

Budoucnost češtiny v chemii již není co bývala...

Náš život je nabitý informacemi (vědění je síla) a nedostává se nám času na jejich absorpci (čas jsou peníze). Musíme rychle absorbovat, optimálně vyhodnocovat a odpovědně rozhodovat. Informace, kterou chceme využít a případně dále rozvíjet, by měla být stručná, výstižná a srozumitelná. Pro tento účel byly zavedeny zkratky. Na rozdíl od zkratky turistické (která bývá někdy definována jako cesta sice delší, zato ale horší kvality), mám tentokrát na mysli zkratku slovní. Tato zkratka zpravidla velmi dobře splňuje kritérium stručnosti, se srozumitelností je situace výrazně horší. Smiřujeme se se skutečností, že nerozumíme zkratkám používaným v sousedních vědních odvětvích, bohužel často si při použití zkratek nerozumíme ani uvnitř oboru chemie.

Již několik let působím jako člen poroty doktorandské vědecké konference vedené v anglickém jazyce, jejíž úspěšné absolvování (vytvořením odborného příspěvku do sborníku konference, prezentací příspěvku a jeho obhájením ve veřejné diskusi) představuje splněnou doktorskou zkoušku z angličtiny. V konferenčních příspěvcích jsou nezdárka bez vysvětlivek používány zkratky patrně dobře známe specialistům, ale pro „řadového“ chemika zcela nesrozumitelné. Častým případem těchto zkratek jsou názvy speciálních analytických metod, ekonomických ukazatelů, norem atp. Tytéž zkratky jsou pak běžně autory zaváděny i do českého odborného tisku. Aby bylo jasno, tímto příspěvkem se nechci bránit proti tomuto jevu, globalizace světa má své přirozené průniky i do národních jazyků a zatímco počesťování jazyka chemie na sklonku devatenáctého století bylo významným počinem, v současnosti totéž lze chápat spíše jako boj s větrnými mlýny, směřující proti současným trendům. Jedná se mi spíše o formu, s jakou tento jev budeme zvládat. Zatímco některé často používané zkratky se v češtině stávají přežatým plnohodnotným podstatným jménem, které skloňujeme (laser, radar, internet), v případě použití obratu „malditofem“ (analytickou metodou MALDITOF-MS) citíme doufám všichni, že k tomuto dobu ještě nenazrála. V redakčním kruhu jsme se shodli na několika zásadách, které propagujeme a snažíme se je dodržovat :

- minimalizovat použití zkratek v názvu článku,
- před prvním použitím zkratky, která není uvedena ve „zlatém fondu“ všem srozumitelných zkratek (viz pokyny pro autory na webu Chemických listů), tuto vysvětlit,
- nepoužívat zkratku jako přídavné jméno (tedy správně „kopolymer HEMA“ a nikoliv „HEMA kopolymer“).

Přirozeně se s tímto jevem nesetkáváme jen v jazyce odborném. Příkladem „brutální formy“ pronikání anglických zkratek do „jazyka obecného“ jsou SMS zprávy (vidá další zkratka převzatá z angličtiny...). Jestliže věta „kup rum a pivo“ byla v minulosti žertovně přepisována řebusem: Cu + Ivo, současně SMS zprávy luští nezasevěnci obdobně jako tuto hádanku. Text zprávy, kterou jsem nedávno obdržel od mladšího kolegy ve formě: MAM 4U TO PC je typickou ukázkou zkratkové esemeskové makarónštiny a jistě jste si jej správně přeložili do tvaru: Mám pro tebe ten osobní počítač. Vrcholem úspornosti se mi pak jeví přání k vánocům ve formě „Hxms“ – neboli Happy Christmas.

Konečně, pokud neznáte význam nějaké zkratky, žádné neštěstí. Všichni jsme přece na internetu a tam jistě najdeme nějaký ten portál, který nám zkratku osvětlí. Internetový vyhledavač Google nezklamal a doporučil webovské stránky zkratky.net a zkratky.cz. Stránky jsou zřejmě výtvorem nadšenců a spolehlivost výkladu zkratek je dána kvalitou uložených dat. V době, kdy jsem citovanými stránkami surfoval, bylo na portálu <http://zkratky.cz> uváděno 9868 hesel a na portálu <http://zkratky.net> 13558 hesel v databázi. Další citace prosím chápejte jako perličky a jistě varování, nikoliv jako snahu snižovat práci zanicených autorů těchto stránek. Zatímco na webu zkratky.cz nebyl pojem NMR nalezen, na webu zkratky.net je vysvětlen mj. jako pojem z oboru fyziky následovně: Technologie použitá u kvatnového procesoru (doslovný přepis). Tentýž web vysvětluje pojem LASER jako: Zesílení světla simulovaným zářením (doslovný přepis). Takže se zkratkami raději opatrně ...

Pavel Chuchvalec

CHALKONY JAKO POTENCIÁLNÍ INHIBITORY ALDOSAREDUKTASY

MARTA CHLUPÁČOVÁ^a
a VERONIKA OPLETALOVÁ^b

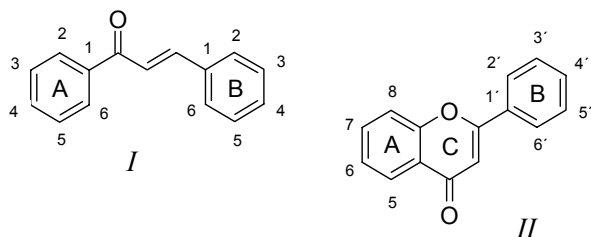
^aKatedra farmaceutické chemie a kontroly léčiv, ^bVýzkumné centrum LN00B125, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova v Praze, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
opletalo@faf.cuni.cz, chlupacova@faf.cuni.cz

Obsah

1. Úvod
2. Aldosareduktasa a její inhibitory
3. Působení chalkonů na aldosaareduktasu
4. Závěr

1. Úvod

Chalkon je triviální název 1,3-difenyprop-2-en-1-onu (*I*), vyskytující se většinou v *E*-konfiguraci. Některé deriváty chalkonu lze nalézt v přírodě, kde hrají roli prekurzorů všech flavonoidů v metabolismu rostlin. V podstatě jde o otevřené deriváty flavonů (*II*). Při biologickém testování přírodních i syntetických chalkonů bylo u různých derivátů zjištěno široké spektrum účinků. Lze uvést např. působení antibakteriální, antifungální, antivirové, antiprotozoální, antihelmintické, insekticidní, cytotoxické a antitumorózní, chemoprotektivní, gastroprotektivní a antiulcerózní, protizánětlivé, choleretické, estrogenní a další^{1,2}.



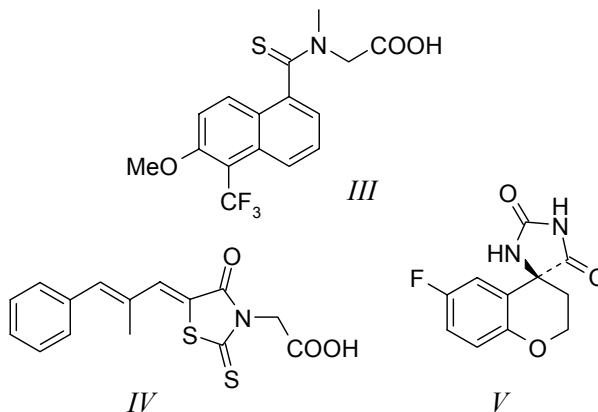
Chalkony, podobně jako jiné sloučeniny s konjugovaným enonovým seskupením, reagují s thioley a aminy za vzniku aduktů³⁻⁶. Teoreticky lze tedy očekávat, že budou nespecificky reagovat s různými fyziologicky důležitými látkami, včetně nukleových bází a enzymů. Ve skutečnosti je určitá selektivita dána již skutečností, že reaktivita α,β -nenasyčených ketonů vůči thiolům je podstatně vyšší než jejich reaktivita k aminům, což snižuje pravděpodobnost jejich interakce s nukleovými kyselinami^{1,4} a ani v případě enzymů nemusí být přítomnost enonového seskupení rozhodujícím faktorem pro interakci

s určitým enzymem. Tuto skutečnost je možné demonstrovat například na interakci chalkonů s aldosaareduktasou, která hraje významnou úlohu v rozvoji pozdních diabetických komplikací a představuje důležitou cílovou strukturu pro léčiva určená k prevenci patologických důsledků cukrovky – jedné z nejzávažnějších a nejrozšířenějších chorob postihujících především obyvatele vyspělých zemí s vysokou životní úrovní⁷⁻¹¹.

2. Aldosaareduktasa a její inhibitory

Aldosaareduktasa (EC 1.1.1.21, ALR2) je prvním enzymem polyolové metabolické dráhy, redukující v přítomnosti NADPH D-glukosu na její cukerný alkohol D-sorbitol, který je dále přeměňován sorbitoldehydrogenasou (EC 1.1.1.14, SD) na fruktosu. Za normoglykemických podmínek má ALR2 ke glukose v tkáních nízkou afinitu. Ovšem u diabetiků, kde je zvýšená koncentrace glukosy v krevním oběhu, se tato metabolická dráha více uplatňuje. Následkem toho se kumuluje v buňkách sorbitol, zvláště ve tkáních, kde není přestup glukosy přes membránu závislý na inzulinu (nervy, sítnice, čočka). Zvýšená koncentrace sorbitolu způsobuje pak hypertonicitu a osmotické změny v buňce. To má za následek pozdější chronické komplikace diabetu, k nimž patří periferní neuropatie, retinopatie, katarakta a nefropatie. Na základě experimentálních i klinických zkoušek bylo zjištěno, že rozvoj těchto komplikací, hlavně katarakty a periferní neuropatie, může zastavit nebo alespoň zpomalit použití inhibitorů ALR2 (ARIs)¹²⁻¹⁴.

V současné době jsou jako ARIs studovány především dva strukturální typy – karboxylové kyseliny a spirohydantoiny. Ve skupině karboxylových kyselin je nejznámějším zástupcem tolrestat (*III*). Do terapeutické praxe byl uveden v roce 1989, ale v roce 1997 byl pro nízkou účinnost a nežádoucí hepatotoxicitu stažen z používání. Dosud



nejúspěšnějším ARI je jeho analog epalrestat (ONO 2235, *IV*) používaný v Japonsku. Ve skupině spirohydantoinů je předlohou sloučeninou sorbinil (*V*). Žádný z jeho analogů dosud nebyl uveden do terapeutické praxe^{11,14-16}. Zatímco *in vitro* je účinnost obou skupin srovnatelná, *in vivo* se v účinnosti liší. Spirohydantoiny jsou sice účinnější než karboxylové kyseliny, ale mají závažné vedlejší účinky. Karboxylové kyseliny v důsledku nízké pK_a špatně pronikají biologickými membránami a jsou nedostatečně aktivní. Nalezení nových ARI strukturně odlišných od obou výše uvedených typů a méně kyselých než karboxylové kyseliny zůstává proto stále aktuálním úkolem a flavonoidy (včetně chalkonů) představují důležitou skupinu předlohouvých struktur¹⁴.

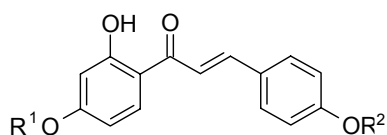
3. Působení chalkonů na aldoseduktasu

Vliv chalkonů a dalších flavonoidů na aldoseduktasu byl studován nezávisle italskými¹⁷⁻²¹, japonskými²²⁻²⁹ a korejskými^{30,31} autory. Studium vztahů struktury a účinku – hledáním farmakoforu – byly stanoveny určité nároky na elektronové a sterické vlastnosti ARI. Molekula musí obsahovat jednak planární strukturu se dvěma hydrofobními jednotkami (např. aromáty) a dále kyselý vodík (např. karboxylové kyseliny, cyklického amidu nebo fenolické hydroxyskupiny). Anion vzniklý odštěpením tohoto protonu pak může reagovat s kationtovým vazebným místem enzymu¹⁹. Krystalografickou analýzou komplexu ALR2 – inhibitor ALR2 byla určena i vazebná místa enzymu. Disociovaná kyselá funkce inhibitoru se vodíkovou vazbou váže na dva klíčové aminokyselinové zbytky enzymu, Tyr48 a His110, a zároveň vzniká silná elektrostatická vazba s pozitivně nabitým nikotinamidovým kruhem $NADP^+$. Vazebným místem pro aromatický substituent je hydrofobní kapsa tvořená Trp111 a Leu300 (cit.²⁰).

V japonské tradiční medicíně se k léčbě subjektivních symptomů diabetické neuropatie již po staletí používají tzv. kampo léčiva, což jsou tradiční orientální rostlinné přípravky. Důležitou součástí těchto přípravků je lékořice (*Glycyrrhiza* spp.). Aida se spolupracovníky²² zjistili, že kampo přípravky obsahující kořen lékořice inhibují ALR2. V dalších studiích^{23,24} pak používali vodné extrakty z kořene *Glycyrrhiza uralensis* Fischer a jako nejúčinnější komponenty identifikovali 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(4-hydroxyfenyl)prop-2-en-1-on (isolikviritigenin, *VIa*) a jeho glykosidy likurosid (*VIb*) a isolikviritin (*VIc*).

Schopnost inhibovat ALR2 je uváděna i u dalších chalkonů izolovaných z *Glycyrrhiza* spp., např. 1-(4-hydroxyfenyl)-3-(4-hydroxy-2-methoxy)prop-2-en-1-onu (echinatin, *VIIa*, cit.^{24,25}), 3-[5-(1,1-dimethylprop-2-en-1-yl)-4-hydroxy-2-methoxyfenyl]-1-(4-hydroxyfenyl)prop-2-en-1-onu (likochalkon A, *VIIb*, cit.²⁵) a neolikurosidu (*VIc*, cit.¹⁷).

V rámci studií věnovaných obsahovým látkám lékořice byla největší pozornost věnována isolikviritigeninu (*VIa*). Kromě inhibice ALR2 byl u tohoto chalkonu hodnocen také vliv na kumulaci sorbitolu v potkaních červených



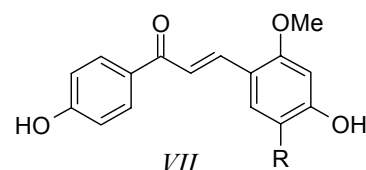
VI

VIa: $R^1 = R^2 = H$

VIb: $R^1 = H$, $R^2 = \beta$ -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glukopyranosyl

VIc: $R^1 = H$, $R^2 = \beta$ -D-glukopyranosyl

VIc: $R^1 = \beta$ -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glukopyranosyl, $R^2 = H$

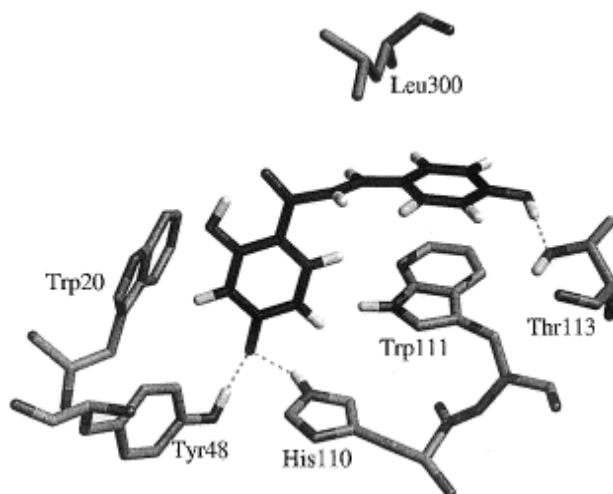


VII

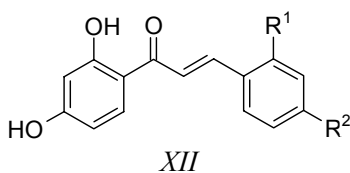
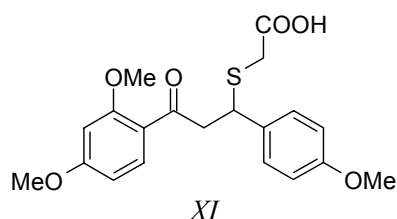
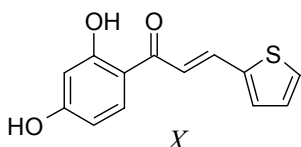
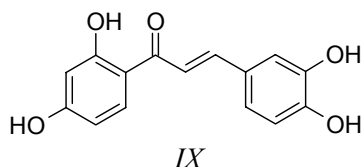
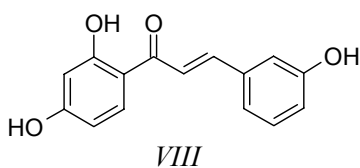
VIIa: $R = H$

VIIb: $R = 1,1$ -dimethylprop-2-en-1-yl

krvinkách, očních čočkách a *nervus sciaticus* a bylo zjištěno, že účinek isolikviritigeninu je srovnatelný s účinností známého inhibitoru ALR2 – epalrestatu (*IV*, cit.²⁴). U glykosidových derivátů likurosidu (*VIb*) a isolikviritinu (*VIc*) byl zjištěn nižší inhibiční účinek vůči ALR2, což je v souladu s dříve publikovanými údaji o významu volné hydroxyskupiny v poloze 4' flavonoidů pro jejich inhibiční účinek na aldoseduktasu^{23,24}. U diabetických potkanů snižoval isolikviritigenin obsah sorbitolu^{26,27} a zvyšoval hladinu cAMP (cit.²⁷) v *nervus sciaticus*. Dále zvyšoval produkci prostacyklinu (PGI_2) v aortách potkanů s diabetem indukovaným streptozotocinem²⁶ a inhiboval agregaci krevních destiček²⁸. Všechny tyto aktivity naznačují, že by isolikviritigenin mohl účinně bránit rozvoji pozdních diabetických komplikací. Struktura isolikviritige-



Obr. 1. Vazba isolikviritigeninu (*IIIa*) v komplexu ALR2-inhibitor (převzato z lit.²⁰ s laskavým svolením Elsevier Science)



XIIa: $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$

XIIb: $R^1 = R^2 = \text{OH}$

XIIc: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

ninu dobře vyhovuje výše popsanému modelu vazebných míst enzymu²⁰. Bylo zjištěno, že hydroxyskupina v poloze 4 kruhu A je nejkyselější a důležitá pro vazbu na Tyr48 a His110. Značná kyselost této hydroxyskupiny je dána konjugací vznikajícího kyslíkového aniontu s karbonylem enonového seskupení. Hydroxyskupina v poloze 2 kruhu A zajišťuje rigidní koplanaritu molekuly intramolekulární vodíkovou vazbou na karbonylový kyslík. Konformace nejlépe vyhovující vazebnému místu enzymu má torzní úhel kolem vazby mezi karbonylem a ethenovou dvojnou vazbou 115°. Kruh B je koplanární s ethenovou vazbou a váže se do hydrofobní kapsy lemované Trp111 a Leu300. Fenolická hydroxyskupina na kruhu B se váže na Thr113 (obr. 1).

