry ovlivnilo množství sorbovaného kovu. Laboratorními experimenty získané hodnoty obsahů kovů v houbových peletách bývají samozřejmě o několik řádů větší než obsahy kovů v běžně sbíraných plodnicích hub^{3,4}.

V konkrétním případě sorpce mědi dosahovaly hodnoty q_e ve vsádkových experimentech hodnot 0,022 mmol.g^{-1} (*Daedalea quercina*, sítkovec dubový) až 0,099 mmol.g^{-1} (*Lepista nuda*, čirůvka fialová) při pH optimu 3,5–4. Schopnost vázat kovy je možné někdy ještě zvýšit postkultivačními modifikacemi povrchu pelet. V případě mědi bylo např. nepatrně vyšších hodnot q_e dosaženo převařením pelet *Pleurotus sajor-caju* (hlíva) nebo *Schizophyllum commune* (klanolístky obecné), určitý vliv měla i expozice pelet mikrovlnnému záření (hlíva, sítkovec dubový; zvýšení q_e o 12 %). K výraznějšímu ovlivnění q_e dochází při expozici pelet koncentrovaným kyselinám nebo alkáliím⁵ (zdvojnásobení q_e při použití 1 M-HCl).

Obecně lze říci, že pelety dřevokazných hub vykazují stejné nebo i vyšší schopnosti vázat kovy z roztoků než řada dosud běžně studovaných plísňů nebo nižších hub. Protože však na rozdíl od nich je mycelium dřevokazných basidiomycetů obtížněji průmyslově dostupné, bude jejich využití patrně omezeno na speciální případy.

LITERATURA

1. Grant č. 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Gabriel J., Mokrejš M., Bílý J., Rychlovský P.: *Folia Microbiol.* 39, 115 (1994).

3. Gabriel J., Vosáhlo J., Baldrian P.: *Biotechnol. Tech.* 10, 345 (1996).
4. Gabriel J., Baldrian P., Rychlovský P., Krenželok M.: *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 59, 595 (1997).
5. Gabriel J., Baldrian P.: *Mineralia Slovaca* 28, 343 (1996).

20 ELEKTROCHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ REGENERAČNÍHO ROZTOKU Z IONTOMĚNÍČOVÝCH KOLON PRO ODSTRAŇOVÁNÍ DUSIČNANOVÝCH IONTŮ¹

MARTIN PAIDAR^a, LUDĚK JELÍNEK^b,
KAREL BOUZEK^a a ZDENĚK MATĚJKA^b

^aÚstav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, e-mail: paidarm@vscht.cz, ^bÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Jedním ze závažných problémů současnosti je znečištění zdrojů pitných a užitkových vod v řadě zemědělských oblastí dusíkatými látkami. Zdrojem dusičnanů v pitných vodách je zejména nadměrné používání průmyslových hnojiv. K odstranění dusičnanů z pitných a užitkových vod jsou nejčastěji používány silně bazické měniče aniontů (anexy) s funkční skupinou $-N^+Et_3$ nebo $-N^+Pr_3$ (cit.²). Tímto způsobem dochází k zakoncentrování dusičnanových iontů v odpadním regeneračním roztoku. S rostoucími nároky současné legislativy na ochranu životního prostředí rostou i požadavky na ekologicky přijatelnou likvidaci použitého regeneračního roztoku. To je důvod intenzivní snahy o nalezení vhodné kombinace ionoxového postupu s jiným procesem, který by dusičnany obsažené v regeneračním roztoku převedl na ekologicky méně závadnou formu, a tak umožnil roztok opakovaně použít k regeneraci iontoměniče v uzavřeném cyklu²⁻⁴. Výhodná se ukazuje kombinace iontové výměny s elektrochemickou redukcí. Jako regenerační činidlo pro regeneraci silně bazického anexu byl vybrán roztok $NaHCO_3$. Důvodem jsou jeho vlastnosti vhodné z hygienického hlediska.

Byl studován především vliv proudové hustoty na průběh katodické redukce dusičnanových iontů ve vsádkovém bezdiafragmovém elektrolyzátoru s Cu katodou a aktivovanou titanovou anodou při teplotě 20 °C. Složení regeneračního koncentrátu bylo: 1000 mg.dm⁻³ NO_3^- (ve formě $NaNO_3$); 84 g.dm⁻³ $NaHCO_3$; 400 mg.dm⁻³ $NaCl$; 400 mg.dm⁻³ Na_2SO_4 . Změny koncentrace dusičnanových, dusitanových a amoniakových iontů během redukce byly sledovány spektrofotometricky⁵. Koncentrace Cu iontů byla analyzována pomocí AAS (cit.⁶).

Byly provedeny experimenty při katodické proudové hustotě v rozsahu 1,9–6,7 mA.cm⁻². Pro nízké proudové hustoty do 4 mA.cm⁻² probíhá elektrochemická redukce dusičnanů s proudovými výtěžky přes 50 % při snížení koncentrace NO_3^- pod úroveň 50 mg.dm⁻³. Při proudových hustotách nad 4 mA.cm⁻² dochází vlivem vývoje vodíku k postupné deaktivaci povrchu a to vede k inhibici redukce dusičnanů. Pokles aktivity elektrody připisujeme pravděpodobnému vzniku hydridu mědi.

Mechanismus redukce NO_3^- zahrnuje v prvním kroku pravděpodobně redukci na NO_2^- . Tomu odpovídá prudký nárůst koncentrace NO_2^- na počátku elektrolyzy a následný pokles pod 5 mg NO_2^- .dm⁻³. Druhým krokem je redukce NO_2^- na amoniak. Během elektrolyzy dochází k zvyšování pH, jehož důsledkem dochází k odvětrávání amoniaku. Po elektrolyze byl roztok znovu použit k regeneraci anexu.

Po ukončení elektrolyzy dochází k rozpouštění Cu katody. Dlouhodobější rozpouštění může způsobit koncentraci Cu v elektrolytu v řádu desítek mg.dm⁻³. Proto byl studován vliv přítomnosti Cu iontů v regeneračním roztoku na kvalitu upravované vody a průběh desorpce. Přítomnost vyšších koncentrací Cu iontů (100 mg.dm⁻³) v regeneračním roztoku neměla pozorovatelný vliv na desorpci dusičnanů. Sorpce Cu iontů na anexu byla zanedbatelná. Nebylo prokázáno pronikání Cu do upravované vody. Koncentrace Cu v upravované vodě byla pod mezí detekce AAS (<0.01 mg.dm⁻³) a hluboko pod limitní hodnotou požadovanou normou na pitnou vodu ČSN 75 7111 (0,1 mg.dm⁻³)

LITERATURA

1. Grant č. 104/99/0433, Grantová agentura České republiky.
2. Matějka Z., Nevečeřalová D., Rejzlová O., Gromanová Š.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 239, 26 (1999).
3. Pintar A., Batista J., Bercic G.: *Proc. 2nd European Congress of Chemical Engineering (EFCA Event 606)*. Montpellier, France 1999.
4. Paidar M., Roušar I., Bouzek K.: *J. Appl. Electrochem.* 29, 611 (1999).
5. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
6. Rubeška I., Moldan B.: *Atomová absorpční spektrofotometrie*. SNTL, Praha 1967.

21 KATALYZÁTORY PRO NÍZKOTEPLNÍ SPALOVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK¹

JAN RYMEŠ a KVĚTA JIRÁTOVÁ

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha, Česká republika, e-mail:rymes@icpf.cas.cz

Těkavé organické látky (VOC) jsou významným polutantem ovzduší ve velkých městech a průmyslových aglomeracích. Z umělých zdrojů souvisejících s lidskou činností pochází² přibližně 235 mil.t VOC ročně, zatímco globální emise uhlovodíků přírodní povahy se pohybují v rozmezí 830–2100 mil.t za rok. Evropa přispívá k celosvětově produkovanému množství VOC asi desetinou. Mezi tři hlavní zdroje VOC se řadí emise vzniklé při výrobě elektřiny (20 %), emise z automobilů (40 %) a emise vzniklé při výrobě a manipulaci s rozpouštědly (27 %).

Katalytické spalování VOC ve směsi se vzduchem představuje účinný a ekonomicky schůdný proces jejich odstranění z průmyslových odplynů. Účinnost procesu je závislá na vlastnostech katalyzátoru, uspořádání procesu, mimo to ji ovlivňuje i druhu spalované látky. Na podkladě experimentů²⁻⁴ byla

stanovena následující destrukční řada podle funkční skupiny VOC: alkoholy > aldehydy > aromáty > ketony > alkeny > alkany. Jako komerční spalovací katalyzátory se používají ušlechtilé kovy (Pt, Pd, Rh) na nosiči. Levnější alternativou k těmto katalyzátorům jsou sloučeniny na bázi oxidů přechodových kovů (Co_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , NiO), jež jsou ale méně stabilní, zejména v přítomnosti vody. Proto se na vývoji spalovacích katalyzátorů neustále pracuje. Zajímavá je kombinace malého množství Pt nebo Pd s oxidickým katalyzátorem.

Jinou možností je optimalizovat postup přípravy katalyzátorů a minimalizovat koncentraci drahých kovů na nosiči. Tato práce je věnována porovnání dvou postupů přípravy platinových katalyzátorů:

1) klasická impregnace nosiče Al_2O_3 vodným roztokem H_2PtCl_6 ,

2) nový postup nanášení platiny z W/O mikroemulzí.

W/O mikroemulzi můžeme definovat jako termodynamicky stabilní izotropní disperzi kapaliny v kapalném dispergujícím prostředí, oleji (obvykle nepolární nebo i polární organická látka). Dispergovanou fází je pak voda. Pro zabránění koalescence dispergovaných kapiček se používají povrchově aktivní látky (PAL). Význam metody spočívá v přípravě ultrajemných částic soli kovů nebo přímo částic kovů v roztoku mikroemulze s úzkou distribucí velikosti částic. Je známo, že disperzita kovu a velikost částic na nosiči hraje klíčovou roli při procesu spalování a je úzce spjata s aktivitou. Významné je také to, že mikroemulzní impregnace umožňuje připravit různé katalyzátory s úzkou distribucí velikosti částic a tak hledat optimum mezi velikostí částic a katalytickou aktivitou.

Katalytická aktivita připravených katalyzátorů stanovená při spalování toluenu byla porovnána s aktivitami komerčních katalyzátorů. Výsledky experimentů jsou uvedeny v tab. I. Z nich vyplývá, že katalyzátory na bázi Pt a Pd jsou při spalování toluenu aktivnější než oxidické CuMn katalyzátory. Katalyzátory obsahující Pt jsou aktivnější, tj. spalují toluen při nižších teplotách, než katalyzátory s Pd. Z hlediska metody impregnace nosiče se jednoznačně prokázalo, že katalyzátory připravené z W/O mikroemulzí jsou aktivnější než katalyzátory připravené impregnací z vodného roztoku. Další stu-

dium této nové metody pravděpodobně umožní získat ještě aktivnější katalyzátory než jsou stávající komerční.

LITERATURA

1. Grant č. A4072904/1999, Grantová agentura Akademie věd ČR.
2. O'Halley A., Hodnett B. K.: *Catal. Today* 54, 31 (1999).
3. Palazzolo M. A., Tichenor B. A.: *Environm. Progr.* 6, 172 (1987).
4. Hermia J., Vigneron S.: *Catal. Today* 17, 349 (1993).

22 CLEANER PRODUCTION – A FUNDAMENTAL PROBLEM IN EDUCATING GRADUATES IN APPLIED CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT

JIRÍ MATOUŠEK

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: matousek@fch.vutbr.cz

Sustainable development is actually a complex and multifacet phenomenon and a true development strategy of the post-modern society, encompassing environmental, economic, scientific, scientific-technological, technological, socio-economic, political, socio-political, military-political, military-technological, legal, cultural, ethical, moral and pure human dimensions. Any anthropogenic and technological activities entering the 21st century should be carried out within the framework of this strategy (which has no reasonable alternative), respecting the limited carrying capacity of the Earth, meaning not only turn of fossil to the renewable resources but also all kinds of environmental impact.

Till now, the technocratic approach in the education of engineers still exists, aimed mainly to the highest productivity of all engineer's activities from ideas, over fundamental and applied research, advanced research and development, design

Tabulka I

Přehled testovaných katalyzátorů, reakční podmínky: $F/W = 10 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, koncentrace toluenu ve vzduchu $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, rychlost záhřevu pece $3,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

Označení kat.	Aktivní složka	Obsah kovu [hm.%]	Výrobce	T_{50} [°C]	T_{90} [°C]
N-220	Pt	0,2	Süd Chemie AG	151	170
M02; M03; M04	Pt	0,3; 0,1; 0,05	ÚCHP Praha	154; 161; 167	177; 186; 189
3902R	Pt	0,5	Chemopetrol Litvínov	158	183
I01; I02	Pt	0,3; 0,1	ÚCHP Praha	206; 211	233; 246
4031	Pd	0,2	Chemopetrol Litvínov	191	228
BASF R 0-25/50	Pd	–	BASF Ludwigshafen	248	279
N-140	Cu/Mn	–	Süd Chemie AG	–	229
ENVICAT	Cu/Mn	–	Solvay catalysts GMBH	–	239
CuMnKAT2	Cu/Mn	–	Chemopetrol Litvínov	–	256
CCE	Cu/Mn	–	CCE Brusel	–	332

M – připravené z W/O mikroemulzí, I – připravené z vodných roztoků H_2PtCl_6

and control of production process and its cost-effectiveness. This has been in agreement with the leading idea of economic growth and high productivity in the modern capitalist society measuring the living standard only according to the material consumption and posing thus pressure on ever increasing productivity and volume of material production, consuming more and more non-renewable raw materials and energy and taking not into account limited resources and carrying capacity of the Earth.

Graduates of technical universities possess a specific position in the society's elite due to their role in material sphere and any technogenic activities connected with material production, flows of materials and energy, mobility, housing etc. and even to their role in non-material sphere, such as state and public administration, education, health care, media, inner and outer security, services etc. All these activities have environmental impact, both positive and negative, intentional and non-intentional, direct and indirect. The activities of engineers should be intentionally oriented towards forming and protection of environment and to considerable decrease of harmful consequences of their activities. It is to be stressed that the role of engineers in any society is inherently active and therefore their education must take this crucial element of engineer's characteristics into consideration.

The above mentioned technocratic approach of engineers is based on overestimation of general propedeutic and special disciplines and mostly fully neglecting formation of biological feeling, respect to nature and environment, social and environmental ethics, as well as a system of moral commitments and professional responsibility.

Some effort to inform undergraduates on the environmental impact of the industrialised society already exists. At all faculties, there is at least one discipline dealing with this problem but in general, with the exception of specialists educated for sanitation and remediation of already damaged or at least injured environment, engineers are not systematically prepared for the tasks awaiting the whole population of engineers (independent of their branch) in the 21st century, which are already envisaged in the legislation of EU and required by the legislation of some EU countries (The Netherlands, Germany, France, Sweden, Finland etc.) which have formulated their national environmental policy based on the principles of sustainable development.

It is obvious that the best elaborated system of environmental education exists at the faculties of chemical technology due to the character of chemistry, chemical technology, penetration and proliferation of their products into all human activities.

The development in minimizing environmental impact of chemical technologies has already proceeded through main steps, starting with dilution of emission, to contemporary

end-of-pipe solution, i.e. capture of emission to air, waste water cleanup and collection of waste.

Current and future requirement to chemical technologies, consistent with the strategy of sustainable development encompass a fully new approach, including the concept of cleaner technologies. This means pollution prevention and waste minimization, wasteless technologies or at least minimum wastes, indoor recycling or outdoor recycling assurance. Such new approach needs thorough analysis of material and energy flows, material and energy balance, avoiding of emissions to air, water and soil and thinking on the fate of product in its whole life cycle (i.e. from mining raw materials over all production and transportation steps till the moment of loss of useful properties and change to waste and reuse). This means that the solution lies in the first line in the pre-production steps, from ideas, over oriented fundamental and applied research, advanced research and development to projects and design of production. The only way in many cases is considerable change in the technological process or change of the product or of its precursors.

At present, there is already the first experience in the introduction of the concept of cleaner production within the framework of a system having environmental, economic and management facets. This can be witnessed by the approach of the pollution prevention, applied in the US or in the approach of the EU standards in the series of ISO 14000, including the EMS (environmental management system), EMAS (environmental managing and auditing scheme), EL (environmental labelling), LCA (life cycle analysis) and all other instruments of cleaner production, as reflected in the ISO series 14 000, consistent and cross-linked with the respective ISO series 7 000 and 9 000. This clearly shows the existing and build-up intercorrelation and interdependence of production and trade corresponding to the fundamentals of macro- and microeconomics not neglecting ecological and social aspects.

Experience of the Faculty of Chemistry, Brno University of Technology with its two-step system of environmental education, developed by the Institute of Environmental Chemistry and Technology is presented. The problem of sustainable development seems to be scattered, even if systematically among a couple of disciplines mainly of the study branch Environmental Chemistry and Technology.

Therefore we introduce a new discipline (in the 9th term) named as "Sustainable Development and Cleaner Production" with accumulated information till now contained in other disciplines. Planned introduction if this discipline reflects also requirements for engineer's knowledge and skill given by the membership of the Czech Republic in OECD, as well as by its association and future full membership in the EU.

Main goals and contents of this discipline are enlightened and discussed in details.

01 STUDIUM CHIRÁLNÍCH SYNTHONŮ AMINOKYSELIN

ALEXANDR POPKOV a MICHAL KUTÝ

Laboratoř biomembrán, Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: sasha@jcu.cz

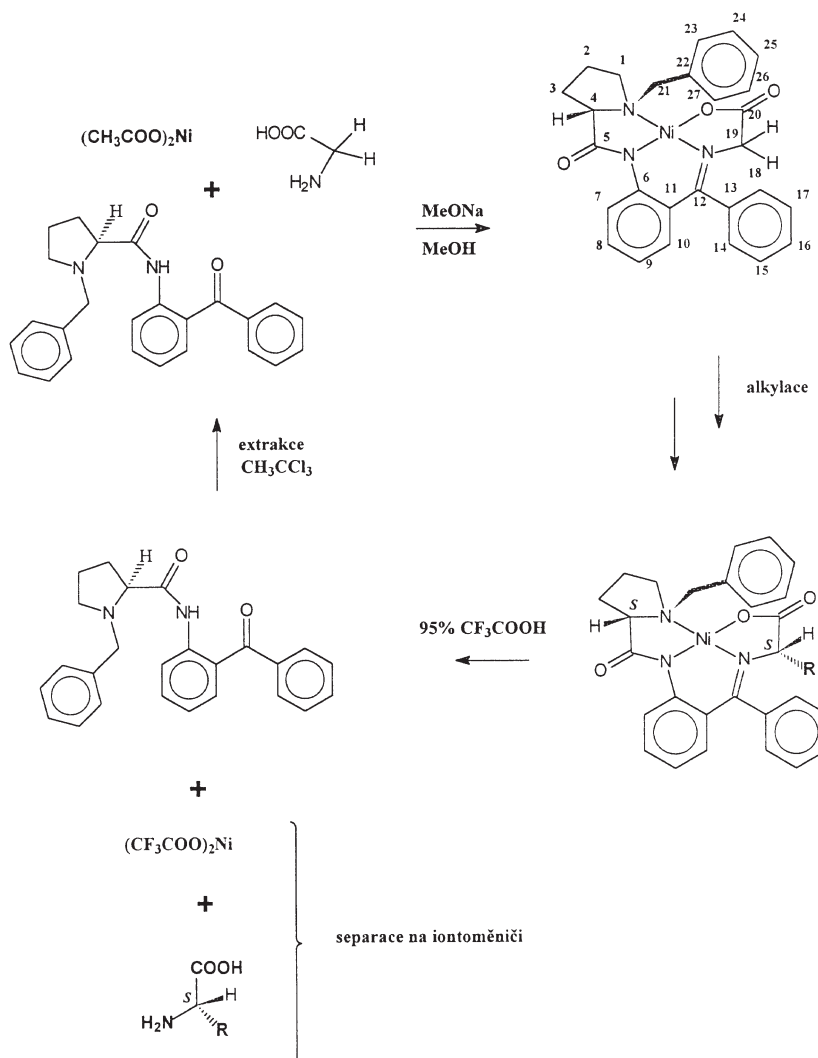
Vývoj chirálních Ni(II) komplexů jako synthonů α -aminokyselin probíhá od začátku 80. let¹. Úsilí skupin organických chemiků²⁻⁴ a radiochemiků⁵ bylo soustředěno na preparativní využití komplexů vyvinutých již v polovině 80. let (obrázek 1)⁶. Ojedinelé snahy o pochopení mechanismu vzniku asymetrické indukce neměly úspěch^{7,8}.

Naše skupina se zabývá výzkumem struktury těchto komplexů s cílem najít spolehlivou cestu zvýšení jejich užitečných vlastností jak pro preparativní využití ve farmaceutickém průmyslu, tak i pro přípravu vysoce radioaktivních (poločas rozpadu 20 min) [¹¹C]-značených aminokyselin používaných k diagnostice metastáz zhoubných nádorů v nemocnicích (vy-

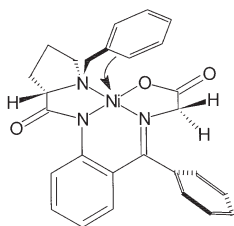
bavených pozitronovým emisním tomografem (PET) nebo jeho historickým předchůdcem, jednofotonovým emisním tomografem (SPECT))⁹.

Studium konformací několika komplexů v jejich deuteriochloroformových roztocích vedlo k úvahám o vhodnosti *ortho*-poloh benzylové skupiny pro zavedení substituentů s cílem zvýšit asymetrickou indukci alkylačních reakcí¹⁰.

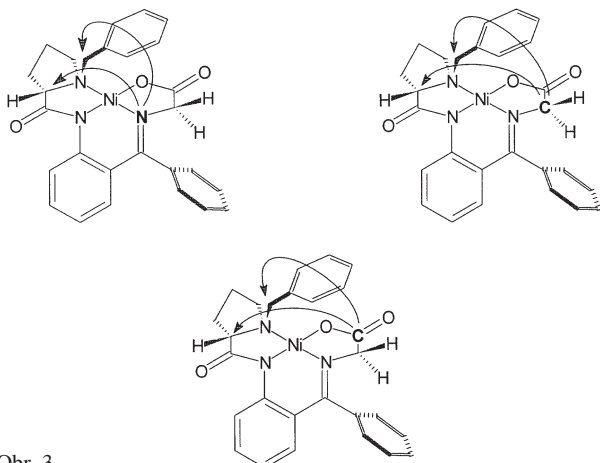
Blížkost π -systému benzylové skupiny a niklu zjištěná na základě rentgenové strukturní analýzy vedla k formulaci hypotézy o slabé vzájemné interakci (obrázek 2). Zesílení této interakce by mohlo být využito pro další zvýšení sterického stínění *re*-strany komplexů. Zbývalo vyřešit, zda zmíněná interakce se projevuje pouze v pevném stavu nebo také v roztoku. Částečnou interpretaci ¹³C-NMR spektra v pevném stavu komplexu odvozeného od glycinu byla prokázána podobnost jeho konformací v deuteriochloroformovém roztoku a v pevném stavu¹¹. Z praktických důvodů je však důležitější studium komplexů v aprotických rozpouštědlech nebo v methanolu, které se používají pro provedení alkylací. Srovnání chemických posunů uhlíků v NMR spektrech měřených v různých rozpouštědlech a v pevném stavu neposkytlo jednoznačné určení konformací vzhledem k obtížnosti úplné interpretace



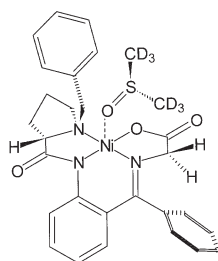
Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.



Obr. 4.

^{13}C -NMR spekter v pevném stavu. Interakce mezi π -systémem benzylové skupiny a orbitály niklu byly sledovány prostřednictvím spin-spinových interakcí na velkou vzdálenost (obrázek 3)¹². Zmíněné interakce se projeví pouze v deuteriochloroformových roztocích. V deuteriodimethylsulfoxidových roztocích všech tří zkoumaných glycinových komplexů interakce zcela chyběly, což je pravděpodobně způsobeno vytlačováním benzylové skupiny z apikální polohy lépe koordinující molekulou dimethylsulfoxidu (obrázek 4)¹³.

Pro hlubší porozumění pozorovaných jevů bylo rovněž použito teoretického aparátu kvantové chemie.

Optimalizovaná geometrie komplexu odvozeného od glycinu (metodou RHF/6-311G*) vykazuje odchylku od geometrie v krystalickém stavu, což je zřejmě způsobeno nedostatečnou přesností použité metody. Výpočty aplikující metody poruchové a metody hustotního funkcionálu (DFT) s odpovídajícími bázemi jsou pro svoji výpočetní náročnost limitovány dosud dostupným hardwarem (superpočítači českých výpočetních center). Přes zmíněné nedostatky byla optimalizovaná geometrie použita pro výpočty posunů uhlíků v ^{13}C -NMR spektru. Většina vypočítaných posunů byla v dobré shodě

s experimentem (průměrná odchylka 7,4 ppm). Největší odchylky byly pozorovány u atomů C-6 ($\Delta\delta = -17$ ppm), C-12 ($\Delta\delta = -62$ ppm) a C-19 ($\Delta\delta = 15$ ppm), což je pravděpodobně způsobeno menším stíněním aromatickým systémem benzylové skupiny z důvodu větší vzdálenosti mezi tímto systémem a atomem niklu v optimalizované struktuře v porovnání s krystalovou geometrií.

Teoretické hodnoty řádu vazeb na experimentálně získané geometrii vypovídají o tom, že mezi atomem niklu a C-22 existuje slabá, 0,295 nm dlouhá kovalentní vazba řádu 0,3 (například řád vazby Ni–O je 0,6), což podporuje výšeformulovanou hypotézu.

Aplikace získaných poznatků vedla k návrhu nového stereospecifického synthonu¹⁴, pomocí kterého byl připraven [^{13}C]alanin s enantiomerním přebytkem převyšujícím 97 % (cit.¹⁵).

Autoři děkují dr. J. Czernekovi a dr. L. Rulíškově za konzultace a Ústavu výpočetní techniky MU v Brně, Pražskému superpočítačovému centru při ÚVT UK a Společnému superpočítačovému centru ČVUT-VŠCHT-IBM v Praze za poskytnutí výpočetní a strojové kapacity.

LITERATURA

1. (a) Belokon Y. N., Zeltcer I. E., Ryzhov M. G., Saporovskaya M. B., Bakhmutov V. I., Belikov V. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 180 (1982); (b) Belokon Y. N., Chernoglazova N. I., Kochetkov C. A., Garbalinskaya N. S., Belikov V. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 171.
2. Belokon Y. N.: Pure Appl. Chem. 64, 1917 (1992).
3. Soloshonok V. A., Cai C., Hruby V. J.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., in press.
4. Fishwick C. W. G., Sanderson J. M., Findlay J. B. C.: Tetrahedron Lett. 35, 4611 (1994).
5. Fasth K. J., Langstrom B.: Acta Chem. Scand. 44, 720 (1990).
6. Belokon Y. N., Bulychev A. G., Vitt S. V., Struchkov Y. T., Batsanov A. S., Timofeeva T. V., Tsyryapkin V. A., Ryzhov M. G., Lysova L. A., Bakhmutov V. I., Belikov V. M. J. Am. Chem. Soc. 107, 4252 (1985).
7. Belokon Y. N., Maleev V. I., Saporovskaya M. B., Bakhmutov V. I., Timofeeva T. V., Batsanov A. S., Struchkov Y. T., Belikov V. M.: Koord. Khim. 14, 1565 (1988).
8. De B. D., Thomas N. R.: Tetrahedron: Asymmetry 8, 2687 (1997).
9. (a) Popkov A., Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Čísařová I., Manorik P. A., Gee A.: Chem. Listy 92, 266 (1998); (b) Popkov A., Nádvořník M., Hazell R., Lyčka A., Gee A.: Chem. Listy 93, 728 (1999).
10. Jirman J., Popkov A.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 990 (1995).
11. Popkov A., Hazell R., Jakobsen H. J., Manorik P. A., Lyčka A., Gee A.: XXIII. Konference organických chemiků, Litomyšl, KS17, Pardubice 1998.
12. (a) Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Popkov A.: Chem. Listy 91, 1018 (1997); (b) Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Popkov A.: Magn. Reson. Chem. 36, 351 (1998).

13. Popkov A., Manorik P. A., Weidlich T. Chem. Listy 93, 758 (1999).
14. Popkov A., Nádvořník M., Lyčka A., Gee, A. D.: *Proc. 219th Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., San Francisco, Vol. 2, Paper 5*, ACS, San Francisco 2000.
15. Popkoff A., Gee A.: *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 42, 138 (1999) (Supplement 1).

02 STABLE AND UNSTABLE ROVIBRATIONAL STATES – ROUTE TO CHAOS

JERZY KONARSKI

Faculty of Chemistry, A.Mickiewicz University of Poznan, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland, e-mail: konarski@ROVIB.amu.edu.pl

Consequences of rotational-vibrational (rovibrational) states for stability of periodic or quasiperiodic internal motions of elements of a molecule around its equilibrium position which is defined as a configuration with minimum of internal energy will be discussed in this lecture.

For this purpose value of stability matrix A (see for example^{1,2}) was calculated for two fixed points, namely r_0 which describes distance between elements of a non-rotating molecule and r_1 which is the distance for rotating one.

The calculation³ shows that for all molecules the character of the fixed point depends on rotational and vibrational quantum numbers v and J , respectively.

Below some J called the critical rotation quantum number J_c , both fixed points, namely r_0 and r_1 are nodes i.e a motion considered in their vicinity is stable, but above J_c the motion around r_0 is unstable, whereas around r_1 is stable. As a consequence a molecule changes its shape above the critical value of J .

Confirmation of these conclusions have been obtained for water molecule⁴ for which Poincare sections, and power spectra have been calculated as a function of energy.

It has been shown that at the critical quantum state a molecule enter into a chaos state which may lead to its decomposition. The space of the chaos state has fractal dimension which may be calculated by the Kaplan-York conjecture⁵. This point of view has been confirmed by shape of Poincare sections, positive value of the Lapunov exponent and shape of the power spectrum.

However, above this point the system return to the periodic or quasiperiodic motion which have regular Poincare sections, as well as the power spectrum and zero value of the Lapunov exponent.

REFERENCES

1. Arnold V. I: *Mathematical Method in Classical Mechanics*. Springer Verlag, New York 1978.
2. Devaney R. O.: *An Introduction to Chaotic Dynamical System*, 2nd ed. Benjamin/Cummings, Menlo Park 1986.
3. Konarski J.: *Acta Phys. Pol.* 96, 353 (1999).
4. Stanek J., Konarski J.: *Int. J. Chaos Bifurc.* 10, 1 (2000).
5. Baker G. L., Gollub J. P.: *Chaotic Dynamics: An Introduction*, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1996.

03 TERMODYNAMIKA MICELIZÁCIE DODECYL-, TETRADECYL-, HEXADECYL- A OKTADECYLTRIMETYLAMÓNÍUM BROMIDOV ZA PRÍTOMNOSTI ADITÍV¹

JARMILA OREMUSOVÁ a OLGA GREKSÁKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: Greksakova@fpharm.uniba.sk

Termodynamické údaje o micelizácii pri rôznych podmienkach sú potrebné pre pochopenie tvorby miciel iónových alebo neiónových tenzidov. Vlastnosti micelárnych roztokov, ako sú kritická micelová koncentrácia (CMC), agregáčn číslo, veľkosť a tvar miciel a iné, závisia od rovnováhy medzi hydrofilnou a hydrofóbnou interakciou². Pre iónové tenzidy môžu byť tieto rovnováhy modifikované napr. prídavkom solí, komplexáciou protiiónov, prídavkom alkoholov a ďalších substancií, ktoré môžu byť solubilizované do miciel. Agregácia a povrchové vlastnosti tenzidov v roztokoch závisia od povahy a množstva pridaného aditíva. Pretože tenzid – alkohol – voda sú často používané médiá v mnohých praktických aplikáciách, je dôležité prešetriť vplyv rôznej dĺžky alkylového reťazca alkoholov na micelizáciu tenzidov. Vychádzajúc z týchto poznatkov, predložená práca pojednáva o micelárnych vlastnostiach štyroch komerčne dostupných tenzidov [dodecyl (DDTMABr), tetradecyl (TDTMABr), hexadecyl (HDTMABr) a oktadecyltrimetylamónium bromidov (ODTMABr)] vo vode a v alkoholoch [metylalkohol (MeOH), etylalkohol (EtOH), *n*-propylalkohol (PrOH) a *n*-butylalkohol (BuOH) konduktometricky.

Z nameraných konduktívnych kriviek vykazujúcich výrazné zlomy, bola metódou najmenších štvorcov vypočítaná CMC študovaných látok v rozpúšťadlách ako priesečník dvoch priamkových častí závislostí. Hodnoty CMC látok sa znižujú zvyšovaním dĺžky alkylového reťazca tenzidu i alkoholu. Zmeny CMC spôsobené zvyšovaním teploty sústavy, zmenou dĺžky alkylového reťazca ako aj prídavku aditív, môžu byť analyzované z hľadiska modelu fázovej separácie³, alebo rovnovážneho modelu tvorby miciel⁴.