Isolikviritigenin lze připravit i synteticky^{18,19,25,30,31}. Stal se předlohou pro sloučeninu pro studium dalších analogických inhibitorů ALR2, z nichž aktivitu srovnatelnou s isolikviritigeninem měly např. 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(3-hydroxyfenyl)prop-2-en-1-on (VIII), 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(3,4-dihydroxyfenyl)prop-2-en-1-on (butein, IX) a 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(2-thienyl)prop-2-en-1-on (X) a adiční produkt 1-(2,4-dimethoxyfenyl)-3-(4-methoxy-

fenyl)prop-2-en-1-onu s thioglykolovou kyselinou (XI, cit.¹⁹).

V dalších studiích^{25,30,31} byla nejvyšší aktivita zjištěna u 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(2-hydroxyfenyl)prop-2-en-1-onu (XIIa), 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(2,4-dihydroxyfenyl)prop-2-en-1-onu (XIIb), 1-(2,4-dihydroxyfenyl)-3-(2,4-dimethylfenyl)prop-2-en-1-onu (XIIc) a buteinu (IX). Butein měl navíc výrazný antioxidační efekt v DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) testu. Mikromolární koncentrace nutná pro 50% snížení tvorby DPPH radikálu (IC_{50}) byla $7,49 \pm 0,8 \mu\text{M}$. Dále chelatoval měďnaté ionty výrazněji než EDTA a inhiboval kumulaci sorbitolu v *nervus sciaticus*. Všechny tyto vlastnosti mohou brzdit rozvoj diabetických komplikací a butein byl proto autory doporučen k dalšímu zkoumání³¹.

Vztahy mezi strukturou a působením těchto sloučenin na ALR2 lze shrnout takto:

- většina inhibitorů ALR2 odvozených od chalkonu jsou polyhydroxyderiváty; nejúčinnější jsou sloučeniny s hydroxyskupinami v polohách 2 a 4 kruhu A; charakter substituentů na kruhu B účinnost podstatně neovlivňuje
- náhrada kruhu B thiofenem je možná; náhrada kruhu A thiofenem aktivitu snižuje; náhrada benzenových kruhů pyrrolem nebo pyridinem vedla ke špatně rozpustným a málo účinným derivátům bez ohledu na to, zda šlo o kruh A nebo B
- halogenace na jádrech vedla k derivátům špatně rozpustným v testovacím médiu; pokud se podařilo inhibiční účinek stanovit, byl obvykle nižší než v případě isolikviritigeninu
- podle modelu vazebných míst enzymu se zdá, že přítomnost enonového spojovacího řetězce není nezbytná; trihydroxydihydrochalkon vzniklý redukcí isolikviritigeninu měl přibližně poloviční účinnost, ale analogické dihydrochalkony, v nichž byly hydroxyskupiny v poloze 4 kruhu A a B methylovány, byly neúčinné; dihydrochalkon XI měl aktivitu srovnatelnou s isolikviritigeninem; z toho lze usuzovat, že dihydrochalkony si zachovávají inhibiční aktivitu vůči ALR2, pokud mají v molekule vhodnou kyselou funkční skupinu.

4. Závěr

Aldosareduktasa (ALR2) hraje významnou roli v rozvoji pozdních diabetických komplikací. Žádný z dosud vyvinutých inhibitorů nevyhovuje plně požadavkům na účinné a bezpečné léčivo. Jednou z intenzivně studovaných skupin nových potenciálních inhibitorů tohoto enzymu jsou chalkony a jejich deriváty. I když přítomnost reaktivního enonového seskupení v jejich molekulách může vést k interakci s dalšími enzymy, v pokusech na potkanech *in vivo*³¹ nebyla pozorována výrazná toxicita. Naopak některé další účinky, především účinek antioxidační a antiagregační jsou pro prevenci diabetických kom-

pplikací výhodné. Studium vztahů mezi strukturou a účinkem navíc ukázalo, že přítomnost enonového seskupení není pro inhibici ALR2 nezbytnou podmínkou a v terapii by se tedy mohly uplatnit i méně reaktivní vhodně substituované dihydrochalkony.

Tento přehled byl zpracován s podporou grantového projektu Fondu rozvoje vysokých škol č. 2970/2003 a výzkumného projektu LN00B125 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- Dimmock J. R., Elias D. W., Beazely M. A., Kandepu N. M.: *Curr. Med. Chem.* **6**, 1125 (1999).
- Opletalová V., Říčičářová P., Šedivý D., Meltrová D., Křiváková J.: *Folia Pharm. Univ. Carol.* **25**, 21 (2000).
- Schraufstätter E., Deutsch S.: *Z. Naturforsch. b* **4**, 276 (1949).
- Dal Pozzo A., Dansi A.: *Boll. Chim. Farm.* **118**, 139 (1979).
- Dimmock J. R., Kumar P., Quail J. W., Pugazhenth U., Yang J., Chen M., Reid R. S., Allen T. M., Kao G. Y., Cole S. P. C., Batist G., Balzarini J., De Clerq E.: *Eur. J. Med. Chem.* **30**, 209 (1995).
- Park Choo H. Y., Peak K. H., Park J., Kim D. H., Chung H. S.: *Eur. J. Med. Chem.* **35**, 643 (2000).
- Oka M., Kato N.: *J. Enzyme Inhib.* **16**, 465 (2001).
- Miyamoto S.: *Expert Opin. Ther. Pat.* **12**, 621 (2002).
- Mealy N. E., Castaner R., Martin L., del Fresno M., Revel L., Bayes M., Sorbera L. A., Cole P., Cullell-Young M., Leeson P. A., Prous J.: *Drugs Fut.* **27**, 799 (2002).
- Altan V. M.: *Curr. Med. Chem.* **10**, 1317 (2003).
- de la Fuente J. A., Manzanaro S.: *Nat. Prod. Rep.* **20**, 243 (2003).
- Kawanishi K., Ueda H., Moriyasu M.: *Curr. Med. Chem.* **10**, 1353 (2003).
- Suzen S., Buyukbingol E.: *Curr. Med. Chem.* **10**, 1329 (2003).
- Rastelli G., Ferrari A. M., Costantino L., Gamberini M. C.: *Bioorg. Med. Chem.* **10**, 1437 (2002).
- Da Settimo F., Primofiore G., Da Settimo A., La Motta C., Simorini F., Novellino E., Greco G., Lavecchia A., Boldrini E.: *J. Med. Chem.* **46**, 1419 (2003).
- Marečková K.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova, Hradec Králové 1999.
- Benvenuti S., Severi F., Constantino L., Melegari M., Mucci A.: *Riv. Ital. EPPS* **7**, 13 (1996); *Chem. Abstr.* **126**, 222831 (1995).
- Severi F., Constantino L., Benvenuti S., Vampa G., Mucci A.: *Med. Chem. Res.* **6**, 128 (1996).
- Severi F., Benvenuti S., Constantino L., Vampa G., Melegari M., Antolini L.: *Eur. J. Med. Chem.* **33**, 859 (1998).
- Rastelli G., Antolini L., Benvenuti S., Costantino L.: *Bioorg. Med. Chem.* **8**, 1151 (2000).
- Rastelli G., Costantino L., Gamberini M. C., Del Corso A., Mura U., Petrash J. M., Ferrari A. M., Pacchioni S.: *Bioorg. Med. Chem.* **10**, 1427 (2002).
- Aida K., Shindo H., Tawata M., Onaya T.: *Planta Med.* **53**, 131 (1987).
- Aida K., Tawata M., Shindo H., Onaya T., Sasaki H., Nishimura H., Chin M., Mitsunashi H.: *Planta Med.* **55**, 22 (1989).
- Aida K., Tawata M., Shindo H., Onaya T., Sasaki H., Yamaguchi T., Chin M., Mitsunashi H.: *Planta Med.* **56**, 254 (1990).
- Iwata S., Nagata N., Omae A., Yamaguchi S., Okada Y., Shibata S., Okuyama T.: *Biol. Pharm. Bull.* **22**, 323 (1999).
- Wakasugi M., Noguchi T., Inoue M., Tawata M., Shindo H., Onaya T.: *Prostaglandins, Leukotrienes Essent. Fatty Acids* **44**, 233 (1991).
- Shindo H., Tawata M., Aida K., Onaya T.: *J. Clin. Endocrinol. Metab.* **74**, 393 (1992).
- Tawata M., Aida K., Noguchi T., Ozaki Y., Kume S., Sasaki H., Chin M., Onaya T.: *Eur. J. Pharmacol.* **212**, 87 (1992).
- Matsuda H., Morikawa T., Toguchida I., Yoshikawa M.: *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 788 (2002).
- Lim S. S., Jung S. H., Ji J., Shin K. H., Keum S. R.: *Chem. Pharm. Bull.* **48**, 1786 (2000).
- Lim S. S., Jung S. H., Ji J., Shin K. H., Keum S. R.: *J. Pharm. Pharmacol.* **53**, 653 (2001).

M. Chlupáčová^a and V. Opletalová^b (^a*Department of Pharmaceutical Chemistry and Drug Control, ^bResearch Centre LN00B125, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové: Chalcones as Potential Inhibitors of Aldose Reductase*

Chalcone (1,3-diphenylprop-2-en-1-one) and its derivatives show numerous biological activities. In this review, their effects on aldose reductase, the enzyme that plays an important role in pathogenesis of secondary diabetic complications, are described. The highest potency was observed for derivatives with hydroxy derivatives in positions 2 and 4 of ring A, whilst the substitution pattern in the other ring seems to be less important. Structure – activity studies have also revealed that the presence of the enone grouping is not necessary for the inhibition of aldose reductase. Hence, corresponding dihydrochalcones could be used to prevent possible side effects resulting from the high reactivity of the enone grouping.

VÝKONOVÝ ULTRAZVUK A JEHO APLIKACE

VÁCLAV ŠTENGL a JAN ŠUBRT

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
stengl@iic.cas.cz

Došlo 5.9.03, přepracováno 29.1.04, přijato 5.2.04.

Klíčová slova: ultrazvuk, kavitace, sonochemie, delaminace

Obsah

1. Úvod
2. Kavitace
3. Delaminace
4. Výkonové ultrazvukové zařízení
5. Aplikace ultrazvukového vlnění
6. Závěr

1. Úvod

Ultrazvuk spadá do oblasti akustiky a náleží mu celý frekvenční rozsah nad slyšitelností lidského ucha. V ultrazvukové technice se stanovila tato hranice nad 20 kHz. Účinky ultrazvuku při šíření ve sledovaném prostředí závisí na intenzitě (resp. amplitudy), frekvenci kmitů a na vlastnostech prostředí. Pasivní ultrazvuk (pod hodnotou kavitačního prahu) se využívá tam, kde kmitání dosahuje pouze takové intenzity, která nevyvolává žádné fyzikální nebo chemické změny. Používá se pro měřicí a kontrolní techniku (diagnostický ultrazvuk). Aktivní ultrazvuk pracuje s vyššími intenzitami přibližně nad $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cit.¹).

Ultrazvukový výkon je charakterizován velmi vysokými opakovanými rychlostmi s velkým zrychlením (10^5 g) při amplitudách 50–70 mm. Aktivní ultrazvuk již může způsobit fyzikální nebo chemické změny v daném prostředí. Většina efektů v kapalném a plynném prostředí závisí na kavitaci a mikroproudění nebo povrchové nestabilitě vznikající na rozhraní kapalina-kapalina nebo kapalina-plyn. Využití aktivní ultrazvukové energie se dá rozdělit do tří skupin:

- a) mechanický efekt – čištění, vrtání, svařování, mletí, rozprašování,
- b) fyzikálně-chemický efekt – emulgace, homogenizace, filtrace, extrakce, difuze, krystalizace, urychlování rozpouštění,
- c) chemický efekt – vliv na rychlost, průběh a výtěžek reakcí, tvorba volných radikálů, urychlení oxidace, hydrogenace a katalyzátorových procesů atd.

2. Kavitace

Kavitace je množina jevů spojená se vznikem, růstem či oscilacemi a zánikem (kolapsem) dutin (bublin) v kapalině. V důsledku působení ultrazvukových vln na kapalinu dochází lokálně k periodickému „zhušťování“ a „zředování“ kapaliny. Při poklesu tlaku dochází v určitých místech kapaliny ke vzniku parních bublinek. Při následném nárůstu tlaku dochází k jejich kolapsu doprovázenému prudkým zvýšením tlaku a teploty. Kavitace se objeví, když amplituda budící akustické vlny dosáhne určité hodnoty, která se nazývá kavitační práh. Proto musí mít generátor akustických vln dostatečný výkon, který však nelze zvyšovat libovolně. Zvyšování výkonu generátoru nad určitou hranici se neprojeví růstem výkonu přenášeného do kapaliny. Příčinou tohoto jevu je právě kavitace, která vznikla na povrchu kmitajícího akustického zářiče. Jestliže kapalina, která je v dotyku s povrchem zářiče, není schopna tento povrch sledovat, a když se se zrychlením pohybuje od povrchu zářiče, dojde k odtržení kapaliny. Mezi kmitajícím povrchem a kapalinou vznikne dutina (bublina). Shluk těchto bublin brání přenosu akustického pole do kapaliny. Kavitační pole na konci ultrazvukového nástroje je na obr. 1. Při ultrazvukovém čištění dochází ke kombinaci efektu kavitace kapaliny s chemickým působením obsažených účinných látek na povrch čištěného předmětu (ultrazvukové vany). V nejbližším okolí těchto bublinek dochází k pozoruhodnému uvolnění energie, lokální nárůst teploty spojený s tímto dějem se odhaduje až na $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaky v oblastech stovek MPa v nanosekundových časových úsecích. Kavitace je vlastně studeným vařením v kapalině. Průvodním dějem akustických kavitačních dějů je sonoluminiscence.

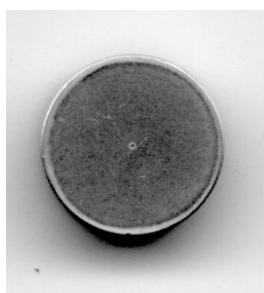
V důsledku kavitace dochází také ke kavitačnímu narušení konců vlnodů, a tím k jejich opotřebení



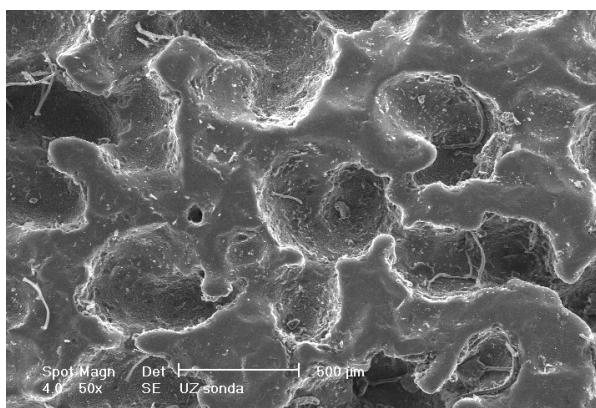
Obr. 1. Kavitace ve vodě



Obr. 2. Korozní narušení konce vlnovodu z hliníku



Obr. 3. Korozní narušení konce vlnovodu z titanu



Obr. 4. Korozní narušení konce vlnovodu z hliníku při zvětšení elektronovým scanovacím mikroskopem

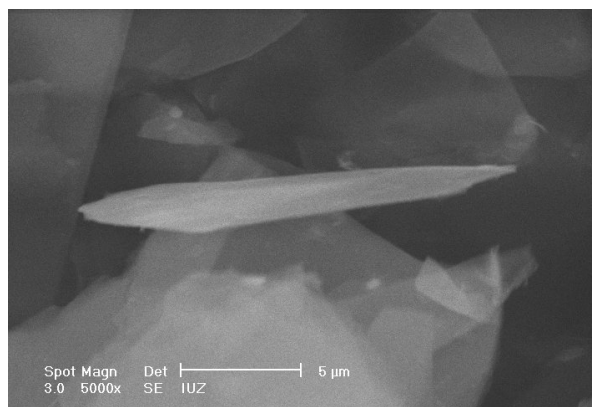
a k postupnému snižování přeneseného výkonu. Pro srovnání je uvedeno kavitační narušení konce sonifikátoru (vlnovodu) z duralu a titanu (obr. 2 a 3) a snímek tohoto narušení z elektronového scanovacího mikroskopu (obr. 4).

3. Delaminace

Jestliže se zavede do kapaliny ultrazvukové vlnění o akustickém výkonu větším než $50 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (tyčový ultrazvuk), dochází v důsledku kavitačních dějů v kapalině k rozkmitání jednotlivých částic v axiálním směru podle



Obr. 5. Stojaté vlnění v kapalině

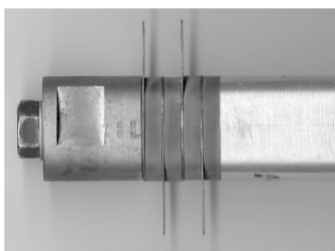


Obr. 6. Snímek slídy po delaminaci ultrazvukem ze scanovacího elektronového mikroskopu

frekvence podélného vlnění a následně k oddělování jednotlivých vrstev. Při použití tyčového vlnovodu dochází navíc v místech vzniku stojatého vlnění (obr. 5) k plastickým deformacím, a tím k rozduřování částic. Tato metoda delaminace² kvantitativně upřednostňuje štípnání materiálu po jednotlivých vrstvách a nedochází prakticky k žádnému drcení a tvorbě prachových nedelaminovaných částic, tak jako u klasického mletí. Ultrazvukovým vlněním je možno připravit např. delaminované částice slídy s tloušťkou pod 1 mm. Na obr. 6 je slída (muskovit) delaminována výkonovým ultrazvukem.

4. Výkonové ultrazvukové zařízení

Výkonové ultrazvukové zařízení se skládá z elektrického zdroje (power, generator) a sonifikátoru³ (ultrasonic horn). Vlastní zdroj je generátor sinusového proudu a napětí o frekvenci nad 20 kHz. Tímto napětím jsou buzeny přes přizpůsobovací LC člen vlastní piezokeramické měniče. Sonifikátor se skládá z piezoelektrického



Obr. 7. Piezokeramický složený měnič (transducer) sandvičové konstrukce



Obr. 8. Zesilovač amplitudy (horn)



Obr. 9. Tip - konec vlnovodu (ultrazvukový nástroj)



Obr. 10. Sonifikátor se stupňovitým vlnovodem

měníče (transducer, converter, viz obr. 7), kde dochází k přeměně elektrické energie na mechanické kmity a vlnovodu (ultrasonic horn). Vlnovod (obr. 8) nebo také zesilovač amplitudy (ultrazvukový přenosový článek nebo také koncentrátor) je ta část sonifikátoru, kde dochází ke zvětšení amplitudy mechanického kmitu. Z hlediska efektivity ultrazvukového zařízení je výhodné, aby konec vlnovodu (horn tips) byl výměnný (obr. 9). Základní tvary vlnovodů jsou kuželový, exponenciální, katenoidální, fourierovský a stupňovitý. Podle toho, jaký má vlnovod tvar, tak se také zvyšuje amplituda výchylky na konci vlnovodu a také mechanické napětí ve vlnovodu. Největší zesílení má vlnovod stupňovitý a fourierovský, nejmenší zesílení vlnovod kuželový. Kombinací základních tvarů vlnovodů vznikají složené ultrazvukové přenosové články. Jednotlivé kombinace a matematické vztahy k výpočtům jednotlivých tvarů vlnovodů lze nalézt v následující literatuře^{1,4}. Sonifikátor se stupňovitým vlnovodem je zobrazen na obr. 10.

5. Aplikace ultrazvukového vlnění

1. Emulgace a homogenizace⁵ – využívá se při míchání jinak nerozpustných a nemísitelných kapalin. Umožňuje vytvořit emulze s malým rozměrem částic v rozmezí pod 1 mm. Emulze jsou stabilnější a ne vždy je třeba použít stabilizátorů. Zajímavá je např. emulze vody s naftou pro pohon motorových vozidel, která vytvoří nehořlavou směs a umožňuje ušetřit až 20 % paliv a výrazně tak snížit obsah škodlivých látek ve spalínách. Další využití je možné v potravinářském průmyslu při výrobě jogurtů, kečupů, past, při zpracování čokolády atd. Velmi významné je využití při výrobě slitin. Se speciálním, chlazeným sonifikátorem, je možné získat slitiny s velkou homogenitou a konstitucí krystalové mřížky.
2. Desintegrace – ultrazvukové energie je možno použít při mletí křehkých materiálů, dále je možno ultrazvuku použít pro rozrušování shluků krystalů, v mikrobiologii pro rozbíjení buněk a bakteriálních kultur.
3. Delaminace¹ – rozlískování destičkovitých materiálů, např. mletí slídy a spekularitu.
4. Dispergace – využití při výrobě barev, pigmentů, farmaceutických výrobků, brusných a leštících past atd.
5. Odplyňování kapalin – s kombinací s vakuem se hodí hlavně pro velmi viskózní kapaliny, oleje a dále kapaliny, ve kterých obsah kyslíku vyvolává korozi. Ultrazvukové odplynění je možné také využít při úpravě kovových a skelných tavenin.
6. Koagulace – využití pro urychlení sedimentace zpracování odpadů, urychlení koagulace při úpravě vody apod.
7. Krystalizace – ultrazvukové kmity umožňují řízení velikosti krystalů, zabraňují tvoření shluků a srůstů.
8. Úprava a čištění vody⁶ – při intenzitě ultrazvukového pole nad $50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ dochází k poškození nebo zničení 97–99 % bakterií, dále dochází k oxysličení vody zvýšenou ozonizací.
9. Chemické reakce – přehled aplikací v anorganické chemii je uveden v^{7–12}, ultrazvuk urychluje homogenní i heterogenní reakce¹³, pomocí ultrazvuku lze dosáhnout větších reakčních výtěžků^{13,14}, aktivuje a regeneruje katalyzátory, lze připravovat materiály s obsahem nanočástic^{10,15–18}, umožňuje také jednoduchou přípravu sonogelů¹⁹, aerogelů a xerogelů, lze provádět reakce, které neprobíhají za normálních laboratorních podmínek²⁰, hydrolýza roztoků solí (sonolýza)^{21,22} atd. Široce je již ultrazvuk využíván v syntetické organické chemii^{23–30}.

6. Závěr

V rámci řešení projektů MPO ČR PZ-CH/06 (1997–2001) a FD-K/005 bylo zkonstruováno a odzkoušeno laboratorní ultrazvukové zařízení o výkonu až 300 W. Pro vý-

počet tvarů vlnovodů byl použit program³¹ CARD v.8.62. Přístroj se ukázal jako velmi vhodný pro většinu tradičních i nových aplikací ultrazvuku v anorganické chemii. Ve srovnání s běžně dostupnými komerčními přístroji se popsané zařízení vyznačuje vysokým výkonem a jeho konstrukce je přizpůsobena požadavkům většiny chemických aplikací jak z korozního hlediska, tak i z hlediska bezpečnosti (ČSN EN 55011 – skupina 2, třída B a dále ČSN EN 61000-4-2 až 61000-4-5).

Práce vznikla v rámci řešení projektů MPO ČR PZ-CH/06 (1997–2001) a FD-K/005 (2000–2003).

LITERATURA

- Švehla Š., Figura Z.: *Ultrazvuk v technologii*. SNTL, Praha 1984.
- Štengl V., Šubrt, Karas M.: CZ PV2000-2815 (2002).
- Štengl V., Karas M.: CZ PV2000-4323 (2000).
- Brdička M., Samek L., Taraba O.: *Kavitace*. SNTL, Praha 1981.
- Rassokhin D.N.: J. Phys. Chem., B, 102, 4337 (1998).
- Davydov L., Reddy E. P., France P., Smirniotis P. G.: Appl. Catal., B 32, 95 (2001).
- Suslick K. S.: Sci. Am. 260, 80 (1989).
- Suslick K. S., Price G. J.: Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 295 (1999).
- Suslick K. S.: Science 247, 1439 (1990).
- Suslick K. S., Hyeon T. W., Fang M. M.: Chem. Mater. 8, 2172 (1996).
- Suslick K. S.: Mater. Res. Soc. Bull. 20, 29 (1995).
- Wang Y. Q., Yin L. X., Palchik O., Hacoheh Y. R., Koltypin Y., Gedanken A.: Langmuir 17, 4131 (2001).
- Savrun E., Toy. C: J. Mater. Sci. Lett. 16, 1164 (1997).
- Huang W. P., Tang X. H., Wang Y. Q., Koltypin Y., Gedanken A.: Chem. Commun. 15, 1415 (2000).
- Shafi K., Koltypin Y., Gedanken A., Prozorov R., Balogh J., Lendvai J., Felner I.: J. Phys. Chem., B 101, 6409 (1997).
- Dhas N. A., Koltypin Y., Gedanken A.: Chem. Mater. 9, 3159 (1997).
- Kumar R. V., Diamant Y., Gedanken A.: Chem. Mater. 12, 2301 (2000).
- Shafi K., Gedanken A., Prozorov R., Balogh J.: Chem. Mater. 10, 3445 (1998).
- Štengl V., Bakardjia S., Maříková M., Bezdička P., Šubrt J.: Mat. Lett. 57, 3998 (2003).
- Jeevanandam P., Koltypin Y., Gofer Y., Diamant Y., Gedanken A.: J. Mater. Chem. 10, 2769 (2000).
- Zhan J. H., Yang X. G., Wang D. W., Xie Y., Qian Y. T.: Inorg. Chem. Commun. 2, 447 (1999).
- Kumar V. G., Aurbuch D., Gedanken A.: Ultrason. Sonochem. 10, 17 (2003).
- Cabello N., Cintas P., Luche J. L.: Ultrason. Sonochem. 10, 25 (2003).
- Gaplovsky A., Toma S., Luche J. L., Kimura T., Jakubikova B., Gaplovska K.: J. Photochem. Photobiol., A 152, 135 (2002).
- Leveque J. M., Luche J. L., Petrier C., Roux R., Bonrath W.: Green Chem. 4, 357 (2002).
- Kimura T., Harada H., Ando T., Fujita M., Leveque J. M., Luche J. L.: Chem. Commun. 2002, 1174.
- Gaplovsky A., Toma S., Luche J. L., Jakubikova B., Gaplovska K., Mraanova R.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 652 (2002).
- Ando T., Kimura T., Fujita M. A., Leveque J. M., Luche J. L.: Tetrahedron Lett. 42, 6865 (2001).
- Toma S., Gaplovsky A., Luche J. L.: Ultrason. Sonochem. 8, 201 (2001).
- Kardos N., Luche J. L.: Carbohydr. Res. 332, 115 (2001).
- CARD (Computer Aided Resonator Design), Krell Engineering, www.krell-engineering.com

V. Štengl and J. Šubrt (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague*): **Power Ultrasound and Its Applications**

The power ultrasonic device described consists of an electric power ultrasound source (generator) and an electroacoustic transducer with a mechanical transformer (sonicator). The generator operates at the frequency 25 kHz and enables transfer of power up to 300 kW into a piezoelectric transducer. The changes in acoustic loading of the medium into which the sonicator emits are compensated by feedback. The device can be used in applications utilizing the cavitation process in liquids, e.g. degassing of liquids, water treatment (sterilization) in swimming pools, laboratory preparation of sonogels, initiation and acceleration of organic reactions. In modifications of technologies, the device can be used for delamination of tabular minerals (mica, specularite), for dispersing of pigments in a solvent and, after impedance adjustment, for milling of powdery materials.

ODHADOVÉ METODY PRO VÝPARNOU ENTALPII

ZDEŇKA KOLSKÁ

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
kolska@pf.ujep.cz*

Došlo 6.3.03, přepracováno 10.3.04, přijato 1.4.04.

Klíčová slova: výparná entalpie, odhadové metody, příspěvkové metody

Obsah

1. Úvod
2. Odhadové metody pro určení výparných entalpií
 - 2.1. Metody založené na teorému korespondujících stavů
 - 2.2. Teoretické metody
 - 2.3. Empirické korelace
 - 2.4. Příspěvkové metody
 - 2.4.1. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie při jedné teplotě
 - 2.4.2. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie v závislosti na teplotě
3. Závěr

1. Úvod

Výparná entalpie ΔH_V patří k významným termodynamickým veličinám. Její využití je mnohostranné: v chemicko-inženýrských výpočtech se používá při entalpičích bilancích technologických procesů, v termochemii při přepočtu standardních slučovacích entalpií mezi kapalinou a ideálním plynem a je možné ji použít pro výpočet a extrapolaci tlaku nasycených par. Důležité je i její využití při výpočtech hydratačních, resp. solvatačních veličin, které hrají důležitou roli ve fyzikální chemii roztoků. V některých odhadových metodách (např. při odhadech tepelných kapacit nebo výparných entropií) slouží jako vstupní veličina.

Nejpřesnější stanovení výparné entalpie představují experimentální měření, zejména kalorimetrická. Ta jsou však časově a technicky náročná a vyžadují dostatečné množství měřené látky o vysoké čistotě. Experimentální údaje proto existují pouze pro omezený počet látek.

Potřeba dat výparné entalpie pro řadu důležitých látek vyvolala nutnost jejich výpočtu nebo odhadu. Výpočetní metody jsou významným pomocníkem všude tam, kde jsou k dispozici požadované vstupní fyzikálně chemické

údaje o látce, jejíž výparnou entalpii je třeba zjistit. Porovnání experimentálních a takto získaných údajů ukazuje, že přesnost některých výpočetních postupů je srovnatelná s přesností experimentu. To se týká zejména určení výparné entalpie z teplotní závislosti tlaku nasycených par a stavového chování kapalné a parní fáze v blízkosti normální teploty varu.

Pro látky, pro něž nejsou známy ani údaje o základních fyzikálně chemických veličinách, se nabízí možnost využít odhadových metod.

Tento článek přináší přehled prací věnovaných odhadům výparných entalpií za posledních zhruba 10 let, podobně, jako se např. v tomto časopise autoři Záborský a spol.¹ věnovali metodám pro odhad tepelných kapacit čistých kapalin.

2. Odhadové metody pro určení výparných entalpií

K odhadu výparných entalpií látek slouží řada postupů, jejichž přehled lze nalézt v literatuře²⁻⁵.

Jedna skupina metod je založena na řešení Clapeyronovy rovnice (tyto práce nejsou v článku uváděny a lze se o nich dočíst např. ve výše zmíněných publikacích²⁻⁴). Tyto metody mohou být kombinovány i s výpočty ze stavových rovnic (teoretický popis uvádí např. Zabaloy a Vera⁶, konkrétní použití při určení výparné entalpie organických látek můžeme nalézt např. v člancích Basařové a spol.^{7,8}, Souahio a spol.⁹ a Matyushova a Schmidta¹⁰). Dále se aplikují postupy vycházející z teorému korespondujících stavů, metody teoretické, založené na principech statistické termodynamiky či kvantové chemie a metody empirické (různé empirické korelace či příspěvkové metody). Zřídka se objevují vztahy založené na pravidlu o konstantní entropii. V poslední době řada autorů kombinuje několik výše uvedených přístupů dohromady. V této práci je pozornost věnována empirickým a především příspěvkovým metodám, které jsou vhodné k predikci výparné entalpie zejména organických látek.