Termodynamické veličiny micelizácie – zmena štandardnej mólovej Gibbsovej energie ($\Delta_m G^0$), entalpie ($\Delta_m H^0$) a entropie micelizácie ($\Delta_m S^0$) boli vypočítané podľa vzťahov⁵:

$$\Delta_m G^0 = RT \ln \text{CMC} \quad (1)$$

$$\Delta_m H^0 = -RT^2 \frac{\partial (\ln \text{CMC})}{\partial T} = -RT^2 (B + 2CT) \quad (2)$$

$$\Delta_m S^0 = \frac{\Delta_m H^0 - \Delta_m G^0}{T} \quad (3)$$

Hodnoty $\Delta_m G^0$ klesajú v sledovanom teplotnom intervale vo všetkých rozpúšťadlách len o 1 kJ.mol⁻¹, kým pokles hodnôt $\Delta_m H^0$ a $\Delta_m S^0$ je oveľa výraznejší.

Zo závislostí $\ln k = f(1/T)$ boli pre všetky študované

sústavy vypočítané aktivačné energie micelizácie E_A , ktoré pri všetkých študovaných látkach prechádzajú maximom v propylalkohole (tabuľka I).

Tabuľka I

Vypočítané aktivačné energie pre študované látky vo vode a v alkoholoch

Látka	E_A [kJ.mol ⁻¹]			
	DDTMABr	TDTMABr	HDTMABr	ODTMABr
Voda	16,99	19,93	23,04	26,85
MeOH	8,92	11,36	11,44	11,52
EtOH	16,03	17,09	13,67	15,49
PrOH	18,28	19,16	18,88	22,04
BuOH	15,09	17,75	16,48	17,26

LITERATÚRA

- Grant č. 1/5171/98, Vedecká grantová agentúra MŠ SR.
- De Lisi R., Milioto S.: Chem. Soc. Rev. 23, 67 (1994).
- Healy T. W., Drummond C. J., Greiser F., Murray B. S.: Langmuir 6, 506 (1993).
- Moroi Y.: J. Colloid Sci. 122, 308 (1988).
- Oremusová J., Greksáková O.: Tenside Surf. Det. 36, 322 (1999).

04 ÚLOHA SPECIFICKÉ A NESPECIFICKÉ SORPCE PŘI IMOBILIZACI TĚŽKÝCH KOVŮ NA ALTEROVANÉM ČERNÉM UHLÍ¹

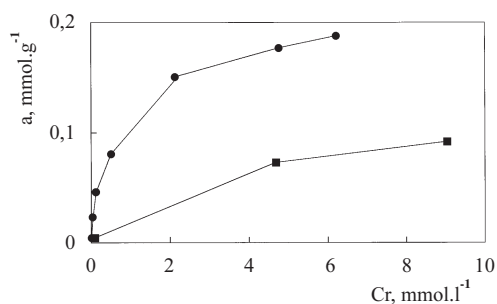
BOLESLAV TARABA a ROMAN MARŠÁLEK

Katedra chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity, ul. 30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1, Česká republika, e-mail: boleslav.taraba@osu.cz

Snaha nalézt levné sorbenty pro odstranění polutantů z odpadních vod přivedla k posouzení sorpčních vlastností rovněž přírodní uhelné hmoty. Byla popsána výrazná schopnost hnědých uhlí a lignitů imobilizovat těžké kovy^{2,3}, použití černých uhlí (bez dodatečných úprav) již tak nadějně není⁴. Určitý potenciál z tohoto pohledu ale skýtají tzv. alterovaná černá uhlí⁵, jejichž strukturní i texturní variabilita dává předpoklad i pro sorpční aplikace.

Cílem práce bylo zhodnotit imobilizační schopnosti alterovaných černých uhlí vůči Cd^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} iontům a posoudit úlohu specifické sorpce (iontové výměny) a nespecifické sorpce (coulombické interakce na elektrické dvojvrstvě⁶) při procesu imobilizace na těchto matricích.

Výchozí vzorkovou základnu tvořilo oxidačně alterované uhlí (vyznačující se mj. vyšším obsahem kyslíku), teplotně alterované uhlí (se zvýšeným obsahem uhlíku a rozsáhlejším specifickým povrchem) a původní, nealterované černé uhlí. Jako určitá porovnávací báze byl pak proměřen vzorek huminových kyselin (vyseparovaných z oxidačně alterovaného uhlí) a aktivní uhlí HS4 (MCHZ Hrušov). Vzorky byly po-



Obr. 1. Adsorpční izotermy Cu^{2+} na oxidačně alterovaném uhlí (●) a aktivním uhlí HS4 (■) při pH 3 (zrnitost vzorků 0,06–0,25 mm, teplota 22 ± 2 °C)

drobeny elementární analýze, byla stanovena distribuce kyslíkatých skupin (COOH, C=O, OH, –O–). Textura vzorků byla charakterizována smáčecí kalorimetrií, hodnotou pH jejich vodné suspenze a pomocí adsorpce dusíku při -196 °C. Vlastní sledování adsorpce Cd^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} iontů (jako dusičnanů) pak byla provedena vsádkovým (batch) uspořádáním s použitím ICP-AES jako analytické koncovky. Adsorpční izotermy byly proměřeny při úrovních pH 3 a 5.

Bylo zjištěno, že imobilizaci sledovaných iontů lze formálně kvantifikovat Langmuirovou izotermou (ve všech případech $r^2 > 0,952$), přičemž adsorpční afinita iontů vůči sledovaným sorbentům se zvýrazňuje s rostoucím pH a má posloupnost $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Z přírodních uhlí bylo maximální naadsorbované množství ($0,75$ mmol Pb^{2+} .g⁻¹, pH 5) stanoveno u oxidačně alterovaného uhlí, jehož adsorpční kapacita je zcela srovnatelná s hnědouhelnými typy^{2,3} a je výrazně vyšší nežli adsorpční kapacita aktivního uhlí HS4 (viz obr. 1).

Bylo prokázáno, že adsorpční kapacita vzorků je rozhodující měrou determinována koncentrací O + S funkčních skupin umožňujících výměnu kationtů. Dominantní roli přitom hrají karboxylové skupiny, ale evidentně se na výměně iontů podílejí i jiná funkční seskupení.

Úloha nespecifické sorpce při imobilizaci iontů na uhlíkatých látkách je zcela minoritní a stává se významnější pouze u vzorků s bohatě vyvinutým (mikro)porézním systémem – jako například u aktivního uhlí HS4 (vnitřní povrch HS4 = 1190 m².g⁻¹ oproti 1 až 10 m².g⁻¹ pro všechny ostatní sledované vzorky).

LITERATURA

- Grant č. 105/99/0225, Grantová agentura České republiky.
- Kuhr J. H., Robertson J. D., Lafferty C. J., Wong A. S., Stalnaker N. D.: Energy Fuels 11, 323 (1997).
- Horáček J., Soukupová M., Punčochář M., Slezák J., Drahoš J., Yoshida K., Tsutsumi A.: Proc. 2nd Int. Symp. Exhib. on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 129, Budapest 1994.
- Brožová J.: Bakalářská práce. Ostravská univerzita 1997.
- Klika Z., Kraussová J.: Int. J. Coal Geol. 22, 217 (1993).
- Mattson J. S., Mark H. B. Jr.: Activated Carbon (Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcel Dekker, New York 1971.

05 SONOELEKTROCHEMIE A HETEROGENNÍ SONOCHEMIE. FYZIKÁLNÍ POHLED¹

JIŘÍ KLÍMA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha, Česká republika, e-mail: klima@jh-inst.cas.cz

Prvé sonochemické a sonoelektrochemické práce byly publikovány již kolem roku 1930 (cit.^{2,3}), využití ultrazvuku v chemii⁴ a elektrochemii⁵ prožívá v posledním desetiletí velký rozvoj a zdroj ultrazvuku – ultrazvukovou lázeň – najdeme skoro v každé chemické laboratoři. Přesto je využití ultrazvuku v chemické laboratoři většinou záležitostí „pokusu a omylu“ a v literatuře najdeme běžně nepřesné či dokonce chybné interpretace. Ve svém příspěvku se chci věnovat fyzikálnímu mechanismu působení ultrazvuku na (elektro)chemické reakce u rozhraní kapalinalpevná fáze a na něm a záležitostem experimentálními.

Sonikace (ozařování ultrazvukem) roztoku v blízkosti pevné fáze (katalyzátor, reaktant, elektroda) vede zejména ke třem efektům:

- radiační tlak ultrazvuku vznikající v důsledku jeho absorpce vede k makroskopickému pohybu roztoku (akustické proudění – acoustic streaming⁶);
- oscilace mikrobublin v blízkosti i přímo na povrchu pevné fáze (t.zv. stable cavitation) je spojena s mikroskopickým prouděním a turbulencí v jejich okolí (microstreaming⁷);
- kolapsy kavitujících bublin (transient cavitation) u povrchu elektrody vedou k vytváření mikroskopických „stříků“ roztoku (microjetting^{8,9}) dopadajících na povrch.

Všechny tyto tři mechanismy mohou vést ke zvýšení transportu látek (výchozích látek, meziproductů i produktů) k povrchu a od něj (vedou tedy např. k růstu elektrochemického proudu v případech jednoduchých procesů nekomplikovaných chemickou reakcí či adsorpcí).

Avšak pouze třetí z nich – mikrojetting, který je spojen s pulsy vysokého tlaku^{10,11}, může vést k modifikaci (aktivaci) povrchu. Podmínkou pro tvorbu mikrojetů je kavitace spojená s kolapsy kavitujících bublin. K té dochází pouze pokud je lokální intenzita ultrazvuku v blízkosti rozhraní vyšší než kavitační práh¹². K zajištění dostatečné intenzity je nutné nejen dosáhnout dostatečné intenzity na povrchu zdroje ultrazvuku, ale zajistit přenos ultrazvukové energie k rozhraní. To je možno zajistit volbou *a*) vhodného zdroje (výkon, tvar, rozměr), *b*) vhodného tvaru reakční nádoby (tvar, velikost, vzdálenost zdroj–rozhraní) a *c*) velikosti vnějšího tlaku. Vhodnou i nevhodnou volbu lze ilustrovat na příkladech z našich výsledků i z literatury (např.^{5,11,13}).

LITERATURA

- Grant č. 203/97/0866, Grantová agentura České republiky.
- Richards W. T., Loomis A. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 3086 (1927).
- Moriguchi N.: *J. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 349 (1934).
- Lucas J. L.: *Synthetic Organic Sonochemistry*. Plenum Press, New York 1998.
- Walton D. J., Pull S. S.: *Advances in Sonochemistry* (Mason T. J., ed.), sv. 4. JAI Press, 1996.

- Nyborg W. L., v: *Physical Acoustics* (Mason W. P., ed.), sv. 11. Academic Press, New York 1975.
- Coakley W. T., Nyborg W. L., v: *Ultrasound: Its Applications in Medicine and Biology* (Fry F., ed.). Elsevier, Amsterdam 1978.
- Lauterborn W., Bolle H.: *J. Fluid Mech.* **72**, 391 (1975).
- Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* **367**, 297 (1994).
- Plesset M. S., Chapman R. B.: *J. Fluid. Mech.* **47**, 283 (1971).
- Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* **399**, 147 (1995).
- Neppiras A. E.: *Phys. Rep. (Rev. Sect. Phys. Lett.)* **61**, 159 (1980).
- Klíma J., Bernard C.: *J. Electroanal. Chem.* **462**, 181 (1999).

06 KLASTRY A AGREGÁTY V SOUČASNÉM POHLEDU

OLDŘICH FISCHER a EVA FISCHEROVÁ

Katedra teoretické a fyzikální chemie Masarykovy Univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

Jde o sdělení věnované sledování shluků atomů, iontů a molekul tvořících „nanočástice“ na základě sil krátkého a dlouhého dosahu. Vedle označení shluku částic anglickým výrazem *cluster* užívá se také prakticky pro stejný soubor názvu agregát zdůrazňující jeho vznik z jednotlivých částí či názvu „nanočástice“ upřednostňujícího velikost vzniklého shluku a jeho celistvost.

Klastry (shluky) molekul v plynné fázi sloužily původně k čistě statistickému popisu chování neideálních plynů. Současné fyzikální a chemické studie si všímají struktury, stability a využití klastrů (nanočástic) ve všech fázích. Na dřívější práce věnované klastrům (H₂O)_n při n<20 navazují výpočty stability klastrů vody složené z více molekul (32–35) (cit.¹) a spektrální studie shluků molekul vody až do n ≈ 1000 za nízkých teplot². Lze rozlišit silně strukturované jádro, přechodnou vrstvu a málo organizovaný povrch sférických útvarů. Modelování klastrů (H₂O)_n střední velikosti³ ukazuje, že při ozáření UV světlem mohou vznikat hydratované protony H⁺(H₂O)_n, OH radikály a hydratované elektrony. Studie klastrů nižších alkoholů C_nH_{3n-1}OH v plynném stavu zdůrazňují význam vodíkových vazeb při jejich asociaci⁴.

Možnosti praktického využití (chemická katalýza, fotoprocesy) vykazaly klastry – či spíše agregáty – jejichž jádro tvoří shluk kovových atomů (Ag, Au) chráněný před makroskopickou agregací vhodnou povrchově aktivní substancí (polyakrylát, glutathion, alkanthioláty)⁵⁻⁷. Vznikají ve vodných roztocích Ag⁺ resp. Au³⁺ solí redukcí borohydridem.

Elektrické i optické vlastnosti látek s charakterem polovodičů lze „ladit“ změnou jejich velikosti, jsou-li dispergovány na úrovni nanočástic. V jádru klastrů (CdS)_n lze prokázat spíše kovalentní charakter vazeb Cd–S, na periferii naopak charakter iontový⁸. U směsných chalkogenů CdS/CdTe dochází k přesunům S a Te atomů v předpokládané soustavě „jádro–obal“⁹.

Solvátové sféry iontů lze modelovat jako mikroklastry v dosahu silného elektrického pole. Ve starší práci¹⁰ pomocí

modelu polarizovateľných nabitých koulí byly vypočteny distribuční funkce pro molekuly vody v okolí iontů Li^+ až Cs^+ a aniontů F^- až I^- a tvorné entalpie klastřů $\text{A}^\pm (\text{H}_2\text{O})_n$ pro $1 \leq n \leq 6$. Závěr „čím větší ion, tím chudší je hydrátová sféra“ byl ve shodě s jinými metodami (vodivost). Předpoklad o „asymetrické“ solvataci aniontů byl nedávno potvrzen studiem hydrátů $\text{I}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ pro $1 \leq n \leq 3$ v plynné fázi¹¹.

V současnosti jsou ke studiu solvátů (hydrátů) používány především *ab initio* molekulární výpočty, na př. hydrátů $\text{Sc}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_n$ kde $1 \leq n \leq 9$. Ramanova spektra¹² potvrdila dominantní výskyt komplexních hexaakva $\text{Sc}(\text{III})$ iontů. Sekundární hydratační sféra tvořená 12 molekulami H_2O se předpokládá. Studium klastřů $(\text{H}_2\text{O})_n \text{HX}$ při $n = 4$ a 7 optimalizuje¹³ struktury hydratovaných kyselin HX . Pro HF a H_2S je ionizace příznivější ve větších klastrech.

Model „kapalné kapky“ (LD) umožňuje predikci termodynamických funkcí iontů v klastru. Při zvětšování počtu molekul solventu (voda, acetonitril)¹⁴, tj. při $3 \leq n \leq 1000$, je konvergence k hodnotám pro „makro“ soustavu přijatelná, jde-li o kationty typu Na^+ . Pro anionty, konkrétně I^- , vyhovuje lépe umístění iontů poblíž povrchu klastru.

O tvorbě iontových agregátů (iontových klastřů) vznikajících působením převážně coulombických sil rozhoduje velikost jejich náboje a permitivita rozpouštědla. Při permitivitě $\epsilon < 10$ vznikají iontové páry (IP) již ve velmi zředěných roztocích, kdy anion nahradí jednu molekulu solventu v obalu kationtu. Vzniká $[\text{M}^+(\text{solv})_{n-1} \text{X}^-]$ bez náboje. Kontaktní iontové páry tvořené přímým stykem obou iontů vznikají při vyšších koncentracích elektrolytu. Mají velký dipólový moment ($\mu \approx 10 \text{ D}$). Interakcí IP se zbytkem volných iontů mohou vznikat trojné ionty $[\text{M}^+\text{X}^-\text{M}^+]$ resp. $[\text{X}^-\text{M}^+\text{X}^-]$, dimery a vyšší agregáty IP, tj. $[\text{M}^+\text{X}^-]_n$, kde $n \geq 2$. Redisociací vzniklých n-merů se vytvářejí v oblasti relativně vysokých koncentrací znovu volné ionty¹⁵ a nabitě agregáty.

O vzniku iontových agregátů ze složitějších iontů než jsou soli alkalických halogenidů rozhodují navíc donorová a akceptorová čísla rozpouštědla¹⁶. Vedle elektrostatických sil se tedy uplatňují i acidobazické interakce, případně jiné vazebné síly krátkého dosahu. Proto nacházíme iontové agregáty i v rozpouštědlech o vyšší permitivitě, např. v acetonitrilu a *N,N*-dimethylformamidu ($\epsilon \approx 36$) i v propylenkarbonátu ($\epsilon \approx 64$).

Pro sledování iontových agregátů jsou v současnosti převážně používány metody spektrální (IR a Raman). Zvláště výhodné jsou k těmto metodám elektrolyty s víceatomovými anionty, které jeví úzké absorpční pruhy citlivé na agregaci a nerušené absorpci rozpouštědla¹⁷.

LITERATURA

1. Khan A.: J. Phys. Chem. A 103, 1260 (1999).
2. Devlin J. P., Joyce C., Buch V.: J. Phys. Chem. A 104 1974 (2000).
3. Novakovskaya Yu. V., Stepanov N. F.: J. Phys. Chem. A 103, 3285 (1999).
4. Sum A. K., Sandler S. I.: J. Phys. Chem. A 104, 1121 (2000).
5. Zhang Z., Patel R. C., Kothari R., Johnson C. P. Friberg S. E., Aikens P. A.: J. Phys. Chem. B 104, 1176 (2000).
6. Schaaff T. G., Whetten R. L.: J. Phys. Chem. B 104, 2630 (2000).
7. Templeton A. C., Wuelfing W. P., Murray R. W.: Acc. Chem. Res. 33, 27 (2000).

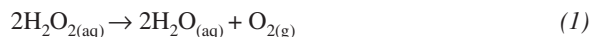
8. Joswig J.-O., Springborg M., Seifert G.: J. Phys. Chem. B 104, 2617 (2000).
9. Schreder B., Schmidt T., Platschek V., et al.: J. Phys. Chem. B 104, 1677 (2000).
10. Liu Su, Jordan C.: J. Phys. Chem. 89, 7492 (1988).
11. Ayotte P. Weddle G. H., Kim J., Kelley J., Johnson M. A.: J. Phys. Chem. A 103, 443 (1999).
12. Rudolph W. W., Pye C. C.: J. Phys. Chem. A 104, 1627 (2000).
13. Smith A., Vincent M. A., Hillier I. H.: J. Phys. Chem. A 103, 1132 (1999).
14. Peslherbe G. H., Ladanyi B. M., Hynes J. T.: J. Phys. Chem. A 103, 2561 (1999).
15. Nicolas M., Reich R.: J. Phys. Chem. 85, 2843 (1981).
16. Hojo M., Neda T., Nishimura M., Hamada H.: J. Phys. Chem. B 103, 8965 (1999).
17. Chabanel M., Legoff D., Touaj K.: J. Phys. Chem., Faraday Trans. 92, 4199, 4207 (1996).

07 NUMERICKÉ SIMULÁCIE EFEKTOV MEDZIFÁZOVEJ VÝMENY V OSCILAČNEJ BRAY – LIEBHAFSKÉHO REAKCII¹

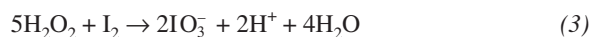
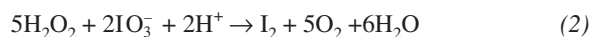
KATARÍNA KISSIMONOVÁ, IVAN VALENT,
LUBICA ADAMČÍKOVÁ a PETER ŠEVČÍK

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: sevcik@fns.uniba.sk

Bray-Liebhafského (BL) oscilačná reakcia je disproportionácia peroxidu vodíka na kyslík a vodu v kyslom prostredí katalyzovaná jodičnanovými iónmi. Celkovú chemickú zmenu v BL systéme možno popísať procesom (1)



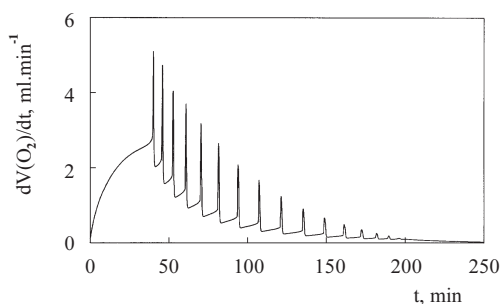
Reakcia (1) je sumarizácia reakcií (2) a (3), v ktorých striedavo dominuje buď oxidácia alebo redukcia peroxidu vodíka



a pozorujú sa oscilácie v koncentrácii jódu a periodický vývoj plynného kyslíka.

Modely a mechanizmy BL reakcie, v ktorých sa uvažujú len homogénne chemické procesy a im odpovedajúce rýchlostné rovnice však neposkytujú uspokojivé vysvetlenie vplyvu rôznych fyzikálnych faktorov na oscilačné správanie sa systému. Simulácie BL reakcie², založené na modifikovanom najnovšom modeli Kolar-Anič a Schmitza so spolupracovníkmi³ ukázali, že rýchlosť úniku molekulárneho jódu z reakčného roztoku možno považovať za bifurkačný parameter. Oscilácie v koncentrácii jódu sú potlačené v súlade s experimentom po prekročení istej kritickej hodnoty k_4 , definovanej rýchlostnou rovnicou

$$v_{\text{esc}}(\text{I}_2) = -d[\text{I}_2]_{\text{aq}}/dt = k_4[\text{I}_2]_{\text{aq}} \quad (4)$$



Obr. 1. Numerická simulácia časovej závislosti rýchlosti produkcie plynného kyslíka v BL reakcii

Aj nedávne monitorovanie objemu produkovaného kyslíka v BL reakcii a rýchlosti jeho vývoja potvrdilo, že fyzikálne faktory, akými sú rýchlosť miešania BL roztoku, jeho prebublávanie chemicky inertným plynom, redukcia vonkajšieho tlaku a zmena povrchového napätia, ovplyvňujú oscilačné parametre⁴ a naznačilo potrebu zahrnúť do kompletného reakčného mechanizmu aj reakciu (5)

$$v_{\text{esc}}(\text{O}_2) = -d[\text{O}_2]_{\text{aq}}/dt = k_5 \cdot [\text{O}_2]_{\text{aq}} \quad (5)$$

Numerické simulácie efektov medzifázovej výmeny v oscilačnej BL reakcii založené na numerickej integrácii diferenciálnych rovníc odvodených z 8 krokového chemického modelu Kolar-Anič a Schmitza³, doplneného o rovnice (4) a (5) sú predmetom tejto práce. Koncentrácie piatich medziproduktov z modelu (Γ , HIO, HIO₂, I₂, I₂O), H₂O₂ a tiež koncentrácia IO₃⁻ boli považované za premenné. Zistilo sa, že v daných experimentálnych podmienkach (začiatočné koncentrácie: 0,36 M-KIO₃, 0,05 M-HClO₄ a 0,32 M-H₂O₂, teplota 50–60 °C), keď BL roztok nie je izolovaná sústava a treba uvažovať medzifázový transport I₂, nie je oprávnený predpoklad považovať koncentráciu IO₃⁻ iónov počas reakcie za konštantnú. Vypočítaný exponenciálny pokles v [IO₃⁻] pre $k_4 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ limituje ku koncentrácii 0,351 mol.l⁻¹. Hoci pre $k_4 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ je tento pokles ešte menší (limita je 0,356 M-IO₃⁻), má časová závislosť koncentrácie jodičnanových iónov oscilačný charakter s 15 osciláciami a predlžujúcou sa periódou.

Numerické simulácie ukázali, že časová závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka v BL roztoku s $k_5 = 0 \text{ min}^{-1}$ schodkovo narastá a rýchlosť jeho produkcie je závislá od rýchlostného parametra k_4 . Po prekročení kritickej hodnoty sú oscilácie potlačené a pre $k_4 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (neoscilačný priebeh) dosahuje vypočítaná hypotetická koncentrácia kyslíka v roztoku hodnotu, vysoko prekračujúcu aj očakávanú supersaturačnú koncentráciu pri 60 °C (pri 25 °C a 101,3 kPa bola zistená hraničná supersaturačná hodnota 0,12 mol.l⁻¹, čo je približne 100 násobok rovnovážnej rozpustnosti kyslíka⁵). Supersaturáciu kyslíkom však možno odstrániť napr. rýchlym miešaním BL roztoku, čím sú súčasne ovplyvnené aj číselné hodnoty rýchlostných konštánt k_4 a k_5 .

Zvyšovanie hodnoty k_5 má za následok pokles v koncentrácii rozpusteného kyslíka. Simulácie ukázali, že objem produkovaného plynného kyslíka narastá tiež schodkovo, ak hodnota rýchlostného parametra k_5 sa zvyšuje. Pri dosiahnutí hodnoty $k_5 = 5 \text{ min}^{-1}$ (pre $k_4 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) má simulovaná časová závislosť rýchlosti produkcie kyslíka v plynej fáze

(obr. 1) oscilačný charakter s parametrami, ktoré sú v dobrej zhode s experimentom⁴, a to 16 oscilácií s indukčnou periódou 40 min, s rastúcou periódou oscilácií (od $PO_1 = 6 \text{ min}$).

LITERATÚRA

1. Granty VEGA č. 1/4009/97 a 1/7301/20, Ministerstvo školstva SROV.
2. Valent I., Adamčíková L., Ševčík P.: J. Phys. Chem. A 102, 7576 (1998).
3. Kolar-Anič L., Cupič Z., Anič S., Schmitz G.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2147 (1997).
4. Ševčík P., Kissimonová K., Adamčíková L.: J. Phys. Chem. A, v tlači.
5. Bowers P. G., Bar-Eli K., Noyes R. M.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 2843 (1996).

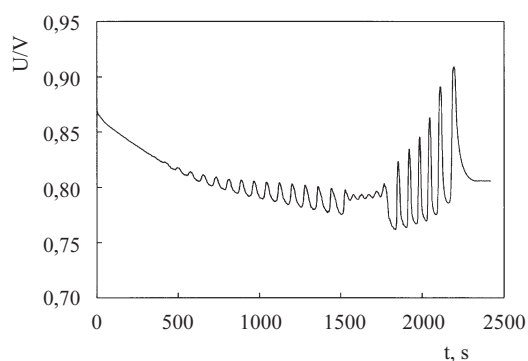
08 TROJFÁZOVÝ NEKATALYZOVANÝ BROMIČNANOVÝ OSCILÁTOR S ANILÍNOM¹

IVAN VALENT a SYLVIA PLÁNKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: valent@fns.uniba.sk

Chemické oscilátory stále pútajú pozornosť ako vhodné modely pre štúdium nelineárnych dynamických javov. Zaujímavú podskupinu oscilátorov odvodených od Belousovovej-Žabotinského reakcie tvoria nekatalyzované bromičnanové oscilátory (UBO). Aj keď od objavenia prvej reakcie tohto typu s diazóniovou soľou Kuhnertom a Lindem² uplynulo už takmer 25 rokov, detailné fungovanie UBO oscilátorov nie je celkom objasnené a najnovšie poznatky³ naznačujú, že napriek vonkajšej podobnosti týchto reakcií, ich mechanizmy môžu byť rôznorodé.

Predmetom nášho štúdia bol nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s anilínom v prostredí kyseliny sírovej objavený Orbánom a Körosom⁴. Adamčíková a Ševčík⁵ pozorovali v tejto sústave dva typy oscilačných režimov oddelených krátkym neoscilačným úsekom. Cieľom nášho výskumu je objasniť podstatu tohto zriedkavého viacfázového správania a pri-



Obr. 1. Závislosť potenciálu bodovej Pt-elektrody od času pri oscilačnej reakcii bromičnanu (0,025 mol.l⁻¹) s anilínom (0,002 mol.l⁻¹) v roztoku H₂SO₄ (1,2 mol.l⁻¹) pri 25 °C

spieť tak k hlbšiemu porozumeniu mechanizmu uvedeného oscilátora aj na úrovni počítačového modelovania.

Priebeh reakcie sme sledovali potenciometricky s použitím digitálnych multimetrov METEX M4650CR vo vsádzkovom („batch“) reaktore najčastejšie v podmienkach ako pre obr. 1. Simultánnou registráciou redoxných potenciálov dvoch Pt-elektrod (disk ϕ 1 mm a pliešok 5×7 mm) sme dokázali, že rôzne časti reakčného roztoku oscilujú s rovnakou fázou, takže možno predpokladať, že pozorované oscilačné správanie je vlastné homogénnemu roztoku ako celku a nie je zapríčinené povrchovými dejmi na elektrodách. Ukázalo sa, že bodová Pt-elektroda je na sledovanie reakcie vhodnejšia. Ďalej sme zistili, že prostredná, prechodová fáza (1500–1800 s) má tiež oscilačný charakter, čo nebolo doteraz jasne preukázané, takže skúmaný systém možno považovať za ojedinelý prípad trojfázového oscilátora. Počas prvej fázy sa postupne mení prechodne vytvorené fialové zafarbenie reakčného roztoku na hnedé a na konci strednej fázy sa začína vylučovať oranžovo-hnedá zrazenina. Táto zrazenina s teplotou topenia 87–98 °C je nerozpustná vo vode a dobre rozpustná v metanole. Analýza pomocou HPLC ukázala, že pozostáva asi z 15 zložiek. Predpokladáme, že sa jedná o zmes brómderivátov azobenzénu. Pozorovali sme tiež, že reakčná dynamika je veľmi citlivá na prídavky iónov Br^- a brómu vo všetkých troch fázach.

Počítačové simulácie naznačujú, že model⁶ navrhnutý pre oscilátor s fenolom by mohol byť vhodný pre vysvetlenie prvej sekvencie oscilácií aj v podmienkach našich experimentov. Navrhli sme podrobný mechanizmus, podľa ktorého pozorované viacfázové oscilácie môžu vznikáť spriahnutím dvoch rôznych oscilátorov typu UBO, konkrétne systémov BrO_3^- – anilín a BrO_3^- – *p*-aminofenol (PAP). PAP by mohol vznikáť oxidáciou anilínu v prvom oscilátore a zároveň vstupovať ako substrát pre ďalší oscilačný systém typu „emptying/refilling“.

LITERATÚRA

- Grant č. UK/3636/99, Univ. Komenského a grant č. 1/4009/97, VEGA MŠ SR.
- Kuhnert L., Linde H.: Z. Chem. *bf* 17, 19 (1977).
- Szalai I., Köros E., Györgyi L.: J. Phys. Chem. 103, 243 (1999).
- Orbán M., Köros E.: J. Phys. Chem. 82, 1672 (1978).
- Adamčíková L., Ševčík P.: React. Kinet. Catal. Lett. 56, 137 (1995).
- Herbine P., Field R.: J. Phys. Chem. 84, 1330 (1980).

09 NEKATALYZOVANÝ BROMIČNANOVÝ OSCILÁTOR S KOMPLEXNÝM CHOVANÍM¹

LUBICA ADAMČÍKOVÁ, ZUZANA FARBULOVÁ
a PETER ŠEVČÍK

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: adamcikova@fns.uniba.sk

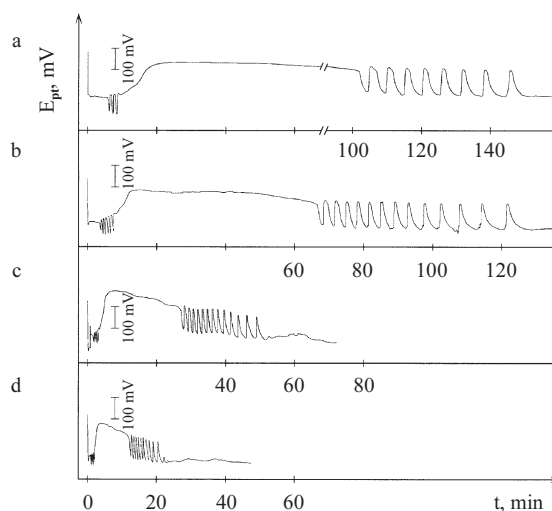
Bromičnanové oscilátory môžeme rozdeliť na dve hlavné skupiny, na katalyzované a na nekatalyzované systémy.

Katalyzované systémy obsahujú redoxný katalyzátor napr. Mn(II)/Mn(III) , ako substrát najčastejšie alifatickú organickú

zlúčeninu, ktorá je oxidovaná a bromovaná bromičnanom. Najznámejším príkladom takéhoto oscilátora je známa Belousova-Zabotinského reakcia, ktorá je klasickým príkladom nelineárnej dynamiky v chemických systémoch.

Nekatalyzované systémy neobsahujú kovový katalyzátor a aromatický organický substrát prevezme na seba niektoré funkcie katalyzátora. Bromičnan oxiduje a bromuje aromatickú zlúčeninu. Doposiaľ sa predpokladalo, že nekatalyzovaný oscilátor s fenolom ako substrátom generuje len jednoduché oscilácie^{2,3}. Za určitých koncentračných podmienok však možno namerať komplexné oscilácie (obr. 1). Pre oscilačný priebeh je charakteristická indukčná perióda (IP) na začiatku reakcie, po ktorej nasleduje prvá fáza oscilácií. Po jej skončení vzrastie potenciál na hornú hodnotu a začína neoscilačná fáza (NP), ktorá trvá 90 až 95 min (obr. 1a). Po nej nasleduje druhá fáza oscilácií s rozdielnou frekvenciou oscilácií ako mali prvé oscilácie. Najväčší vplyv na neoscilačnú fázu a teda na následný oscilačný systém má teplota, rýchlosť miešania systému a viskozita, ktorú sme menili rôznou koncentráciou gélu SiO_2 a želatíny. Ideálne miešanie je 100 ot.min⁻¹, pri ktorom sa získali pravidelné oscilácie v prvej aj druhej fáze. Študoval sa aj vplyv koncentrácie reaktantov a H_2SO_4 na priebeh reakcie. IP, neoscilačná perióda a počet prvých oscilácií bol nimi len málo ovplyvnený, najväčšia zmena nastala v počte druhých oscilácií. IP predstavuje čas potrebný na akumuláciu dostatočnej koncentrácie bromovaných fenolových zlúčenín. Počas NP je systém opäť (ako počas IP) v oxidovanom stave, teda v stave, ktorému zodpovedá nízka koncentrácia Br^- iónov. Až keď sa vytvorí $[\text{Br}^-]$ vyššia ako kritická, prepne sa systém do oscilačného režimu, produkujú sa Br^- ióny a redukuje sa alebo disproportionuje semichinón. Semichinón môže mať funkciu katalyzátora v reakcii oxidácie fenolu bromičnanom. Zo závislosti NP od koncentrácie reaktantov predpokladáme, že dominantnú úlohu v prípade NP hrajú nie bromičné, ale oxidačné procesy.

Následné oscilácie sú charakteristické pre spriahnuté oscilátory, ktoré sú skôr pravidlom ako výnimkou v živých



Obr. 1. Časová závislosť potenciálu platínovej elektródy pri zmene teploty. Zloženie reakčnej zmesi: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{NaBrO}_3) = 0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{fenol}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, 100 ot.min⁻¹ a) 25 °C; b) 30 °C; c) 40 °C; d) 50 °C

organizmoch. Náš systém možno opísať ako dva podsystémy (A + B) a (C + B), spriahnuté cez spoločný reaktant B (BrO_3^-). C je produkt reakcie A + B, teda reakcie fenolu s bromičnanom. V priebehu tejto reakcie vznikajú oxidačno-bromačné produkty, ktoré generujú oscilácie po NP. V systéme fenol, BrO_3^- , H_2SO_4 sme pozorovali dvojfrekvenčné, dvoj-amplitúdové, následné oscilácie, inhibíciu oscilácií a nepravidelné oscilácie.

V študovanom systéme sme namerali nielen časové, ale aj priestorové štruktúry vo vodných roztokoch a v prostredí gélu SiO_2 . V tenkom filme vodného alebo gélovitého roztoku na Petriho miske sa pozorovali súčasne 3 typy štruktúr, a to mozaiková, kruhová a pásikavá štruktúra.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA č. 1/4009/97, Ministerstvo školstva SR.
2. Orbán M., Szókán G.: *Models in Chemistry* 132, 179 (1995).
3. Tockstein A., Handlířová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47, 2454 (1982).
4. Adamčíková L., Ševčík P.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 56, 137 (1995).

10 CHÉMIA V PRIESTORE 10^{-10} METRA A V ČASE 10^{-15} SEKUNDY

DUŠAN VELIČ^a, LUDWIG BARTELS^b,
ERNST KNOESEL^c, ARTHUR HOTZEL^c,
MARTIN WOLF^c, GERHARDT ERTL^c,
GERHARDT MEYER^b a KARL-HEINZ RIEDER^b

^aUniverzita Komenského, Bratislava, Slovenská republika, e-mail: velic@fns.uniba.sk, ^bFreie Universität, Berlin, ^cFritz Haber Institut, Berlin, Deutschland

Ak uvažujeme o možnej kontrole chemickej reakcie¹, je v prvej rade potrebné tento proces charakterizovať na atómovej úrovni a v čase relevantnom pre tento proces. Nasledujúce výsledky predstavujú pokus o skĺbenie dvoch techník², skenujúca tunelová mikroskopia (STM) a časovo rozlíšiteľná dvoj-fotónová fotoemisná spektroskopia (2PPE), za účelom tejto charakterizácie.

Študovaný systém je povrch Cu(111) pokrytý CO molekulami. Desorpcia jednej CO molekuly je možná pomocou hrotu STM, a to pri napätí aspoň 2,4 eV. Avšak desorpčná pravdepodobnosť je nameraná iba $5 \cdot 10^{-9}$. Detaily tejto desorpcie sú študované časovo rozlíšiteľnou 2PPE, ktorá odкрýva femtosekundovú dynamiku elektrónových procesov. Daný stav v okolí hodnoty 2,4 eV je označený ako $2\pi^*$ stav systému CO/Cu(111). Pomocou femtosekundového lasera je nameraný čas života elektrónu v tomto stave približne 5 fs. Tento krátky čas života sa plne zhoduje s predchádzajúcim meraním nízkej desorpčnej pravdepodobnosti. Kombináciou oboch techník je určený mechanizmus desorpcie CO z Cu(111), a to v podobe injekcie elektrónu do excitovaného $2\pi^*$ stavu, ktorá vedie ku aktivácii CO/Cu(111) systému a následnej desorpcie CO z povrchu.

Tento výsledok predstavuje jeden z prvých pokusov o kombináciu techník s atómovou a femtosekundovou rezolúciou a poskytuje ďalšie detaily chemickej reakcie.

LITERATÚRA

1. Zewail A.: *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, Singapore 1994.
2. Bartels L., Meyer G., Rieder K.-H., Velic D., Knoesel E., Hotzel A., Wolf M., Ertl G.: *Phys. Rev. Lett.* 80, 2004 (1998).

11 SROVNÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ DEGRADACE ORGANICKÝCH KOMPLEXANTŮ A JEJICH KOMPLEXŮ S KOVY

KATEŘINA ROSÍKOVÁ, JAN JOHN
a FERDINAND ŠEBESTA

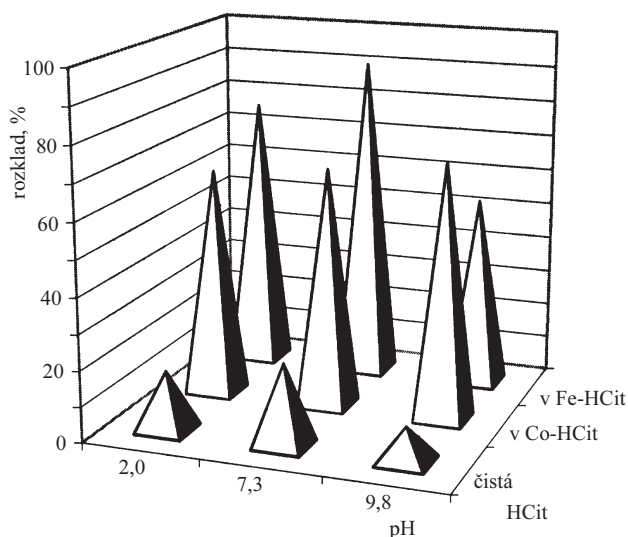
Katedra jaderné chemie, České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika, e-mail: rosikova@br.fjfi.cvut.cz

Již několik let je na KJCH FJFI studována možnost fotokatalytické degradace organických komplexotvorných látek jako kyselina šťavelová (dále jen HOx), kyselina citronová (dále jen HCit) a EDTA za použití UV záření v přítomnosti polovodičového katalyzátoru. Jedná se o látky obecně velmi problematické pro životní prostředí. Bývají obsaženy v některých průmyslových odpadních vodách a jsou ve značných množstvích přítomny v řadě kapalných nízko a středně aktivních odpadů pocházejících z jaderných elektráren. Vzhledem ke své chemické povaze způsobují kromě významného zvýšení objemu odpadů také značné problémy při jejich ukládání (zvýšená vyloužitelnost, vyšší pohyblivost iontů, ...) a je tudíž důležité snížit jejich množství na minimum.

Rozklady byly prováděny ve fotochemickém reaktoru o objemu 80 ml. Reakční směs byla ozařována krátkovlnným UV zářením (254 nm) pomocí 6W nízkotlakové rtuťové výbojky. Během experimentu byla reakční směs probublávána vzduchem. Jako katalyzátor byl použit oxid titaničitý připravený na KJCH z meziprojektu při výrobě titanové běloby.

V první fázi byl výzkum zaměřen na studium degradace v roztocích čistých komplexantů bez přítomnosti kovů. Byly podrobně prostudovány parametry ovlivňující rychlost reakce jako teplota, průtok vzduchu, závislost na pH, množství katalyzátoru, aj. Bylo zjištěno, že všechny studované komplexanty lze tímto způsobem poměrně efektivně rozložit^{1,2}. Kromě praktického cíle byly prostudovány i některé teoretické aspekty průběhu procesu. Byla vypočítána aktivační energie a z její hodnoty vyplynulo, že krokem určujícím rychlost reakce jsou transportní procesy. Dále bylo prokázáno, že fotokatalytický rozklad všech tří komplexantů se řídí kinetikou 1. řádu. Také se potvrdilo, že kyslík významným způsobem ovlivňuje jeden z hlavních mechanismů rozkladu a jeho přítomnost v reakční směsi je tudíž nezbytná².

V současné době je studována možnost fotokatalytického rozkladu komplexů uvedených kyselin s vybranými kovy (Fe, Co, Cr)³. Srovnání výsledků získaných při tomto studiu ukázalo některé zajímavé odlišnosti mezi chováním samotných komplexantů a jejich komplexů s kovy. Jako první byly studovány komplexy Co a Cr s EDTA jako nejsilnějším komplexantem. S těmito roztoky byla studována závislost na pH



Obr. 1. Fotokatalytický rozklad HCit v přítomnosti TiO_2 jako funkce pH (0,005 M-HCit, 0,005 M-HCit + 0,005 M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, respektive 0,005 M-HCit + 0,005 M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, doba ozařování 2 hod, 1,25 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, $t = 22^\circ\text{C}$)

v rozmezí od pH~3 do pH~11. Ukázalo se, že ve srovnání s rozkladem čisté EDTA je rozklad jejích komplexů s kovy asi pětkrát menší. Na rozdíl od samotné EDTA, kde rozklad prochází maximem v oblasti přirozeného pH kyseliny (4,7), přítom rozklad jejích komplexů klesá s rostoucím pH.

Jako další byly studovány komplexy HCit s železitými a kobaltnatými ionty (obr. 1). Stejně jako v případě EDTA byla nejprve zkoumána závislost na pH. Experimenty ukázaly výrazný rozdíl mezi chováním čisté HCit a chováním jejího komplexu s kovem. Při všech hodnotách pH byla degradace HCit v přítomnosti Fe mnohem efektivnější než v jejích čistých roztocích. Ve srovnání s komplexy HCit a Co, rozklad komplexů Fe a HCit výrazně klesá v alkalické oblasti.

Obdobná série experimentů byla provedena s komplexy HOx s Fe. Výsledky byly rovněž srovnány s rozkladem čisté HOx a srovnání dopadlo obdobně jako v případě komplexů Fe s HCit. To znamená, že také rozklad komplexů HOx s Fe byl výrazně vyšší než v jejích čistých roztocích. V průběhu ozařování HOx-Fe komplexů byla během dvou hodin ozařování rozložena prakticky veškerá přítomná HOx.

Je zajímavé porovnat rozdíly v chování EDTA a jejích komplexů s chováním HCit a HOx a jejich komplexů. Ačkoliv komplexy kovů s EDTA se rozkládají jen velmi obtížně, přítomnost kovu v roztocích HCit a HOx nejen že nepůsobí žádné problémy v průběhu rozkladu, ale degradace je v jejich přítomnosti výrazně rychlejší. Možným vysvětlením by mohla být různá pevnost komplexů. Komplexy s EDTA jsou podstatně pevnější a zdá se, že jsou také výrazně fotostabilní. Stupeň zakomplexovanosti přitom roste s pH a v souladu s tím rozklad EDTA s rostoucím pH klesá. Zvýšení degradace u komplexů s HCit a HOx by mohlo být způsobeno menší pevností komplexů, díky čemuž zůstane část kovu nezakomplexovaná. Tato část může být fotodeponována na povrchu TiO_2 . Je známo, že tyto procesy vedou k modifikaci vlastností fotokatalyzátorů⁴, případně i zvýšení jejich fotokatalytické aktivity.

Výsledky tohoto výzkumu jsou v současné době úspěšně

testovány na konkrétních reálných roztocích pocházejících z chemické a elektrochemické dekontaminace z JE Dukovany.

LITERATURA

1. Rosíková K., John J., Danačíková-Popelová E., Šebesta F., Hooper E. W., v: *Proc. Warsaw'98 Fourth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe*, Varšava, 1998; CD ROM Ed., Florida State Univ., Tallahassee, 1999, přísp. 107.
2. Danačíková-Popelová E., John J., Rosíková K., Šebesta F., Hooper E. W., v: *Proc. Warsaw'98 Fourth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe*, Varšava, 1998; CD ROM Ed., Florida State Univ., Tallahassee, 1999, přísp. 170.
3. Rosíková K., John J., Šebesta F.: *Photocatalytic Degradation of Metal Complexes and Spent Decontamination Solutions*, přijato k prezentaci na *Prague 2000 – Fifth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe, Praha, 12.–14. září 2000*.
4. Palmisano L., Sclafani A., v: *Heterogeneous Photocatalysis* (Schiavello M., ed.), str. 109–129. John Wiley & Sons, Chichester 1997.

12 METODY KOREKCE NA SAMOABSORPCI NÍZKOENERGETICKÉHO FOTONOVÉHO ZÁŘENÍ

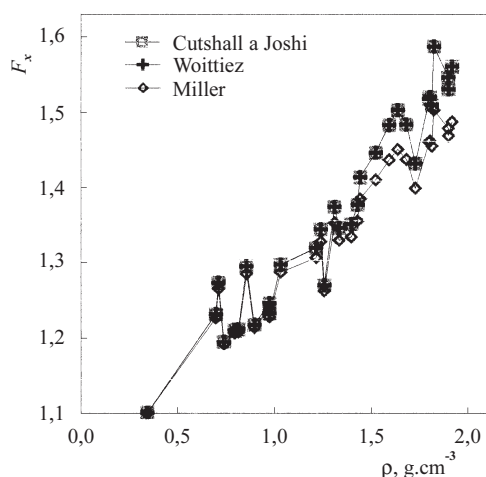
JAN JOHN, MILUŠE BARTUSKOVÁ
a HENRIETA DULAIOVÁ

Katedra jaderné chemie, České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika, e-mail: john@br.fjfi.cvut.cz

Při stanovení radionuklidů ve vzorcích životního prostředí se poměrně často setkáváme s nutností použít pro analýzu fotopíky s energií menší než 100 keV. Z radiohygienicky významných nuklidů jsou typickými představiteli této skupiny např. ^{210}Pb , ^{230}Th , či ^{241}Am . Hlavním problémem při kvantitativní analýze hmotných vzorků pomocí záření gama s nízkou energií (do cca 100 keV) je správné provedení korekcí na samoabsorpci záření ve vzorku. Nejčastějším způsobem provádění těchto korekcí je jejich experimentální určování, založené většinou na transmisních měřeních. Při nich se srovnává zeslabení záření gama při průchodu vzorkem a při průchodu referenčním materiálem¹⁻⁴. Cílem provedených prací bylo porovnat vybrané publikované metody korekce na samoabsorpci záření gama vzorkem.

Všechna měření byla provedena v nízkopozadové radio-metrické laboratoři katedry jaderné chemie ČVUT v Praze – FJFI na spektrometru vybaveném planárním detektorem z vysoce čistého germania. Pro transmisní měření byly použity tři zdroje záření gama obsahující radionuklidy ^{241}Am , ^{210}Pb a ^{182}Ta . Referenční „správné“ koncentrace uranu ve vzorcích byly stanoveny instrumentální neutronovou aktivační analýzou v Interfaculty Reactor Institute TU Delft, Nizozemí.

Pro korekční metody podle Cutshalla a Joshiho^{1,2}, Millera³ a Woittieze⁴ byly z výsledků měření pro každý vzorek a všech-



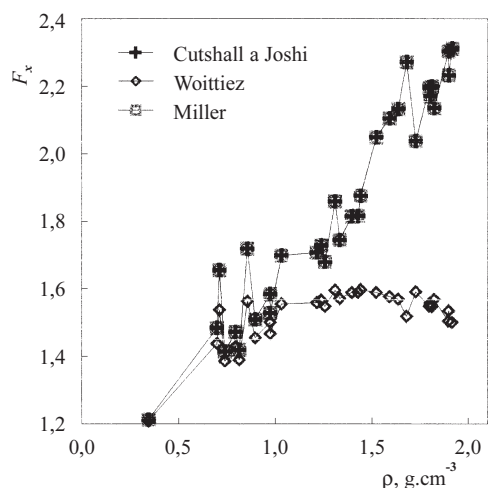
Obr. 1. Závislost korekčních koeficientů (F_x) stanovených jednotlivými metodami na sypané hmotnosti vzorků (ρ) při energii záření gama 65,72 keV

ny tři srovnávané metody vypočteny korekční faktory F_x . Pro každou z energií záření gama použitých transmisních zdrojů byly sestaveny závislosti velikosti korekčních koeficientů na sypané hmotnosti vzorků. Příklady takovýchto závislostí pro energie záření gama 65,72 keV a 46,52 keV jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

Získané výsledky ukazují, že korekční metoda podle Cutshalla a Joshiho a metoda Woittiezova jsou téměř totožné. Metoda Millerova poskytuje při všech energiích nižší korekční koeficienty než metody předchozí. Jednotlivé korekční metody se od sebe nejvíce liší v oblasti velmi nízkých energií, kde pro nejtěžší vzorky korekční koeficienty vypočtené podle Millera dokonce klesají se stoupající sypanou hmotností. Při energii 59,54 keV je ještě odlišnost Millerovy korekční metody od obou ostatních při vyšších sypaných hmotnostech zřetelná, ale již při energii 65,72 keV všechny korekční metody poskytují prakticky shodné výsledky.

Správnost prováděných korekcí byla oceněna srovnáním obsahů uranu v sadě 31 vzorků vypočtených postupně pro všechny tři srovnávané publikované korekční metody s referenčními koncentracemi uranu stanovenými neutronovou aktivační analýzou (NAA). Ze směrnice závislosti odchylek R_0 na sypané hmotnosti vzorků vyplynulo, že všechny srovnávané korekční metody korigují nedostatečně. Nejlepší výsledky (směrnice nejbližší nule) byly přitom získány při použití korekčních vztahů dle Woittieze⁴. Tento výsledek je zřejmě způsoben tím, že hodnoty F_x se v této metodě počítají vždy ze součinitelů zeslabení přepočtených na aktuální energii záření gama (v našem případě 63,29 keV), zatímco při obou dalších metodách byly korekční faktory vypočteny z četností fotonů transmisního zdroje s nejbližší podobnou energií (v našem případě 65,72 keV).

Správnost výsledků získaných po korekci na samoabsorpci záření ve vzorku byla dále ověřována při stanovení uranu v sadě 17 vzorků, které vznikly rozdělení jednoho velkého vzorku sedimentu na 17 částí. Korekce byla přitom provedeny metodou dle Woittieze. Srovnání získaných výsledků s koncentrací uranu stanovenou neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků je shrnuto v tab. I.



Obr. 2. Závislost korekčních koeficientů (F_x) stanovených jednotlivými metodami na sypané hmotnosti vzorků (ρ) při energii záření gama 46,52 keV

Tabulka I

Průměrná koncentrace uranu c_U a její směrodatná odchylka σ v sadě 17 vzorků stanovená z četnosti fotonů s energií 63,29 keV (korekce na samoabsorpci dle Woittieze) a neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků (BSNAA)

Metoda	c_U [mg.kg ⁻¹]	σ [mg.kg ⁻¹]	S_r [%]	Δ [mg.kg ⁻¹]
BSNAA	51,5	1,1	–	–
Woittiez	50,3	2,0	2,3	1,2

Δ a S_r jsou absolutní, respektive relativní odchylky stanovené hodnoty od hodnoty získané BSNAA

Z tabulky je vidět, že shoda výsledků získaných srovnávanými metodami je velmi dobrá. Rozdíl mezi neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků (BSNAA) a výsledkem získaným spektrometrií záření gama s energií 63,29 keV je pouze 1,2 %, což je pro nezávislé metody vynikající shoda. Přesnost stanovení uranu spektrometrií nízkoenergetického záření gama je rovněž velmi dobrá, protože směrodatná odchylka váženého průměru je srovnatelná se směrodatnou odchylkou výsledku získaného BSNAA.

Pro konečné rozhodnutí, která z testovaných metod poskytuje nejsprávnější výsledky, by bylo třeba provést jejich srovnání při stanovení radionuklidů emitujících fotony s nižší energií, kde jsou rozdíly mezi jednotlivými metodami mnohem výraznější. Vhodným kandidátem pro takovéto srovnání by mohlo být např. stanovení ²¹⁰Pb z četnosti impulsů v píku s energií 46,52 keV.

LITERATURA

1. Cutshall N. H., Larsen I. J., Olsen C. R.: Nucl. Inst. Methods 206, 309 (1983).
2. Joshi S. R.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 116, 169 (1987).

3. Miller K. M.: Nucl. Inst. Methods A 258, 281 (1987).
4. Woittiez J. R. W.: *Determination of radionuclides from the ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th decay series, Report 6, January 1994*, Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft, 1994.

13 VÝVOJ RADIOFARMACEUTICKÝCH TECHNOLOGIÍ JAKO SOUČÁST APLIKOVANÉ JADERNÉ CHEMIE

KAREL KOPIČKA, MIROSLAV FIŠER,
PAVEL HRADILEK, PETR HANČ a ONDŘEJ LEBEDA

Ústav jaderné fyziky Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, Česká republika, e-mail: fiser@ujf.cas.cz

Výzkum, vývoj a výroba radiofarmak jsou disciplíny, v nichž se úzce stýká jaderná chemie a farmacie, a vyžadují proto přístup, který slučuje aspekty obou oborů. Předkládaný příspěvek se zabývá problémy, kdy farmaceutické aspekty kladou omezení na běžnou radiochemickou praxi. Diskutována je problematika hromadně i individuálně vyráběných léčivých přípravků (diagnostických a terapeutických) pro nukleární medicínu.

Protože většina zmíněných preparátů je určena k humánnímu použití *in vivo*, musí tyto produkty především splňovat požadavky zákonných předpisů kladených na léčiva. Kromě ustanovení vyplývajících z Atomového zákona podléhá tudíž výroba radiofarmak všem relevantním ustanovením Zákona o léčivech, Českého lékopisu a navazujících direktiv ISO a správné výrobní praxe. Požadavky obou technologických koncepcí jsou obvykle v souladu – v některých případech však dochází k rozporům. Klasickým příkladem je požadavek práce s radioaktivními zářiči v podtlaku vůči okolnímu prostoru (ochrana pracovníků) a protichůdný požadavek na výrobu léčiv, totiž práce v přetlaku (ochrana preparátů). Tomu musí odpovídat především technické provedení pracovišť a použité monitorovací systémy.

K přípravě radiofarmak dnes slouží výhradně uměle vyrobené radionuklidy, které se získávají standardními postupy

jaderných technologií, tj. ozařováním produkčních terčíků v reaktoru či na cyklotronu, případně elucí radionuklidových generátorů. Nároky diagnostiky a terapie na charakter ionizujícího záření a na poločas užitých nuklidů jsou pochopitelně rozdílné. Přesto však aplikovaná chemická forma přípravku často vykazuje vlastnosti vhodné jak pro diagnostiku, tak pro terapii. Z toho důvodu se pro účely radiofarmacie připravuje několik radionuklidů téhož prvku (radioizotopů), které se z hlediska chemie chovají téměř identicky, ale jejich poločas a typ i energie emitovaných částic se od sebe mohou výrazně lišit. Z toho důvodu vyžaduje někdy příprava radioizotopů vývoj náročných terčových technologií s použitím izotopicky obohacené terče, recyklačních postupů apod.

Nuklidy používané pro radiofarmaceutické účely se jen vzácně aplikují v elementární chemické formě; většinou bývají součástí molekul, ať již anorganických, nebo organických. Pro syntézy radioaktivně značených sloučenin pak slouží nejrozličnější preparativní postupy jaderné chemie. Většina těchto tzv. účinných látek radioaktivních léčiv se připravuje v podobě roztoků, které se následně adjustují do příslušných lékových forem. Obvykle se jedná o přípravky pro parenterální použití, které musí vyhovět požadavkům na sterilitu a apyrogenitu výsledných produktů. Tomu musí odpovídat i výrobní technologie, zpravidla završené tepelnou sterilizační procedurou. Některé aplikace vyžadují i jiné lékové formy, často nehomogenní (aerosoly, koloidy). Příprava těchto radiofarmak pak obvykle probíhá v podmínkách aseptických výrob.

Zcela zvláštní kapitolu představují tzv. kity: jsou to lyofilizované suché sterilní neradioaktivní substance, používané *ad hoc*. Jejich rozpuštěním v roztoku radionuklidu vhodné chemické formy lze připravit lékovou formu radiofarmaka bezprostředně před aplikací.

Na přípravu radiofarmak úzce navazuje jejich řízená expedice uživateli: radiofarmaka se aplikují téměř výhradně na odděleních nukleární medicíny poliklinik či nemocnic. Pokud se jedná o radionuklidy s krátkým poločasem radioaktivní přeměny, klade zásobování příslušných zdravotnických zařízení radiofarmaky značné nároky na logistiku distributorů. V současné době se v praxi na odděleních nukleární medicíny používají radiofarmaka jak domácí provenience, tak radiofarmaka z dovozu. Krátký přehled aplikací je součástí referátu.

01 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYAMIDU 6

JAN RODA a JIŘÍ BROŽEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jan.Roda@vscht.cz

Lineární alifatické polyamidy – mezi nejrozšířenější patří polyamid 6 (odvozený z ϵ -kaprolaktamu – CL) a polyamid 66 (odvozený z kyseliny adipové a hexamethyldiaminu) – mají nezastupitelné místo především v textilním průmyslu jako velmi kvalitní vláknářský materiál¹. Nezanedbatelné uplatnění mají tyto materiály i v oblasti konstrukčních plastů. Zatímco u vláken se během několika příštích let počítá v podstatě s konstantní spotřebou, v oblasti konstrukčních alifatických polyamidů, především u polyamidu 6 (PA6), se počítá s výrazným stálým ročním nárůstem okolo 8 %.

Modifikace vlastností PA6, resp. úprava jeho vlastností na míru, je tudíž důležitou a nezbytnou výzkumnou aktivitou v oblasti přípravy polyamidů 6 a je i jednou ze stálých výzkumných činností Ústavu polymerů VŠCHT v Praze.

Cest k úpravě vlastností PA6 je řada a lze je rozlišit na cesty fyzikální a chemické². K chemickým modifikacím struktury a vlastností je možné využít i aniontové polymerace ϵ -kaprolaktamu (CL), která se v současné době využívá hlavně pro polymerační odlévání. PA6 takto připravený má pak uplatnění jako polotovar či jako přesný výrobek (součástka).

Blokové kopolymery polyamidu 6 s elastomery, připravované většinou polymerací CL na upravených koncových skupinách předem vytvořených elastomerních prepolymerů, dosahují touto modifikací vynikajících houževnatostí. NYRIM technologie jako elastické bloky využívá poly(oxypropylenové) prepolymer³.

V nedávné době byl vypracován na VŠCHT postup modifikace PA6 polybutadienovými (PBD) bloky, které jsou připravovány v Kaučuku a.s., Kralupy. V závislosti na podmínkách přípravy, obsahu a délce elastických bloků lze regulovat vlastnosti připravovaného polyamidu od tvrdých až po velmi houževnaté materiály⁴.

PBD bloky lze nahradit poly(oxyethylenovými) (POE). Při použití α,ω -diamino terminovaného POE a volbou typu a koncentrace iniciačního systému se dosáhlo kvantitativního zabudování POE a pozitivního ovlivnění mechanických vlastností.

Další cesta, která nebyla detailně publikována a proto se jí též věnujeme, je modifikace vlastností PA6 kopolymerací. Pro aniontovou kopolymeraci CL přicházejí v úvahu dva typy monomerů – laktamy a laktony.

Kopolymerace laktamů – nejčastěji CL s dalším průmyslově dostupným laktamem ω -laurolaktamem (LL) – poskytují statistické kopolymery. Lze tak relativně snadno regulovat vlastnosti materiálů změnou poměru zabudovaných laktamů (s růstem obsahu zabudovaného LL klesá teplota tání a obsah krystalické fáze) a přejít od klasických konstrukčních materiálů až k polyamidovým materiálům rozpustným v horkém ethanolu.

Detailní studium různých typů iniciačních systémů odhalilo dosud neznámou možnost ovlivnění složení a struktury kopolymerů laktamů: netradiční iniciátory, např. ϵ -kaprolak-

tam magnesium bromid, za vhodných podmínek poskytují směs dvou kopolymerů, které se výrazně liší obsahem zabudovaných komonomerů.

Poměrně málo sledovanou kopolymeraci laktamů a laktamů – nejběžněji CL a ϵ -kaprolaktonu (CLO) – umožňuje tvorba růstového centra, na kterém se souběžně může vytvářet polyamidový i polyesterový blok. Přesto prozatím vznik čistě blokového kopolymeru nebyl indikován, neboť propagační reakce je v bazickém prostředí doprovázena přecytláčními (a dalšími výměnnými) reakcemi, což vede ke tvorbě statistického kopolymeru⁵.

Na druhé straně se CL i CLO výrazně liší v polymerační aktivitě – CLO polymeruje i za laboratorní teploty, pro CL je třeba polymerační teplotu zvýšit alespoň na 100 °C. Pak lze vhodnou volbou polymerační teploty a iniciačního systému ovlivňovat strukturu a vlastnosti materiálu. Např. koncentrace zabudovaného CLO do 20 mol.% pozitivně ovlivňují houževnatost a její absolutní hodnota závisí na způsobu přípravy. Je třeba poznamenat, že zabudováním CLO jednotek do PA6 se získávají poly(esteramidy) se zvýšenou citlivostí k biodegradaci, což by mohlo být při jistých aplikacích hodnoceno pozitivně.

LITERATURA

1. Grant č. 106/98/0699, Grantová agentura České republiky.
2. Puffr R., Kubánek V. (eds): *Lactam-Based Polyamides*. CRC Press, Boca Raton 1991.
3. Hedrick R. M., Gabbert J. D., Wohl M. H.: ACS Symp., Ser. 270, 135 (1985).
4. Nováková V., Sobotík R., Matěnová J., Roda J.: Angew. Makromol. Chem. 237, 123 (1985).
5. Košek T., Brožek J., Roda J.: *51. zjazd chemických spoločností*, Nitra, 6–9.9. 1999, G-P 14.

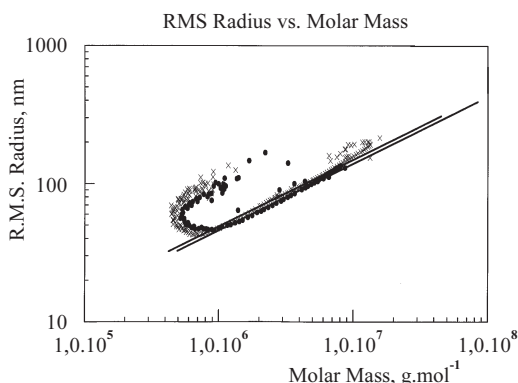
02 VYUŽITIE NIEKTORÝCH FUNKČNÝCH MONOMÉROV PRI PRÍPRAVE POLYMÉRNÝCH DISPERZIÍ

JURAJ MRENICA^a, VIERA CHRÁSTOVÁ^a,
MARTIN KAŠKA^b, LUDMILA ČERNÁKOVÁ^a
a PETRA VOLFOVÁ^a

^a*Katedra plastov a kaučuku, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: mrenica@chelin.chtf.stuba.sk, ^bSynpo a.s., Pardubice, S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, Česká republika*

Polymérne vodné disperzie na báze styren – akrylátových kopolymérov pripravené emulznou polymerizáciou, nachádzajú široké uplatnenie v oblasti náterových látok. V snahe upraviť a zlepšiť niektoré vlastnosti polymérnych disperzií sa v mnohých prípadoch využívajú pomocné funkčné monoméry¹ v procese syntézy. Často používanými funkčnými monomérmi sú divinylbenzén, etylénglykoldimetakrylát², kyselina akrylová a *N*-metylolakrylamid.