2.1. Metody založené na teorému korespondujících stavů

Pro odhad fyzikálně chemických vlastností slabě polárních a mírně geometricky nesymetrických molekul se nejčastěji používá tříparametrový teorém korespondujících stavů (TKS). Pro látky se složitější molekulární strukturou se rozšiřuje na čtyř-, resp. pětiparametrový. Prací založených výhradně na tomto teorému není mnoho. Řada autorů jej kombinuje s jinými odhadovými metodami, jako např. Li a spol.^{11,12}, jejichž práce je uvedena v oddíle 2.4.2. nebo

An a spol.¹³, kteří spojují TKS s principy statistické termodynamiky (viz část 2.2.).

Postup odhadu pomocí teorému je popsán např. v knihách^{2,3} nebo v článku Korstena¹⁴, který se věnuje řešení Clapeyronovy rovnice a vytvoření nového generalizovaného vztahu pro určení výparné entalpie. Vztahy však nebyly ověřovány na žádné látce a tudíž není známo, jakou mají predikční přesnost. Souahi a spol.⁹ použili modifikovanou Redlichovu-Kwongovu stavovou rovnici a TKS s atraktivním členem závislým na teplotě. Nová generalizovaná rovnice umožňuje odhad dp/dT (derivace tlaku nasycených par podle teploty) pro širokou škálu sloučenin a určení výparné entropie a výparné entalpie. Ta byla odhadnuta pro rozsah redukovaných teplot $T_r = 0,5–0,99$ pro 41 uhlovodíků s odchylkou 2,6 % a výparná entropie pro $T_r = 0,29–0,99$ pro cca 13 uhlovodíků s odchylkou 2,0 %.

Výhodou postupů založených na TKS je možnost určení výparné entalpie pro řadu skupin látek v širokém teplotním rozsahu. Jsou však velmi náročné na množství a zejména přesnost vstupních údajů (je třeba znát kritické veličiny a některé další parametry). Pak chyba predikce může být do 1 % (cit.¹²), resp. 2 % (cit.¹³).

2.2. Teoretické metody

Jde zejména o metody založené na principech statistické termodynamiky^{10,13,15–19} či kvantové chemie^{20–22}. Jejich rychlý rozvoj souvisí především s růstem výkonu počítačů. Proto je zde uvedený výčet prací poměrně rozsáhlý. Někteří autoři se zabývají odhady vlastností při jedné teplotě (298,15 K^{18,21,22} nebo T_b ^{10,13}), jiní v určitém teplotním rozsahu^{13,15–17,19}. Vzhledem k tomu, že tyto metody poskytují většinou model jen pro jednoduché molekuly, nejsou zatím vhodné pro odhad vlastností širokého spektra látek a často se věnují pouze jedné^{15,16} nebo omezenému počtu sloučenin^{17–19}. Většina^{10,15–17,19–22} jich také není vyvinuta speciálně pro odhad výparné entalpie. Ta je pouze jednou z veličin, na které je model aplikován. Např. Visco a Kofke¹⁵ počítali hustotu, tlak nasycených par a ΔH_V metodou Monte Carlo pouze pro fluorovodík v rozsahu teplot do 400 K. Odhad se ukázal jako velmi nepřesný, průběh křivky $\Delta H_V = f(T)$ neodpovídal závislosti vycházející z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice. Lísal a Aim¹⁶ použili statisticko-termodynamický model kombinující řešení Clapeyronovy rovnice s *ab initio* výpočty pro odhad druhého viriálního koeficientu a s výpočty pro rovnováhu kapalina-pára v rozsahu teplot 200–400 K a tlaků 0–6,2 MPa. Z takto odhadnutých vstupních dat provedli predikci výparné entalpie ΔH_V jen pro molekulu chloru s odchylkou < 2 % od trojného bodu 172 K do teploty 300 K.

Někteří autoři prezentují jen teoretické modely, bez uvedení podrobnějších výsledků. Např. Matyushov a Schmid¹⁰ použili statisticko-termodynamický model v kombinaci s řešením stavové rovnice pro určení vlastností kapalin při jejich normální teplotě varu T_b , chybu predikce ΔH_V však neuvádí. Spyriouni a spol.¹⁷ navrhli

vztahy pro výpočet tlaku nasycených par, normální teploty varu T_b , druhého viriálního koeficientu B a ΔH_V pro široký rozsah teplot až do blízkosti T_c pro α -olefiny od 1-butenu po 1-okten. Takto odhadnuté hodnoty byly porovnány s daty převzatými z databáze DIPPR²³ a autoři dokládají uspokojivou shodu. Kokacheva a spol.¹⁸ provedli odhad ΔH_V v závislosti na teplotě pro 15 nasycených, nenasyčených a aromatických uhlovodíků pomocí řešení integrálních rovnic s chybou 2–3 % (pro většinu látek však jen při 298,15 K). Chybí zde ale určení, k jakým hodnotám byly odhadnuté veličiny porovnány.

Výjimkou je práce autorů De Pabla a spol.¹⁹, kteří určovali hustotu a výparnou entalpii několika alkanů metodou Monte Carlo. Model byl odzkoušen pro několik uhlovodíků $C_1–C_6$ a binárních směsí obsahujících methan při různých teplotách a porovnan se vstupními daty²⁴ s nepřesností $\Delta H_V \pm 0,1–0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Jen zřídka se tyto postupy aplikují na větší skupiny látek. An a spol.¹³ provedli statisticko-termodynamický výpočet výparné entalpie kombinovaný s TKS pro 245 látek při různých teplotách a pro 157 látek při T_b s průměrnou chybou 1,8 % a 1,3 % v porovnání s experimentálními daty^{24–26}. Největší odchylky vykazovaly alkoholy a organické kyseliny.

Z metod založených na kvantově-mechanických principech lze zmínit práci autorů Rice a spol.²⁰ k určení hodnot $\Delta H_{\text{sluč}}$, ΔH_V a ΔH_{subl} pro 27 látek obsahujících atomy C, H, O, N. Výparná entalpie byla odhadnuta s průměrnou odchylkou 1,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, maximální odchylka činila 6,1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Širší užití a význam mají práce Constantinou a spol.^{21,22}, kteří provedli odhad vlastností ($\Delta H_{\text{sluč}}^0$, ΔS^0 , ΔH_V^0 při 298,15 K, T_b , T_c , p_c , V_c) látek pomocí tzv. ABC postupu²⁷. Látka je zde považována za hybrid konjugátů, což jsou alternativní formální uspořádání valenčních elektronů. Metoda je navržena pro acyklické (nasyčené i nenasycené) uhlovodíky²¹ a acyklické sloučeniny obsahující v molekule atomy S, N a O (cit.²²). Průměrná odchylka pro ΔH_V^0 je 0,39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cit.²¹) a 2,84 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cit.²²) v porovnání se vstupními daty^{24,26}. Největší chybu vykazují kyslíkaté látky. Užití tohoto postupu k rychlému odhadu je poněkud omezeno, neboť modelování konjugátů je neseadné a neobejde se bez příslušného počítačově-programového vybavení.

Metody s chybou predikovaných hodnot ΔH_V do 1 % (cit.^{19,21}) či do 2 % (cit.^{13,16,22}) jsou zpracovány většinou jen pro omezený počet jednoduchých látek. Výhodou je určení veličin v teplotním intervalu^{13,15–17,19}. Pro odhad ΔH_V lze použít metodu de Pabla a spol.¹⁹ (pro nižší uhlovodíky), či postup autorů An a spol.¹³, kteří k výpočtu parametrů použili spolehlivá vstupní kalorimetrická data²⁵.

2.3. Empirické korelace

Přehled mnoha empirických korelací nalezneme např. v publikacích Polinga a spol.⁵ či Majera a spol.^{2,5}. Některé z těchto vztahů aplikoval např. Yaws a spol.²⁸, kteří užíli pro určení ΔH_V Watsonovu rovnici²⁹. Kde chyběla experi-

mentální data, byla výparná entalpie určena Riedelovým vztahem. Celková chyba stanovení ΔH_V zde není publikována, je uvedena pouze pro ethan (0,6 %).

Do této skupiny lze zahrnout metody založené na informacích o chemické struktuře, tedy i metody příspěvkové, kterým je v tomto článku věnován samostatný oddíl 2.4. Někteří autoři se empirickými postupy snaží zjistit vliv větvení, polohy násobné vazby, či různých substituentů na hodnotu a změnu výparné entalpie v homologické řadě. Tuto problematiku studovali např. Benson³⁰ a Koutek a spol.³¹. Patří sem i práce užívající vztahy, které vyjadřují závislost výparné entalpie na charakteristických látkových parametrech X , v jednoduchém tvaru: $\Delta H_V = A \cdot X^C + B$, kde A , B a C (často $C = 1$ nebo $1/2$) jsou parametry rovnice a X je nejčastěji počet atomů uhlíku n_C v molekule, normální teplota varu T_b nebo molární hmotnost M . Např. Fisher³² těmito jednoduchými vztahy odhadoval normální teplotu varu T_b , hustotu d , molární objem V_m a výparnou entalpii ΔH_V při teplotách 298,15 K a T_b alkanů a alkyl-esterů mastných kyselin. Podobně Screttas³³ použil jednoduché rovnice pro korelaci výparné entalpie s n_C , se standardní slučovací entalpií a s hodnotou T_b , a to pro velké množství skupin organických látek. Phillips³⁴ odhadoval hodnoty ΔH_V při různých teplotách složitějšími rovnicemi v závislosti na třech veličinách: počtu skupin v molekule, příslušné teplotě a hodnotě M . Výparnou entalpii určil pro řadu esterů s rozsahem molární hmotnosti 74–939 g.mol⁻¹ v intervalu teplot 273–523 K s poměrně vysokou odchylkou kolem 5 %.

Dva různé vztahy použitelné pro velké množství látek navrhl Vetere³⁵. Parametry rovnic byly určeny z experimentálních údajů^{24,25,36}. Pro 30 nepolárních sloučenin byla ΔH_V odhadnuta s chybou 0,75 % (první vztah), resp. 0,74 % (druhý), pro 62 polárních látek 1,89 % (oba vztahy), pro 9 alkoholů 1,07 %, resp. 2,09 % a pro 7 esterů 1,21 %, resp. 1,25 %. Na tuto práci navazují Gopinathan a Saraf³⁷ při návrhu pětiparametrového vztahu pro určení ΔH_V při T_b pro čisté uhlovodíky a ropné frakce. Kromě hodnot M a T_b používají ještě jako vstupní parametr měrnou hustotu. Odhad byl proveden pro 49 uhlovodíků a porovnáním s experimentálními údaji^{24,25} byla zjištěna odchylka 1,16 %. Tříparametrový vztah zahrnující kritickou teplotu T_c publikoval Xiang³⁸ pro výpočet ΔH_V v rozsahu teplot $T_{trb} - T_c$. Parametry 30 čistých látek nastavil z kalorimetrických dat, zejména z publikace Majera a Svobody²⁵ a výparnou entalpii určil s průměrnou chybou do 1 % a maximální chybou 5,9 %.

Mezi empirické korelace patří i některé moderní postupy, jako např. metoda Homera a spol.³⁹ založená na umělé neuronové síti, pro odhad viskozity, hustoty, T_b , Pitzerova acentrického faktoru a výparné entalpie v rozsahu redukovaných teplot $T_r = 0,45-0,7$. K vývoji modelu byla užita data 200 uhlovodíků (se standardní odchylkou 0,2 %) a pro testování predikčních schopností skupina 81 uhlovodíků (s odchylkou 0,8 %) vůči tabelovaným údajům²³. Marano a Holder⁴⁰ použili mřížkovou teorii spojenou s empirickou korelací výparné entalpie v závislosti

na počtu atomů uhlíků pro odhad několika fyzikálně chemických vlastností, včetně ΔH_V při teplotách 25 °C a T_b pro n -parafíny a n -olefiny s odchylkami 0,1 % a 0,2 % (pro 25 °C), a 0,7 % a 0,6 % (při T_b).

Ve výše zmíněných člancích^{32,33,35,37,38} jsou uvedeny jednoduché vztahy pro rychlý odhad ΔH_V . Většina rovnic nevyžaduje žádné další vstupní údaje^{32,33}, nebo jen hodnoty M (cit.^{32-35,37}), T_b (cit.^{32-35,37}), některé však i hodnoty T_c ³⁸ a případně další veličiny^{28,39}. Pokud jsou jejich parametry vypočteny z přesných vstupních dat^{24,25}, pak poskytují výsledky s nízkou chybou odhadu do 1 % (cit.^{35,37,38}), resp. do 2 % (cit.³⁵) a mohou být použity ke spolehlivé rychlé predikci výparných entalpií, buď jen pro omezené skupiny látek^{32,34,37,40} nebo pro jejich široké spektrum^{33,35}.

2.4. Příspěvkové metody

Příspěvkové metody patří také mezi empirické postupy. Vzhledem k velkému množství prací publikovaných na toto téma v posledních letech byly zařazeny do samostatného oddílu. Umožňují vypočítat vlastnost látky většinou jen na základě znalosti její struktury, jako součet příspěvků strukturálních jednotek, z nichž se látka skládá. Za strukturální jednotky mohou být uvažovány atomy, skupiny atomů či chemické vazby. V literatuře se nachází různé členění těchto metod. Někteří autoři² je dělí na vazebně příspěvkové a skupinově příspěvkové, jiní rozlišují metody 0. – 2. řádu⁴, podle toho, jak velkou část molekuly příspěvky popisují.

Řada příspěvkových metod umožňuje odhad výparných entalpií pouze při jedné teplotě 298,15 K (cit.⁴¹⁻⁴⁹), jiné navrhují vhodný vztah pro její teplotní závislost⁵⁰⁻⁶⁰. Ty pak většinou vyžadují znalost i dalších vstupních údajů, např. teploty T_c nebo T_b .

2.4.1. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie při jedné teplotě

Tyto metody jsou založeny na aditivitě příspěvků obsažených v molekule. U uhlovodíků se často jedná o aditivitu pouze methylenových skupin (někdy také atomů uhlíku v řetězci n_C). Chicko a spol. vyšli z dvouparametrové rovnice^{41,42} pro korelaci ΔH_V v závislosti na n_C při 25 °C a vyvinuli složitější vztah zahrnující aditivitu i jiných strukturálních příspěvků^{43,44}. Navrhli⁴¹ dva vztahy pro závislost ΔH_V na n_C pro n -alkany s počtem atomů uhlíku 5–30 (mimo 29) a testovali je se standardní odchylkou 2,2 kJ.mol⁻¹, resp. 2,8 kJ.mol⁻¹ v porovnání s vlastními chromatografickými daty. V další práci⁴² výparnou entalpii korelovali nejen s n_C , ale i s počtem kvarterních atomů uhlíku n_Q s odchylkou 1,8 kJ.mol⁻¹ pro 16 uhlovodíků. Jiná studie⁴³ uvádí dva vztahy pro deriváty uhlovodíků s jednou nebo více funkčními skupinami, kde kromě hodnot n_C a n_Q jsou zahrnuty i další parametry zohledňující vliv vodíkové vazby, vzdáleného větvení v acyklických molekulách, substituce v poloze *ortho* v 5- a 6-členných kruzích, polarity funkční skupiny a interakce

v cyklických derivátech. Vztahy byly testovány s chybami 3,4 % a 5,0 % vzhledem ke kalorimetrickým²⁵ i nepřímo určeným vstupním hodnotám⁶¹. Stejní autoři⁴⁴ použili skupinově aditivní postup pro odhad entropií a entalpií fázových přechodů. Pro výparnou entalpii navrhli různé vztahy pro uhlovodíky, pro jednoduché deriváty, pro sloučeniny obsahující atomy Si, Ge a Sn a pro polysubstituované uhlovodíky. Do nich zahrnuli, kromě příspěvků prvního řádu, i příspěvky vyjadřující vliv různých substituentů či větvení. Pro určení těchto příspěvků použili data 138 uhlovodíků, 433 monofunkčních derivátů a 175 polyfunkčních sloučenin. Výparnou entalpii lze touto metodou určit s odchylkou do 5 %. Odlišné od jiných příspěvkových metod je použití i necelých násobků výskytu příspěvků v molekule. Práce však postrádá podrobnější vysvětlení, kdy se příspěvek podílí necelou částí a jak se tato část určuje.

Starší metody, jejichž přehled, popis i použití, uvádí např. publikace²⁻⁴, používají jednoduché příspěvky převážně prvního řádu⁴. V novějších pracích je autoři používají spíše výjimečně^{45,46}. Chen⁴⁵ uvedl skupinově příspěvkovou metodu 1. řádu založenou na kvazi-chemické (mřížkové) teorii pro odhad ΔH_V při 25 °C. Navrhl 77 jednoduchých příspěvků pro 288 látek (uhlovodíků a 1-substituovaných derivátů) s průměrnou chybou odhadu 1,1 % (největší chyby vykazovaly ternární aminy – 4,0 %, sekundární aminy 3,3 % a primární aminy 2,2 %). Postup byl dále odzkoušen pro 39 multisubstituovaných látek s odchylkou 3,6 %. Solovev a spol.⁴⁶ navrhli aditivní přístup, který užívá dvou jednoduchých typů příspěvků: atom-vazba (I) a tzv. „augmented atoms“ (II), zahrnující atomy s jejich nejbližšími sousedy. Metoda byla testována pro stanovení normální teploty varu, teploty tání T_t , kritické teploty T_c , kritického tlaku p_c , povrchového tlaku, molárního objemu V_m , molární refrakce R_m a ΔH_V při 298,15 K 62 alkanů $C_2 - C_9$. Výparná entalpie byla odhadnuta s odchylkami: 0,4 % (I) a 0,6 % (II).

Většina novějších prací používá složitější příspěvky^{43,44,47-49}, do nichž promítá faktory ovlivňující hodnotu výparné entalpie. Stávají se tak značně komplikovanými a jsou jakýmsi předělem mezi klasickými strukturálními metodami a kvantově-chemickými postupy. Patří sem např. Smithova⁴⁷ empirická metoda založená na skupinově aditivním schématu, v němž příspěvky zohledňují vliv dílčích nábojů na vazebných atomech, elektronegativity atomů, polaritu vazeb. Po odhadu ΔH_V při teplotě 25 °C pro 36 alkanů, 21 alkoholů, 34 halogenderivátů, esterů, thiolů, thioetherů a aminů $C_4 - C_8$ byla experimentální data^{25,26} reprodukována s průměrnou odchylkou 0,3 kJ.mol⁻¹ a maximální 0,81 kJ.mol⁻¹ (pro methanol 2,2 kJ.mol⁻¹).

Některé metody^{44,46,48,49} jsou navrženy i pro odhad jiných termodynamických veličin. Čistě strukturální příspěvky, kterými „zvětšují“ okolí zvoleného centrálního atomu, ve svých pracích vytvářejí Constantinou a Gani⁴⁸ a Marro a Gani⁴⁹. Jedná se o postup použitelný pro širokou škálu látek s možností vystihnout i rozdíly mezi izomery. Nejprve metoda⁴⁸ využívá k odhadu vlastností tzv. dvouúrov-

ňové regrese a je již uvedena v knize Polinga a spol.³ Ve druhé práci⁴⁹ autoři odhadují veličiny T_b , T_c , p_c , $\Delta H_{sluč}^0$, ΔH_V^0 , $\Delta G_{sluč}^0$, T_t , $\Delta H_{tání}^0$ ve třech úrovních. V prvním kroku jsou jednoduché a monofunkční sloučeniny rozloženy na primární příspěvky, tzv. příspěvky prvního řádu (first-order groups). Vzhledem k definici metod 0. – 2. řádu⁴ se však jedná o příspěvky 1. i 2. řádu, proto je nazývájme „příspěvky 1. úrovně odhadu“. Ty zachycují pouze částečně vliv nejbližšího okolí a neumožňují rozlišit rozdíly mezi izomery. V druhé úrovni jsou polyfunkční, polární nebo nepolární sloučeniny střední velikosti ($C_3 - C_6$), aromatické látky a cykloalkany s jedním kruhem a více substituenty popsány příspěvky 2. úrovně (second-order groups) zahrnujícími širší okolí centrálního atomu. Umožňují lepší popis vlivu sousedních atomů a skupin a rozdílu mezi izomery. Ve třetí úrovni jsou pak popsány komplexní vysokomolekulární a polyfunkční sloučeniny ($C_7 - C_{60}$) pomocí příspěvků (third-order groups), které zahrnují ještě širší okolí. Látka je pak složena ze tří typů příspěvků: první, druhé a třetí úrovně. Autoři vytvořili 182 příspěvků 1. úrovně (pro odhad ΔH_V^0 jich bylo určeno 100), 122 příspěvků 2. úrovně (pro ΔH_V^0 určeno 47) a 66 příspěvků 3. úrovně (nebyly pro odhad ΔH_V^0 použity). Standardní výparná entalpie byla určena pro 437 látek s chybami: 2,7 % (po odhadu pomocí příspěvků 1. úrovně) a 2,3 % (po odhadu s příspěvky 1. a 2. úrovně). K výpočtu parametrů byla použita jednak kalorimetrická data²⁵, starší experimentální údaje²⁶ a data určená nepřímými metodami⁶¹, což může ovlivnit výsledky odhadů. Metoda je vhodná pro odhad výparných entalpií různých organických látek, zatímco výše uvedené modely jsou určeny pouze pro nižší uhlovodíky⁴⁵⁻⁴⁷ nebo pro monosubstituované sloučeniny⁴⁵.

2.4.2. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie v závislosti na teplotě

Metody umožňující odhad výparných entalpií pouze při jedné teplotě, vycházejí z aditivity příspěvků $\Delta H_V = \sum x_i \cdot P_i$, kde x_i je počet příspěvků stejného typu i a P_i jeho hodnota. Modely, jež určují výparnou entalpii v závislosti na teplotě, uvažují aditivitu parametrů zvoleného teplotního vztahu. Přehled a jejich porovnání můžeme najít např. v článcích Svobody a spol.^{50,51}, příp. Xiang³⁶. Většina rovnic vyžaduje znalost hodnot kritických teplot T_c látek.

V několika pracích⁵²⁻⁵⁶ byl k predikci výparné entalpie v závislosti na teplotě použit dvouparametrový Thiesenův nebo modifikovaný Thiesenův vztah s parametry A a α v kombinaci se skupinovými příspěvky 1. řádu. Pro návrh příspěvkové metody pak platí aditivita parametrů: $A = \sum x_i \cdot A_i$ a $\alpha = \sum x_i \cdot \alpha_i$, kde x_i je počet příspěvků stejného typu i a A_i , resp. α_i označuje hodnotu příspěvku pro daný parametr teplotního vztahu. Autoři se věnovali odhadu výparné entalpie pro uhlovodíky⁵², organické látky obsahující síru a dusík⁵³ a halogenderiváty⁵⁴, většinou v rozsahu teplot $T_{trb} - T_b$. Vzhledem k tomu, že hodnoty parametrů autoři určili z přesných kalorimetrických dat²⁵ izolovaně pro danou skupinu látek, získávali nízké hodno-

ty chyb predikce, např. 0,3 % – 0,4 % (cit.⁵²), resp. do 1 % (cit.^{53,54}). Byla-li však tato metoda použita pro látky, které nebyly použity pro návrh příspěvků, odchylky narůstaly v mezích 1,8 % – 2,2 % (cit.⁵²). Stejní autoři⁵⁵ později kombinovali izolovaný přístup se simultánním zpracováním souborů skupin látek, pro 43 uhlovodíků C₅–C₉, a pro téměř 300 derivátů obsahujících atomy halogenů, O, N, S s dosaženými chybami odhadu od 0,5 % pro uhlovodíky, 1,3 % a 1,6 % pro sloučeniny s atomy O, N a S a s maximálními chybami < 2,5 % pro perfluorované sloučeniny. V další práci⁵⁶ pak vytvořili celkem 73 příspěvků, které byly, na rozdíl od předešlých prací, počítány simultánně pro všechny skupiny látek (307 uhlovodíků a jejich derivátů obsahujících atomy halogenu, O a N). Odhad byl proveden s chybami 1,4 % a 1,6 % (pro 298,15 K a T_b) a pro testovací nezávislý vzorek 113 látek 1,9 %. Pro nastavení příspěvků^{55,56} sloužila kriticky zhodnocená kalorimetrická data²⁵ a údaje vypočtené z teplotní závislosti tlaků nasycených par a stavového chování kapalné a parní fáze⁸.

Jiný, tříparametrový vztah Graueho⁵⁷, použili Tu a Liu⁵⁸ pro odhad ΔH_V v rozsahu teplot T_{trb} – T_c. Určili příspěvky 1. řádu pro 39 organických skupin z dat výparných entalpií pro 509 látek, přejatých z knihy Majera a Svobody²⁵ a dále z desítek publikací s experimentálními, většinou kalorimetrickými údaji publikovanými v letech 1985–1992. Predikované hodnoty vykazaly průměrnou odchylku 2,5 %, největší 10,2 % pro kyseliny. Odlišný postup kombinující příspěvkovou metodu a TKS použili Li a spol.^{11,12} Navrhli dvě nové rovnice pro určení výparné entalpie¹² při různých teplotách. Hodnoty 76 příspěvků, převážně 1. řádu, získali tito autoři korelací přesných kalorimetrických dat²⁵ (pouze s experimentální chybou 0,25 % a 0,50 %) pro 405 čistých látek, rozdělených do 12 skupin (všechny typy uhlovodíků, a sloučeniny obsahující atomy O, S, N a halogenu). První vztah poskytl vyšší přesnost s průměrnou chybou 0,4 % (pro kyslíkaté látky s chybou < 1 %, pro ostatní látky < 0,5 %), druhý pak s průměrnou chybou 1,0 %. Obě rovnice byly podrobeny kontrolním testům pro 13 látek, jež nebyly použity při výpočtu příspěvků, s chybami 0,6 %, resp. 0,9 %. Metoda poskytuje velmi přesné výsledky, což lze přičíst kritickému výběru vstupních dat. Nevýhodou je, že vzhledem k aplikaci TKS vyžaduje větší množství vstupních údajů, než jiné příspěvkové metody.

Pomocí aditivního přístupu založeného na metodě UNIVAP (UNiversal heats of VAPorization) provedli Klüppel a spol.⁵⁹ odhad ΔH_V v širokém teplotním rozsahu až do redukované teploty T_r = 0,95 s chybou 1,3 %. Pro 19 skupin organických látek vytvořili 73 příspěvků převážně 2. řádu, k jejichž nastavení sloužila opět kalorimetrická data²⁵. Tuto metodu rozšířili o další příspěvky, zejména pro aromáty a aminy, Ulbig a spol.⁶⁰, kteří kombinovali vlastní kalorimetricky zjištěné hodnoty v rozsahu teplot 313–358 K s tabelovanými daty²⁵. Použili 125 příspěvků a odhad provedli s relativní odchylkou < 1,3 %.

Pro příspěvkové metody platí, stejně jako pro ostatní odhadové metody, že přesnost odhadu závisí především na

kvalitě vstupních dat použitých pro výpočet příspěvků. Jsou-li jejich hodnoty určeny z přesných kalorimetrických údajů²⁵, vykazuje model nízké chyby predikce^{12,52–56,59,60}, a to i pro poměrně velké skupiny látek.

3. Závěr

V této práci je uvedena většina metod používaných k odhadům výparných entalpií, převážně organických látek, publikovaných v posledním desetiletí.

Široce použitelné, a proto velmi oblíbené, jsou příspěvkové metody. Příspěvky se v nejnovějších pracích volí tak, aby bylo možné určit vlastnosti polyfunkčních sloučenin nebo vystihnout rozdíly mezi izomery. Jejich velkou výhodou proti jiným odhadovým metodám je, že k predikci je nutná pouze znalost molekulové struktury látek a jen výjimečně i jiných údajů.

Postupy založené na teorému korespondujících stavů jsou sice široce použitelné, vyžadují však hodnoty kritických veličin, případně dalších vstupních parametrů. Využitelnost teoretických metod je zatím omezená. Jsou náročnější na vstupní údaje a aplikovatelné většinou jen pro omezený počet jednoduchých látek. Naproti tomu některé empirické vztahy jsou vhodné pro odhad ΔH_V velkého množství sloučenin a jsou výhodné zvláště tehdy, vyžadují-li pouze dosažitelná vstupní data jako jsou normální teplota varu či molární hmotnost.

Největší chyby vykazují prakticky všechny metody pro aminy, alkoholy a karboxylové kyseliny, kde jsou odchylky způsobeny především vlivem vodíkové vazby v těchto molekulách, a dále pro látky obsahující různé atomy, např. kyslík a halogen. Nejlépe se predikují hodnoty pro uhlovodíky, a to čím méně větvené, tím přesněji. Aplikace odhadových metod je limitována buď teplotním rozsahem platnosti, nebo omezením použitelnosti na menší skupinu látek.

Kvalita odhadové metody závisí též na kvalitě a rozsahu databáze užitě k nastavení parametrů. Nejpřesnější bývají postupy, jejichž parametry jsou předurčeny pro malý počet chemicky příbuzných látek (nejčastěji uhlovodíků). Chyba odhadu narůstá u metod univerzálních. Jako nejpřesnější se pro nastavení parametrů uvedených vztahů jeví kalorimetrická data. Přehled jednotlivých kompilací je uveden v knize Majera a spol.² Nejnovější je práce Chickose a Acreeho⁶², kde jsou shrnuty hodnoty výparných entalpií při různých teplotách převzaté z originálních zdrojů publikovaných od roku 1880 do roku 2002. Jedná se o data získaná experimentálními postupy, odhady a výpočty z tlaků nasycených par. Nutno však upozornit, že daná práce je pouhým výčtem dat a nikoli jejich kritickým zhodnocením.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu č. CB MSM 223400008 a interního grantu PF UJEP č.320911030101. Autorka tímto děkuje prof. Ing. V. Růžičkovi, CSc., doc. Ing. M. Zábranskému, CSc. a prof. Ing. A. Malijevskému, CSc. z Ústavu fyzikální chemie VŠCHT v Praze za podnětné připomínky.

S e z n a m s y m b o l ů

ΔH_V	výparná entalpie v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔH_V^0	standardní výparná entalpie v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{tání}}^0$	standardní entalpie tání v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{sluč}}^0$	standardní slučovací entalpie v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔH_{subl}^0	entalpie sublimační v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{sluč}}^0$	standardní slučovací Gibbsova energie v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$T; T_b; T_t$	teplota v K; normální teplota varu v K; teplota tání v K
$T_r; T_c$	$T_r = T/T_c$ redukovaná teplota; kritická teplota v K
T_{trb}	teplota trojného bodu v K
V_m	molární objem v $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$p; p_c$	tlak v Pa; kritický tlak v Pa
TKS	teorém korespondujících vztahů
n_C, n_Q	počet atomů uhlíků, počet kvarterních atomů uhlíků
d	hustota v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
M	molární hmotnost v $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
R_m	molární refrakce v $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
A, B, C, D, E	parametry vztahů
B	2. viriální koeficient
A, α	parametry Thiesenova, resp. modifikovaného Thiesenova vztahu

LITERATURA

- Zábranský M., Růžička V., Malijevský A.: Chem. Listy 97, 3, (2003).
- Majer V., Svoboda V., Pick J.: *Heats of Vaporization of Fluids*. Elsevier, Amsterdam 1989.
- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.: *The Properties of Gases and Liquids, fifth edition*. McGraw-Hill, New York 2001.
- Růžička V., Šobr J., Novák J., Bureš M., Cibulka I., Růžička K., Matouš J.: *Odhadové metody pro fyzikálně-chemické vlastnosti tekutin. Aplikace v technologii a chemii životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1996.
- Majer V., Voňka P., Zábranský M.: Chem. Prům. 28, 561 (1978).
- Zabaloy M. S., Vera J. H.: Can. J. Chem. Eng. 75, 214 (1997).
- Basařová P., Svoboda V.: Fluid Phase Equilib. 68, 13 (1991).
- Basařová P., Svoboda V., Kolská Z.: Fluid Phase Equilib. 89, 253 (1993).
- Souahi F., Sator S., Albane S. A., Kies F. K., Chitour C. E.: Fluid Phase Equilib. 153, 73 (1998).
- Matyushov D. V., Schmid R.: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 98, 1590 (1994).
- Li P., Ma P., Yi S., Zhao Z., Cong L.: Fluid Phase Equilib. 101, 101 (1994).
- Li P., Liang Y., Ma P., Zhu C.: Fluid Phase Equilib. 137(1-2), 63 (1997).
- An W. F., Li J.Y., Cheng W. W., Gao J. D.: Chem. Eng. J. 59, 101 (1995).
- Korsten H.: Ind. Eng. Chem. Res. 39, 813 (2000).
- Visco D. P., Jr., Kofke D. A.: J. Chem. Phys. 109, 4015 (1998).
- Lisal M., Aim K.: Fluid Phase Equilib. 161, 241 (1999).
- Spyriouni T., Economou I. G., Theodorou D. N.: J. Am. Chem. Soc. 121, 3407 (1999).
- Kokacheva V. G., Talitskikh S. K., Khalatur P. G.: Zh. Fiz. Khim. 68, 1596 (1994).
- De Pablo J. J., Bonnin M., Prausnitz J. M.: Fluid Phase Equilib. 73, 187 (1992).
- Rice B. M., Pai S. V., Hare J.: Combust. Flame 118, 445 (1999).
- Constantinou L., Prickett S. E., Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1734 (1993).
- Constantinou L., Prickett S. E., Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 33, 395 (1994).
- DIPPR, *Data Compilation of Pure Compounds Properties*. Design Institute for Physical Properties Data. American Institute of Chemical Engineers, 1987; AIChE, DIPPR, 1994.
- Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*, 3. vydání. McGraw-Hill, New York 1977; Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*, 4. vydání. McGraw-Hill, New York 1987.
- Majer V., Svoboda V.: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. A Critical Review and Data Compilation*. IUPAC 1985.
- Cox J. D., Pilcher G.: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, New York 1970.
- Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1943 (1990).
- Yaws C. L., Yang H. C., Cawley W. A.: Hydrocarbon Process., Int. Ed. 69(6), 87 (1990).
- Watson K. M.: Ind. Eng. Chem. 23, 360 (1931).
- Benson S. W.: J. Am. Chem. Soc. 118, 10645 (1996).
- Koutek B., Hoskovec M., Streinz L., Vrkočová P., Růžička K.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 6, 1351 (1998).
- Fisher C. H.: J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 1101 (1995).
- Screttas C. G., Micha-Screttas M.: J. Org. Chem. 56, 1615 (1991).
- Phillips J. C.: J. Appl. Polym. Sci. 70, 731 (1998).
- Vetere A.: Fluid Phase Equilib. 106, 1 (1995).
- Zwolinski B. J., Wilhoit R. C.: *Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds, No. 101*. Thermodynamics Research Institute, Texas A&M University, College Station 1971.
- Gopinathan N., Saraf D. N.: Fluid Phase Equilib. 179, 277 (2001).
- Xiang H. W.: Fluid Phase Equilib. 137, 53 (1997).