Táto práca sa zaoberá sledovaním vplyvu funkčných mo-



Obr. 1. Závislosť zmeny gyračného polomeru od mólovej hmotnosti polyméru pre vzorku 364 s obsahom AA, porovnávaní s rovnako pripravenou vzorkou 377 bez AA, merané metódou GPC v kombinácii s rozptylom svetla, × DJ377_01, $0,48 \pm 0,00$; ● DJ364_01, $0,48 \pm 0,00$

nomérov na kvalitu a vlastnosti styren butylakrylátových polymérov (PS/PBA) a ich disperzií.

Metódou GPC sa stanovili mólove hmotnosti a distribúcie mólových hmotností u syntetizovaných materiálov.

Disperzie s vyšším obsahom *N*-MAA mali vysoké percento nerozpustného gélu, takže nebolo možné zmerať ich mólove hmotnosti. Podobné správanie sa prejavilo pri vzorke s obsahom sieťovadiel DVB a EGDMA.

Pri vzorkách, kde bola pri syntéze prítomná kyselina akrylová (AA), sa pozoroval prudký nárast mólových hmotností. Úmerne s rastom obsahu AA rástla aj mólová hmotnosť polyméru a polydisperzita. Zabudovanie kyseliny AA na medzivrstve jadra a obalu môže viesť aj k vzniku rozvetvených makromolekúl, a tým aj k prudkému nárastu mólových hmotností³, preto sa pristúpilo k stanoveniu možného rozvetvenia polyméru. Sledovala sa zmena gyračného polomeru vzoriek syntetizovaných s AA v porovnaní s rovnako pripravenou vzorkou bez prítomnosti AA. Pre stanovenie rozvetvenia polyméru bol použitý malouhlový rozptyl svetla, ktorý zaznamenával veľkosť gyračného polomeru častíc jednotlivých frakcií mólových hmotností pri opustení kolóny (obr. 1).

Z porovnania smernice závislosti na obr. 1, zhotovenej z bodov meraní jednotlivých frakcií, je možné stanoviť rozvetvenie polyméru kde je prítomná AA, porovnaním s nameranou smernicou vzorky bez prítomnosti AA.

V našom prípade sa odlišnosť medzi smernicami neprejavila, preto možno usudzovať, že zabudovanie AA je v lineárnych makromolekulách.

V ďalšej časti práce sa polyméry PS/PBA s obsahom AA charakterizovali IČ spektroskopiou na prítomnosť voľných karboxylových skupín a zmerali sa zeta potenciály všetkých pripravených latexov.

LITERATÚRA

1. Lovel P. A., El-Aasser M. S.: *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*. P. A., New York 1997.
2. Chrástová V., Nguyen H. S.: *J. M. S. – Pure Appl. Chem. A* 34, 1311 (1997).
3. Lange J., Hergeth W. D.: *Acta Polym.* 39, 479 (1988).

03 VLASTNOSTI P(S)/P(BA) DISPERZIÍ SYNTETIZOVANÝCH ZA PRÍTOMNOSTI *N*-METYLOLAKRYLAMIDU¹

LUDMILA ČERNÁKOVÁ, VIERA CHRÁSTOVÁ,
JURAJ MRENICA a PETRA VOLFOVÁ

Katedra plastov a kaučuku CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: ludmila@chtf.stuba.sk

Emulzná polymerizácia styrenu s akrylátovými monomérmi vedúca k disperziám s dobrými aplikačnými vlastnosťami sa uskutočňuje buď klasicky jednostupňovým procesom, alebo dvojstupňovo semi-kontinuálne alebo semi-batch spôsobom. Dvojstupňová syntéza vedie k disperziám s latexovými časticami typu „jadro-obal“. Najčastejšie sa využíva semi-kontinuálny spôsob, pretože umožňuje prípravu relatívne homogénnych emulzných polymérnych systémov.

Akrylátové disperzie s časticami „jadro-obal“ sa veľmi často využívajú ako pojivá pre vodouriediteľné ekologické náterové látky alebo pre antikorozívne nátery. Syntéza takýchto disperzií je už pomerne dobre zvládnutá². Výskum cielene smeruje k hľadaniu nových možností na ovplyvnenie základných charakteristík latexov a ich aplikačných vlastností, ako napr. MFT, dobré reologické vlastnosti, dobrá filmtvornosť, odolnosť filmov voči vode, voči organickým rozpúšťadlám a podobne.

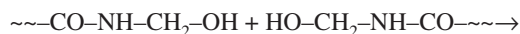
Jedným zo spôsobov je priamy zásah do syntézy zmenou zloženia polymerizačného systému, spôsobom uskutočnenia syntézy alebo zavedením takých reakcií, ktoré môžu ovplyvniť výsledné vlastnosti disperzií. K nim patria aj reakcie sieťovania, ktoré môžu prebiehať počas syntézy za prítomnosti viacfunkčného monoméru s $-C=C-$ väzbami (DVB, EGDMA)^{3,4} alebo následne post-polymerizačne, väčšinou zavedením monoméru s bočnými funkčnými skupinami v prvom alebo druhom stupni syntézy.

Pri druhom spôsobe sa do štruktúry vznikajúcich polymérnych a kopolymérnych reťazcov zavádzajú rôzne funkčné skupiny, ktoré sú schopné následne sieťovať a modifikovať tak fyzikálno-chemické vlastnosti vznikajúceho latexu^{5,6}.

Predmetom nášho záujmu je príprava polystyrén/polybutylakrylátových P(S)/P(BA) disperzií s časticami „jadro-obal“ obsahujúcimi $-NH-CH_2-OH$ skupiny, schopné následných sieťovacích reakcií. Ako monomér bol na zavedenie týchto skupín použitý *N*-metylolakrylamid (*N*-MAA), ktorého náklonnosť podliehať sieťovacím sa samosieťovacím reakciám je z literatúry dobre známa⁷.

Metylolové skupiny viazané na polymérnom reťazci reagujú s karboxylovými, hydroxylovými a aminoskupinami.

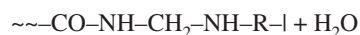
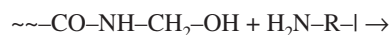
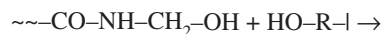
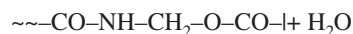
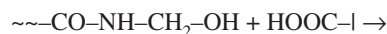
Nestabilizované metylolové skupiny podliehajú autokondenzácii.



zahrievanie



Reakcie s funkčnými skupinami:



$\sim\sim$ akrylátový reťazec –I polymérny reťazec

Polymérne P(S)/P(BA) disperzie sa pripravovali dvoj-
stupňovou emulznou polymerizáciou s iniciačným systémom
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. *N*-MAA sa dávkoval buď v druhom stupni
syntézy spolu s BA k PS násade pripravenej v prvom stupni,
alebo v oboch stupňoch syntézy.

Sledoval sa vplyv koncentrácie *N*-MAA a spôsobu jeho
dávkovania na vlastnosti disperzie (povrchové napätie, sušina,
reologické vlastnosti) a na vlastnosti filmov pripravených
z týchto disperzií (MFT, vodonasiakavosť, pevnosť, odolnosť
voči organickým rozpúšťadlám, obsah gélu).

Ukázalo sa, že prítomnosť funkčného monoméru *N*-MAA
počas syntézy pozitívne vplyva na reologické vlastnosti (η)
a povrchové napätie (γ) P(S)/P(BA) disperzií. Zmenou kon-
centrácie funkčného monoméru možno upraviť η a γ na hod-
noty vhodné na aplikáciu disperzií. Výsledky sól-gél ana-
lýzy filmov z disperzií a testovanie ich odolnosti voči or-
ganickým rozpúšťadlám potvrdili prítomnosť presietených
podielov v syntetizovaných materiáloch. Skúšky mechanick-
kých vlastností filmov ukázali, že presietenie materiálu sa
odrazí nielen v ich vodonasiakavosti a odolnosti voči organick-
kým rozpúšťadlám, ale aj vo zvýšenej pevnosti v porovnaní
s filmami syntetizovanými bez prítomnosti funkčných mo-
nomérov.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA 1/7338/20, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Šňupárek J.: *Progress Org. Coating* 29, 225 (1996).
3. Chrástová V., Mrenica J., Černáková L., Mončeková J.: *Plasty Kauc.* 35, 300 (1998).
4. Durant G. Y., Sundberg J. E., Sundberg C. D.: *Macromolecules* 30, 1028 (1997).
5. Hidalgo M., Cavaillé J. Y., Guillot J., Guiot A., Perez J., Vassoille R.: *J. Polymer Sci. B* 33, 1559 (1995).
6. Zushun X., Guohong L., Shiyuan Ch., Jian Zong L.: *J. Appl. Polymer Sci.* 56, 575 (1995).
7. Whiley J.: *Waterborne & Solvent Based Acrylics and their End User Applications*, sv. 1, str. 38. SITA Technology Limited, London 1996.

04 UNEXPECTED ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLY(3-DODECYLTHIOPHENE) DOPED WITH FeCl_3 (Ref.¹)

GABRIEL ČÍK^a, FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^b,
and LUBOR DLHÁŇ^c

^aDepartment of Environmental Science, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: cik@chtf.stuba.sk, ^bInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, 842 15 Bratislava, ^cDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Poly(3-alkylthiophene)s (PATs) were synthesized to improve the solubility of electrically conductive polythiophenes by installing the alkyl side group on the thiophene cores². It is known that polaron states play a dominant role in the charge transport in π -conjugated heterocyclic chains^{3,4}. In the particular conditions, the polarons interactions can stimulate the formation of the bipolaron, the ground energetic state of which is lower than that observed in the case of the polaron^{5,6}. The polarons and bipolarons are generally regarded as two potential configurations of the charge carriers of polymers in the non-degenerated ground state, the concentration of which can be changed by doping or photoexcitation.

Studies of magnetic properties of the non-doped poly(3-dodecylthiophene) (PDDT) with high perturbations of stereoregularity (head-to-head = 39 % and head-to-tail = 61 % diads) have shown, that this polymer exhibits antiferromagnetic properties with Néel temperature $T_N = 237$ K (Ref.⁷), which are caused by the high content of polaron states interacting on the polymer chains (8.9×10^{20} spin.g⁻¹). These interacting polarons give rise to the magnetic anomaly induced by mutual interactions in PDDT, which may be decreased by doping with FeCl_3 . At a low (optimal) concentration (ca 0.02 mol.% of Fe/monomer unit of dodecylthiophene) of bridges (Fe^{3+}), such "bridging" leads to the generation of the diamagnetism (real part of magnetic susceptibility reaches -0.89 relative $1/4\pi$ units at room temperature)⁸.

The high values of diamagnetism are displayed by high-conductive materials or those which possess superconductive properties (regions). It was found that doped samples of PDDT with FeCl_3 prepared by us have displayed very high conductivity ($\sigma > 10^8$ S.m⁻¹) (Ref.⁸) at room temperature.

REFERENCES

1. Grant No. 1/5219/98, Grant Agency of Slovak Republic; INCO – COPERNICUS No IC 15 – CT97-0703.
2. Elsenbaumer R. L., Spiegel D., Kim Y., Hota D., Heeger A. J.: *Synth. Met.* 28, C419 (1989).
3. Kim Y. H., Spiegel D., Hotta S., Heeger A. J.: *Phys. Rev. B* 38, 5490 (1980).
4. Šärli M., Kiess H., Harbeke G., Berlinger W., Blazey K. W., Muller K. A.: *Synth. Met.* 22, 317 (1988).
5. Horowitz G., Yassar A., von Bardeleben J.: *Synth. Met.* 62, 245 (1994).
6. Alexandrov A. S., Mott N. F.: *Rep. Prog. Phys.* 57, 1197 (1994).
7. Čík G., Šeršeň F., Dlháň L.: *Synth. Met.* 75, 43 (1995).

8. Čík G., Šeršeň F., Dlháň L.: J. Magn. Magn. Matter. 208, 78 (2000).

05 BIOKOMPATIBILITA POLYMERŮ^{1,2}

VÁCLAV ŠVORČÍK^a, LUCIE BAČÁKOVÁ^b,
KAMILA ROČKOVÁ^a a BARBORA DVOŘÁNKOVÁ^c

^aÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: vaclav.svorcik@vscht.cz, ^bFyziologický ústav, Akademie věd ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, ^cKlinika popáleninové medicíny, Nemocnice Královské Vinohrady, Šrobárova 50, 100 34 Praha 10, Česká republika

Problematiku biokompatibility polymerů studovanou v této práci lze zařadit do interdisciplinárního oboru Tkáňové inženýrství, který se zabývá studiem náhrad lidských tkání. Biomateriály se používají v terapeutických a diagnostických systémech, které přicházejí do styku s tkáněmi a biologickými kapalinami v organismu.

V této práci je diskutována interakce buněk s polymery (zejména s polyethylenem), které byly na povrchu modifikovány vysoce energetickými inertními ionty (energie 10–200 keV). Byly sledovány změny struktury (IR, UV-VIS, EPR spektroskopie) a některých vlastností polymeru (polarita, elektrická vodivost, povrchová morfologie). Metodou *in vitro* a *in vivo*³ byla studována adheze, růst a imunologická reakce buněk. Pro studium byly vybrány buňky hladkého svalstva^{4,6} (potenciální cévní protězy) a keratinocyty⁷ (kožní epidermální buňky). Povrch degradovaného polymeru byl dále modifikován roubováním aminokyselinou⁸ (např. alanin), kdy lze předpokládat vyšší biokompatibilitu povrchu polymeru. Výsledky naznačují vliv implantované dávky a energie iontů, povrchové struktury a roubování polymeru na jeho biokompatibilitu.

Tyto výsledky mohou vést ke zlepšení léčby arterosklerózy (cévní protězy), těžkých poškození kůže (pěstování kožních buněk-keratinocytů) nebo mozkových příhod.

LITERATURA

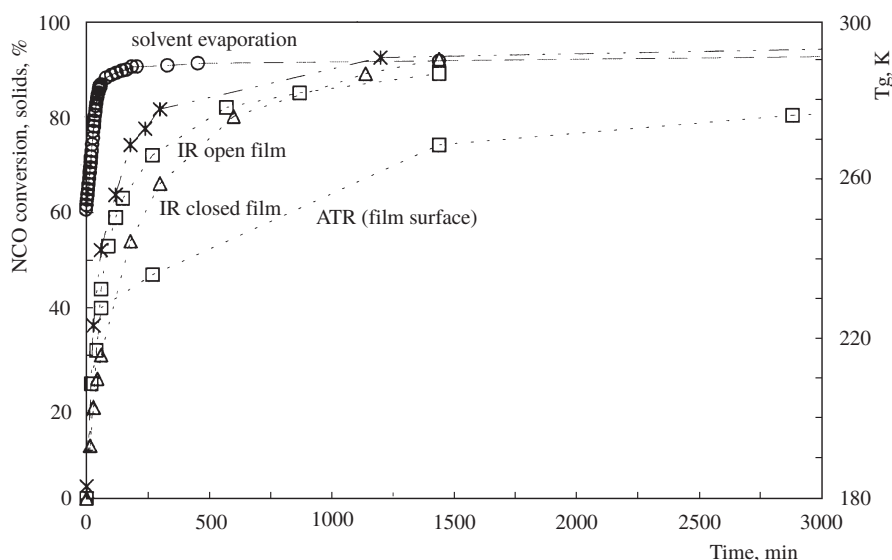
1. Grant č. 203/99/1626, Grantová agentura České republiky.
2. Grant č. A 7011908, Grantová agentura Akademie věd České republiky.
3. Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Smetana K.: J. Mater. Sci. Mater. Med. 8, 435 (1997).
4. Bačáková L., Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Kourek F.: Biomaterials 17, 1121 (1996).
5. Bačáková L., Bottone G. M., Pellicciari C., Švorčík V.: J. Biomed. Mater. Res. 49, 369 (2000).
6. Bačáková L., Mareš V., Lisá V., Švorčík V.: Biomaterials, v tisku.
7. Švorčík V., Walachová K., Dvořánková B., Ryssel H.: J. Mater. Sci. Mater. Med., v tisku.
8. Švorčík V., Prošková K., Hnatowicz V., Rybka V.: J. Appl. Polym. Sci. 75, 1144 (2000).

06 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ PROCESY PŘI TVORBĚ SESÍTOVANÝCH POLYMERŮ¹

MIROSLAVA DUŠKOVÁ-SMRČKOVÁ^a,
KAREL DUŠEK^a a PETR VLASÁK^b

^aÚstav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, 162 06 Praha 6, e-mail: mirka.duskova@imc.cas.cz, ^bSYNPO, a.s., S. K. Neumannova 1316, 532 07 Pardubice, Česká republika

Při tvorbě ochranných nátěrových filmů vznikajících z roztoků reaktivního pojiva a síťovadla dochází k řadě chemických a fyzikálních pochodů, které určují vlastnosti filmu:



Obr. 1. Časové průběhy proměnných při tvorbě síťovaného filmu: konverze funkčních skupin, teploty skelného přechodu a množství rozpouštědla (zde vyjádřeno jako hmotnostní příbytek pevného podílu). Tloušťka filmu ihned po nanesení: kolem 200 μm (pouze v případě transmisní IR kolem 20 μm), počáteční koncentrace rozpouštědla 40 hm. %

1. tvoří se chemické vazby a vzrůstá velikost molekul, systém prochází bodem gelace a vytváří se kovalentní síť,
2. odpařuje se rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel,
3. v důsledku tvorby vazeb i odpařování rozpouštědla roste teplota skelného přechodu „zasychajícího“ filmu.

Snížení segmentální pohyblivosti v hlavní přechodové oblasti projevující se např. zvýšením teploty skelného přechodu, T_g , v procesu zasychání vede k silnému zpomalení chemické reakce i difúze rozpouštědla a tím i snížení rychlosti jeho odpařování. Rychlost chemických reakcí je zpočátku určena koncentracemi složek a reaktivitou funkčních skupin, ale v hlavní přechodové oblasti začíná být řízena silně zbrzděnými pohyby polymerních segmentů².

Ze semikvantitativních údajů v literatuře³ a z našich dosavadních výsledků vyplývá, že tvořící se film je charakterizován příčným gradientem složení (koncentrací rozpouštědla), konverze funkčních skupin a velikosti molekul či síťové hustoty a segmentální pohyblivosti dané rozdílem $T - T_g$. Složení a vlastnosti povrchu filmu se od určitého okamžiku začínají významně lišit od jeho vnitřku. Tento okamžik odpovídá zhruba stadiu, kdy vzrůstající teplota T_g přesáhne teplotu zasychání.

Při teplotách nižších než T_g chemická reakce i odpařování probíhají dále, ale s progresivně se snižující rychlostí. Typické časové průběhy konverze isokyanátových skupin při tvorbě polyuretanových filmů v celém filmu a v jeho povrchové vrstvě, podílů odpařeného rozpouštědla a T_g jsou znázorněny na obrázku 1.

Na obrázku jsou patrné zlomy v rychlosti změn dané nástupem řízení segmentální pohyblivosti a dále fakt, že konverze isokyanátových skupin v povrchové vrstvě je menší než uvnitř v důsledku dřívějšího přechodu do skelného stavu.

Metody charakterizace filmtvorných vlastností nátěrových hmot jsou různou měrou citlivé na vlastnosti povrchu. Tak např. měření doby zasychání (ČSN EN ISO 1517) indikuje pouze vlastnosti povrchu, tvrdost měřená kyvadlem (ISO 1522) registruje nejen vlastnosti povrchové vrstvy, ale odráží i vlastnosti podpovrchových vrstev.

Na obrázku 1 si lze také povšimnout skutečnosti, že se odpařování stává posléze velmi pomalým a ještě dosti vysoký obsah rozpouštědla se takřka dále nesnižuje. Tato zádrž rozpouštědla (solvent entrapment) je výrazně negativním faktorem a je dána vytvořením hutné skelné vrstvy na povrchu filmu. Dosavadní výsledky dále ukazují, že kvantitativní charakteristiky tvorby filmu závisejí na řadě faktorů, které určují vývoj síťové struktury, nebo chemické povaze rozpouštědla a jeho interakci s polymerem.

Dlouhodobým cílem naší studie je optimalizovat tvorbu a vlastnosti rozpouštědlových (high-solids) nátěrových filmů modelováním toho procesu. Model musí zahrnovat teorie vzniku síťové struktury, difúzně řízené kinetiky chemických reakcí, změn segmentální pohyblivosti jako funkce síťové struktury a obsahu rozpouštědla, termodynamiky systémů větvený nebo síťovaný polymer – rozpouštědlo a difúze malých molekul v nabítné síti v závislosti na teplotní vzdálenosti od T_g .

LITERATURA

1. Grant č. A4050808/1998, Grantová agentura AV ČR, grant č. 203/99/D062, Grantová agentura České republiky a podpora společností DuPont Automotive Division.
2. Dušek K., Havlíček I.: Progr. Org. Coatings 22, 145 (1993).

3. Stoye D., Freitag W.: *Resins for Coatings*. Carl Hanser, Munich 1996.

07 PROMĚNY VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VE DVACÁTÉM STOLETÍ¹

VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Vratislav.Duchacek@vscht.cz

Vulkanizace jakožto klíčový proces gumárenské technologie vyžaduje nejvyšší stupeň kontroly a řízení². Jejich základem je tzv. vulkanizační křivka – závislost stupně sesíťování kaučuku na době vulkanizace při konstantní teplotě. Prvou „vulkanizační křivku“ publikoval v r. 1894 Weber³ jako časovou závislost obsahu síry vázané ve vulkanizující kaučukové směsi. Jeho závislost představovala lomenou čáru spojující jednotlivé experimentální body. Zlomy na závislosti vysvětloval Weber tvorbou různých sloučenin síry s přírodním kaučukem. O necelých dvaceti let později Weberův pokus zopakoval Spence s Youngem⁴ a dostali hladkou křivku. Skoky na Weberově závislosti vysvětlili nepřesnostmi způsobenými kolísáním teploty při odebrání vzorků. Za tohoto předpokladu lze i Weberovy experimentální body proložit hladkou křivkou.

Již v padesátých letech se však ukázalo, že obsah vázané síry nebo spotřebovaného urychlovače není ani zdaleka mírou stupně sesíťování původně lineárních makromolekul kaučuku. Tou, podle teorie kaučukové elasticity, může být modul vulkanizátu ve smyku. Dnešní přístroje zaznamenávající průběh vulkanizace měří většinou krouticí moment síly způsobující oscilaci rotoru v komůrce naplněné vulkanizující kaučukovou směsí⁵. Typická vulkanizační křivka je charakterizována indukční periodou, síťovací fází a postvulkanizačním stadiem, které se projevuje jako plató, reverze (pak má křivka maximum), nebo tzv. krácející modul.

V protikladu k tomuto charakteristickému tvaru vulkanizační křivky jsou experimentální výsledky řady autorů⁶⁻¹⁰, kteří při výzkumu urychlené vulkanizace kaučuků elementární sírou a donory síry získali vulkanizační křivky s větším počtem extrémů. Přesto, že v průběhu vulkanizace byla prokázána tvorba sloučenin, které by mohly inhibovat síťovací proces¹¹ a způsobovat vznik dvou maxim^{8,9}, nebo plató¹⁰, zdá se nejpravděpodobnější, že tyto tvary vulkanizačních křivek, někdy téměř nepozorovatelné, jindy zcela zřetelné, jsou výsledkem minimálně dvou síťovacích a jedné degradační reakce, probíhající současně při vulkanizaci kaučuku¹².

LITERATURA

1. Výzkumný záměr č. CEZ:MSM:223100002, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.
2. Coran A. Y.: Rubber Chem. Technol. 68, 351 (1995).
3. Weber C. O.: J. Soc. Chem. Ind. 13, 11 (1894).
4. Spence D., Young J.: Kolloidn. Zh. 11, 28 (1912).
5. Decker G. E., Wise R. W., Guerry D.: Rubber Chem. Technol. 36, 451 (1963).

6. Russel R., Smith D. A., Welding G. N.: *Rubber Chem. Technol.* 36, 835 (1963).
7. Redding R. B., Smith D. A.: *J. IRI* 4, 198 (1970).
8. Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 2097 (1971).
9. Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1617 (1975).
10. Loo C. T., Porter M., Tidd B. K.: *Rubber Chem. Technol.* 61, 173 (1988).
11. Campbell R. H., Wise J. L.: *Rubber Chem. Technol.* 37, 635 (1993).
12. Ducháček V., Smrčková M.: *Proc. Elastomers '95*, p. 5–6, Warszawa 1995.

08 ŠTÚDIUM ZMENY POLARITY POLYPROPYLENU V ZMESI S POLÁRNÝM KOPOLYMÉROM

IGOR NOVÁK a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk

Izotaktický polypropylén (iPP) je pre účely praktického používania často potrebné modifikovať a zvýšiť tak polaritu jeho povrchu, ktorá je podmienkou dobrej zmáčateľnosti a adhézných vlastností polyméru. Modifikácia môže byť realizovaná jednak povrchovou modifikáciou, jednak možno použiť metódy fyzikálnej modifikácie, ktorá predstavuje aditíváciu rôznych nízkomolekulových látok a polárnych polymérov do matrice iPP.

Z hľadiska účinnosti metód fyzikálnej modifikácie je dôležitá modifikácia polárnymi iPP štatistickými kopolymérmi etylénu, ako je etylén-co-vinylacetátový (EVA) kopolymér^{1,2} a etylén-co-kyselina akrylová (EAA) kopolymér^{3,4}, ktoré sú používané ako modifikátory pri príprave zmesí polyolefínov s polárnejšími polymérmi. Zmesi iPP so štatistickými polárnymi kopolymérmi sú z hľadiska termodynamickej kompatibility heterogénne^{5,6}. Z morfológického hľadiska sa heterogénny systém javí ako disperzia polárneho kopolyméru v matrici prevládajúcej polymérnej zložky (iPP). V niektorých prípadoch bola zistená lineárna závislosť zmeny voľnej povrchovej energie od zloženia polymérnej zmesi, ale obyčajne je táto závislosť zložitejšia. Pre polymérne zmesi môže byť pozorovaná v dôsledku preferenčnej akumulácie jednej zo zložiek polymérnej zmesi na povrchu excesná voľná povrchová energia. Tento efekt bol skúmaný pre zmesi iPP a EVA kopolymérov¹.

V príspevku sú uvedené výsledky skúmania adhézných a povrchových vlastností zmesí iPP a EAA kopolyméru. Vzorok EAA kopolymérov sa odlišovali koncentráciou kyseliny akrylovej (Dow Chemical Co., USA). Pri zvyšovaní obsahu kyseliny akrylovej v EAA a zvyšovaní koncentrácie EAA v zmesi s iPP hodnota voľnej povrchovej energie nelineárne rástla, pričom boli jej výsledné hodnoty vyššie ako súčet podielov voľných povrchových energií polymérnych zložiek podľa ich zastúpenia v zmesi. Voľná povrchová energia čistého EAA kopolyméru dosiahovala hodnotu 38 mJ.m⁻². Bolo zistené, že závislosť voľnej povrchovej energie od mechanickej práce adhézie v systéme s polyvinylacetátom má lineárny priebeh. Pre zmesi iPP s EAA kopolymérom bol pri koncen-

trácii modifikátora vyššej ako 50 hm.% pozorovaný prechod ku kohéznej deštrukcii adhézných spojov.

LITERATÚRA

1. Novák I., Florián Š.: *J. Mater. Sci. Let.* 13, 1211 (1994).
2. Novák I., Pollák V.: *Chem. Listy* 87, 133 (1993).
3. McEvoy L., Krause S.: *Macromolecules* 29, 4258 (1996).
4. Donley P., Fredrickson G. H.: *J. Pol. Sci. B* 30, 1527 (1992).
5. Scheffold A., Budkowski A., Steiner V., Eiser E., Klein J., Fetters L. J.: *J. Chem. Phys.* 104, 8795 (1996).
6. Binder K.: *Acta Polym.* 46, 204 (1995).

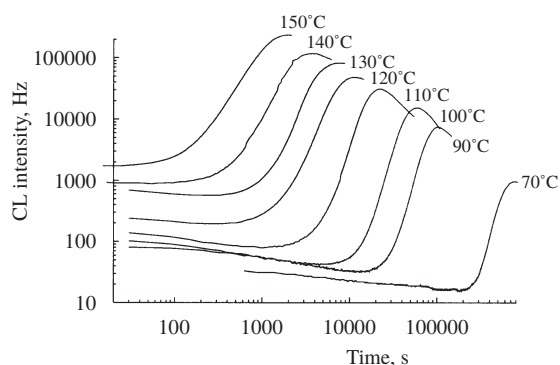
09 CHEMILUMINISCENCIA PRI TERMOOXIDAČNEJ DEGRADÁCII POLYMÉROV

LYDA RYCHLÁ a JOZEF RYCHLÝ

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: upolrych@savba.sk, upoljory@savba.sk

Na určovanie zmien stability polymérnych materiálov s časom sa obvykle používajú metodiky, založené na urýchlenom starnutí. Všetky sú založené na predpoklade, podľa ktorého chemické a fyzikálne zmeny, nastávajúce v polyméri za reálnych podmienok použitia je možné simulovať zintenzívnením faktorov, ktoré zhoršovanie úžitkových vlastností spôsobujú. Stanovené rýchlostné parametre sa potom extrapolujú na reálne užívateľské podmienky s cieľom správne odhadnúť servisnú dobu života polymérnych výrobkov. Avšak oprávnenosť a relevantnosť takýchto prístupov sa často spochybňuje.

V posledných rokoch sa do popredia záujmu ako metodika testovania zvyškovej životnosti materiálov dostáva chemiluminiscencia (CL), tj. detekcia svetla vo viditeľnej spektrálnej oblasti, ktoré doprevádza oxidačnú degradáciu mnohých organických zlúčenín. I keď prvá práca o CL polymérov bola publikovaná už v r. 1961 (cit.¹), až vyvinutie vysokocitlivých foton counting systémov a ich využitie na detekciu extrémne slabých svetelných tokov ukázalo, že CL je možné považovať



Obr. 1. Priebehy závislosti intenzity CL na čase v logaritmických koordinátach ($m = 3$ mg, kyslík: prietok 3.4 l.min⁻¹), experimentálne zariadenie pre merania CL: prístroj Lumipol 2, vyvinutý na Ústave polymérov SAV

za temer ideálnu alternatívu pre štúdium oxidačnej degradácie polymérov už v oblasti inhibičných períód, kedy štandardné metodiky (napr. spektrálne metódy určovania koncentrácie hydroperoxidov, karbonylov alebo termická analýza) nie sú dostatočne citlivé.

Podľa charakteristických tvarov experimentálne meraných závislostí intenzity emitovaného svetla na čase pri konštantnej teplote je možné polyméry rozdeliť do dvoch skupín:

- autoakceleračný tvar intenzitnej krivky, typický pre uhľovodíkové polyméry (PE, PP, kaučuky),
- počiatočné maximum intenzity CL bez inhibičnej períódy s jej nasledovným poklesom.

Takýto tvar intenzitnej krivky je charakteristický pre polyméry s heteroatómami v hlavnom reťazci (polyestery, epoxidy, aromatické polyétery, polyamidy).

V predloženej práci budú uvedené niektoré typické príklady nami študovaných polymérov podľa uvedeného rozdelenia. Obr. 1 znázorňuje príklad závislosti intenzity na čase pre oxidáciu izotaktického polypropylénu v teplotnom intervale 70–150 °C.

Ďalšou nádejnou oblasťou aplikácie CL, ktorej je venovaná druhá časť práce, je využitie chemiluminiscencie pre štúdie účinnosti najrôznejších typov antioxidantov a stabilizátorov a ich zmesí v makromolekulových systémoch, ako i v analytickej chémii pre stanovenie koncentrácie a kinetiky rozkladu polymérnych hydroperoxidov.

LITERATÚRA

- 1 Ashby G. E.: J. Polymer. Sci. 50, 99 (1961).

01 CHEMIE A POČÍTAČOVÁ SÍŤ INTERNET

LUDEK JANČÁŘ a IVAN LUKÁŠ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity, Poříčí 7, 603 00 Brno, e-mail: jancar@ped.muni.cz

V průběhu posledních let se stala počítačová síť Internet jedním z nejpobulárnějších témat v chemii¹. Stovky institucí a chemických firem nabízejí prostřednictvím Internetu informace a své výrobky, tisíce uživatelů–chemiků komunikují prostřednictvím Internetu s celým světem.

Internetové služby a aplikace – elektronická pošta (e-mail), elektronické diskusní skupiny, elektronické konference, přenos souborů (FTP), vzdálený přístup (Telnet), Talk a IRC (Internet Relay Chat), Gopher a zejména World Wide Web (WWW) – už nejsou dnes pro chemiky velkou neznámou, ale začínají být součástí jejich každodenního života. Výhody využívání internetových služeb jsou nesporné zejména z hlediska rychlosti komunikace a přenosu informací a dat a jejich význam v nejbližší budoucnosti neustále poroste. Nejčastěji chemik v současné době využívá elektronickou poštu a zejména službu World Wide Web (Web).

Pro nalezení informací na Webu může chemik nejprve využít zahraniční hledače (tzv. Search Engines), jako např. All The Web, Alta Vista, Excite, HotBot, ChemCenter, InfoSeek, Lycos, Magellan, Yahoo) nebo hledače české (Alenka, All-ok, Archon, Centrum, Mozek.cz, Najdi.to, Oko, Seznam, U zdroje atd.). Užitečné jsou pro něho i tzv. startovní stránky (starting points pages), zejména chemické metastránky (webovské zdroje). Zahraniční webovské zdroje určené pro chemiky jsou např. na adresách jako <http://www.claessen.net/chemistry/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de/fiz/science/chemie/>, <http://hackberry.chem.niu.edu/cheminf.html>, <http://www.fiz-chemie.de/WWW/>, <http://www.indiana.edu/~cheminfo>, <http://chemweb.com/>, české zdroje pak např. na adrese <http://www.upce.cz/~slchpl/chemie.htm> nebo <http://www.scitech.cz/stlinky.htm>. Soupisy užitečných adres bývají čas od času publikovány², při současném tempu rozvoje Internetu ztrácejí ale poměrně rychle svou aktuálnost. Proto je využívání univerzálních hledačů spolehlivější.

Pro chemika jakékoli generace může být užitečné přihlásit se do webovského klubu chemiků ChemWeb. Členství v tomto klubu je volné. Klub sídlí na adrese <http://chemweb.com>. Jiným klubem chemiků je např. ChemClub.com přístupný na adrese <http://www.camsoft.com/chemclub/>. Z českých klubů je možné uvést např. Sdružení didaktiků chemie na adrese <http://www.vsp.cz/pdf/fakulta/chemie/sdruz.html>.

Důležitou oblastí, kterou může chemik na Webu využít, jsou WWW stránky chemických časopisů a chemické elektronické časopisy (http://staff.vscht.cz/chem_listy, <http://www.uochb.cas.cz>, <http://journals.wiley.com>, <http://jchemed.chem.wisc.edu/>), chemické knihy a nakladatelství (např. na adrese <http://www.elsevier.com>) a v neposlední řadě virtuální knihovny (např. na adrese <http://www.chem.ucla.edu/chempointers.html>).

Chemik může využít Internetu i pro přehled o konání konferencí, kongresů, seminářů a jiných setkání a akcí, a to jak zahraničních, tak i domácích. Může také navštívit příslušné WWW stránky jednotlivých chemických konferencí.

Rada velmi atraktivních a užitečných WWW stránek je

také věnována chemické vizualizaci (např. na adrese <http://www.chemaxon.com/marvin/>), molekulární simulaci (např. na adrese <http://www.msi.com/viewer/>) nebo molekulárnímu modelování (např. na adrese <http://www.cmm.info.nih.gov/modelling/> nebo <http://www.camsci.com/products.html>).

Velmi důležité jsou pro každého chemika zejména WWW stránky producentů chemických bází dat, a to jak placených, např. Chemical Abstracts Service (CAS) na adrese <http://www.cas.org>, nebo Beilstein Information Systems (BIS) na adrese <http://www.beilstein.com>, tak i databází volně přístupných, např. NIST Chemistry Webbook na adrese <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Chemfinder na <http://chemfinder.camsoft.com>, atd. nebo česká Ekotoxikologická databáze na adrese <http://plumbum.ceu.cz/ETD/>. Je pochopitelné, že na adresách placených bází dat se dozvíme jen podmínky pro získání vstupu, ale volně jsou zde např. některé manuály, příklady využití apod.

Velký význam má Internet i pro chemický průmysl, průzkum chemického trhu, elektronický chemický obchod, přehled, nabídku a prodej chemikálií, přístrojů a pomůcek a v neposlední řadě i pro pracovní příležitosti pro chemiky.

Na závěr je možné říci, že dnes už každý chemik může mít svou vlastní WWW stránku, a to třeba pod hlavičkou svého mateřského pracoviště. Jako příklad mohou sloužit WWW stránky katedry chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity v Brně na adrese: <http://www.ped.muni.cz/wchem/>.

LITERATURA

1. Wiggins G.: J. Chem. Inf. Comput. Sci. 38, 956 (1998).
2. Tokar O.: Chem. Listy 92, 331 (1998).

02 „GMELIN REDIVIVUS“

JAROSLAV ŠILHÁNEK

Ústav organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika e-mail: silhanek@vscht.cz

„Gmelin“ je dnešní generaci chemiků znám jako jakýsi důležitý mnohosvazkový německý „Handbuch“ anorganické chemie, ale jen malá část této generace má s ním praktické zkušenosti a umí jej používat, a to především proto, že v našich knihovnách je značně neúplný. Tomuto dílu ale hrozilo, že zůstane torzem, protože jeho dlouholetý producent, Gmelin Institut für anorganische Chemie ve Frankfurtu, ukončil v r. 1997 svoji činnost. Po komplikovaném jednání bylo v prosinci 1999 oznámeno¹, že další vydávání tohoto díla přebírá nakladatelství Elsevier (které už dříve převzalo vytváření elektronické verze Beilsteinova kompendia³). Zdá se tedy, že toto dílo v pravém slova smyslu „vstalo z mrtvých“ a jak tato zpráva¹, tak i velmi příznivé praktické zkušenosti s dosud zpřístupněnou elektronickou verzí by jej měly znovu zařadit mezi nezastupitelné a vysoce autoritativní chemické informační zdroje.

Rozhodující roli při efektivním využívání ohromného množství pečlivě zpracovaných informací má dnes elektronická forma. Přitom převedení Gmelinova kompendia do elektronické verze není vzhledem k velkému množství různorodých dat v žádném případě triviální záležitostí. Zdá se, že

optimálním řešením je systém analogický elektronické verzi Beilsteinova kompendia označovaný jako „CrossFire* Gmelin“. Tato práce si klade za cíl upozornit na některé možnosti této formy, které otvírají prostor nejenom pro vyhledávání informací o anorganických sloučeninách, ale i pro tvůrčí hledání vztahů mezi nimi.

Sumární vzorce, linearizované vzorce a fragmenty vzorců

Elektronická forma nabízí dalekosáhlé možnosti využití i pro jednoduchou reprezentaci složení dané sloučeniny. Kromě klasických sumárních vzorců jsou to především různým způsobem lineárně rozepsané struktury dané sloučeniny na její logické složky, tedy na kationty, anionty, ligandy nebo podobné fragmenty. Elektronická forma „CrossFire Gmelin“ pak umožňuje ukládat vhodným způsobem definované složky takových lineárních vzorců do samostatných polí a využívat je pak pro cílevědomý výběr anorganických sloučenin. Chceme-li např. vyhledat všechny hydráty anorganických fosforečnanů amonných, můžeme k tomu s výhodou využít pole pro fragmenty sumárních vzorců a příkaz k vytvoření množiny takových sloučenin formulovat následujícím způsobem:

fragmf=H4N(1+):1 and fragmf=O4Pp(3-):1

and fragmf=H2O:1

kde fragmf je označení pole pro fragmenty sumárních vzorců.

Výsledkem je soubor 92 látek obsahujících pochopitelně i jiné složky, než jen uvedené fragmenty. Jejich celkový počet můžeme omezit např. deklarací nfrag=4, tedy požadavkem na maximálně 4 fragmenty, čímž se soubor redukuje na 48 sloučenin. K jinému souboru sloučenin dojdeme, využijeme-li možnost vyhledávat seskupení prvků v linearizovaných vzorcích. Tak např. výše uvedený úkol může být řešen následující formulací zadání:

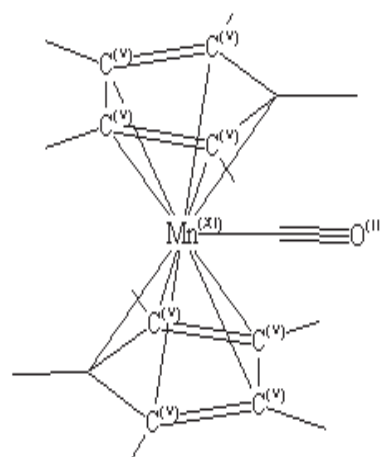
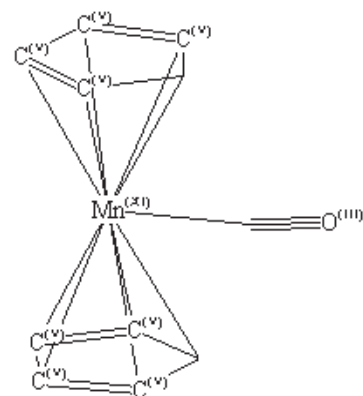
lsf=*NH4* and lsf=*PO4* and lsf=*H2O*

kde hvězdička značí rozšíření zprava i zleva a kód lsf označuje linearizovanou formu vzorce.

Po doplnění zadání požadavkem nfrag=4, dostaneme 72 sloučenin, což je více, než v předchozím zadání. Důvod je právě v rozdílném způsobu selekce látek, v prvním případě pracujeme s hodnotami definovaného pole, ve druhém hledáme seskupení znaků v řetězcích.

Využívání grafické reprezentace strukturních vzorců

Grafická reprezentace strukturních vzorců anorganických sloučenin formou spojovacích tabulek představuje některé speciální problémy, jako např. zobrazení koordinačních sloučenin včetně jejich sterických uspořádání². Tyto problémy byly v zásadě vyřešeny² a grafické reprezentace anorganických sloučenin v bázi „CrossFire Gmelin“ mohou využívat prakticky všechny možnosti, které jsou k dispozici pro organické sloučeniny. Jako příklad je možné uvést primární nalezení manganocenového komplexu, u kterého nás dále



Obr. 1. Příklad vyhledání derivátů výchozího komplexu substituovaných na cyklopentadienylovém kruhu (uvedena jen jedna ze dvou nalezených sloučenin)

zajímá možná existence derivátů substituovaných na cyklopentadienylovém ligandu. Tento úkol je realizován požadavkem na otevření všech uhlíků cyklopentadienylového kruhu pro libovolnou substituci, tedy deklarací „free sites“ pro uhlíkové atomy (obr. 1). Je zřejmé, že možností je daleko více, včetně kombinací strukturních dotazů s výše uvedeným využitím polí.

LITERATURA

1. „Gmelin Database REVIVED“, press release, Dec. 8, 1999. <http://www.beilstein.com>
2. Petrarca A. E., Rush J. E.: J. ChemDoc. 9, 43 (1969).
3. Gmelin Data: 2000-200X Gesellschaft Deutscher Chemiker licensed to Beilstein Informationssysteme GmbH; 1988–1999: Gmelin Insitut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

* „CrossFire“ is registered trademark of Beilstein Informationssysteme GmbH

03 INFORMAČNÍ HYPERMARKETY V CHEMII

JIRÍ KADLEČEK

Albertina icome Praha, s. r. o., Štěpánská 16, 110 00 Praha 1, Česká republika, e-mail: jiri.kadlecek@aip.cz

Pro současnou dobu je typická i stále rostoucí záplava informačního balastu. Namísto „informací“ velmi výstižný termín „ex-formace“ – asociující finální etapu metabolismu – pro tento fenomén použil již před řadou let americký viceprezident Al Gore. O to více je potřeba se zaměřovat na systémy pomáhající v moři nedůležitých, neověřených, bezjejmenných a duplicitních informací nalézat takové, které budou přínosem.

Chemie se tradičně vyznačuje důslednou strukturou oboru, čemuž napomáhá i dokonalá systemizace a klasifikace základních chemických „stavebních kamenů“ – sloučenin a reakcí. Právě evidence všech popsanych chemických látek tvoří páteř pro účinné vyhledávací systémy.

V posledních letech modely informačních systémů vyvolávají asociaci s hypermarkety všeho druhu, které jak houby po dešti přibývají i v České republice. Informační systémy jsou veřejně přístupné všem a stejně jako hypermarkety u dálnic se podbízejí řadou způsobů. Informační hypermarket učinil už před několika lety zásadní počín – po letech dostupnosti výlučně speciálními (ač veřejnými) datovými sítěmi se dostal na dosah každému síti všech sítí – Internetem. Cíl je jasný – hypermarket u dálnice, informační hypermarket u informační dálnice. Je ale třeba upozornit, že Internet je zde pokládán zejména za výhodný komunikační prvek – web by neměl asociovat představu bezplatných „no-name“ informačních zdrojů pochybné kvality a nejjasné provenience.

Jednou z nesporných výhod hypermarketu je nákup všeho možného najednou na jednom místě. Je pozoruhodné, jak se pojem „one-stop-shop“ rychle a pevně etabloval ve slovníku současných informačních centrál a nechybí téměř na žádném jejich letáku a prospektu.

Ač je analogie s hypermarketem zřejmá a funkční, je zde jeden zásadní rozdíl v samotné podstatě „zboží“. Informace má zřetelně odlišné vlastnosti. Zboží v klasickém hypermarketu při obchodní transakci změní majitele, informace nikoliv – uživatel si ji koupí, a přesto po ní v informační centrále nezbude prázdny „regál“. Tento paradox má své dopady jak cenové a marketingové, tak autorsko-právní. Málokdo si asi také uvědomuje, že online využití databázových centrál již od samého počátku, před desítkami let, neslo hlavní rysy elektronického obchodu (e-commerce).

Současná informační centrála nabízející chemicky zajímavé profesionální zdroje se vyznačuje několika elementárními charakteristikami: *a)* disponuje rozsáhlou kolekcí databází (některé až okolo 600), *b)* je zásadně přístupná všeobecně rozšířeným internetovým prohlížečem (někdy ale paralelně i jinými datovými kanály a/nebo proprietárními „prohlížeči“), *c)* používá paletu účinných vyhledávacích nástrojů a důmyslnou organizaci databází a jejich indexů, *d)* uživatel má obvykle možnost zvolit mezi „jednoduchým“ a „pokročilým“ způsobem práce, *e)* kromě klasických typů informací obsahuje plné texty dokumentů anebo častěji zavádí elektronická propojení na jiné servery, kde plné texty elektronické literatury sídlí (e-links, e-journals), *f)* pokud nejsou plné texty k dispo-

zici v elektronické formě, funguje návazná dodavatelská služba, *g)* je to placená profesionální služba.

Bezpochyby nejchemičtější z chemických informačních hypermarketů je online centrála STN International (Německo–USA–Japonsko) nabízející nejúplnější a nejkonzistentnější fond Chemical Abstracts, s databázovou skladbou přesahující k biomedicině, ekonomice, ochraně zdraví a dalším zajímavým oblastem.

Srdcem centrály STN jsou registry vytvářené v Chemical Abstracts Service, obsahující v tuto chvíli (2.5.2000, 21:38 hod) celkem 23 603 269 chemických látek a 3 765 754 chemických reakcí. Aktuální stav si může každý čtenář ověřit sám na adrese <http://www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl>. Klíčová databáze Chemical Abstracts v STN se základní retrospektivou od r. 1967 do současnosti jako jediná poskytuje abstrakt. Postupně stále více odkazovaných článků je propojeno s plným textem originálního dokumentu v elektronické podobě na serverech jednotlivých vydavatelů a agregátorů. Unikátní vazba na registrační číslo Chemical Abstracts usnadňuje paralelní vyhledávání informací o chemických látkách a reakcích i v dalších databázích STN. Mezi nejpозoruhodnější funkce STN patří možnost vyhledávat informace na bázi (sub)strukturálních vzorců.

Další dvě světově renomované centrály, které nacházejí využití v chemii, jsou databázová centra Datastar (Švýcarsko) a Dialog (USA), patřící společně firmě The Dialog Corporation. I ony dokonale splňují výše uvedené charakteristiky informačního hypermarketu. Jejich databázová kolekce čítá téměř 1 000 titulů, z nichž pro chemii významných je minimálně několik desítek. Kromě „čisté“ chemie jsou zde k dispozici databáze orientované obchodně-ekonomicky, registry firem z celého světa, databáze chemických výrobců a jejich kapacit, tabulky exportu a importu, patenty a ochranné známky a další. Přehled a popis všech databází (abecední i tematický) může čtenář najít na adrese <http://library.dialog.com/bluesheets>.

Protikladem, alespoň v jistém smyslu, k online zdrojům jsou databáze na CD-ROM. V současnosti však lze pozorovat zajímavý jev ilustrující boj o online trh s informačními zdroji – i donedávna rigidní producenti CD-ROM nabízejí své databázové tituly také formou informačního hypermarketu. To je třeba příklad gigantické informační „továrny“ Silverplatter, kde si uživatel dnes může vybrat, zda si předplatí nákup CD-ROM anebo online přístup do těchto databází. Z produkce Silverplatter je pro chemiky nejpозoruhodnější jejich kolekce „Health and Safety“ orientovaná na toxikologii, bezpečnost práce, ochranu zdraví a hygienu. Jiným příkladem je online kolekce ChemNetBase produkovaná firmou Chapman and Hall/CRC Press, specializovaná na referenční a faktografické informace o chemických látkách.

Informační hypermarkety nabízejí placené služby. To je samozřejmě významný faktor, který stále do jisté míry brzdí jejich široké využití v domácích ekonomických podmínkách. Ze zkušenosti je ovšem známo, že hlavní negativní faktor využití je u nás stále značná neinformovanost. Proto i tento příspěvek si klade za cíl seznámit chemickou veřejnost s možnostmi, které chemické databázové centrály – online informační hypermarkety – nabízejí.

LITERATURA

1. Chemical Abstracts Service (STN International): <http://www.cas.org>

2. The Dialog Corporation (Datastar, Dialog): <http://products.dialog.com>
3. Silverplatter Information: <http://www.silverplatter.com/product.htm>

04 CHEMICKÁ INFORMATIKA: MINULOST, SOUČASNOST, BUDOUCNOST¹

PETR KLÁN^a a JINDŘICH JINDŘICH^b

^aÚstav informatiky AV ČR a Univerzita Pardubice, e-mail: pklan@cs.cas.cz, ^bPřírodovědecká fakulta UK, Praha, Česká republika

Chemické informace mají vlastnosti běžné komodity. Je třeba je „pěstovat“ či „dolovat“, vytvářet pro ně sklady, ve skladech ukládat a ukládání organizovat pro snadný přístup. Dále je potřeba mít do takového skladu přístup, možnost informace ze skladu získat a přečíst. Každá informace má svoji cenu a lze zjednodušeně říci, že čím více informace ze skladu vyčerpáme, tím více zaplatíme. Informace však má jako komodita zvláštní vlastnost. Výběrem ze skladu nemizí. Možná není daleko doba, kdy se informace budou prodávat na burzách podobně jako ostatní komodity. Právě uvedený „komoditní“ proces komplexně pro chemii pokrývá obor nazývaný Chemická informatika. Odpovídajícím anglickým termínem je Cheminformatics. Sklady informace se zde nazývají chemickými informačními zdroji. Předmětem zájmu chemické informatiky je zejména vytváření chemických informačních zdrojů a jejich optimální správa z hlediska dostupnosti a úplnosti poskytovaných informací. Přístupnými učebnicemi chemické informatiky (každá využívá jiný úhel pohledu) jsou zejména elektronická publikace⁵, její česká verze², komplexní publikace⁴ a publikace zaměřující se na možnosti Internetu³.

Chemické informační zdroje (jako „sklady“ informace) dělíme v zásadě na dvě základní skupiny: primární informační zdroje a sekundární informační zdroje. Jejich charakteristika může vypadat následovně (viz např.^{3,4}). Primární informační zdroje obsahují bezprostřední sdělení výsledků odborné či vědecké práce. Patří sem zejména časopisecké nebo elektronické články, patenty, vědecká sdělení, výzkumné zprávy, příspěvky elektronických diskusních skupin apod. Sekundární informační zdroje obsahují informace o primárních informačních zdrojích. Mezi nejdůležitější sekundární informační zdroje patří referátové časopisy a databáze. Páteřními sekundárními informačními zdroji jsou zejména databáze BEILSTEIN, GMELIN, CA, Current Contents a SciSearch (zaměřená na citační indexy). Všechny již dnes mají elektronickou podobu s on-linovým přístupem přes Web. Významnou roli mezi oběma typy informačních zdrojů v současnosti také hrají dokumenty Webu. Ty mohou obsahovat jak bezprostřední sdělení výsledků (primární zdroj), tak seznam odkazů na primární zdroje (sekundární zdroj).

Minulost chemických informačních zdrojů

Chemické informační zdroje mají tradici. Více než 150 let se systematicky shromažďují informace z různých oborů chemie. Během této doby vznikl, dá se říci, perfektně vypracovaný systém zpracovávání informací. Všechny informační

zdroje měly tištěnou podobu. Pokud bylo třeba vyhledat nějakou informaci, zájemce navštívil knihovnu, kde sám nebo s pomocí knihovnice prohledával tištěné dokumenty na výslyt žádané informace. Problémem bývala zejména ne vždy snadná dostupnost hledané informace. Informace nemusela být v knihovně a bylo potřeba ji objednávat, což znamenalo i několikatydenní proces. Navíc se často jednalo o tištěné dokumenty XXL (velké rozměrnosti). Svazky např. Database Beilstein obnášely několik metrů dokumentů a ačkoliv šlo o propracovaný systém a šlo přímo zaměřit jediný svazek, i ten bylo těžké někam přepravit.

Současnost chemických informačních zdrojů

Od sedmdesátých let se u některých, převážně sekundárních zdrojů začíná uplatňovat i jejich elektronická podoba. Napřed v omezené míře ve zvláštních počítačových sítích, později, počátkem devadesátých let s nástupem Webu ve stále hojnější podobě. Až v polovině minulého roku poskytovatelé databází hlásí, že všechny klíčové chemické databáze jsou přístupné on-line na Webu. Na Webu je k dispozici také řada časopisů a patentů, některé v plné verzi, jiné jsou zastoupeny abstrakty článků. Současný systém chemických informačních zdrojů lze charakterizovat následovně:

- Digitální podoba informace. Převažující část chemické informace je uložena v počítačových souborech.
- Informace jsou on-line. Znamená to, že informace jsou na počítačích pohotově k dispozici a je možné je z počítačů číst i spravovat.
- Vzdálený přístup (rychlý, neomezený). Počítače s informacemi jsou připojeny do počítačových sítí a k informacím je možné přistupovat odkudkoliv z počítačové sítě. V případě Webu a Internetu, které jsou celosvětovými záležitostmi, tedy prakticky odkudkoliv ze světa.

Při hledání informace zájemce usedá k počítači, stává se klientem nějaké počítačové sítě a o informaci žádá odpovídající počítačovou službu Internetu. Výhodou je, že informace lze hledat a nalézt s použitím vyhledávání podle chemické struktury a substruktury, v komfortnější podobě (více typů informace vedle sebe) a také v úspornější podobě (lze uložit na disketu či CD-ROM). Novými možnosti takového přístupu (kromě „klasických“ článků, patentů a databází) jsou zejména:

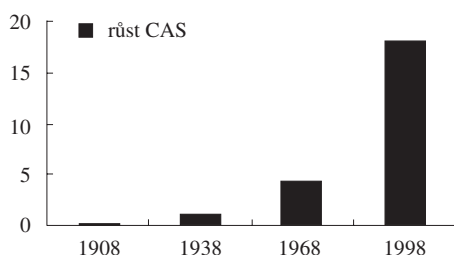
- Publikování na Webu. Do publikovaného dokumentu lze zahrnout multimediální komponenty jako 3D animace, zvuky, video záznamy. Publikování vlastní informace přitom může být velice rychlé včetně velkého množství potenciálních čtenářů. Ambice stát se centrálním informačním zdrojem Webu (něco jako „Yahoo of Chemistry“) má zejména <http://www.chemindustry.com> a známé <http://www.liv.ac.uk/Chemistry/Links/links.html>.
- Elektronické diskusní skupiny. Představují významný a rychlý a zpravidla i efektivní zdroj získávání informací. Elektronickou diskusní skupinou zaměřenou na chemické informační zdroje je skupina s názvem CHMINF-L. Administrativní adresa skupiny je LISTSERV@LISTSERV.INDIANA.EDU. Pokud na tuto adresu pošleme elektronický dopis s textem HELP, obdržíme dopis obsahující všechny podrobnosti o diskusní skupině.
- Elektronické konference. Ty nahrazují „klasickou“ technologii konání konference tím, že se vše odehrává u obrazovek počítačů a není třeba nikam cestovat. Příspěvky, které se týkají

chemické informatiky, jsou předmětem konference ChemInt – chemie a Internet, blíže viz Web adresa <http://www.chemint.org>.

– Elektronické kluby. Zde se soustřeďují informace z mnoha chemických oborů, ke kterým mají členové klubu přístup (viz např. známý klub <http://www.chemweb.com>).

Budoucnost chemických informačních zdrojů

Současným trendem je téměř geometricky rostoucí počet informací, které jsou uloženy ve „skladištích“ Webu a Internetu. Příkladem ilustrujícím tento trend může být např. růst databáze CAS v milionech abstraktů



Blízká budoucnost zřejmě přinese účinné pomocníky pro orientaci v takové záplavě informací. Půjde o specifické počítačové programy. Na některých z nich se již v současnosti intenzivně pracuje. Počítačovým programům pro vyhledávání informací se říká inteligentní agenti nebo krátce boti (bots). Vestavěnou inteligenci používají převážně k selekci informačních zdrojů tak, aby zacílily ty nejhodnotnější zdroje z pohledu

hledané informace. Podle typů informace, kterou boti hledají, mají dokonce jména. Tak např. Spiderbots shromažďují informace o hypertextových dokumentech ve skladištích Webu, Hotbots tam hledají nejnovější informace, Knowbots hledají specifické znalosti, Filtering Agents se zaměřují na „pouhé“ filtrování informace (viz např. edit.my.yahoo.com/config/login/). Dalším budoucím trendem, jehož počátek lze také pozorovat již v současnosti, bude podstatné rozšíření působnosti elektronických chemických informačních zdrojů směrem k široké nechemické veřejnosti. Klíčovými tématy zřejmě budou chemie pro zdraví nebo chemie pro život.

Tento článek vznikl v rámci práce na projektu LI008 Vědecko-informační centrum chemické informatiky, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci programu LI (Informační zdroje pro výzkum a vývoj).

LITERATURA

1. Projekt LI008, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.
2. Jindřich J.: *Chemická informatika*, www.natur.cuni.cz/~jindrich/cicz/lecnt.html.
3. Klán P., Mindl J., Štědrý A., Rubešová E.: *Chemická informatika. Úvod do používání Internetu*. Ústav informatiky AV ČR, 1999.
4. Maizell R. E.: *How to Find Chemical Information*. Wiley-Interscience, 1998.
5. Wiggins G.: *Chemical Information Sources*. informatics.indiana.edu.

01 VYUŽITÍ PRAVDĚPODOBNOSTNÍCH MODELŮ IRT V SOUČASNÉM MĚŘENÍ VÝSLEDKŮ VÝUKY CHEMIE

ALEKSANDER SZTEJNBERG, JÓZEF HUREK
a RYSZARD GMOCH

*Opolská univerzita, Institut chemie, Katedra didaktiky chemie,
45-052 Opole, Polsko, e-mail: gmoch@uni.opole.pl*

Teorie odpovědí na testové položky typu IRT (Item Response Theory – IRT) a rychlý vývoj počítačových technologií přispěly k zásadním změnám v tvorbě didaktických testů a testování. Při srovnání s klasickým pojetím teorie testování přináší IRT řadu inovací.

Modely IRT jsou obvykle založeny na analýze charakteristické funkční závislosti ve formě křivky, což umožňuje snadné vzájemné rozlišení modelů.

Znamé modely teorie IRT se vzájemně liší počtem parametrů použitých k popisu testové položky. Nejjednodušší jednoparametrový pravděpodobnostní model IRT spojuje v logistické funkci dva parametry: parametr obtížnosti úlohy (testové položky) – b_i a parametr Θ , který reprezentuje úroveň výsledků studenta. Charakteristická křivka úlohy (testové položky) (ICC) je dána podle jednoparametrového modelu IRT vztahem:

$$P_i(\Theta) = \exp(\Theta - b_i) / [1 + \exp(\Theta - b_i)] \quad (1)$$

kde: $P_i(\Theta)$ – pravděpodobnost, že náhodně vybraný student s úrovní znalostí Θ , odpoví na i -tou položku správně; b_i – parametr obtížnosti i -té položky; $b_i \in (-\infty, +\infty)$, Θ – parametr reprezentující úroveň znalostí studenta; $\Theta \in (-\infty, +\infty)$, $i = 1, 2, \dots, n$, n – počet položek v testu.

Charakteristickou křivku úlohy v testu pro dvouparametrový model navrhl Birnbaum (obr. 1).

Popisuje ji následující rovnice:

$$P_i(\Theta) = \exp(1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)) / (1 + \exp(1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i))) \quad (2)$$

kde: a_i – parametr rozlišující testové položky; $a_i \in (0, +\infty)$, $i = 1, 2, \dots, n$.

V tom případě je pravděpodobnost správné odpovědi na i -tou položku funkcí dvou parametrů položky a parametru reprezentujícího skutečnou úroveň studentových znalostí Θ .

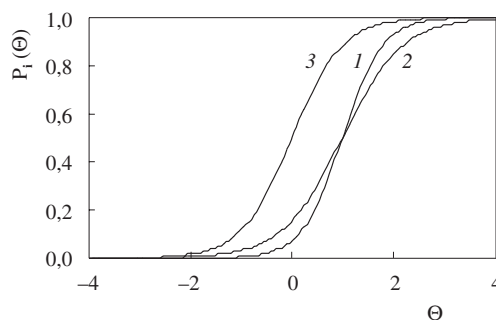
Parametr obtížnosti úlohy b_i je (stejně jako v jednoparametrovém modelu Rasche) bodem na ose Θ , ve kterém je pravděpodobnost správné odpovědi na otázku rovna 50 %. Určuje polohu inflexního bodu ICC vzhledem k ose Θ . Druhý doplňující parametr úlohy (testové položky) a_i je tzv. parametr rozlišující úlohy. Hodnota tohoto parametru popisuje sklon ICC v inflexním bodě $\Theta = b_i$.

Tříparametrový Birnbaumův model IRT popisuje následující rovnice:

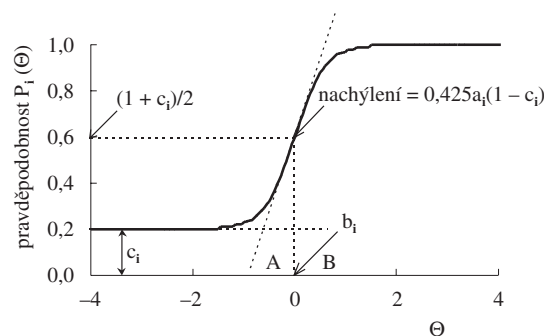
$$P_i(\Theta) = c_i + (1 - c_i) \cdot \frac{e^{1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)}}{1 + e^{1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)}} \quad (3)$$

kde: c_i – parametr úrovně uhodnutí.

Parametr c_i reprezentuje pravděpodobnost správné odpovědi na testovou položku u studenta, který má nízkou úroveň



Obr. 1. Charakteristická dvouparametrová křivka tří testových položek (položka 1: $b_1 = 1,0$ i $a_1 = 1,5$; položka 2: $b_2 = 1,0$ i $a_2 = 1,0$; položka 3: $b_3 = 0,0$ i $a_3 = 1,2$)



Obr. 2. Charakteristická křivka testové položky pro tříparametrový model IRT

znalostí Θ , zvláště pokud jde o výběrové položky (položky s nabídkou několika možných správných odpovědí).

V tříparametrovém modelu IRT je parametr b_i (obr. 2) bodem na ose Θ , ve kterém je pravděpodobnost správné odpovědi rovna $(1 + c_i)/2$. Sklon ICC v inflexním bodě ($\Theta = b_i$) je roven $0,425 a_i(1 - c_i)$.

LITERATURA

- Hurek J., Sztejnberg A., v: *Aktuální otázky výuky chemie* (Bílek M., ed.), str. 83–86. Gaudeamus, Hradec Králové 1997.

02 CHEMIE JAKO PŘEDMĚT STÁTNÍ MATURITNÍ ZKOUŠKY

HANA ČTRNÁCTOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra učitelství a didaktiky chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika, e-mail: ctr@natur.cuni.cz

Chemie patří mezi přírodovědné předměty, které mají své stále místo mezi všeobecně vzdělávacími, příp. odbornými předměty na většině středních škol. Její hodinová dotace (s výjimkou SOŠ a SOU s chemickým zaměřením) však není příliš rozsáhlá a v posledních letech se dále snižuje, a to především na úkor praktických cvičení.