39. Homer J., Generalis S. C., Robson J. H.: *Chem. Phys.* *1*, 4075 (1999).
40. Marano J. J., Holder G. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.* *36*, 2399 (1997).
41. Chickos J. S., Wilson J. A.: *J. Chem. Eng. Data* *42*, 190 (1997).
42. Chickos J. S., Hesse D. G., Hosseini S., Liebman J. F., Mendenhall G. D., Verevkin S. P., Rakus K., Beckhaus H.-D., Ruechardt C.: *J. Chem. Thermodyn.* *27*, 693 (1995).
43. Chickos J. S., Hesse D. G., Liebman J. F.: *J. Org. Chem.* *54*, 5250 (1989).
44. Chickos J. S., Acree W. E., Jr., Liebman J. F.: *Estimation Phase-Change Enthalpies and Entropies, Computational Thermochemistry. Chapter 4. Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics.* Am. Chem. Soc., Washington 1996.
45. Chen F.: *Chem. Eng. Sci.* *46*, 1063 (1991).
46. Solovev V. P., Varnek A., Wipff G.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* *40*, 847 (2000).
47. Smith D. W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* *94*, 3087 (1998).
48. Constantinou L., Gani R.: *AIChE J.* *40*, 1697 (1994).
49. Marrero J., Gani R.: *Fluid Phase Equilib.* *183*, 183 (2001).
50. Svoboda V., Basařová P.: *Fluid Phase Equilib.* *93*, 167 (1994).
51. Svoboda V., Smolová H.: *Fluid Phase Equilib.* *97*, 1 (1994).
52. Svoboda V., Dočkalová P.: *Fluid Phase Equilib.* *54*, 293 (1990).
53. Šilarová Z.: *Diplomová práce.* VŠCHT, Praha 1991.
54. Basařová P., Svoboda V.: *Fluid Phase Equilib.* *71*, 225 (1992).
55. Basařová P., Svoboda V.: *Chem. Prům.* *44*, 57 (1994).
56. Basařová P., Svoboda V.: *Fluid Phase Equilib.* *105*, 27 (1995).
57. Graue D. J., Berry V., Sage B. H.: *Hydrocarbon Process.* *45(6)*, 191, (1966).
58. Tu C. H., Liu C. P.: *Fluid Phase Equilib.* *121*, 45 (1996).
59. Klüppel M., Schulz S., Ulbig P.: *Fluid Phase Equilib.* *102*, 1 (1994).
60. Ulbig P., Klueppel M., Schulz S.: *Thermochim. Acta* *271*, 9 (1996).
61. Pedley J. B., Rylance J.: *NPL Computer Analyzed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds.* University of Sussex, Brighton 1977.
62. Chickos J. S., Acree W. E., Jr.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* *32*, 519 (2003); <http://www.umsl.edu/~jscumsl/JSCPUBS/var2003.pdf>, staženo 3.7.2003

Z. Kolská (*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, J.E. Purkyně University, Ústí nad Labem*):
Estimation Methods for Vaporization Enthalpy

A survey, description and comparison of methods for estimation of vaporization enthalpy, which were published in the last decade, are presented. The article is focused mainly on empirical correlations and structural contribution methods because they are considered as the most suitable for chemical engineering usage due to their simplicity, wide applicability and also acceptable accuracy in most cases. The approaches based on the principle of corresponding states and theoretical methods are also included. Most of the cited works are accompanied by the error of prediction taken from the original source.

Nabídka pracovní příležitosti

Ústav makromolekulární chemie AV ČR

přijme

vědeckého redaktora/redaktorku (VŠ chemického zaměření)
s velmi dobrou znalostí angličtiny

Kontakt: pí. Tůmová, tel. 296 809 385, e-mail: tumova@umch.cz

SOUTĚŽ O CENU FIRMY MERCK 2004

Ve dnech 4. a 5. února 2004 proběhl na Katedře analytické chemie a zkoušení materiálu v krásném areálu Vysoké školy báňské – Technické univerzity v Ostravě již 7. ročník soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie o cenu firmy Merck organizované ve spolupráci s odbornou skupinou analytické chemie České společnosti chemické. Rekordní počet účastníků (16 studentů z pěti vysokých škol (Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně, Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci) svědčí o rostoucím kreditu této soutěže mezi našimi předními analytickými pracovišti. Práce odborné poroty byla dosti obtížná vyhledem k vysoké a vyrovnané úrovni většiny soutěžních prací.

První místo získal Jiří Tutsch (student 1. ročníku VŠCHT v Praze) za práci „Nové možnosti využití modifikovaných kobaltikarboranových aniontů jako lipofilního přídavku v membránách iontově-selektivních elektrod“. Druhé místo obsadil Lukáš Müller (student 5. ročníku Univerzity Palackého v Olomouci) za práci „Studium vlivu pH na rozdělovací koeficient lokálních anestetik metodou micelární elektrokinetické chromatografie (MEKC)“ a na třetím místě se umístil Jan Petr (student 4. ročníku Univerzity Palackého v Olomouci) s prací „Separace enantiomerů tamsulosinu kapilární elektroforézou – vliv pozice chirálního selektoru na rozlišení“. Vzhledem k vysoké úrovni soutěžních prací se porota rozhodla udělit 5 zvláštních cen poroty, a to Janu Kratzerovi (UK PŘF Praha, za práci „Prekoncentrace antimonu na křemenném povrchu po generování stibanu“), Miroslavu Lísovi (Univerzita Pardubice, za práci „Analýza přírodních směsí triacylglycerolů technikou HPLC/MS“), Pavlovi Řezankovi (VŠCHT Praha, za práci „Využití derivátů brucinu pro chirální interakce s aromatickými karboxylovými kyselinami“), Jakubovi Schůrkovi (VŠCHT Praha, za práci „Stanovení markerů pro identifikaci různých druhů ovocných destilátů metodou GC×GC/TOF-MS“) a Martinu



zleva: Jiří Tutsch, RNDr. Ivo Daňhel – zástupce firmy Merck, spol. s r.o., Lukáš Müller a Jan Petr

Žwakovi (VŠB-TU Ostrava, za práci „Studium nedopalu v souvislosti se sorpcí anorganických polutantů při spalování uhlí“).

Všichni ocenění získali rovněž celoroční předplatné časopisu *Chemické listy* a všem účastníkům soutěže bylo díky vysoké kvalitě jejich prací nabídnuto jejich publikování v tomto časopise. Prezentované příspěvky, výsledky a fotodokumentace ze soutěže jsou umístěny na adrese <http://www.fmmi.vsb.cz/615/cenaMERCK/>. Za dokonalou organizaci soutěže i vytvoření nádherné atmosféry si poděkování zasluží celý tým organizátorů v čele s doc. RNDr. Ervínem Kozubkem, CSc.

V roce 2004 se bude v pořadí již osmá soutěž o cenu firmy Merck konat na Přírodovědecké fakultě Masarykovy Univerzity v Brně. Uzávěrka přihlášek do soutěže bude 30.11.2004, abstrakta prací bude třeba zaslat elektronickou poštou organizátorům soutěže do 20. prosince 2004. Další informace lze získat na adrese Barek@natur.cuni.cz.

Jiří Barek

HPLC-MS A CE-MS S IONIZACÍ ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU V ANALÝZE MORFINU A PŘÍBUZ- NÝCH LÁTEK

MICHAELA SMETKOVÁ^{a*}, PETER ONDRA^b
a KAREL LEMR^a

^aKatedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Uni-
verzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, ^bÚstav
soudního lékařství, Fakultní nemocnice Olomouc, Hněvo-
tínská 3, 775 09 Olomouc
lemr@prfnw.upol.cz

Došlo 15.10.03, přijato 2.2.04.

Klíčová slova: morfin, opiáty, kapalinová chromatografie,
kapilární elektroforéza, hmotnostní spektrometrie, ionizace
za atmosférického tlaku

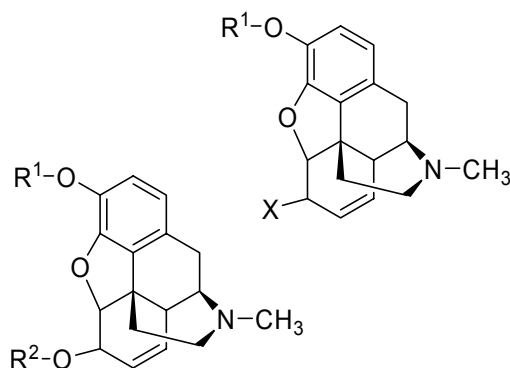
Obsah

1. Úvod
2. Kombinace HPLC s hmotnostní spektrometrií
s ionizací za atmosférického tlaku
3. Kombinace kapilární elektroforézy s hmotnostní spek-
trometrií s ionizací za atmosférického tlaku
4. Závěr

1. Úvod

Zneužívání drog je závažným problémem dnešního světa. Z ilegálního obchodu plynou producentům a pře-
kupníkům značné příjmy, přičemž užitím drogy je ohrožen
jak sám narkoman, tak i jeho okolí. Významnou skupinou
drog jsou opiáty, látky se strukturou blízkou morfinu¹.
Kromě morfinu se k nim řadí heroin, kodein, hydrokodon
a další. Struktury vybraných zástupců jsou zřejmé z obr. 1.
Své skupinové označení získaly tyto látky podle opia
obsaženého v máku setém (*Papaver somniferum*). Z jeho nařiz-
nutých nezralých makovic vytéká hnědá pryskyřice, která
na vzduchu usychá – surové opium. Surové opium obsahu-
je mnoho narkotických alkaloidů včetně morfinu (až 15 %) a
kodeinu (až 4 %). Legálně se opiáty používají
v lékařství jako silné léky tlumící bolest (analgetika) nebo
jako léky proti kašli (antitusika)¹.

Vzhledem k jejich značnému rozšíření a legálnímu
i nelegálnímu užívání, hraje analýza opiátů důležitou roli
v toxikologické praxi. Významnou analytickou metodou je
v této souvislosti hmotnostní spektrometrie. V osmdesá-



Název	R ¹	R ²	X
Morfin	H	H	–
Kodein	CH ₃	H	–
Ethylmorfin	C ₂ H ₅	H	–
6-Monoacetylmorfin	H	CH ₃ COO	–
Heroin	CH ₃ COO	CH ₃ COO	–
Hydrokodon	CH ₃	–	O=
Dihydrokodein	CH ₃	–	HO

Obr. 1. Struktury vybraných opiátů

tých letech minulého století se začalo zavádět spojení ply-
nové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS)
do nejrůznějších laboratoří včetně toxikologických. GC-
MS poskytuje účinnou separaci, selektivitu i citlivost de-
tekce a umožňuje využít poměrně obsáhlých databází
dobře reprodukovatelných hmotnostních spekter získaných
po ionizaci analytu elektrony. K dispozici je velký počet
spekter nejrůznějších drog včetně opiátů. Při analýze opiá-
tů v biologických matricích však GC-MS vyžaduje hydro-
lyzu glukuronidů (obecněji konjugátů), čímž se ztrácí in-
formace o relativním zastoupení glukuronidu a volného
opiátu, a potřebné je i provedení derivatizace. Z hlediska
struktury opiátů a jejich konjugátů se jako vhodná alterna-
tiva nabízí analýza metodou HPLC-MS (spojení vysoko-
účinné kapalinové chromatografie s hmotnostní spektro-
metrií) nebo CE-MS (spojení kapilární elektroforézy
s hmotnostní spektrometrií).

Dnes nejběžnějšími rozhraními pro zmíněná dvě spo-
jení jsou ionizace elektrosprejem (electrospray ionization
– ESI) a chemická ionizace za atmosférického tlaku
(atmospheric pressure chemical ionization – APCI), které
patří do skupiny ionizačních technik souhrnně označova-
ných jako ionizace za atmosférického tlaku (atmospheric

*Michaela Smetková získala 3. místo v soutěži O cenu firmy Merck v Pardubicích 28. 1. 2003 za nejlepší studentskou vě-
deckou práci v oboru analytické chemie.

pressure ionization – API, cit.^{2,3}). Obě patří mezi „měkké“ způsoby ionizace. Molekula analytu získává při ionizaci výrazně méně energie ve srovnání s ionizací elektrony. Důsledkem je obvykle intenzivní signál kvazimolekulárního resp. molekulárního iontu poskytující informaci o molekulové hmotnosti a malá nebo žádná fragmentace těchto iontů, což omezuje možnosti strukturní analýzy. Tuto nevýhodu API lze překonat pomocí kolizí indukované disociace (collision induced dissociation – CID) kvazimolekulárního resp. molekulárního iontu. Získané fragmentační spektrum pak často poskytuje důležité informace o struktuře analyzovaných látek, ale je třeba mít na paměti, že se může i velmi výrazně lišit od hmotnostního spektra získaného ionizací elektrony a dokonce i od spektra naměřeného pomocí CID na stejném přístroji. Uvedený fakt komplikuje porovnávání spekter, ale tato nevýhoda bývá vyvažována přednostmi separace v kapalně fázi, ke kterým patří možnost analýzy termolabilních nebo polárních či iontových látek bez potřeby jejich chemické modifikace před vlastní separací.

V našem přehledu se zaměřujeme na vybrané práce, které byly publikovány od roku 1998 a demonstrují možnosti spojení hmotnostní spektrometrie se separací v kapalně fázi (HPLC-MS, CE-MS) při analýze morfinu a příbuzných látek. Kromě samotných aplikací jsou v některých z nich porovnávány iontové zdroje pracující za atmosférického tlaku a hodnoceny experimentální parametry působící na účinnost ionizace studovaných látek. Zastoupeny jsou také práce orientované na otázky reprodukovatelnosti hmotnostních spekter získaných kolizí indukovanou disociací. Informace o průběhu ionizace a reprodukovatelnosti spekter publikované v níže citovaných pracích mohou být užitečné pro uživatele systémů HPLC-MS a CE-MS řešící problémy i mimo rámec analýzy opiátů.