Úroveň výuky chemie na středních školách, i stejného typu, je přitom velmi různorodá. Proto byly na konci devadesátých let vydány učební standardy a posléze pro řadu středních škol i učební osnovy k zajištění srovnatelné úrovně výuky. Pro předmět chemie jsou však tyto dokumenty pojaty velmi obecně, uvádějí sice řadu pojmů, ale nikoli již jejich pořadí, obsah a rozsah a úroveň osvojení. Proto se východiskem pro výuku chemie na jednotlivých školách staly učebnice chemie, kterých byla v posledních deseti letech vydána postupně celá řada. S tím souvisí jeden ze základních problémů současné výuky chemie na gymnáziích a dalších středních školách. Spočívá především ve značném množství pojmů, které jsou uváděny v těchto středoškolských učebnicích chemie, aniž by byl dán čas a prostor pro dostatečné osvojení těchto pojmů, a to nejen na úrovni teoretické, ale i praktické. Důsledkem je pak pouze krátkodobé mechanické zapamatování poznatků bez jejich hlubšího pochopení a schopnosti je dále využít.

V této situaci se začala diskutovat a posléze připravovat nová maturita, která by měla mít dvě části – část státní, tj. společnou (externí) a část školní, tj. profilovou (interní). Chemie byla zařazena mezi nepovinné maturitní předměty. Cílem maturitní zkoušky z chemie v jejím celku, to znamená v její společné a profilové části, by mělo být ověření, do jaké míry si žáci osvojili základy jednotlivých oblastí chemie spolu s využitím chemických poznatků v praxi a v ostatních přírodních vědách.

Na podzim r. 1999 byl sestaven pracovní tým, který byl pověřen přípravou katalogu cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky z chemie. Bylo stanoveno, že katalog by měl obsahovat cílové kompetence maturitní zkoušky z chemie (obecné cíle), tematické okruhy chemie a jejich dělení, specifické cíle maturitní zkoušky z chemie, charakteristiku společné části maturitní zkoušky z chemie a ukázky testových úloh z chemie.

Východiskem pro stanovení obsahu a rozsahu maturitní zkoušky z chemie byly vzdělávací standardy, učební osnovy a učebnice chemie pro čtyřletá gymnázia, neboť odrážejí na středoškolské úrovni komplexní pojetí tohoto předmětu. Chemie je zde vyučována v celém rozsahu a bez zvláštního důrazu na určitá témata. Střední odborné školy a střední odborná učiliště přistupují k výuce chemie více či méně specificky podle svého zaměření.

Cílové kompetence byly zpracovány pro maturitní zkoušku z chemie jako celek, mající platnost pro její společnou i profilovou část. Byly formulovány jako soubor cílových způsobilostí, které by měl mít absolvent střední školy. Při klasifikaci cílových kompetencí se postupovalo koordinovaně s dalšími přírodovědnými předměty, pro něž byly katalogy připravovány souběžně (biologie, fyzika). Dospělo se ke členění do čtyř kategorií kompetencí: osvojení a porozumění poznatkům, aplikace poznatků a řešení problémů, pozorování a experimentování, komunikace. Na jednotlivé kategorie je přitom kladen rozdílný důraz, který se promítne i ve společné části maturitní zkoušky (viz tabulka I). Toto rozvržení vychází ze současného pojetí a praxe výuky chemie na většině našich středních škol. V dalších letech bychom však doporučovali postupně v cílových kompetencích zdůrazňovat vyšší kategorie kompetencí na úkor pouhého osvojení, tj. zapamatování a porozumění jednotlivým poznatkům.

Tematické okruhy rozpracované v další části katalogu pokrývají rozsah platný pro společnou i profilovou část matu-

Tabulka I
Cílové kompetence v předmětu chemie

Cílové kompetence	%
A Osvojení a porozumění poznatkům	40–50
B Aplikace poznatků a řešení problémů	30–40
C Pozorování a experimentování	5–15
D Komunikace	5–15

Tabulka II
Tematické okruhy v předmětu chemie

Tematické okruhy	%
1. Základní pojmy a veličiny v chemii	5–15
2. Složení a struktura prvků a sloučenin	10–20
3. Chemický děj a jeho zákonitosti	10–20
4. Anorganická a analytická chemie	20–30
5. Organická chemie	20–30
6. Přírodní látky a základy biochemie	10–20

ritní zkoušky z chemie, stejně jako je tomu u cílových kompetencí. Při státní části maturity bude na jednotlivé okruhy kladen různý důraz podle rozsahu jejich zastoupení ve výuce chemie (viz tabulka II).

Procentuelní zastoupení tematických okruhů vychází také ze současného dělení středoškolské chemie na jednotlivé obory, jak jsou obsaženy ve standardu a v učebních osnovách, a z jejich současného zastoupení ve školní praxi na gymnáziu. V dalším období bude možné postupně klást na tematické okruhy různý důraz podle toho, jak se budou rozvíjet cíle a obsah chemického vzdělávání, především pak zastoupení praktických cvičení.

Hlavní částí katalogu jsou specifické cíle, které představují konkrétní cílové požadavky v jednotlivých tematických okruzích. Tyto specifické cíle vznikly rozpracováním jednotlivých témat uvedených v tematických okruzích podle kategorií cílových kompetencí (obecných cílů). Netvoří tedy učební osnovu chemie, ale představují výstupní požadavky na znalosti a dovednosti žáků v jednotlivých tématech. Pro stanovení obsahu a rozsahu jednotlivých témat a pro tvorbu specifických cílů byly použity kromě vzdělávacích standardů a učebních osnov také běžně využívané středoškolské učebnice chemie.

V současné době se předpokládá, že společná část maturitní zkoušky z chemie by byla písemná a měla by formu testu tvořeného uzavřenými i otevřenými úlohami. Ukázky testových úloh jsou zařazeny na závěr katalogu. Přitom je zřejmé, že písemnou formou nemohou být dost dobře ověřeny všechny cílové kompetence, např. experimentální nebo komunikativní. Důležitý úkol zde proto zůstává profilové části maturitní zkoušky z chemie, která se může zaměřit právě na tyto komplexnější cílové kompetence.

LITERATURA

- Standard vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu. Věstník MŠMT ČR, LII (4), duben 1996.
- Učební dokumenty pro gymnázia. Fortuna, Praha 1999.

3. *Standard středoškolského odborného vzdělávání*. Fortuna, Praha 1999.
4. *Učební osnovy všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední odborné školy*. VÚOŠ, Praha 1998.
5. Karousová O. a kol.: *Nová maturita*. CERMAT, Praha 2000.
6. Čtrnáctová H. a kol.: *Chemie – katalog cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky*. CERMAT, Praha 2000.

03 POKUSY VE VÝUCE CHEMIE SAMOZŘEJMĚ ANO, ALE JAK?

BOHUSLAV DUŠEK

Katedra společenských věd Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Bohous.Dusek@vscht.cz

Chemie byla a stále je do značné míry experimentální vědou a není jistě třeba přesvědčovat učitele, že i vyučovací předmět chemie musí mít jako nedílnou součást chemické pokusy. Je ovšem více možností, jak může být chemický pokus do výuky začleněn a didakticky využit.

Zásadní rozdělení je na pokusy, které jsou nebo nejsou reálně ve výuce prováděny.

K pokusům, které nejsou reálně prováděny patří:

1. Pokusy, kde je využit pouze jejich záznam (filmový nebo video). Filmový záznam není vlastně pokusem v původním slova smyslu, protože pokus znamená něco zkusit a sledovat, jak to dopadne. Zde se spíše jedná o obrazový popis jevu. U studentů prakticky zcela chybí pocit očekávání a prožitku.
2. Pokusy, které jsou při výuce pouze studenty simulovány na počítači. Tato varianta už lépe odpovídá významu slova pokus, ovšem za předpokladu, že studenti sami mají možnost průběh děje ovlivňovat.

Teprve pokusy reálně prováděné ve výuce lze považovat za chemický pokus v plném smyslu slova:

3. Experimenty jsou prováděny při výuce učitelem (méně často studentem) jako demonstrace.
4. Experimenty provádějí sami studenti jako praktickou metodu výuky.

Žádný z výše uvedených způsobů začlenění pokusu do výuky chemie nelze označit univerzálně za lepší nebo horší. Každý z nich má určité výhody i nevýhody. Učitel by měl v optimálním případě v průběhu školního roku využívat všechny tyto možnosti a/nebo vybírat podle konkrétních podmínek dané školy.

Kriteria, která ovlivňují rozhodování učitele jsou zejména:

1. Ekonomické hledisko, v němž je třeba zvažovat
 - a) pořizovací náklady na základní vybavení školy (od audiovizuální techniky po chemikálie a laboratorní pomůcky), v optimálním případě již na škole toto vybavení existuje, a proto tyto náklady odpadají, nebo bude využíváno i jinými předměty (video, PC),
 - b) provozní náklady zvoleného druhu prezentace experimentu ve výuce.
2. Časový faktor, tj. jak velká část vyučovací doby (případně i přípravě mimo vyučovací dobu) je experimentu věnována.
3. Bezpečnostní faktor, tj. zajištění bezpečnosti žáků v daných podmínkách (zejména v závislosti na počtu žáků ve třídě, vybavení školy).
4. Poslední, nikoliv však nejméně důležité, je didaktické hledisko.

Ekonomické hledisko: nejnižší jsou pořizovací náklady na promítání filmů (ať již tradiční nebo video), nejvyšší náklady jsou na vybavení laboratoře pro práci semimikrotechnikou (mikrotechnikou).

Cena obvyklého vybavení pro práci třídy o 20–30 studentech, tj. 10–15 pracovišť pro studentské experimenty mikrotechnikou včetně společného vybavení (např. váhy), je srovnatelná s cenou stejného počtu PC-pracovišť. Vynaložení pořizovacích nákladů na videotechniku a PC se pro školu ovšem jeví výhodnější, protože vybavení lze používat i v dalších školních předmětech, nejen v chemii.

Provozní náklady jsou ve srovnání s pořizovacími náklady prakticky zanedbatelné u všech způsobů zařazení experimentu do výuky kromě žákovských pokusů. Zejména pokusy prováděné makrotechnikou jsou nákladné hlavně vzhledem k velké spotřebě chemikálií, energie, vody i v současnosti narůstajících nákladů na likvidaci odpadů.

Kritérium ekonomické seřadí pokusy přibližně do řady:

$$F < DP_{\text{makro}} < DP_{\text{promítanýZP}} < DP_{\text{promítanývideo}} \cong PC \cong \cong \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

kde F – film, DP – demonstrační pokus, PC – počítačová simulace, $\check{Z}P$ – žákovský pokus.

Časový faktor. Chemický pokus je vždy časově náročnější než pouhá verbální informace a učitel chemie má (nejen u nás) vždy málo času. Nejméně času ve výuce spotřebuje filmový záznam pokusu. Odpadají většinou didakticky nevyužitelné přípravné a úklidové práce a zdlohavé operace (např. odpařování). Simulované PC experimenty zkracují trvání laboratorních operací na minimum, určitý čas však potřebují studenti na rozhodování, eventuálně opravu chyb.

Časově náročnější jsou reálně prováděné experimenty. V demonstračních pokusech lze některé operace zkrátit použitím předběžně připravených meziproduktů (např. roztoků), ovšem za cenu částečné ztráty autentičnosti. Nejdelší čas je třeba rezervovat pro studentské pokusy. Pracují-li studenti makrotechnikou, je potřebný čas na většinu operací delší než u mikrotechniky.

Posloupnost z hlediska časové náročnosti může být:

$$F < PC < DP_{\text{promítanýZP}} \cong DP_{\text{promítanývideo}} < DP_{\text{makro}} < < \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

Bezpečnost práce je závažným kritériem a bezpečnostní předpisy mohou někdy velmi omezit reálně provádění pokusů. Kritérium nebezpečnosti seřadí pokusy prakticky stejně, jako kritérium časové:

$$F < PC < DP_{\text{promítanýZP}} \cong DP_{\text{promítanývideo}} < DP_{\text{makro}} < < \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

Poslední, nikoliv však nejméně významné je didaktické kritérium. Je třeba především rozlišovat cíl výuky, tj. co chceme žáky pomocí pokusu naučit. Zda jde jen o cíle kognitivní – prostřednictvím pokusu dát žákům informaci, usnadnit jim porozumění a zapamatování si informace, či cíl psychomotorický – naučit žáky určité experimentální dovednosti.

Vedle funkce informativní však má chemický pokus na všech typech škol i funkci formativní a ta se realizuje jen prostřednictvím žákovského pokusu.

Při pokusech jsou využívány metody názorně demonstrační (film a demonstrační pokusy), kde žák je převážně pasivním pozorovatelem a metody praktické (PC – simulace a žákovské pokusy), kde je žák aktivním činitelem. Závažným faktorem je motivační účinek, který u pokusu narůstá s prožitkem a jeho autentičností.

Pořadí efektivnosti z didaktického hlediska:

$$F < PC < DP_{\text{promítaný ZP}} \equiv DP_{\text{promítaný video}} < DP_{\text{makro}} \leq \\ < \dot{Z}P_{\text{makro}} * \dot{Z}P_{\text{mikro}}$$

Podle našich průzkumů mezi žáky na školách 2. i 3. stupně asi 95 % žáků preferuje reálné pokusy před filmem. Pokus na PC není značnou částí žáků vůbec jako chemický pokus vnímán, spíše jako PC hra. 88 % dotázaných preferuje pokusy, které provádějí sami a jako důvod nejčastěji uvádějí, že je to zajímavější, než se jen dívat. Zbývajících 7 % žáků (překvapivě spíše na 3. stupni) dává přednost učitelovým demonstracím většinou z důvodu strachu z nehody při práci s chemikáliemi.

04 MODIFIKACE EXPERIMENTU VE VÝUCE CHEMIE

VÁCLAV RICHTR, MILAN KRAITR
a JITKA ŠTROFOVÁ

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Západočeská univerzita, Veleslavínova 42, 306 19 Plzeň, Česká republika, e-mail: sirotek@kch.zcu.cz

Přestože je chemie disciplinou experimentální a význam experimentů ve výuce nikdo nezpochybňuje, je reálná výuka chemie v poslední době charakterizována menším zastoupením experimentální složky. To je jeden z důvodů, že se chemie řadí k méně oblíbeným předmětům. Na tomto stavu se podílí náročnost přípravy experimentu, velký rozsah probírané látky, omezený přísun finančních prostředků a s ním související negativní přístup některých ředitelů k vybavování chemických kabinetů a v neposlední řadě i osobnost učitele, který se mnohdy z pouhé pohodlnosti raději uchyluje k náhradě experimentu některým z postupů využívajících moderní didaktickou techniku. Aplikace těchto postupů však nemůže přes jejich některé nesporné výhody přímo prováděný chemický experiment zcela nahradit.

V současné době existuje řada dobrých sbírek chemických pokusů vhodných pro školní i mimoškolní činnost. Sortiment originálních experimentů i jejich modifikací v nich uváděných je však poměrně málo proměnlivý. Ukazuje se, že ke zlepšení postavení experimentu ve vyučovacím procesu mohou přispět právě takové modifikace pokusů, které při zachování principu původního experimentu přináší zlepšení z hlediska dostupnosti chemikálií a zařízení, zaručují větší bezpečnost prováděného experimentu, snižují časovou náročnost a zvyšují atraktivitu pokusu za účelem zvýšení motivace žáků. Atraktivní pokus nemusí být složitý ani náročný na chemikálie a vybavení. Je-li časově náročnější, může být předveden s vypuštěním příprav-

ných operací, které budou žákům teoreticky interpretovány dodatečně. Na naší katedře vývoj nových modifikací didakticky využitelných experimentů zaměřujeme jednak na atraktivní pokusy, jednak na experimenty demonstrující procesy probíhající v průmyslové výrobě¹⁻⁶. Ke zlepšení postavení chemického experimentu ve školní výuce se snažíme přispět též pořádáním seminářů s demonstracemi experimentů pro učitele západočeské oblasti i jiných regionů. S těmito semináři, zaměřenými nejčastěji na atraktivní pokusy, máme velmi dobré zkušenosti, protože diskuse s učiteli poskytuje náměty pro další optimalizaci experimentů.

LITERATURA

1. Richtr V.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XIV, 65 (1993).
2. Richtr V., Kraitr M.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XV, 33 (1995).
3. Richtr V., Kraitr M., Štrofová J.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XVI, 49 (1996).
4. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V., v: *Aktuální otázky výuky chemie*, str. 109–114, Gaudeamus, Hradec Králové 1997.
5. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V.: Chem. Listy 92, 567 (1998).
6. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V., v: *51. zjazd chemických spoločností*, str. K-P 9/1-2. Vydav. STU, Bratislava 1999.

05 REAKCE ORGANICKÝCH SLOUČENIN S OXIDY DUSÍKU V ATMOSFÉRE – VÝUKOVÉ MODELÝ¹

KAREL KOLÁŘ a KAREL MYŠKA

Katedra chemie Pedagogické fakulty Vysoké školy pedagogické, Víta Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: KarelKolar@vsp.cz

Chemické reakce organických sloučenin probíhající v atmosféře jsou složitými procesy, při kterých se často tvoří látky, patřící mezi významné kontaminanty životního prostředí^{2,3}. Tuto skutečnost je nezbytné na adekvátní úrovni zohlednit v učivu chemie na všech stupních škol.

Ekologická problematika ve výuce chemie je spojována s určitými vybranými tématy. Pokud jde o procesy probíhající v atmosféře, kterých se účastní organické sloučeniny, obvyklým tématem jsou freony a jejich vliv na ozónovou vrstvu. Tato problematika je uspokojivě zpracována pro potřeby výuky chemie na vysoké, střední i základní škole, chybějí však vhodné demonstrační experimenty.

Z těchto důvodů byly vybrány reakce organických sloučenin s oxidy dusíku, protože v tomto případě je možné navrhnout jednoduché a snadno realizovatelné experimenty, umožňující modelovat průběh reakcí v atmosféře. Z organických sloučenin je vhodné použít uhlovodíků, obzvláště arenů. Produkty reakcí arenů jsou především různé nitrosloučeniny, které lze snadno identifikovat chromatografií na tenké vrstvě po detekci cínatou solí v kyselém prostředí a Ehrlichovým činidlem. Při reakci např. naftalenu s oxidy dusíku vzniká 1-nitronaftalen, ale i 2-nitronaftalen nebo vyššenitrované produkty.

Z testovaných látek nejlépe splňoval požadavky kladené na výuku fenol⁴. Reakce s oxidy dusíku probíhá snadno,

vznikají dobře identifikovatelné produkty v souladu s teoretickými předpoklady. Hlavními produkty reakce fenolu s oxidy dusíku jsou 2-nitrofenol a 4-nitrofenol. Příznivé jsou také výsledky reakce 1-naftolu s oxidy dusíku, při které se tvoří 2-nitro-1-naftol a 4-nitro-1-naftol. V obou případech může probíhat nitrace do vyšších stupňů, vzniká 2,4-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol a 2,4-dinitro-1-naftol. Je-li použito kresolů, tvoří se složitější směsi látek. Při reakci oxidů dusíku např. s *p*-kresolem lze podle očekávání nalézt mezi produkty 4-methyl-2-nitrofenol.

Modelování reakce fenolu s oxidy dusíku v atmosféře bylo uskutečněno jednak v uzavřené zkumavce, jednak na tenké vrstvě pro chromatografii. V prvním případě se do zkumavky naplněné parami fenolu zavádějí oxidy dusíku, získané rozkladem alkalického dusitanu silnou anorganickou kyselinou. Zkumavka se uzavře a po určité době se její obsah ochladí na 0 °C a rozpustí v benzenu. Roztok reakční směsi se analyzuje tenkovrstvou chromatografií. Je použito tenké vrstvy silikagelu (Silufol) a benzenu jako elučního činidla. Detekce chromatogramu se provádí parami amoniaku – nitrofenoly tvoří žluté skvrny. Druhá alternativa se vztahuje k provedení reakce přímo na tenké vrstvě pro chromatografii. Roztok fenolu se nanese na tenkou vrstvu silikagelu (Silufol) a následně okouří oxidy dusíku, připravenými již uvedeným způsobem. Chromatogram se vyvíjí benzenem a detekuje parami amoniaku. Oba postupy poskytují z různých hledisek (např. složení reakční směsi) srovnatelné výsledky.

Popsané experimenty představují jednoduché modely reakcí organických sloučenin s oxidy dusíku v atmosféře. Z hlediska výuky chemie mají tyto simulace reálných procesů význam pro bližší poznání chemických reakcí, které vedou ke vzniku produktů, významně se podílejících na znečišťování životního prostředí.

LITERATURA

1. Grant č. 616/2000, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR.
2. Prousek J.: Chem. Listy 85, 1176 (1991).
3. Nojima K., Kanno S.: Chemosphere 6, 371 (1977).
4. Kolář K.: Biologie, chemie, zeměpis 7, 125 (1998).

06 MOTIVAČNÉ EXPERIMENTY V PRÍPRAVE BUDÚCICH UČITEĽOV CHÉMIE

MIROSLAV PROKŠA a ANNA TÓTHOVÁ

Katedra didaktiky prírodných vied, psychológie a pedagogiky, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: proksa@fns.uniba.sk

Efektivitu motivačného pôsobenia na žiakov v rámci vyučovania chémie výraznou mierou ovplyvňuje predovšetkým osobnosť učiteľa. Učiteľ musí mať dostatočné vedomosti o podstate a možnostiach realizácie tejto dôležitej zložky výchovného a vzdelávacieho pôsobenia. Musí mať osvojené základné techniky, zručnosti a návyky podmieňujúce takúto činnosť. Najdôležitejšia však zrejme bude osobná zanietenosť, zainteresovanosť a vlastná „motivovanosť“ na začleňovanie motivačného pôsobenia do učebného procesu.

Všetky vyššie spomenuté zložky sú implicitne zakom-

ponované do pedagogickej, psychologickéj a didaktickej prípravy budúcich učiteľov chémie na PRIF UK v Bratislave. Napriek tomu sme však pocítovali potrebu zvýrazniť túto zložku prípravy. Preto sme do kurikula z didaktiky chémie zaradili v piatom ročníku výberový predmet: Prostriedky motivácie vo vyučovaní chémie. Obsah predmetu zahŕňa kumulované teoretické psychologické a pedagogické zázemie motivačného pôsobenia vo vyučovaní chémie. V didaktickej zložke upozorňujeme na možné miesta, čas a spôsoby a motivácie vo vyučovaní chémie. Študenti sa tiež detailne zoznámia s konkrétnymi ukázkami motivačných prostriedkov a ich možnou aplikáciou do učebného procesu.

Ťažisko sme v tejto časti predmetu položili predovšetkým na efektne chemické experimenty. O význame školských chemických pokusov z pohľadu ich motivačného potenciálu nájdeme v staršej aj novej didaktickej literatúre množstvo prác¹⁻⁶.

Našej didaktickej verejnosti sú známe aj špeciálne zostavy efektných pokusov, ktoré sú komponované tak, aby bol znásobený ich motivačný účinok zvýraznením emocionálneho rozmeru pokusov, napríklad ich zmysluplným spojením s hudobným sprievodom⁷⁻⁹.

My sme tiež zostavili niekoľko takýchto súborov¹⁰⁻¹². Širšej učiteľskej verejnosti u nás je najlepšie známa show s názvom Chemické divertimento¹⁰. Záujemcom je distribuovaná aj videonahrávka tejto show. V zostave sa umocňuje efektosť a motivačný účinok chemických pokusov ich spojením s hudbou W. A. Mozarta. Spoločným motívom Chemického divertimenta je pestrosť a variácie základného motívu, „dúhového“ efektu chemických pokusov. S priaznivým ohlasom sa stretli aj naše ďalšie chemické show. Napríklad zostava Mesačný svit je súborom luminiscenčných reakcií v sprievode klavírnej sonáty č. 14 cis mol Mesačný svit od L. van Beethovena. Máme vytvorené chemické show aj na modernú rockovú hudbu. Príkladom je súbor variácií pokusu v didaktike chémie bežne označovaného ako fontána. Desiat variácií tohto pokusu robíme v sprievode hudobnej skladby Hommage à J. S. Bach slovenskej rockovej skupiny Collegium musicum. Show nazývame Hommage à la Fontaine¹¹.

Naše skúsenosti s vytváraním a realizovaním takýchto motivačných prostriedkov využívame v spomínanom výberovom predmete. Študenti majú možnosť spoznať už vytvorené a overené zostavy z videozáznamov týchto show. Aby sme však dosiahli hlbšie pochopenie podstaty práce pri ich navrhovaní, príprave a realizácii, na záverečnej prednáške študenti uskutočnia vlastnú zostavu. Potvrdilo sa nám, že aktivita, osobná zainteresovanosť a istá emocionálna spätosť s vlastnou show pozitívne ovplyvňuje ochotu študentov realizovať podobne zamerané motivačné pôsobenie aj v ich reálnom profesionálnom pôsobení na škole.

Študenti nevytvárajú celú zostavu. Tú dostanú vo forme scenára v hotovej podobe. Ich úlohou je zvládnuť chemické experimenty tak, aby boli integrálnou súčasťou celej zostavy (čas uskutočnenia pokusu, dodržiavanie časového rozpisu celej show, dodržanie nadväznosti na hudobný sprievod, spôsob demonštrovania, atď.) Napokon zrealizujú celú show vo forme verejného vystúpenia pred učiteľmi fakulty, kolegami z iných študijných odborov a ročníkov ako aj mimofakultných záujemcov.

Ako ukážku uvedieme zostavu Okná chémie dokorán s podnadpisom Óda na červenú kapustu. Show pozostáva z 13 pokusov, ktorých spoločnou črtou je použitie výluhu červe-

nej kapusty jako acidibázického indikátora. Charakter oslavy efektnosti a všestrannosti použití antokyaninů v školských pokusech umocňujeme hudobným sprievodom troch známých Wangelisových skladieb: Hymnus, To the Unknown Man a Bon Voyage.

Pokusy sú realizované v poradí Amoniaková fontána 1, Amoniaková fontána 2, Vodotrysk, Penová sopka, Amoniaková fontána 3, Tajné pismo, Kapustová dúha, Dúhové stĺpce, Elektrolýza, Formaldehydové hodiny, Chemické JoJo, Titrácia, Červená kapusta a pH. Podrobnejší popis pokusov záujemcovia nájdu v našej publikácii *Chémia a my*¹⁰. Prvých päť pokusov sa realizuje počas trvania prvej hudobnej skladby. V sprievode druhej skladby sa uskutočňuje ďalších sedem pokusov. Počas poslednej skladby sa napokon zrealizuje trinásty pokus.

Na záver konštatujeme, že zavedenie pertraktovaného výberového predmetu sa stretlo so živým záujmom študentov a na základe našich skúseností má pozitívny odraz v príprave budúcich učiteľov chémie na motivačné pôsobenie v učebnom procese.

LITERATÚRA

1. Beneš P.: *Reálné modelové experimenty ve výuce chemie*, str. 118. Pedagogická fakulta UK, Praha 1999.
2. Prokša M., v: *Didaktika chémie, její současnost a perspektivy*, str. 20. Masarykova univerzita, Brno 1997.
3. Solárová M.: *Biologie, chemie, zeměpis 2*, 71 (1995).
4. Solárová M.: *Chemické pokusy pro základní a střední školu*, str. 95. Paido, Brno 1996.
5. Prokša M.: *J. Chem. Educ.* 72, 931 (1995).
6. Prokša M.: *J. Chem. Educ.* 74, 942 (1997).
7. Holada K., Beneš P.: *Rhapsody in Blue. XVII. Mezinárodní chemická olympiáda*, Bratislava 1985.
8. Holada K.: *Biologie, chemie, zeměpis 8*, 31 (1999).
9. Holada K.: *Biologie, chemie, zeměpis 8*, 76 (1999).
10. Prokša M.: *Chémia a my*, str. 163. SPN, Bratislava 1997.
11. Prokša M.: *Biologie, chemie, zeměpis 9*, 80 (2000).
12. Prokša M., v: *Aktualne problemy edukacji chemicznej*, str. 102. Opole 1999.

07 VYUŽITÍ POČÍTAČOVÉ SÍŤE INTERNET NA ZÁKLADNÍCH A STŘEDNÍCH ŠKOLÁCH

LUDĚK JANČÁŘ a MARTIN VIDEMAN

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity, Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika, e-mail: jancar@ped.muni.cz

Příspěvek se zabývá využíváním počítačové sítě Internet učitelů, žáků a studentů základních a středních škol. Byl výtíčován a zvolen reprezentativní vzorek 24 škol z Brna a okolí: 11 základních škol, 2 střední odborné školy a 11 gymnázií (z toho dvě soukromá).

Výzkum využívání počítačové sítě Internet se zaměřil především na učitele a zabýval se zejména následujícími otázkami a okruhy:

- učitelé (věk: 21–30, 31–40, 41–50, 51 a více let; pohlaví: ženy, muži),

- aprobace (chemie –, nechemické aprobace),
- připojení školy k Internetu (ne, ano – modem nebo pevná linka),
- kdo má ve škole přístup na Internet (ředitel, učitelé informatiky, ostatní učitelé, žáci v hodinách informatiky, žáci i mimo hodin informatiky),
- jak často používají Internet (vůbec, několikrát, 1–2 krát za měsíc, 1 krát týdně, častěji),
- jakou službu Internetu používají (e-mail, World Wide Web – WWW, přenos souborů, Telnet, elektronické diskusní skupiny, Chat),
- používají učitelé WWW k získání informací a rozšíření vědomostí v oborech jejich aprobace (ne, někdy, často),
- využívají učitelé chemie informace získané na Internetu ve výuce chemie (ne, někdy, často),
- využívají učitelé nechemických aprobací informace získané na Internetu ve výuce svých předmětů (ne, někdy, často),
- jaký druh informací získaných z Internetu použili učitelé chemie ve výuce chemie (žádný, pokusy, teorii, tajenky nebo hry, vzorce nebo schémata, obrázky, jiný),
- jaký druh informací získaných z Internetu použili učitelé nechemických aprobací ve výuce svých předmětů (žádný, teorii nebo literaturu, obrázky nebo mapy, tajenky nebo hry, tabulky nebo schémata, jiný),
- co by chtěli učitelé k práci s Internetem dodat, doporučit či poznamenat.

Výsledek výzkumu potvrdil předpoklad, že již většina základních škol (75 %) je napojena na Internet, i když některé pouze přes modem. Gymnázia a ostatní střední školy jsou již dnes v podstatě všechny připojeny k Internetu, a to většinou pomocí pevné linky (80 %). Je-li škola připojena na Internet, již na 90 % škol mají k Internetu přístup i všichni učitelé, žáci a studenti a ne jen vedení školy. Ve frekvenci používání Internetu jsou značné diference mezi školami i mezi samotnými učiteli, žáky a studenty. Nejvíce je žáky a studenty používán e-mail a Chat (70 %), učitelé pak převážně e-mail a zdroj informací cestou WWW (80 %). Učitelé chemie, kteří používají informace získané z Internetu ve výuce chemie často je zhruba 15 % a jako druh informací používají zejména teorii (32 %) nebo vzorce a schémata (20 %).

08 POPULARIZACE CHEMIE POMOCÍ MULTIMEDIA

MARKÉTA PEČIVOVÁ, VÁCLAV KOLSKÝ,
JAROSLAV REJNEK a JANA ŠAULIOVÁ

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika, e-mail: pecivova@pf.ujep.cz

Chemie se jako vyučovací předmět ocitá takřka až na samém konci oblíbených předmětů, k čemuž přispívá nejen její náročnost na porozumění, ale v neposlední řadě též rostoucí chemizace našeho každodenního života, chápaná často jako negativní stránka rozvoje moderní společnosti. Je to dáno také tím, že se stále zvyšuje ekologické povědomí, především u mladé generace.

Cílem vytvořeného multimediálního programu je proto popularizace chemie a její předvedení jako významného obo-

ru, zasahujícího do mnoha oblastí života člověka současnosti. Na vytvořeném multimédiu jsme se pokusili ukázat nejen učitelům a žákům, ale celé široké veřejnosti populárně naučným způsobem, na příkladu chemie chloru, nezastupitelnou roli chemie v životě lidí.

Hlavním motivem pro vytvoření tohoto multimediálního programu bylo přístupnou formou ukázat zřetelně to, co si většina lidí vůbec neuvědomuje, nebo co považuje za samozřejmé. Totiž doložit, že s chemickými výrobky, a z nich odvozenými produkty průmyslu, se setkáváme doslova na každém kroku, takže chemické sloučeniny ovlivňují, usměrňují a omezují život každého z nás.

Za tímto účelem byl pracovníky katedry chemie vytvořen scénář, podle kterého zpracovala firma EURORENT pod vedením autorů scénáře multimediální program na CD nosiči, ukazující obrovský význam chloru a výrobků, k jehož výrobě je chloru zapotřebí.

Jedná se o interaktivní multimediální program, doplněný hudbou a mluveným slovem. V programu je možné se pohybovat pomocí aktivních objektů grafických, anebo textových, které je možné poznat podle změny kurzoru. Realita je jednak zprostředkovávána záběry předmětů vytvořených technologií virtuální reality, které lze pomocí elektronické myši posouvat v prostoru, dále rozpořhovanými animacemi, či filmovými záběry různých činností a fotografiemi různých předmětů denní potřeby.

Multimediální program nazvaný „Chlor a jeho význam“ lze v podstatě rozdělit po stránce obsahové na tři oddíly.

V první části jsou pomocí animací chemických pokusů ukázány některé vlastnosti chloru jako prvku. Druhý oddíl ukazuje přehledně pomocí rozpořhovaných animací principy výroby tohoto prvku.

Třetí, stěžejní část programu ukazuje předměty, jejichž výroba je s chlorem spojena v denním životě. Provádí uživatele multimedia jednotlivými prostorami domu, poukazuje na předměty, jejichž výroba se bez chloru neobejde. Prochází se kuchyní, pokoji, koupelnou. Dále se přechází do zahrady a nakonec se uživatel dostane až k řece. Předmět, jehož výroba s chlorem nějak souvisí, je na obrazovce nasvícen. Uživatel si u tohoto předmětu může zjistit jednak princip výroby látky, která je s chlorem spojena, anebo pod heslem „Význam“ může zjistit i její další možné použití.

Program, ve kterém je tento multimediální program vytvořen, je samospouštěcí. Je možné jej otevřít na jakémkoliv PC, kde je instalován nejméně Windows 95, dále zvuková karta a CD jednotka.

09 FILATELISTICKÁ PROCHÁZKA HISTORIÍ CHEMIE

LUDEK HOLUB

Odborná skupina pro historii chemického průmyslu České společnosti průmyslové chemie, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1, Česká republika

Tematika oboru chemie se objevuje ve známkové tvorbě na portrétech významných chemiků^{1,2} u příležitosti vzpomnutí jejich narozenin nebo důležitých objevů, či udělení Nobelových cen, ale také v souvislosti s nástupem průmyslové

chemie, především zpracování ropy a zemního plynu, případně symbolikou sjezdů chemických společností apod. Reprezentativní tematická sbírka zahrnuje za tři čtvrtiny století (od roku 1923) nejméně tři tisíce různých známek včetně pamětních aršíků a obálek prvního dne vydání. Filatelistická procházka historií chemie, doplněná barevnou ilustrací poštovních známek, je zaměřena na souvislosti a aplikace v českých zemích.

V úvodu jsou zachyceny počátky chemie, učení Aristotelova a rozkvět alchymie v Rudolfínské době se skrovnými pozůstatky alchymistických dílen v Čechách a na Moravě (Tycho de Brahe, Paracelsus), i metalurgická chemie Agricola. Období vědecké revoluce je charakterizováno objeviteli jednotlivých prvků ve vztahu k českým zemím. Je naznačena cesta k periodické soustavě prvků od počátečního zkoumání plynů, Lavoisierova oxidační teorie, vytvoření pojmu triád a objevu nových prvků spektrální analýzou většinou v Bunsenově laboratoři. Pracoval v ní český profesor Brauner, ruský chemik Mendělejev a rakouský chemik Auer. Mezi Braunerem a Mendělejevem se vyvinulo vřelé přátelství a korespondence i osobní návštěvy. Objev radioaktivity a izolace polonia a rádia M. Curie-Sklodowskou z jáchymovského smolince otevřely bránu k atomovému věku. Vznikla škola jaderné fyziky, spojená se jmény Bohr, Planck, Hahn, Rutherford, Einstein, Fermi aj.

Organická syntéza močoviny Wöhlerem byla zhodnocena jako největší objev 19. století. Návrh strukturálního vzorce benzenu definoval Kekulé, který pocházel ze staročeské rodiny. Výzkumem opticky aktivních látek se zabýval Pasteur, který navštívil Prahu. Nalezl cestu od chemie k biologii a medicíně.

Období průmyslové revoluce je spojeno s rozvojem železářství, počátky výroby svítiplynu a vznikem továren na zpracování dehtu (Moravská Ostrava), který byl surovinou k výrobě organických barviv. Ta se začala používat i k tisku poštovních známek. Technická chemie je dokumentována rozvojem organických i anorganických technologií v českých zemích. Je zdůrazněna těžba ropy (Hodonín) a její zpracování na petrolej, benzin a motorovou naftu a pozdější pyrolýzou ropných frakcí na petrochemikálie. Z nich se připravují složité organické látky – léčiva, pesticidy, barviva, tenzidy, plasty, elastoméry a chemická vlákna.

Doplňující závěr tvoří tematický celek československých známek, kde dominují profesor Heyrovský, jako první Čech oceněný Nobelovou cenou a symbolický námět molekulového modelu adamantanu, který izoloval profesor Landa z hodonínské ropy. Znamka vyšla u příležitosti stoletého jubilea Československé společnosti chemické roku 1966.

Příspěvek je věnován památce profesora Vlada Preloga, který se zasloužil jako odborný poradce o vydání první švýcarské monografie³ s historií chemie na poštovních známkách.

LITERATURA

1. Brugge G.: *Das Buch der grossen Chemiker*. Berlin, 1929.
2. Holub L.: *Chemická technologie. v: Studie o technice v českých zemích 1918–1945*, str. 205–257. Národní technické muzeum, Praha 1995.
3. Heilbronner E., Miller F. A.: *A Philatelic Remble through Chemistry*. Helvetica Chimica Acta, Basel 1998.

01 VODA – KLÍČOVÝ FENOMÉN PŘI VÝROBĚ A UŽITÍ PAPIŘU A PAPIRENSKÝCH VÝROBKŮ

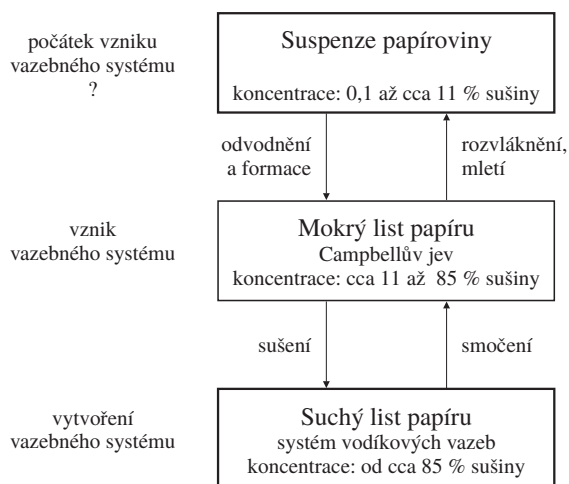
MILOSLAV MILICHOVSKÝ

Katedra dřeva, celulózy a papíru, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: miloslav.milichovsky@upce.cz

Papír a papírenské výrobky z vodného prostředí vznikají a vodou a vodným prostředím jsou, pokud nechceme jinak, běžně rozrušovány a napadány, přičemž se rozpadají ve své původní vláknité i nevláknité složky. Tato vlastnost je na jedné straně vítána pro:

- jeho přátelskost k životnímu prostředí v případě, je-li odhozen či deponován,
- jeho relativně snadnou úzkou recyklovatelnost přes jeho výrobce, na druhé straně je však obvykle nevýhodná ze strany uživatelů. Proto se papír a papírenské výrobky:
- klíží, aby se zajistila jejich časově omezená odolnost vůči vodnému prostředí,
- upravují prostředky zvyšujícími jeho pevnost za mokra,
- povrchově upravují, laminují, kaširují apod., aby se vytvořila bariéra vůči vodě a vodnému prostředí.

Důležitou roli hraje voda rovněž při praní¹⁻² a mletí⁵ buničín a dalších vláknitých surovin. Schematicky lze vznik papíru a dalších papírenských výrobků pomocí vodného prostředí a naopak jeho rozrušování tímto prostředím znázornit dle obr. 1. Papírenská suspenze je po odvodnění a formaci lisována a zbývajícího zbytku vody se zbaví tepelným působením v sušící části výrobního zařízení. Tím papírenský výrobek získá tvar, ale i potřebnou pevnost a houževnatost. Tyto vlastnosti však nejsou jen dány vyhovujícími pevnostními vlastnostmi použitých vláknitých složek (pouhé jejich mechanické propletení by na dosažení těchto relativně vysokých pevností nestačilo), ale zejména jejich zcela zvláštními vazebnými (kohesivními) schopnostmi, které se však uplatňují pouze jen v přítomnosti vody a vodného prostředí. Je přitom příznačné, že těmito hydrokohesivními vlastnostmi se vyznačují celulózové materiály společně s dalšími polysacharidy

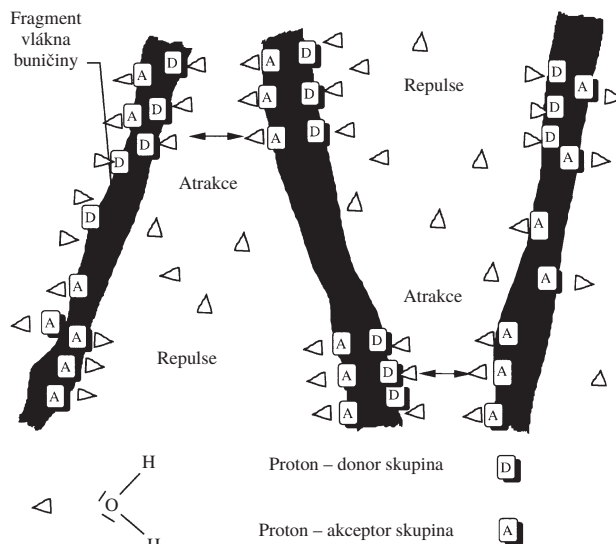


Obr. 1. Schematické znázornění vzniku a rozpadu listu papíru

různého typu (hexosany či pentosany). Všeobecně se má za to, že touto zprostředkující kohesivní vazbou v suchém stavu je vazba vodíková, vytvořená ale pouze z vodného prostředí. Pro lepší vystižení je proto výhodné ji označovat jako hydrokohesivní vazbu. Voda a její prostředí se přitom nechovají jako inertní transportní či jinak pomocná složka, ale přímo se podílejí při vytváření vazebného kohesivního systému vodíkových vazeb. O tom sice nelze usuzovat pouze na základě adhesivního chování mokrého listu papíru, protože nelineární růst pevnosti mokrého listu papíru v závislosti na jeho sušině (k prudkému růstu pevnosti dochází od sušiny cca 60 %, což dle Stona a Scallana³ odpovídá odstraňování podílu vody obsažené již jen v mikropórech) lze kvalitativně vysvětlit pomocí tzv. Campbellova⁴ jevu (viz dále), ale zejména na základě zvláštního chování papírenských suspenzí při nižších koncentracích.

K typickým zvláštním chováním papírenských suspenzí o nižších koncentracích lze počítat chování při velmi nízkých koncentracích, tzv. rheosedimentaci a jistou relativně vysokou iniciální pevnost papírenských suspenzí po odstranění volné vody pouhou gravitací (cca od koncentrace 11 %). Iniciální pevnosti takovýchto objektů o 15 % koncentraci (sušině) sice v destilované vodě dosahují cca 0,75–1,0 % pevnosti v suchém stavu, ale jsou silně závislé na přidavku dalších látek hydrofilní povahy i neiontového charakteru např. formamidů, močoviny apod.⁵⁻⁷ Vysvětlení takového chování a případně dalšího chování je možno zatím jen na základě představy o hydračních silách, které působí právě jen ve vodném prostředí a jsou tímto prostředím ovlivňovány (přidavkem látek iontového i neiontového charakteru).

Hydrační síly, jejichž představa je znázorněna na obr. 2, jsou vyvolány různou orientací molekul vody nacházejících se v bezprostřední blízkosti povrchů hydrofilních vláken a ostatních částic v papírenské suspenzi⁸. Podle charakteru jednotlivých mikrolokalit (přítomnost proton akceptorových či naopak proton donorových skupin) pak dochází k rozdílné orientaci dipólů molekul vody přítomných v blízkosti těchto lokalit



Obr. 2. Schematické znázornění vzniku a charakteru působení odpuzovacích a přitažlivých hydračních sil v případě interakcí vláknitých celulózových materiálů

buď směrem H-atomů, nebo naopak O-atomů jednotlivých molekul vody k povrchům těchto mikrolokalit. Tato směrová orientace molekul vody je difúzního charakteru a s růstem vzdálenosti od těchto mikrolokalit postupně odeznívá⁸⁻⁹. Při interakci mikrolokalit⁷⁻⁹ s opačnými orientacemi molekul vody pak vznikají tzv. přitažlivé hydrační síly a naopak interakcí mikrolokalit se stejně orientovanými molekulami vody odpudivé hydrační síly.

Rheosedimentace

Hydratované buničiny a ostatní celulóзовé materiály (a nejen tyto) tvořící papírenské suspenze se vyznačují tím, že ve vodě vytvářejí při nízkých koncentracích (pod 0,1 %) flokule, které se s růstem koncentrace spojují a vytvářejí prostorovou síťovinu. Tento proces samozřejmě probíhá i opačně a je zřejmě podobný obdobným procesům probíhajícím v mikroměřítku při zředování některých quasigelovitých soustav, jakými jsou např. některé UF předkondenzáty, PES apod. Právě tyto soustavy nám slouží k modelování míry uplatňování hydračních sil při interakcích hydratovaných hydrofilních soustav, protože jejich zvláštní chování při zředování nelze jiným způsobem vysvětlit¹⁰.

Jak zjistili Smellie a La Mer¹¹ při sedimentaci síťoviny z fosfátových slizovitých kalů, relativní pohyb vláknité prostorové síťoviny vzhledem k vodnému prostředí, protože vytváří souvislé kontinuum, lze docela dobře popsat obecnou rovnicí kontinuity.

Zjistili jsme, že proces stlačování prostorové síťoviny vyvolaný působením vnějšího pole je typickým právě pro chování papírenských suspenzí a velmi snadno pozorovatelný a popsatelný právě při sedimentaci. Proces jsme pro lepší vystižení a odlišení od klasické Stokesovské sedimentace nazvali rheosedimentací¹³⁻¹⁴ – jde o sledování reologie síťoviny sedimentací. Experimentálně se jedná o jednoduchou metodu vhodnou i do provozních podmínek, při které se sleduje časová závislost poklesu rozhraní vyčeřená voda – vláknitá suspenze (síťovina). Charakter vazby mezi jednotlivými útvary tvořícími síťovinu papíroviny je dosud předmětem dohadů.

Z dlouhodobých zkušeností a pozorování se stále více ukazuje, že podmínkou schopnosti papírenské suspenze k vytvoření papíru a papírenských výrobků dostatečných pevností, tj. s dostatečnou přirozenou hydrokohezí, je právě schopnost rheosedimentovat. Stačí např. relativně nepatrný chemický zásah do struktury celulózy (např. selektivní oxidací $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin do různého stupně substituce na oxixelulózu nebo jejich nitrací na nitrocelulózu), který změní toto chování do té míry, že tyto celulózy s vysokým stupněm substituce prakticky již nerheosedimentují a též není možné z nich vyrobit papír nebo jiný papírenský výrobek s dostatečnou pevností. Toto samozřejmě též platí i pro jiné necelulóзовé vláknité suroviny syntetického či minerálního typu. Z tohoto důvodu lze implicitně usuzovat na to, že fyzikální vazby mezi vláknitými útvary síťoviny v papírovíně jsou tvořeny hydračními silami.

Z praktického hlediska je obvykle největší pozornost věnována opačnému pochodu, tj. působení vody na papír.

Působení vody v kapalné a plynné podobě

Voda a vodné prostředí tak jak se nejnvýznamněji podílí na

vzniku papíru a jeho vlastnostech při výrobě, tak i v kapalné a plynné podobě, nejvíce ovlivňuje vlastnosti a chování papíru a papírenských výrobků. Schopnost papíru přijímat vodu v kapalné a plynné podobě charakterizují pojmy jako zaklížení a hygroskopičnost papíru. Pojmy charakterizující rozměrovou stabilitu papíru při působení vody v její kapalné a plynné podobě jsou pak hydrostabilita a hygrostabilita¹⁵.

Pojmová rozlišitelnost je důležitá z důvodů rozdílných mechanismů a fyzikálně-chemických principů působení vody na papír v její plynné či kapalné podobě.

Voda v papíru ovlivňuje nejdůležitější vlastnosti papíru jako:

- pevnostní vlastnosti;
- mechanické vlastnosti (např. tuhost, plastičnost atd.);
- rozměr papíru, tj. tzv. hydrostabilitu a hygrostabilitu (papír se roztahuje nejvíce ve směru kolmém na směr tahu, kterému byl vystaven při jeho sušení, obvykle se jedná o podélný směr z hlediska směru jeho výroby);
- elektrické vlastnosti (elektrická permitivita papíru se přítomností vody v papíru zvyšuje a tím klesá elektrostatický náboj papíru resp. statická elektřina);
- optické vlastnosti (např. průhlednost papíru stoupá s rostoucím obsahem vody v papíru, zaplní-li se v papíru nejméně mikropóry a střední póry);
- zvukově-izolační vlastnosti (šíření zvuku papírem roste s rostoucím obsahem vody v papíru).

Většina výše zmíněných vlastností je pak ovlivňována zejména vodou umístěnou v mikropórech.

Působení vody na papír souvisí s jeho molekulárně-povrchovými vlastnostmi – papír je materiál hydrofilní povahy s pórovitou strukturou. Z hlediska funkčnosti je výhodné dělit pórovitou strukturu papíru na^{3,17}:

- makropóry (póry, jejichž velikost je větší jak 1000 nm),
- střední póry (póry o velikosti 100 až 1000 nm),
- mikropóry (póry o velikosti 0,1 resp. 0,2 nm až 100 nm).

Umístování vody v papíru

V makropórech probíhá transport kapalné vody při kapilárním toku, zatímco kondenzace vodní páry v mikropórech. Střední póry tvoří přechodovou oblast struktury papíru, kde probíhá jak penetrace vody, tak kondenzace vodní páry při vyšších relativních vlhkostech vzduchu.

Zjednodušeně se dá říci, že mikropóry ovlivňují rovnovážné chování papíru ve styku s vodou – jeho termodynamiku, zatímco makropóry transport vody v papíru resp. pronikání vody papírem – jeho kinetiku.

Rozměrové změny papíru při odstraňování vody – smrštnění, nebo naopak při přijímání vody – roztahování, souvisejí pak s vodou odstraňovanou nebo naopak umístěnou zejména v mikropórech. Totiž při odstraňování vody z mikropórů se mezivláknenný vazebný systém v papíru vytváří, zatímco při umístování vody do mikropórů se naopak porušuje.

Umístění vody v papíru rovněž podstatnou měrou ovlivňuje permitivitu elektrostatického pole papíru, tj. jeho dielektrickou konstantu, tzn. i elektrickou vodivost papíru a s tím spojený vznik statické elektřiny. Je logické, že k podstatnému zvýšení relativní elektrické permitivity papíru přispívá zejména voda umístěná v mikropórech.

Umístění nebo naopak odstranění vody z mikropórů je termodynamická záležitost. Rychlost umístování – kinetika

tohoto procesu, je pak rozdílná pro kapalnou formu vody – řízena kapilárním tokem a plynnou formu vody – řízena difúzí páry vzduchem.

Kapalná voda – kapilární tok

Voda vnikající do pórů v papíru je vtažována do jejich nitra kapilárním tlakem řídicím se tzv. Laplaceovou rovnicí (v případě kapilár válcového tvaru).

Opakem kapilárního tlaku je v případě pohyblivých stěn kapiláry adhesní tlak, tj. síla $F = p \cdot A$, která v případě kapaliny umístěné v mezeře o šířce r mezi dvěma ploškami velikosti A , jaká je třeba k odtržení těchto plošek od sebe. Přitom tlak p je určen stejným vztahem jako je Laplaceova rovnice. V případě vody se přitom jedná o hydroadhezi a tento jev se označuje jako Campbellův⁴.

Rychlost pronikání vody papírem ve směru osy x se řídí tzv. Lucas-Wahsburnovou rovnicí (viz např.¹⁶).

Vodní pára

Zatímco odpařování a kondenzace vodní páry z povrchových pórů papíru je poměrně jednoduchou záležitostí – závisí pouze na rozdílu parciálních tenzí vodní páry nad povrchovými póry a tenzí vodní páry ve vzduchu omývající tyto póry – je tento proces ve vnitřních pórech složitější.

Spokojujeme se proto alespoň s termodynamickým popisem, jehož mechanismus vyplývá z tzv. Kelvinovy rovnice vyjadřující vztah mezi tenzí páry nad rovnou hladinou volné kapaliny – p a zakřivenou hladinou kapaliny umístěnou v kapiláře o poloměru r – p_r (viz např.¹⁵⁻¹⁶).

*Sorpční hysterese vody*¹⁷⁻¹⁸

Vlákna buničiny sorbují a desorbují páru tak dlouho, až je dosaženo rovnováhy. Množství sorbované vody však nezávisí pouze na relativním tlaku resp. vlhkosti ovzduší, jak bylo řečeno, ale též na směru z jakého bylo dané rovnováhy dosaženo – zdali sušením mokrého papíru, či naopak vlhčením suchého papíru. Tento jev je nazýván sorpční hysteresí. Charakteristickým pro tento jev je skutečnost, že vlhkost papíru dosažená při adsorpci vody (tj. při zvlhčování) je nižší než při její desorpci (tj. při vysychání).

Další důležitou skutečností je, že v případě desorpce vody z buničiny, která nebyla ještě nikdy sušena, leží tato křivka nad všemi ostatními, tj. buničina za srovnatelných podmínek dosahuje nejvyšší rovnovážné vlhkosti. Opakovanou desorpci a adsorpci se pak hysterese smyčka neustále zužuje¹⁹, tj. rozdíly rovnovážných vlhkostí papíru dosahované jeho sušením nebo naopak zvlhčováním klimatizací vzorků původně vlhkých či naopak suchých papírů při stejné relativní vlhkosti vzduchu, jsou čím dále menší.

*Kroucení papíru*²⁰⁻²¹

S hydrostabilitou papíru projevující se v jeho rozměrových změnách, kroucení, vrásnění, vytváření „boulí“, „talířů“ apod., se setkáváme na každém kroku při jeho používání. Týká se prakticky všech druhů a sortimentů jak papírů, tak i kartonů a lepenek. Obzvláštního významu však nabývá u tiskových papírů a dalších potiskovaných papírů, kartonů a lepenek

v souvislosti se stále se rozšiřujícím sortimentem vodou ředitelných tiskových barev.

Je zajímavé, že v praxi se často tyto vlastnosti dávají do souvislosti spíše s orientací vláken v papíru (často u formátového zboží slyšíme otázku „v jakém směru jsou vlákna?“) než s jinými vlivy. Důležitým vlivem v tomto smyslu je, kromě strukturních nerovnoměrností u papírů a zejména lepenek, zvláště směr napětí v tahu, ale i např. v příčném stlačení (viz např. Clupac systém, např.²²), jakému je papír vystaven v průběhu sušení.

Reverzibilnost procesu papír – suspenze papíroviny

Ze sorpční hysterese a z toho plynoucích dopadů na chování papíru vyplývá, že reverzibilnost procesu suspenze papíroviny – papír, tak jak je znázorněna na obr. 1, je do jisté míry zidealizovaná. Je přitom známo, že ztráta bobtnatelnosti buničiny (známá též pod názvem hornatění) stoupá, jsou-li procesu sušení a opětovnému smáčení podrobovány buničiny se vzrůstajícím obsahem celulózy, tj. směrem k nízkovýtěžkovým buničinám²³⁻²⁵.

Malomey a Paulapuro²⁶ vyvozují ze svých nejnovějších pórovitostních měření s pomocí termopórozimetrie, že u vláken bělené sulfátové ECF buničiny ireverzibilně kolapsují při sušení pouze makropóry, zatímco mikropóry se chovají reverzibilně při sušení a opětovném smočení. To znamená, že hornatění je způsobeno vznikem vazeb spojujících jednotlivé stěny vláken mezi sebou odolných vůči působení vody. Nemají pro tento jev exaktní vysvětlení.

Jev lze však explicitně vysvětlit, uvědomíme-li si působení dostatečně pevných a rozsáhlých přitažlivých hydračních vazeb, které neumožní významné oddálení (tedy i bobtnání) svázaných stěn vláken po jejich smočení od sebe. Přispějeme-li však k tomuto oddálení mechanicky např. mletím, pak se opět tyto makropóry plně regenerují, což potvrzují i oba autoři²⁷. V případě mikropórů jsou zřejmě tyto vzdálenosti tak malé (do 100 nm), že tyto změny nezaznamenáme (hydrační síly se totiž právě uplatňují cca do těchto vzdáleností⁹).

LITERATURA

1. Potůček F.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 626 (1997).
2. Potůček F.: Papír a celulóza 49, 9 (1994).
3. Stone J. E., Scallan A. M.: Tappi J. 50, 496 (1967).
4. Campbell W. B.: Pulp and Paper of Can. 48(3), 103 (1947).
5. Milichovský M.: Tappi J. 73, 221 (1990).
6. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 57, 157 (1994).
7. Milichovský M.: Cellulose Chem. Technol. 2, 607 (1992).
8. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 51, 71 (1988).
9. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 56, 123 (1992/93).
10. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 56, 155 (1992/93).
11. Smellie R. H., La Mer V. K.: J. Colloid Sci. 11, 720 (1956).
12. Milichovský M.: Papír a celulóza 33 (7–8), V61 (1978).
13. Milichovský M., Lébr F., Joch H.: Papír a celulóza 37 (7–8), V61 (1982).
14. Milichovský M., Šestauber K.: Papír a celulóza 42 (9), V54–V58 (1987).

15. Milichovský M.: Papír a celulóza 50 (7–8), 170 (1995).
16. Milichovský M.: *Papírenská chemie – nadmolekulárně chemické základy papírenské technologie*, kap. II. Univerzita Pardubice, Ed. střed., 1991.
17. Milichovský M.: Papír a celulóza 50, 192 (1995).
18. Gebrtová J.: Papír a celulóza 54, 275 (1999).
19. Eklund D., Lindstrom T.: *Paper Chemistry – An Introduction*, kap. II. Grankulla, Finland 1991.
20. Milichovský M.: Papír a celulóza 50, 216 (1995).
21. Gebrtová J.: Svět tisku 6, 78 (1999).
22. Krkoška P., Blažej A.: *Technológia výroby papiera*, kap. 11.4. ALFA Bratislava 1989.
23. Jayme G.: Wochenblatt für Papierfabrikat. 6, 187 (1944).
24. DeRuvo A., Htun M.: *The Role of Fundamental Research in Paper-Making*, Trans. Symp., str. 195–225. Cambridge, MEP London 1981.
25. Laivins G. V., Scallan A. M.: *Products of Papermaking, 10th Fundamental Res. Symp.*, 1235–260, 1993.
26. Maloney T. C., Paulapuro H.: J. Pulp Paper Sci. 25, 430 (1999).

02 EFFECT OF CATIONIC POLYACRYLAMIDE (CPAM) ON INTERACTION BETWEEN PRECIPITATED CaCO₃ (PCC) AND PULP FIBERS

FRANTIŠEK BEDNÁR

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: bednar@hotmail.com

The mechanism by which lower charge density and high molecular mass cationic polyacrylamide (CPAM) operates as retention aid for precipitated calcium carbonate (PCC) has been studied. Depositions were performed in a beaker, stirred at a given rpm. Samples of supernatant were extracted by syringe with 200-mesh screen, their transmittances measured by spectrophotometer, and the amounts of PCC deposited were determined using calibration curve. Then handsheets were prepared by standard procedure and retention determined as

an ash content of the handsheets¹. The effect of CPAM on the interaction between PCC and fibers was investigated in series of experiments where CPAM was used to treat fibers and PCC separately before mixing them together. The amount of CPAM used ranged from the commercially acceptable level² up to unrealistically high dosage for the sake to elucidating factors affecting the interactions.

Some representative results obtained in a system composed of one gram fiber and 0.2 g PCC in 500 ml water are given in Table I. The amount of PCC deposited at low stirring (80 rpm), the amount in handsheet formed from the furnish and the charge (measured as electrophoretic mobility (EM)) of both the fibers and the pigment are shown. It is of interest to note that the charge of PCC is always negative. This is caused apparently due to hydrolysis of CPAM at higher pH taking place during PCC pretreatment³.

Several conclusions are apparent from Table I. Pretreatment of PCC is not effective in increasing retention in sheets formed from untreated fibers (1st column). Pretreatment of both the fibers and the PCC with any dosage of CPAM results

Table I

Summary of results for system: 1 g fiber + 0.2 g PCC in 500 ml distilled water (80rpm). H – CPAM hydrolysed

PCC		Fibers treated with CPAM [mg.g ⁻¹]				
		not treated	0.5	50	0.5 H	50 H
Not treated	A	0\–	0\–	0\+	0\–	0\–
	B	80	90	95	98	98
	C	18	58	61	75	88
0.5 mg.g ⁻¹ CPAM	A	\–	\–	\+	\–	\–
	B	75	85	95	98	98
	C	16	41	68	52	62
50 mg.g ⁻¹ CPAM	A	\–	\–	\+	\–	\–
	B	65	95	98	35	0
	C	21	54	47	16	2

A – charge (PCC/fiber), B – deposition [%], C – retention [%]

Possible mechanisms:

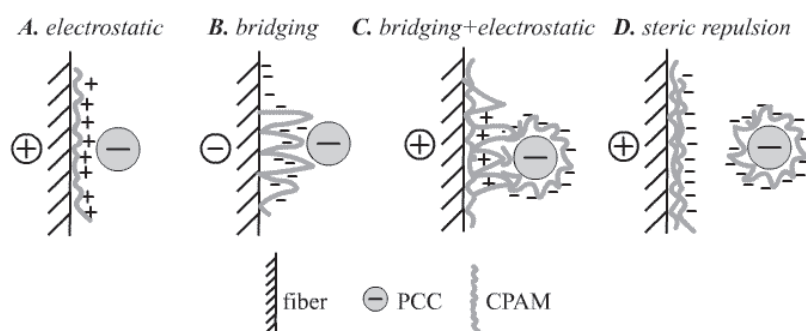


Fig. 1. Possible mechanisms contributed to depositions of PCC on fibers at the presence of PAM. A: fibers covered by PAM, PCC not treated, B: fibers covered by hydrolyzed PAM, PCC not treated, C: fibers fully covered by PAM, PCC fully covered by PAM, D: fibers fully covered by hydrolyzed PAM, PCC fully covered by PAM

in increased retention regardless of charge. However, when fibres treated with CPAM are subjected to hydrolysis at high pH (2 last columns) for the purpose to make them negative, the negative PCC pretreated with a high dosage of CPAM does not deposit (right and bottom corner). The behavior shows that several mechanisms are involved: the electrostatic attraction, the polymer bridging and van der Waals forces, all of which contribute to deposition. For the bridging to take place it is important that either both or at least one of the components is not fully covered by the polymer. If both are fully covered and similarly charged, the steric (and electrostatic) repulsion prevents PCC deposition (Figure 1).

REFERENCES

1. Kocman V., Bruno P. J.: *Tappi* 78, 303 (1996).
2. Stockwell J.: *Bentonite in the Paper Industry*, 26–27 February 1997, Allied Colloids, UK.
3. Aksberg R., Wagberg L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 297 (1989).

03 DISPLACEMENT OF BLACK LIQUOR FROM PULP BED WITH SOLUTIONS OF POLYACRYLAMIDE

FRANTIŠEK POTŮČEK and MILENA MARHANOVÁ

Department of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: frantisek.potucek@upce.cz

In a laboratory washing cell¹, the mechanism of the displacement washing of unbleached kraft pulp was investigated. The step function input change method has been employed in the investigation of displacement of black liquor from the pulp bed. Distilled water as well as aqueous solutions of two types of non-ionic polyacrylamide (Praestol 2300 and Praestol 2500) and of one type of anionic polyacrylamide (Praestol 2350) were used as wash liquids.

To characterize the displacement of alkali lignin, the dispersion flow model was used. For comparison with the pulp bed, a few runs were performed with non-porous particles of styrene-methylmethacrylate copolymer (Umacryl). The average size of Umacryl particles having approximately spherical shape was 1.0 mm.

Quality of the displacement washing can be characterized by the wash yield. The displacement wash yield, WY, evaluated at the wash liquid ratio, RW, equal to unity may be expressed as

$$WY = \frac{\int_{RW=0}^{RW=1} \frac{c_e}{c_0} d(RW)}{\int_{RW=0}^{RW \rightarrow \infty} \frac{c_e}{c_0} d(RW)} \quad (1)$$

where c_e is the exit lignin concentration from the bed and c_0 is the initial lignin concentration in the bed. In Fig. 1, the wash yield is plotted against the Peclet number. The fibre bed consisted of randomly oriented porous particles which are not necessarily geometrically similar, since the length-to-diameter

ratio may vary. An unpredictable labyrinth of the pores of various tortuosity forms a void volume of the bed. Washing of pulp fibres can be thought of as two separate operations: a displacement operation and a leaching operation, both of which occur simultaneously to some extent. It can be supposed that channelling together with leaching of solute from within the fibres are the main factors causing deviations from the plug flow in the displacement washing. On the other hand, washing of the beds packed with non-porous particles is reduced on the displacement of black liquor from interparticle voids without any diffusion of solutes from within the particles.