2. Kombinace HPLC s hmotnostní spektrometrií s ionizací za atmosférického tlaku

Analýze opiátů v biologických tekutinách kapalinovou chromatografií ve spojení s hmotnostní spektrometrií věnovali svůj přehledový referát z roku 1999 Pichini a spol.⁴ Jejich publikace zahrnuje práce využívající jako rozhraní mezi kapalinovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií termosprej, ESI a APCI. Autoři uvedli základní informace o řadě analytických postupů (analyzované látky, typ vzorku, jeho předúprava, použitá kolona a rozhraní pro HPLC-MS, případně meze stanovitelnosti), ale také upozornili na nezbytnost pečlivé optimalizace instrumentálních parametrů, jako je teplota u termospreje nebo sprejovací napětí u elektrospreje. Závěrem konstatovali, že technika HPLC-MS je vhodná pro potvrzení přítomnosti analytu a pro kvantitativní měření (např. farmakokinetická), ale že je nutný další výzkum, aby dosáhla spolehlivosti a robustnosti srovnatelné s GC-MS.

V obsáhlém přehledu uplatnění HPLC-MS v toxikologické analýze popsali Marquet a Lachâtre řadu dříve

používaných iontových zdrojů i dva dnes nejrozšířenější – ESI a APCI (cit.⁵). Mezi typické aplikace HPLC-MS zařadili stanovení morfinu, jeho metabolitů a příbuzných látek. Autoři shrnuli základní informace o používaných analytických postupech (analyzované látky, postup úpravy vzorku, podmínky separace a hmotnostně spektrometrického měření, meze stanovitelnosti a detegovatelnosti). Citované práce podle autorů ukázaly, že ESI i APCI jsou vhodné pro analýzu morfinu a jeho metabolitů, ale je nutné optimalizovat mobilní fázi jak z hlediska separace, tak z hlediska ionizace. Potvrdily rovněž, že tandemová hmotnostní spektrometrie nabízí oproti použití jednoduchého hmotnostního analyzátoru lepší poměr signál/šum i selektivitu. Autoři předpověděli, že by se HPLC-MS s ionizací za atmosférického tlaku (ESI nebo APCI) mohla uplatnit při screeningu neznámých látek jako komplementární metoda ke GC-MS.

Relativně novějším způsobem ionizace za atmosférického tlaku je tzv. „sonic“ sprej („zvukový“ sprej). K tvorbě nabitých kapek, z nichž jsou po jejich zmenšení emitovány ionty analytu, je zde využíváno rozprašování kapalných vzorků, např. eluátu z chromatografické kolony, proudem plynu s mírně podzvukovou rychlostí. Zhodnocením upotřebitelnosti tohoto iontového zdroje pro HPLC-MS analýzu heroínu se zabýval Dams a spol.⁶ Tuto techniku srovnávali s ionizací elektrosprejem. Popsali vliv organických rozpouštědel, těkavých kyselin a pufrů v mobilní fázi na účinnost ionizace. Přítomnost rozpouštědel podporovala účinnost ionizace, zatímco zvyšující se obsah těkavých kyselin a pufrů vedl k významnému potlačení signálu u obou iontových zdrojů. Na analýze sedmi hlavních opiátových alkaloidů autoři demonstrovali použitelnost „sonic“ spreje a označili ho za alternativu k APCI a ESI. Chromatografická separace byla provedena v systému obrácených fází na monolitické koloně gradientem mobilní fáze (voda - acetonitril) s průtokem 5 ml.min⁻¹. Za kolonou byl tok mobilní fáze dělen a do iontového zdroje hmotnostního spektrometru pokračovala cca jedna dvacetina. Jeden cyklus od nástřiku do dalšího nástřiku trval maximálně 7 min. Metoda byla validována a při mezích stanovitelnosti od 5 do 40 ng.ml⁻¹ bylo navrženo její uplatnění při měření profilu nečistot v zabavených vzorcích heroínu.

Autoři předcházející práce publikovali další studii zaměřenou na srovnání tří iontových zdrojů (ESI, APCI a „sonic“ sprej) z hlediska účinnosti ionizace morfinu⁷. Vyhodnocovali vliv organického rozpouštědla (methanol, acetonitril), přísady těkavých kyselin (kyselina mravenčí a octová) a pufrů (mravenčan a octan amonný) na průběh ionizace. Potvrdili obecný předpoklad, že složení mobilní fáze ovlivňuje ionizaci u všech tří zdrojů. Pro elektrosprej a „sonic“ sprej získali vyšší odezvu při vyšším obsahu organického rozpouštědla, další testované složky mobilní fáze způsobovaly potlačení ionizace. V případě APCI pozorovali vždy zlepšení ionizace. Zjištěnou odlišnost přisoudili skutečnosti, že u prvních dvou zdrojů se při ionizaci uplatňují děje odehrávající se v kapalně fázi, zatímco u APCI probíhá ionizace v plynně fázi. Podrobněji diskutovali i rozdíly v odezvě analytu způsobené změnou slož-

ní mobilní fáze při ionizaci jednotlivými technikami. U elektrospreje např. použití acetonitrilu místo methanolu vedlo k vyššímu výtěžku ionizace, přičemž optimum bylo nalezeno při 90 % acetonitrilu. Zvýšení jeho obsahu na 100 % již odezvu snižovalo. Autoři vysvětlili tento fakt uplatněním dvou konkurenčních dějů. Vyšší obsah organického rozpouštědla zlepšoval sprejování v důsledku snižování viskozity a povrchového napětí, ale zároveň rostlo potlačení ionizace v důsledku přenosu protonu z iontu analytu na molekulu rozpouštědla v plynné fázi. Podobně byly hodnoceny i další vlivy. Závěrem pro analýzu morfinu doporučili APCI jako robustnější techniku méně ovlivňovanou tekavými aditivami.

Bogusz publikoval rozsáhlejší práci zaměřenou na rutinní využití spojení kapalínové chromatografie s hmotnostní spektrometrií v soudních vědách⁸. Vzhledem k omezenému množství vzorku a současnému zneužívání různých drog byl stupeň předseparace založen na běžné extrakci tuhou fází (solid phase extraction – SPE), která je aplikovatelná pro všechny skupiny bazických drog. Sorbent C₁₈ byl promýván methanolem, vodou a pufr (uhličitan amonný, 0,01 mol.l⁻¹, pH 9,3), elučním činidlem byla směs methanolu a 0,5 mol.l⁻¹ kyseliny octové (9 : 1). Zpracovávány byly vzorky séra, krve, moče aj. Mobilní fáze pro HPLC separaci na obrácených fázích obsahovala stále dvě stejné složky – acetonitril a pufr (50 mM-HCOONH₄, pH 3,0). Pro různé skupiny drog se měnil pouze jejich poměr. U morfinu, kodeinu a jejich metabolitů byl tento poměr 10 : 90 (acetonitril : pufr). K detekci analytů byl využíván jednoduchý kvadrupól s chemickou ionizací za atmosférického tlaku pracující v kladném módu. APCI je podle autora ve srovnání s ESI univerzálnější a obecně zaručuje vyšší citlivost při analýze drog (vyjma drog velmi polárních). Sledovány byly kvazimolekulární ionty a alespoň jeden charakteristický fragment získaný kolizí indukovanou disociací ve zdroji (nejde tedy o tandemovou hmotnostní spektrometrii). Výjimkou byly morfin, kodein a dihydromorfin, u kterých vzhledem k nevhodné fragmentaci byl monitorován pouze kvazimolekulární ion. Jako vnitřní standardy sloužily deuterovaná analoga některých drog. Kromě opiátů byla metoda aplikována při průkazu kokainu a jeho metabolitů, amfetaminu a methylenedioxyamfetaminu („extáze“), benzodiazepinů a halucinogenů. Autor považuje HPLC-APCI-MS za vhodnou alternativu dnes široce se uplatňujícího spojení GC-MS při prokazování a stanovování určitého cílového analytu. Z praktického hlediska zdůrazňuje, že není nutné provádět derivatizaci a že HPLC-MS rozšiřuje spektrum analyzovatelných látek i do oblasti polárních sloučenin jako jsou např. některé metabolity. Pro potřeby toxikologického monitorování však stále za nejvhodnější metodu označuje GC-MS s ionizací elektrony, která má k dispozici obsáhlé databáze reprodukovatelných spekter. I když jsou budovány databáze hmotnostních spekter získaných technikou API-MS, stále ještě existuje problém s jejich reprodukovatelností mezi různými laboratořemi. Až po jeho vyřešení by se nejvhodnější metodou mohla stát technika HPLC-API-MS.

Reprodukovatelnost spekter získaných kolizí indukovanou disociací ve zdroji hodnotil Bogusz a spol. na základě výsledků získaných ve třech laboratořích pro morfin-3-glukuronid, 6-monoacetylmorfin, kodein, diethylamid kyseliny lysergové a methylenedioxyamfetamin⁹. Měření byla prováděna na systémech HPLC-API-MS, přičemž k ionizaci analytů sloužil elektrosprej i chemická ionizace za atmosférického tlaku a hmotnostním analyzátozem byl jednoduchý kvadrupól. Spektra získaná v jedné laboratoři v krátkém časovém období byla vcelku reprodukovatelná, ale v delším časovém období byly pozorovány rozdíly při použití APCI. Spektra naměřená při ionizaci elektrosprejem (v téže laboratoři a na daném přístroji) byla dobře reprodukovatelná i v delším časovém období. Mohla by tedy sloužit pro tvorbu databáze, ale pouze pro účely dané laboratoře, neboť při porovnávání spekter z různých laboratoří nebylo dosaženo vyhovující shody ani u jedné z ionizačních technik. Spektra z různých laboratoří získaná za jinak stejných podmínek na stejném typu přístroje vykazovala různý stupeň fragmentace. Měření na různých přístrojích, byť konstrukčně blízkých, vedlo ke spektrům, u kterých se neměnil pouze poměr intenzit jednotlivých fragmentů, ale byly pozorovány dokonce i různé fragmenty resp. adukty. Mezilaboratorní rozdíly autoři vysvětlují různou kolizní energií při aktivaci iontů. I když byla v jednotlivých laboratořích použita její nominálně stejná hodnota, byly podle autorů ionty různě aktivovány v důsledku rozdílných napětí nastavovaných při ladění přístrojů a v důsledku odlišného tlaku v oblasti kolizní aktivace iontů. Změny ve složení mobilní fáze (obsah organického rozpouštědla, koncentrace pufru) neovlivnily reprodukovatelnost fragmentace významnou měrou.

Vlivy působící na vzhled ESI spekter drog generovaných kolizí iontů ve zdroji byly studovány i dalšími autory¹⁰. Pozornost byla zaměřena na složení mobilní fáze (např. použité rozpouštědlo, pufr, jejich koncentrace, pH), ale nebyl zjištěn jeho významný vliv na vzhled spekter a na optimalizaci fragmentačního napětí. Obecně větší napětí je potřebné k fragmentaci větších molekul a toto napětí musí kromě přiměřené fragmentace zajišťovat transport iontů přes kolizní oblast přístroje. Z těchto důvodů aplikovali autoři při záznamu hmotnostních spekter rostoucí fragmentační napětí. Vytvořené knihovny spekter při následných testech umožnily pozitivní identifikaci ve více než devadesáti pěti procentech případů. Z publikace je zřejmé, že pro úspěšnou identifikaci je nezbytný dostatečný signál analytu v hmotnostním spektrometru, což je podmíněno i zpracováním reálného vzorku a použitou chromatografickou separací.

Zlepšení reprodukovatelnosti spekter lze očekávat při měření tandemovou hmotnostní spektrometrií, kdy se kolizí indukovaná disociace uskutečňuje po izolaci iontu prekurzoru, i když i v tomto případě je porovnávání spekter komplikovanější než při ionizaci elektrony. Tento přístup byl zvolen při vývoji metody pro rychlou identifikaci užitím knihovny spekter a pro kvantifikaci drog¹¹. Po separaci vysokoúčinnou kapalínovou chromatografií na monolitické koloně s gradientovou změnou mobilní fáze následova-

la tandemová hmotnostní spektrometrie realizovaná po ionizaci elektrosprejem v iontové pasti. Elektrosprej byl zvolen z důvodu menší fragmentace kvazimolekulárních iontů ve srovnání s APCI. Jako prekurzory pro kolizí indukovanou disociaci byly izolovány protonované molekuly látek. K identifikaci sloužila knihovna spekter a retenčních časů vytvořená v laboratoři autorů. Nebylo provedeno mezilaboratorní porovnávání kolizních spekter. Současné užití spekter a retenčních časů zvýšilo úspěšnost identifikace.

Spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií je využíváno při analýze opiátů poměrně často. V následujícím textu je uvedeno pouze několik příkladů.

Ve spojení s několikaminutovou separací vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií byla tato technika použita při stanovení opiátů v moči, plazmě a krvi¹². Bylo dosaženo meze stanovitelnosti opiátů 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a linearity od 10 do 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Vývoj a validaci citlivé metody HPLC-ESI-MS-MS pro stanovení hydromorfonu v lidské plazmě popisuje práce Naidonga a spol.¹³ Předúprava vzorku byla založena na extrakci v systému kapalina-kapalina. Zajímavé je, že separace byla prováděna na silikagelové koloně s mobilní fází acetonitril : voda : kyselina mravenčí (80 : 20 : 1, v/v/v). Pro daný účel je podle autorů uvedený chromatografický systém výhodnější než systém s nepolární stacionární fází a to jak z hlediska separace, tak ionizace analytů. Dosáhnout separace hydromorfonu a jeho metabolitu, hydromorfon-3-glukuronidu, bylo zásadní pro eliminaci falešně pozitivních výsledků, neboť glukuronid snadno fragmentuje v iontovém zdroji před vstupem do hmotnostního analyzátoru za vzniku protonovaného hydromorfonu. Fragmentace glukuronidů v iontovém zdroji je poměrně snadná a kvalitní separace opiátů (obecněji jakékoli látky metabolizující se na glukuronid) a jeho glukuronidu je nezbytná, mají-li být obě látky kvantifikovány odděleně. Autoři pracovali s deuterovaným hydromorfonem jako vnitřním standardem a svoji metodu validovali v koncentračním rozsahu 0,05–10 ng.ml^{-1} plazmy.

Spojením HPLC s tandemovým hmotnostním spektrometrem (kvadrupól – analyzátor z doby letu, Q-TOF) vybaveným ionizací elektrosprejem stanovovali Mortier a spol. ve slinách současně opiáty (morfin, kodein), amfetaminy (amfetamin, methamfetamin, extáze aj.), kokain a benzoylgonin¹⁴. Na problematiku analýzy slin se zaměřili také Dams a spol.¹⁵ Rychlá příprava vzorků spočívala pouze ve vysrážení proteinů. Analytickou koncovkou bylo spojení HPLC-APCI-MS-MS. Autoři nepozorovali negativní vlivy matrice a považují sliny za vhodnou alternativní matici pro monitorování studovaných látek.

Tandemová hmotnostní spektrometrie se uplatnila dále např. při analýze morfinu a jeho glukuronidů v lidském séru^{16,17}, při identifikaci řady drog včetně opiátů v moči¹⁸ nebo při testování vhodnosti komerčních SPE sorbentů pro screening drog¹⁹. V literatuře lze najít i další příklady úspěšného využití přístrojů s jednoduchým hmotnostním analyzátozem při analýze opiátů např. v tělních

tekutinách²⁰, v lidské krvi²¹ nebo stěvním obsahu novorozence²².

3. Kombinace kapilární elektroforézy s hmotnostní spektrometrií s ionizací za atmosférického tlaku

Kapilární elektroforéza (CE) dosahuje vysoké účinnosti separace a je komplementární technikou ke kapalinové chromatografii. Není proto překvapivé, že existuje i snaha o její využití ve spojení s hmotnostní spektrometrií při analýze opiátů. Publikovaných prací zaměřených na tuto problematiku je výrazně méně oproti těm, ve kterých se uplatňuje HPLC-MS, přesto lze na výsledcích získaných v laboratoři W. Thormanna ukázat aplikovatelnost CE-MS v diskutované oblasti. V práci z roku 2000 autoři popisují analýzu kodeinu, dihydrokodeinu a jejich glukuronidů v lidské moči metodou založenou na kombinaci imunoanalýzy a kapilární elektroforézy, která dovoluje prokázat přítomnost některých opiátů²³. Identifikaci konkrétního analytu v moči (po jejím zpracování SPE) však prováděli na základě hmotnostně spektrálních dat získaných technikou CE-MS s hydrodynamickým dávkováním. Tělavým základním elektrolytem byl roztok octanu amonného (25 mmol.l^{-1}) upravený na pH 9 (1 M- NH_3). Iontovým zdrojem byl elektrosprej, do kterého byla spolu se základním elektrolytem vytékajícím ze separační kapiláry zaváděna pomocná kapalina (methanol : voda : kyselina octová = 60 : 39 : 1, v/v/v) průtokem 3 $\mu\text{l.min}^{-1}$, který zajišťoval vhodné průtokové podmínky ve zdroji. Ionizací byly produkovány protonované molekuly analytů. Jejich následnou kolizí indukovanou disociací v iontové pasti byla získávána tandemová hmotnostní spektra 2. a 3. stupně. Metoda dovoluje identifikovat studované látky na koncentračních hladinách 100 až 200 ng.ml^{-1} .