All types of polyacrylamide used exhibit slightly shear-thinning behaviour. Elasticity of the Praestol solutions should be taken into account as well. It was confirmed that the addition of polyacrylamides to wash water can have an influence on the wash yield. The values of the wash yield obtained for polyacrylamide solutions differ markedly from one another

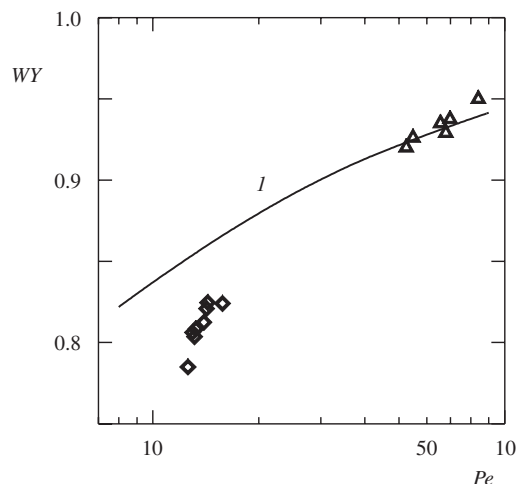


Fig. 1. Wash yield as a function of the Peclet number for wash water. \diamond – pulp fibre bed, Δ – packed bed of Umacryl particles, 1 – theoretical dependence for non-porous particles according to Brenner²

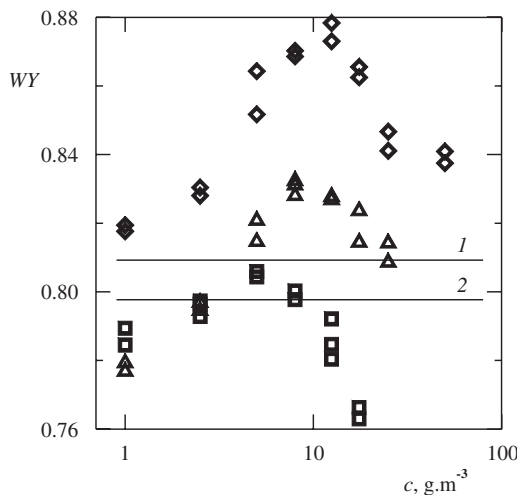


Fig. 2. Influence of the concentration of Praestols 2300 (Δ), 2500 (\diamond), and 2350 (\square) on the wash yield for pulp fibre bed. 95 % confidence limits for water: 1 – upper, 2 – lower

(Fig. 2). Comparing both non-ionic polyacrylamides, the presence of Praestol 2500 in wash water resulted in higher wash yield in the whole range of polymer concentration investigated. The wash yield measured for solutions of Praestol 2300 was to be found slightly greater than that for pure water only in the region of concentration above 5 g.m^{-3} . The difference in mobility of both polyacrylamide solutions offers a possible explanation for greater values of the wash yield attained for Praestol 2500. An decrease in mobility of polymer solutions can be due to the tendency of polyacrylamide to partially hydrate, swell, and form microgels in suitable ionic environments. High molecular weight alkali lignin is a polyelectrolyte because in alkaline solution it contains negatively charged phenolic and carboxylic ions. Owing to this fact, the presence of the anionic polyacrylamides such as Praestol 2350 in the wash water is unsuitable from the point of view of the washing efficiency.

REFERENCES

1. Potůček F.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 626 (1997).
2. Brenner H.: Chem. Eng. Sci. 17, 229 (1962).

04 PITCH FORMATION PRECURSORS IN DOMESTIC WOOD SPECIES¹

VLASTA LUŽÁKOVÁ, TATIANA MARCINČINOVÁ,
and MILAN VRŠKA

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: luzakova@chtf.stuba.sk

The research of the structure and properties of the main wood components, cellulose and lignin, has been for years the source of knowledge providing sustainable development of chemical technology of pulp and paper. In the presence, new nontraditional knowledge sources are searched to ensure in-

Table I

Ratio of saponifiables to unsaponifiables isolated from lipophilic wood extractives by SPE, A, the content of unsaponifiables in wood, B, and the calcium content in wood, C, as precursors of pitch formation

Wood sample	A	B [kg.t ⁻¹ o.d.]	C Ca ⁺⁺ [kg.t ⁻¹ o.d.]	Precursor significance		
				A	B	C
1. Spruce, <i>Picea excelsa</i>	2.75	2.05	0.7851	–	–	–
2. Beech, <i>Fagus sylvatica</i>	0.49	4.29	1.0892	+	–	–
3. Oak, <i>Quercus cerris</i>	0.51	4.45	3.5952	+	–	+
4. Pine, <i>Pinus silvestris</i>	5.44	4.43	0.6785	–	–	–
5. Acacia, <i>Robinia pseudoacacia</i>	0.59	4.86	1.5542		+	+
6. Hornbeam, <i>Carpinus betulus</i>	0.27	6.69	1.3670	+	+	
7. Poplar, <i>Populus alba</i>	2.22	4.66	2.4174	–		+
8. Ash, <i>Fraxinus excelsior</i>	0.33	5.68	1.5959	+	+	+
9. Maple, <i>Acer pseudoplatanus</i>	0.37	4.87	2.0181	+	+	+
10. Birch, <i>Betula alba</i>	2.05	6.47	0.9548	–	+	–
11. Aspen, <i>Populus tremula</i>	1.45	1.95	0.8962	–	–	–
12. Cherry, <i>Cerasus avium</i>	1.25	4.94	1.3352	+		

creased pulp production, decreased production costs, and environmental safety according to increasing legislation requirements. An increased attention is paid to wood extractives, mainly with their participation in undesirable pitch formation. As they enter process liquors in delignification and bleaching they form more or less stable colloidal systems in pulp fibre suspensions according to complex conditions. They exist there as colloidal particles or aggregate into large particles, which deposit in the form of a pitch, either alone or together with fibres and additives, on the technological equipment and fibres, cause disruption of pulp production, but most of all, they reduce the efficiency of expensive bleaching chemicals and additives, deteriorate the final product quality and cause significant economic loss. However, total extractives cannot be used as an index for predicting pitch problems. They are primarily caused by lipophilic wood extractives². The low ratio of saponifiables to unsaponifiables in aspen wood has been reported as contributing substantially to the pitch problems during kraft pulping³. Calcium ions produce insoluble and very sticky soaps with extractive components.

The current state of knowledge about origin, formation and properties of wood extractives and about their biological degradation resulted in partial but not decisive proposals for the pitch problem solution including seasoning of wood, storage of wood chips before processing³, application of pitch scavengers⁴, surfactants^{5,6}, as well as biological approaches using enzymes and fungi⁷. The problems become urgent at increased pulp production and with closed systems. The aim of this work was to evaluate the significance of the three assumed precursors of pitch formation originated from wood when the first precursor, A, is the ratio of saponifiables, generally fatty acids, resin acids, some steryl esters and glycerides to unsaponifiables, generally waxes, sterols, terpenoic and fatty alcohols, the second precursor, B, is the content of unsaponifiables in wood, and the third precursor, C, is the content of calcium in wood.

The wood sawdust was Soxhlet-extracted with acetone for 30 cycles. The dry extracts were redissolved in diethylether, evaporated to dryness and redissolved in chloroform before analysis by solid-phase extraction using aminopropyl me-

dium polar phase providing separation and quantification of five lipid classes⁸. The calcium content was determined in the ashed wood samples by the atomic absorption spectroscopy⁹.

The higher ratio of saponifiables in the lipophilic extractives, precursor A of pine, spruce, poplar and birch (Tab. I) is assumed to enhance the solubilization of unsaponifiables and reduce formation of sticky aggregates, while the lowest ratio values promoting pitch formation were obtained with hornbeam, ash, maple, beech and oak. The highest content of unsaponifiables was found in the lipophilic extracts of hornbeam, birch and ash. All three examined precursors of pitch formation were significant for ash and maple, two of them for oak, acacia and hornbeam and one for beech, poplar, birch and cherry.

REFERENCES

1. Grant č. 1/6155/99, Grantová agentúra VEGA MŠ SR.
2. Allen L. H.: Pulp Paper Can. 89, T342 (1988).
3. Allen L. H., Sihtolé B. B., MacLeod J. M., et al.: J. Pulp Paper Sci. 17, J85 (1991).
4. Douek M., Allen L. H.: J. Pulp Paper Sci. 17, J171 (1991).
5. Borchardt J. K.: 1998 TAPPI Proc. Pulping Conf., Montreal, Canada, pp. 829–849, 1998.
6. Lužáková V., Fišerová M.: Patent SR 279 085, 1998.
7. Rocheleau M. J., Sihtolé B. B., Allen L. H., Iverson S., Farrell R., Noel Y.: J. Pulp Paper Sci. 24, 37 (1998).
8. Chen T., Breuil C., Carriere S., Hatton J. V.: Tappi 77, 235 (1994).
9. ČSN ISO 777.

05 PERMANENCE AND DURABILITY OF SULPHATE PULPS BLEACHED WITH ECF SEQUENCES AND OF COMMON PAPER PRODUCED

PAVOL KRKOŠKA and KATARÍNA VIZÁROVÁ

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: kdcp@chtf.stuba.sk

The present knowledge indicates that paper decomposition by long term natural or accelerated ageing is a consequence of hydrolysis (acidic, alkaline) and oxidation of cellulose by agents present in paper with co-action of environmental impurities, humidity and light on one hand, and fibre cross-linking and fragility on the other hand. Thermic, biological and mechanical destruction may also have an effect. In most cases it is the combination of the above processes that affects paper decomposition. The result is a degradation of cellulosic, hemicellulosic and lignin macromolecules leading to a decrease in fibre strength and to formation of colour substances that change the colour of paper. Cross-linking causes fragility and brittleness of fibres and paper.

Permanence of paper is measured with many chemical parameters¹⁻³ and mechanical durability parameters^{4,5}. We have collected interesting data on TMP and, especially, CTMP permanence. For example, permanence of explosive sulphite

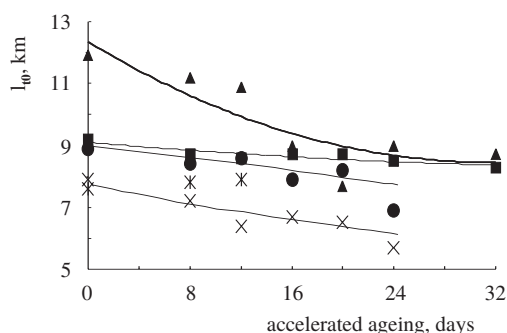


Fig. 1. Fiber strength (I_0) of bleached Sa pulps during accelerated ageing: (x) – Sa pulp of softwoods, classical butch pulping and bleached using sequence CED (softwoods 1992). Sa pulps of softwoods (●) and hardwoods (x), extended pulping and bleaching with sequence OE_{OP}D₁E_PD₂ (1997) and produced in 1998 of softwoods (▲) and hardwoods (■), respectively

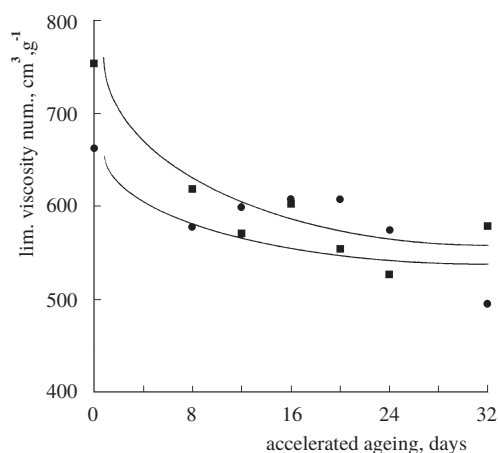


Fig. 2. Behaviour of limiting viscosity (cuene) number of Sa ECF bleached pulps of softwoods (●) and hardwoods (■) during accelerated ageing

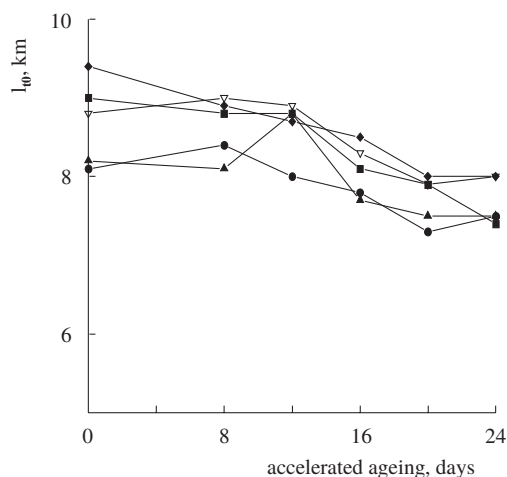


Fig. 3. Durability of commercial papers produced using Sa pulps of hardwoods and softwoods. Pulping and bleaching via Fig. 2 (1997), AKD sized, PCC loaded (■ – copier, ● – offset, ▲ – writing, ◆ – laser, ∇ – register)

CTMP reaches the permanence of bleached Sa chemical pulps and some aspects of strength even improve with ageing. On the other hand, in mixtures containing bleached Sa pulp, CTMP accelerates ageing of sheets. More detailed information is provided in Ref.⁶. In this light, the function lignin plays in ageing of other fibres documents^{7,8} that lignin does not cause reduced mechanical permanence, yet, paper colouring is an accompanying sign of ageing^{6,8}.

Sulphate cooking to Kappa No. 18 (mixed softwoods) or No. 12 (mixed hardwoods) and the consequent ECF oxygen bleaching to Kappa No. 12 or 8 and other oxidative reagents with OE_{OP}D₁E_PD₂ sequences may produce pulps with adequately reduced DP and adequately reduced strength of fibre and strength of paper. This is a result of chemical composition of these whitening agents⁹ and there is a couple of data sets that document such effects with extended Sa pulping of eucalyptus¹⁰ and also Ref.¹¹; similar results were also reported on the basis of our monitoring. This fact is documented by the fibre strength values during accelerated ageing at 103 °C of laboratory sulphate pulp sheets from extended pulping using the method shown on Figure 1, that shows certain reduction in fibre strength and this corresponds to the reduction of the limiting viscosity number (Fig. 2). This reduction matches the reduced tensile strength of sheets. The reduced limiting viscosity number is also identified in relation to ageing of deacidified and alkalinised papers¹². Common papers produced from controlled pulps and sized with AKD sizing agents and

PCC loaded show a remarkable permanence and durability and are suitable for a prolonged use (Fig. 3).

REFERENCES

1. Gurnagul N., Howard R. C., Zou X., Uesaka T., Page D. H.: *J. Pulp Paper Sci.* 19, J 160 (1993).
2. Faulhaber R., Pietrzyk K.: *Wochnbl. Papierfabrik.* 84, 147 (1956).
3. Chamberlain D. C., Priest D. J.: *Cellul. Chem. Technol.* 32, 35 (1998).
4. Krkoška P., Hanus J.: *Cellul. Chem. Technol.* 22, 633 (1988).
5. Krkoška P., Danics E., Porubská J., Hanus J.: *Cellul. Chem. Technol.* 32, 527 (1998).
6. Krkoška P., Mišovec P., Tholtová A.: *Papír a celulóza* 47, 257 (1994).
7. Zou X., Gurnagul N., Deschaletes S., Begin P., Iraci J., Grattan D., Kaminska E., Woods D.: *Proc. The 1998 Process and Product Quality Conference and Trade Fair*, p. 65, Paprican, Montreal 1998.
8. Bird A. J.: *Tappi* 82, 159 (1999).
9. Gratzl J. S.: *Papier* 41, 120 (1987).
10. Irvine G. M., Clark N. B., Recupero C.: *Appita J.* 49, 415 (1996).
11. Fleming B., Sloan T.: *Pulp and Paper* 68, (13) 95 (1994).
12. Kolar J., Strlič M., Novak G., Pilhar B.: *J. Pulp Paper Sci.* 24, 89 (1998).

SEZNAM PŘEDNÁŠEK

Plenární přednášky

- P02 *J. Horák* Úloha technické chemie v životě společnosti 20. století a perspektiva jejího vývoje
- P03 *L. Petruš, J. Nahálková, P. Gemeiner a M. Petrušová* Výskum sacharidov jako diverzifikačného faktora živej hmoty
- P04 *A. Mlčoch a F. Dvořák* Stav chemického průmyslu na území ČR a příležitosti pro jeho rozvoj
- P05 *P. Peters* New pathways for providing chemical information to academic research and education
- P06 *I. Holoubek* Vývojové tendence chemie životního prostředí – perzistentní, bioakumulativní a toxické sloučeniny v životním prostředí
- P07 *L. Jonášová a J. Strnad* Tvorba apatitu na chemicky upraveném titanu

Sekce 1 (Anorganická chemie)

- 1.01 *M. Bálintová a N. Številová* Deferitizácia mletých práškov kremíka
- 1.02 *V. Danielik, P. Fellner a J. Gabčová* Termodynamika polarizovaného fázového rozhrania hliníků–tavenina na báze kryolitu
- 1.03 *J. Šima* Vplyv vlnovej dĺžky žiarenia na účinnosť fotoredoxných dejov
- 1.04 *J. Vinklárek, M. Pavliška, M. Erben a I. Pavlík* Korelace fotoelektronových a elektronových CT-spekter d⁰-komplexů (η^5 -C₅H₅)₂MX₂
- 1.05 *J. Moncol, M. Koman, M. Melník a T. Glowiak* Štruktúrne aspekty 2-chlórnikotínátov meďnatých
- 1.06 *P. Segla, M. Palicová, M. Koman a M. Melník* Spektroskopické štúdium meďnatých karboxylátov s *N*-heterocyklickými ligandmi
- 1.07 *M. Palicová, P. Segla, D. Mikloš, M. Kopcová a M. Melník* Štúdium štruktúry a vlastnosti meďnatých karboxylátov s dusíkovými ligandmi chelátového typu
- 1.08 *M. Vrbová, R. Boča, B. Papánková, P. Šimon, R. Werner, G. Miehe a F. Renz* Metódy štúdia a charakterizácia železnatých komplexov *N*-donorových ligandov, vykazujúcich spin cross-over
- 1.09 *M. Gembický, R. Boča, L. Jäger a Ch. Wagner* A dinuclear nickel (II) complex bridged by tricyanomethanide: structure and magnetic properties
- 1.10 *V. Chudoba, Z. Mička, D. Havlíček a I. Němec* Seleničitany organických bází typu piperazinu
- 1.11 *M. Kohútová, A. Valent a M. Bukovský* Vplyv esterifikovaných foriem kyseliny glutámovej na vlastnosti *N*-salicylidén-glutamátomeďnatých komplexov
- 1.12 *B. Dudová, J. Moncol, D. Hudcová a M. Melník* Antimikrobiálna aktivita nových meďnatých komplexov s bioaktívnymi ligandami

Sekce 2 (Organická a farmaceutická chemie, biochemie)

- 2.01 *M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, P. von R. Schleyer, and A. R. Katritzky* How well do quantitative definitions of aromaticity agree?
- 2.02 *P. Klán, K. Zabadal a D. Heger* 2,5-dimethylfenacyl ester jako nová fotolabilní látka chránící skupinu karboxylových kyselin

- 2.03 J. Hanusek a M. Sedlák Syntéza a kinetika cyklizace poskytující deriváty 2-fenylchinazolin-4-thionu
- 2.04 M. Bartošová a L. Červený Vonné látky na bázi cyklopentadienu
- 2.05 R. Čmelík a P. Pazdera Syntéza derivátů 4- λ^4 -1,2-dithiolo[1,5-*b*][1,2,4]dithiazolu a 3(*R*-karbonylimino)-3*H*-1,2-dithiolů
- 2.06 P. Šimůnek, A. Lyčka a V. Macháček Nekonvenční průběh azokopulace arendiazoniových solí u enaminonů s terciární aminoskupinou
- 2.07 V. Křen, L. Weignerová, P. Sedmera, P. Halada, J. Trnka, and A. Fišerová Multivalent ligands based on ergot alkaloids
- 2.08 L. Kurc, V. Vopravil a L. Červený Charakterizace relativní bazicity katalyzátorů
- 2.09 M. Mečiarová, Š. Toma a A. Heribanová Vplyv ultrazvuku na heterogénne oxidácie s $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 2.10 J. Štetinová, R. Kada, and J. Leško Benzothiazolylycanoacetamides as building blocks in the synthesis of heterocycles
- 2.11 M. Nepraš, J. Urbanec, P. Kapusta a V. Fidler Dvojí fluorescence u některých derivátů 3-aminobenzanthronu
- 2.12 J. Ludvík, H. Krýsová, J. Jirkovský a P. Zuman Elektrochemie azinů: je systém $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ delokalizovaný?
- 2.13 J. Hájíček 19-hydroxy-6,7-didehydroschizozygin *N*-oxid: nový alkaloid ze *Schizozygia coffaeoides*
- 2.14 M. Dukh, V. Pouzar, I. Černý, M. Urbanský, V. Král a P. Drašar Nové steroidní oligopyrrolové makrocykly

Sekce 3 (Anorganické materiály)

- 3.01 J. Leitner, P. Chuchvalec, P. Abrman a D. Sedmidubský Odhad tepených kapacit směsných oxidů
- 3.02 K. Bouzek, Z. Samec a J. Schauer Kinetika transportu inontů přes nové typy iontoměničových membrán
- 3.03 M. Vlček a A. Sklenář Využití amorfních chalkogenidů ve výrobě transparentních hologramů
- 3.04 P. Beran, J. Stejskal, A. Strejc, D. Sedmidubský a M. Nevřiva Supravodivé tenké vrstvy na bázi oxidového systému BiSrCaCuO
- 3.05 P. Nekvindová, Z. Brychta, J. Vacík, J. Červená a J. Špírková Studium optických vlastností $\alpha\text{-APE:LiNbO}_3$
- 3.06 P. Nebolová, V. Peřina, I. Jirka, Z. Bastl a J. Špírková Planární optické vlnovody ve skleněných podložkách obsahující měď nebo erbium
- 3.07 J. Stejskal a J. Leitner Některé aspekty přípravy tenkých vrstev nitridů prvků 3. podskupiny
- 3.08 Z. Holková a L. Pach Transparentné mullitové vrstvy
- 3.09 N. Številová a M. Luxová Mechanochemická modifikácia štruktúry zmesi hydroxidov horčíka a hliníka pri intenzívnom mletí
- 3.10 A. Helebrant a K. Polnická Kinetika rozpouštění křemenného skla
- 3.11 R. Ďurovčíková a J. Majling Příprava a spekanie gélov hydroxyapatitu
- 3.12 L. Jonášová a A. Helebrant Chemické úpravy titanu pro dentální aplikace
- 3.13 M. Míka, J. Vondrák a B. Klápště Lithná skla se zvýšenou iontovou vodivostí
- 3.14 T. Kozík Podmienky kvalitného tepelného spracovania technického porcelánu do teploty 1000 °C

Sekce 4 (Analytická chemie, chemometrie)

- 4.01 K. Vytřas, I. Švancara, J. Ježková a J. Konvalina Co nabízejí uhlíkové pastové elektrody v elektroanalýze

- 4.02 *T. Navrátil, L. Novotný, P. Bašová a S. Sander* Spektrální a voltametrické studium vlastností komplexů kovů
- 4.03 *V. Setnička, M. Urbanová, V. Král a K. Volka* Vibrační cirkulární dichroismus přírodních chirálních látek
- 4.04 *V. Macháček* Přehled analytických metod pro stanovení půdního fosforu
- 4.05 *M. Meloun* Výstavba regresního modelu v analytické laboratoři
- 4.06 *M. Hill, M. Kodl a R. Janečková* Zpracování dat s negaussovským rozdělením – faktorová analýza biologických dat
- 4.07 *J. Hálová and P. Žák* Fingerprint descriptors in tailoring new drugs using GUHA method

Sekce 5 (Potravinářská chemie a biotechnologie)

- 5.01 *J. Lachman, M. Orsák a V. Pivec* Antioxidační komplex bioflavonoidů a askorbové kyseliny v jablkách (*Malus pumila* Mill.)
- 5.02 *P. Kalač, J. Špička, M. Křížek a T. Pelikánová* Biogenní aminy v kysaném zelí
- 5.03 *M. Křížek, T. Pavlíček a F. Vácha* Biogenní aminy jako indikátory rozkladu kapřího masa
- 5.04 *M. Řeřichová a Z. Prášil* Nejnovější trendy v ošetřování potravin ionizujícím zářením
- 5.05 *F. Pudil, A. Šedivá a Z. Plachý* Obrazová analýza zrnitých potravinářských materiálů

Sekce 6 (Chemie životního prostředí, procesy pro ochranu životního prostředí)

- 6.01 *O. Beneš a J. Wanner* Aplikace matematického modelování pro analýzu a optimalizaci aktivačních systémů s biologickým odstraňováním nutrientů
- 6.02 *N. Številová and A. Eštoková* Toxic metals in indoor environment
- 6.03 *A. Hegedüsová, J. Gašparík a O. Hegedüs* Hodnotenie stavu kontaminácie životného prostredia ťažkými kovmi v regióne Nové Zámky
- 6.04 *D. Havlíček, L. Dobiášová a J. Plocek* Mineralogické složení přirozeného aerosolu v různé výšce nad zemí v severních Čechách
- 6.05 *V. Jahnová* Cizorodé látky v povrchových vodách v povodí Moravy
- 6.06 *J. Švehla, D. Janoušková, K. Drbal a J. Bastl* Porovnání obsahu rtuti v sedimentech, vodě a rybách rybníku Bezdrev a vodárenské nádrže Římov
- 6.07 *M. Matucha, H. Uhlířová, K. Fuksová a S. T. Forczek* Halogenderiváty C₂-uhlovodíků a poškození lesa: účinek kyseliny trichloroctové na smrk ztepilý
- 6.08 *P. Pitter* Biodegradace komplexotvorných látek v prostředí
- 6.09 *P. Baldrian, J. Gabriel a C. in der Wiesche* Degradace polyaromatických uhlovodíků houbou *Pleurotus ostreatus* v přirozeném prostředí je ovlivněna těžkými kovy
- 6.10 *I. Šafařík and M. Šafaříková* Detection of gentian violet in water samples
- 6.11 *A. Fargašová and E. Beinrohr* Cadmium-metal interactions determined through root elongation and metal accumulation in *Sinapis alba*
- 6.12 *J. Matoušek* Monomolecular models with esterase activity
- 6.13 *A. Fargašová* Biological efficiency of Cd(II) complexes with nicotinamide on freshwater algae
- 6.14 *J. Rejnek a M. Petrlíková* Mikrovlonné rozklady některých biologických materiálů
- 6.15 *Z. Dlasková, J. Chýlková, T. Navrátil a D. Pelclová* Kyseliny thiodiglykolová a vinylchlorid
- 6.16 *J. Kizlink* Náhrada halogenovaných rozpouštědel ekologickými prostředky
- 6.17 *L. Jelínek a Z. Matějka* Sorpce huminových látek na vermikulitu
- 6.18 *P. Jareš, Z. Matějka a H. Parschová* Sorpce arsenu na alumině

- 6.19 *J. Gabriel a P. Baldrian* Submersní kultury basidiomycetů – materiál pro sorpci těžkých kovů z odpadních a průmyslových vod
- 6.20 *M. Paidar, L. Jelínek, K. Bouzek a Z. Matějka* Elektrochemické zpracování regeneračního roztoku z iontoměničových kolon pro odstraňování dusičnanových iontů
- 6.21 *J. Rymeš a K. Jirátová* Katalyzátory pro nízkoteplotní spalování tekavých organických látek
- 6.22 *J. Matoušek* Cleaner production – a fundamental problem in educating graduates in applied chemistry for sustainable development

Sekce 7 (Fyzikální chemie a chemická fyzika, jaderná a laserová chemie)

- 7.01 *A. Popkov a M. Kutý* Studium chirálních synthonů aminokyselin
- 7.02 *J. Konarski* Stable and unstable rovibrational states – route to chaos
- 7.03 *J. Oremusová a O. Greksáková* Termodynamika micelizácie dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl- a oktadecyltrimetylamónium bromidov za přítomnosti aditív
- 7.04 *B. Taraba a R. Maršálek* Úloha specifické a nespecifické sorpce při imobilizaci těžkých kovů na alterovaném černém uhlí
- 7.05 *J. Klíma* Sonoelektrochemie a heterogenní sonochemie. Fyzikální pohled
- 7.06 *O. Fischer a E. Fischerová* Klastry a agregáty v současném pohledu
- 7.07 *K. Kissimonová, I. Valent, L. Adamčíková a P. Ševčík* Numerické simulácie efektov medzifázovej výmeny v oscilačnej Bray-Liebhafského reakcii
- 7.08 *I. Valent a S. Plánková* Trojfázový nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s anilínem
- 7.09 *L. Adamčíková, Z. Farbulová a P. Ševčík* Nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s komplexným chováním
- 7.10 *D. Velič, L. Bartels, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, G. Meyer a K.-H. Rieder* Chémia v priestore 10^{-10} metra a v čase 10^{-15} sekundy

Jaderná a laserová chemie

- 7.11 *K. Rosíková, J. John a F. Šebesta* Srovnání fotokatalytické degradace organických komplexantů a jejich komplexů s kovy
- 7.12 *J. John, M. Bartusková a H. Dulaiová* Metody korekce na samoabsorpci nízkoenergetického fotonového záření
- 7.13 *K. Kopiczka, M. Fišer, P. Hradilek, P. Hanč a O. Lebeda* Vývoj radiofarmaceutických technologií jako součást aplikované jaderné chemie

Sekce 8 (Chemie a technologie polymerů)

- 8.01 *J. Roda a J. Brožek* Modifikace vlastností polyamidu 6
- 8.02 *J. Mrenica, V. Chrástová, M. Kaška, L. Černáková a P. Volfová* Využitie niektorých funkčných monomérov při příprave polymérnych disperzií
- 8.03 *L. Černáková, V. Chrástová, J. Mrenica a P. Volfová* Vlastnosti P(S)/P(BA) disperzií syntetizovaných za přítomnosti *N*-metylolakrylamidu
- 8.04 *G. Čík, F. Šeršeň, and L. Dlháň* Unexpected electric and magnetic properties of poly(3-dodecylthiophene) doped with FeCl₃
- 8.05 *V. Švorčík, L. Bačáková, K. Ročková a B. Dvořánková* Biokompatibilita polymerů
- 8.06 *M. Dušková-Smrčková, K. Dušek a P. Vlasák* Fyzikálně chemické procesy při tvorbě sesíťovaných polymerních filmů
- 8.07 *V. Ducháček* Proměny vulkanizační křivky ve dvacátém století
- 8.08 *I. Novák a I. Chodák* Štúdium zmeny polaritý polypropylénu v zmesi s polárnym kopolymérom
- 8.09 *L. Rychlá a J. Rychlý* Chemiluminiscencia při termooxidačnej degradácii polymérov

Sekce 10 (Chemická informatika)

- | | | |
|-------|------------------------------|--|
| 10.01 | <i>L. Jančář a I. Lukáš</i> | Chemie a počítačová síť Internet |
| 10.02 | <i>J. Šilhánek</i> | “Gmelin redivivus” |
| 10.03 | <i>J. Kadleček</i> | Informační hypermarkety v chemii |
| 10.04 | <i>P. Klán a J. Jindřich</i> | Chemická informatika: minulost, současnost, budoucnost |

Sekce 11 (Výuka chemie, historie chemie, prezentace chemie veřejnosti)

- | | | |
|-------|--|---|
| 11.01 | <i>A. Szejnberg, J. Hurek a R. Gmoch</i> | Využití pravděpodobnostních modelů IRT v současném měření výsledků výuky chemie |
| 11.02 | <i>H. Čtrnáctová</i> | Chemie jako předmět státní maturitní zkoušky |
| 11.03 | <i>B. Dušek</i> | Pokusy ve výuce chemie samozřejmě ano, ale jak? |
| 11.04 | <i>V. Richtr, M. Kraitr a J. Štrofová</i> | Modifikace experimentu ve výuce chemie |
| 11.05 | <i>K. Kolář a K. Myška</i> | Reakce organických sloučenin s oxidy dusíku v atmosféře – výukové modely |
| 11.06 | <i>M. Prokša a A. Tóthová</i> | Motivační experimenty v přípravě budoucích učitelů chemie |
| 11.07 | <i>L. Jančář a M. Videman</i> | Využití počítačové sítě Internet na základních a středních školách |
| 11.08 | <i>M. Pečivová, V. Kolský, J. Rejnek a J. Šauliová</i> | Popularizace chemie pomocí multimedia |
| 11.09 | <i>L. Holub</i> | Filatelistická procházka historií chemie |

Sekce 12 (Technologie dřeva, buničín a papíru)

- | | | |
|-------|---|--|
| 12.01 | <i>M. Milichovský</i> | Voda – klíčový fenomén při výrobě a užití papíru a papírenských výrobků |
| 12.02 | <i>F. Bednár</i> | Effect of cationic polyacrylamide (CPAM) in interaction between precipitated CaCO ₃ (PCC) and pulp fibers |
| 12.03 | <i>F. Potůček and M. Marhanová</i> | Displacement of black liquor from pulp bed with solutions of polyacrylamide |
| 12.04 | <i>V. Lužáková, T. Marcinčinová, and M. Vrška</i> | Pitch formation precursors in domestic wood species |
| 12.05 | <i>P. Krkoška a K. Vizárová</i> | Permanence and durability of sulphate pulps bleached with ECF sequences and of common paper produced |