V další práci byly analyzovány vzorky moče zpracované extrakcí tuhou fází, jako tomu bylo v předchozím případě, nebo extrakcí kapalina-kapalina, ale i vzorky neupravené nebo jenom zředěné²⁴. U těch umožnila CE-MS monitorovat sledované opiáty pouze na koncentračních hladinách vyšších než 2 až 5 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. Výrazné zlepšení citlivosti bylo dosaženo elektrokinetickým dávkováním, které vede k nástřiku většího množství analytu zkoncentrovaného do úzké zóny v separační kapiláře²⁵. Některé ze studovaných opiátů byly prokazovány přímo ve vzorku zředěné moči, ale kombinace CE-MS s předúpravou vzorku extrakcí tuhou fází vedla k pozitivní identifikaci většího počtu analytů. Alternativní přístup k analýze morfinu v moči metodou CE-MS založený na hydrodynamickém dávkování velkého množství vzorku publikoval Tsai a spol.²⁶ Wey a Thormann aplikovali CE-MS s měřením hmotnostních spekter až do stupně MS^4 při identifikaci oxykodonu a jeho hlavních metabolitů v lidské moči²⁷. Souhrnně jsou některé příklady z výše zmíněných přístupů k analýze morfinu a příbuzných látek uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Výbrané příklady analýzy morfinu a příbuzných látek technikou HPLC-API-MS popř. CE-API-MS

Analyzované látky	Vzorek	Úprava vzorku	Separace	MS	Lit.
Morfin, kodein, dihydrokodein a jejich metabolity, methadon, buprenorfin, kokain a jeho metabolity, amfetaminy aj.	sérum, krev, moč aj.	SPE ^a	RP-HPLC (acetonitril a 50 mM-HCOONH ₄ , pH 3)	APCI-MS	8
Morfin-6-glukuronid, 6-monoacetylmorfin, kodein, diethylamid kyseliny lysergové, methylenedioxyamfetamin	plazma	LLE ^b	RP-HPLC (acetonitril a 50 mM-HCOONH ₄ , pH 3)	ESI/APCI-MS	9
Morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid, ethylamid kyseliny lysergové, metabolity kokainu	plazma	LLE ^b	HPLC (org. fáze: různá konc. methanolu nebo acetonitrilu a pufru: různá konc. kyseliny octové, mravenčí, octanu amonného a mravenčanu amonného)	ESI-MS	10
Hydromorfon, hydromorfon-3-glukuronid, hydromorfon-6-glukuronid	plazma	LLE ^b	NP-HPLC (acetonitril : voda : kyselina mravenčí, 80:20:1, v/v/v)	ESI-MS ²	13
Morfin, kodein, amfetaminy, kokain, benzoylkegonin	sliny	SPE ^a	RP-HPLC (voda a methanol s mravenčanu amonným (10 mmol.l ⁻¹ , pH 5))	ESI-MS ²	14
Opiáty, methadon a jeho metabolity	sliny	vysrážení proteinů: acetonitril	RP-HPLC (10 mM mravenčanu amonný ve vodě, 0,001% kyselina mravenčí (pH 4,5) a acetonitril)	APCI-MS ²	15
Morfin, morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid	sérum	SPE ^a	RP-HPLC (acetonitril - mravenčanu amonný, 6:94, v/v s 1% kyselina mravenčí)	ESI-MS ²	16
Morfin, morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid	plazma	SPE ^a	RP-HPLC (voda : org. fáze, s 1% (v/v) kyselina mravenčí a 0,01% (v/v) kyselina trifluoroctová)	ESI-MS ²	17
Morfin, benzoylkegonin, kodein, strychnin, ethylmorfin, nalorfin, kokain, diazepam, methadon, oxazepam aj.	moč	SPE ^a , LLE ^b	RP-HPLC (voda - methanol - acetonitril s octanem amonným, 5 mmol.l ⁻¹ , gradient)	ESI-MS ²	19
Morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid, kodein, kodein-glukuronid, 6-monoacetylmorfin	krev	SPE ^a	RP-HPLC (1 mM-HCOONH ₄ (pH 3) - acetonitril, gradient)	ESI-MS ²	21
Morfin, morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid, kodein, kokain, 6-monoacetylmorfin, benzoylkegonin	sřevní obsah	SPE ^a	RP-HPLC (1% CH ₃ COOH - acetonitril, gradient)	ESI-MS	22
Kodein, kodein-6-glukuronid, dihydrokodein, dihydrokodein-6-glukuronid, morfin, morfin-3-glukuronid, ethylmorfin	moč	SPE ^a	CE (octan amonný, 25 mmol.l ⁻¹ , pH 9, upraveno 1 M-NH ₃)	ESI-MS ² , MS ³	23
Morfin, morfin-3-glukuronid, morfin-6-glukuronid, kodein, kodein-6-glukuronid, 6-monoacetylmorfin, dihydrokodein, methadon	moč	SPE ^a , LLE ^b	CE (25 mmol.l ⁻¹ octan amonný a NH ₃ , pH 9)	ESI-MS ² , MS ³	24
Dihydrokodein, nordihydrokodein, dihydromorfin, nordihydromorfin, kodein, normorfin, norkodein, morfin	moč	SPE ^a , LLE ^b	CE (25 mmol.l ⁻¹ octan amonný a 1 M-NH ₃ , pH 9)	ESI-MS ² , MS ³	25

^aSPE – extrakce tuhou fází, ^bLLE – extrakce v systému kapalina-kapalina

4. Závěr

V rutinních laboratořích zabývajících se analýzou morfinu a příbuzných látek má stále významné postavení plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Mají-li se stát významnějšími alternativami separace v kapalně fázi spojené s hmotnostní spektrometrií pomocí ionizace za atmosférického tlaku, musí být dořešeny především otázky reprodukovatelnosti hmotnostních spekter získávaných kolizí indukovanou disociací protonovaných molekul. Úspěšné řešení by nebylo prospěšné pouze pro oblast analýzy opiátů, ale mělo by dopad všude tam, kde by bylo užitečné porovnávat naměřená spektra se spektry v databázi. Usilují o něj jak výzkumné laboratoře, tak výrobci přístrojů (např. ve snaze docílit srovnatelnosti spekter na stejném typu přístroje v různých laboratořích^{28,29}). Vyřešení tohoto problému by dovolilo plně využít předností separačních technik v kapalně fázi, které oproti plynové chromatografii jsou příhodnější pro analýzu velmi polárních nebo termolabilních látek. Z literatury je zřejmé, že v souvislosti s analýzou opiátů bylo HPLC-MS věnováno mnohem více pozornosti než CE-MS. Dnes lze totiž spojení HPLC-MS považovat za technicky dobře zvládnuté a vhodné k rutinním aplikacím. Metoda CE-MS vyžaduje obezřetnější přístup při svém použití a její robustnost je menší. U obou technik lze očekávat další pronikání do analytických laboratoří a jejich uplatnění při doposud obtížně řešitelných úkolech. I přes použití těchto sofistikovaných technik by však neměly být opomíjeny ostatní stupně analytického postupu, jakým je například úprava vzorku. Ta může být rozhodující pro úspěch analýzy i při nasazení HPLC-MS nebo CE-MS.

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR (grant MSM 153100013).

LITERATURA

1. Drummer O. H., Odell M.: *The Forensic Pharmacology of Drugs of Abuse*. Arnold, London 2001.
2. Niessen W. M. A.: *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. Marcel Dekker, Basel 1999.
3. Holčapek M., Jandera M.: Chem. Listy 92, 278 (1998).
4. Pichini S., Altieri I., Pellegrini M., Zuccaro P., Pacifici R.: Mass Spectrom. Rev. 18, 119 (1999).
5. Marquet P., Lachâtre G.: J. Chromatogr., B 733, 93 (1999).
6. Dams R., Benijts T., Günther W., Lambert W., De Leenheer A.: Anal. Chem. 74, 3206 (2002).
7. Dams R., Benijts T., Günther W., Lambert W., De Leenheer A.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 16, 1072 (2002).
8. Bogusz M. J.: J. Chromatogr., B 748, 3 (2000).
9. Bogusz M. J., Maier R. D., Krüger K. D., Webb K. S., Romeril J., Miller M. L.: J. Chromatogr., A 844, 409 (1999).
10. Lips A. G. A. M., Lameijer W., Fokkens R. H., Nibbering N. M. M.: J. Chromatogr., B 759, 191 (2001).
11. Pihlainen K., Sippola E., Kostianen R.: J. Chromatogr., A 994, 93 (2003).
12. Cailleux A., Le Bouil A., Auger B., Bonsergent G., Turcant A., Allain P.: J. Anal. Toxicol. 23, 620 (1999).
13. Naidong W., Jiang X., Newland K., Coe R., Lin P., Lee J.: J. Pharm. Biomed. Anal. 23, 697 (2000).
14. Mortier K. A., Maudens K. E., Lambert W. E., Clauwaert K. M., Van Bocxlaer J. F., Deforce D. L., Van Peteghem C. H., De Leenheer A. P.: J. Chromatogr., B 779, 321 (2002).
15. Dams R., Murphy C. M., Choo R. E., Lambert W. E., De Leenheer A. P., Huestis M. A.: Anal. Chem. 75, 798 (2003).
16. Blanchet M., Bru G., Guerret M., Bromet-Petit M., Bromet N.: J. Chromatogr., A 854, 93 (1999).
17. Shou W. Z., Pelzer M., Addison T., Jiang X., Naidong W.: J. Pharm. Biomed. Anal. 27, 143 (2002).
18. Fitzgerald R. L., Rivera J. D., Herold D. A.: Clin. Chem. 45, 1224 (1999).
19. Decaestecker T. N., Coopman E. M., Van Peteghem C. H., Van Bocxlaer J. F.: J. Chromatogr., B 789, 19 (2003).
20. Bogusz M. J., Maier R. D., Krüger K. D., Kohls U.: J. Anal. Toxicol. 22, 549 (1998).
21. Dienes-Nagy A., Rivier L., Giroud Ch., Augsburg M., Mangin P.: J. Chromatogr., A 854, 109 (1999).
22. Pichini S., Pacifici R., Pellegrini M., Marchei E., Pérez-Alarcón E., Puig C., Vall O., García-Algar O.: J. Chromatogr., B 794, 281 (2003).
23. Wey A. B., Čáslavská J., Thormann W.: J. Chromatogr., A 895, 133 (2000).
24. Wey A. B., Thormann W.: J. Chromatogr., A 916, 225 (2001).
25. Wey A. B., Thormann W.: J. Chromatogr., A 924, 507 (2001).
26. Tsai J. L., Wu W. S., Lee H. H.: Electrophoresis 21, 1580 (2000).
27. Wey A. B., Thormann W.: J. Chromatogr., B 770, 191 (2002).
28. Lopez L. L., Tiller P. R., Senko M. W., Schwartz J. C.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 13, 663 (1999).
29. Brombacher S., Volmer D. A.: J. Mass Spectrom. 38, 687 (2003).

M. Smetková^a, P. Ondra^b and K. Lemr^a
^aDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc ^bInstitute of Forensic Medicine, Faculty Hospital, Czech Republic): **HPLC-MS and CE-MS with Atmospheric Pressure Ionization in Analysis of Morphine and Related Compounds**

The review refers to the selected literature published since 1998 that concerns analysis of morphine and related compounds by liquid chromatography or capillary electrophoresis with mass spectrometry. The cited papers describe application of HPLC/MS and CE/MS in analysis of

opiates but also discuss usefulness of various atmospheric pressure ionization sources (electrospray, atmospheric pressure chemical ionization and sonic spray) as well as the influence of experimental parameters on ionization efficiency of these sources. The reproducibility of mass

spectra obtained using collision-induced dissociation is also an important topic. The reproducibility is essential for HPLC-MS to become an alternative to routine and widespread GC-MS. In comparison with HPLC-MS, CE-MS is less robust and so far has been less frequently used.

The 2004 Younger European Chemists' Conference

25 to 29 August 2004

at Villa Gualino, Torino, Italy

and in association with
Società Chimica Italiana, Royal Society of Chemistry and Università degli Studi di Torino

Keynote Talks: Professor Richard R. Ernst (Nobel Laureate); Professor Leiv K. Sydnes (IUPAC)

Competition for and Award of the Europa Medal and €1,000 Prize for Europe's Top Young Chemist, and Runner-Up Awards

Scope of Conference: From fundamental molecular-level chemistry right through to large-scale chemical processing technology and for younger chemists (approx. 21 to 35 years)
Posters and Short Talks

Details: At website <http://www.setforeurope.org> or <http://www.s-f-e.org> and at navigation box **Torino 2004**. Application solely by electronic means at **Electronic Submission**

Deadline for Applications: Friday, 25 June 2004

Contact: Dr Eric Wharton, Director and Co-ordinator: SET for EUROPE/CHEMISTRY 2004, Place Cottage, 1 The Green, Chilton, Didcot, OXON OX 11 OSD United Kingdom,
E: ericw@setforeurope.org or ew@s-f-e.org

VYUŽITÍ COULOMETRICKÉHO DETEKTORU COULARRAY PRO ANALÝZU PŘÍRODNÍCH ANTIOXIDANTŮ

VERONIKA ŠKEŘIKOVÁ*, LUCIE GRYNOVÁ
a PAVEL JANDERA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice

Veronika.Skerikova@seznam.cz

Došlo 30.5. 2003, přepracováno 13.1.04, přijato 27.1.04.

Klíčová slova: přírodní antioxidanty, CoulArray detektor, kapalinová chromatografie, elektrochemická detekce, pivo

Úvod

Přírodní antioxidanty

Přírodní antioxidanty tvoří velmi rozmanitou skupinu látek. Do této velké skupiny patří i fenolické látky a flavonoidy. Vyskytují se ve všech částech rostlin, kořeny počinaje a plody konče¹. Tyto látky ovlivňují charakteristické vlastnosti, barvu, vůni a chuť. Při zpracování rostlin se tyto látky mohou dostávat do potravin. Můžeme je tedy nalézt v dřevních, čajích, šťávách, džusech, ale i v pivu a vínu. Velmi významný je vliv přírodních antioxidantů na lidské zdraví, který je dán schopností antioxidantů eliminovat negativní účinky volných radikálů v krvi. Antioxidanty inhibují oxidaci lipidů tím, že reagují s hydroperoxidovým volným radikálem na málo reaktivní hydroperoxid a přerušují tak řetězovou radikálovou reakci². Tyto látky příznivě ovlivňují i procesy regulace tlaku krve a hladiny glukosy v krvi a mají i vlastnosti protinádorové, antimikrobiální a protizánětlivé³.

Předkládaná práce je zaměřena hlavně na fenolické látky a flavonoidy. Tyto látky lze rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou deriváty kyseliny benzoové (kyselina gallová, kyselina protokatechuová, kyselina 4-hydroxybenzoová, kyselina vanilová, kyselina syringová), druhou skupinou jsou deriváty kyseliny skořicové (kyselina kávová, kyselina kumarová, kyselina ferulová, kyselina sinapová) a třetí skupinu tvoří monomery flavanu ((+)-katechin, (-)-epikatechin). Sledovány jsou i některé další látky, například vanilin, kyselina salicylová, rutin, kvercetin, kyselina 4-hydroxyfenyloctová a kyselina chlorogenová.

* Veronika Škeříková získala 3. místo v soutěži O cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie v Pardubicích 28. 1. 2003.

Analýza těchto látek se provádí vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s coulometrickou detekcí, což je v současné době jedna z nejcitlivějších metod pro stanovení těchto látek⁴⁻⁹. K separaci se využívá systému obrácených fází, kdy stacionární fáze je nepolární a mobilní fáze je polární rozpouštědlo. Vodivost mobilní fáze se zvyšuje přidávkou soli.

CoulArray detektor

Při coulometrické detekci dochází na průtočných elektrodách z pórovitého grafitu teoreticky ke 100 % přeměně elektroaktivní látky. Signál detektoru je stabilní i tehdy, když je téměř 95 % povrchu elektrody deaktivováno reakčními produkty. Při kvantitativním průběhu reakce lze k odhadu plochy piku použít Faradayova zákona. V současné době se stále více používá CoulArray detektor⁴ s 8–32 sériově zapojenými průtočnými celami. Na celý jsou vloženy rozdílné potenciály a každá cela poskytuje samostatný signál. Cela detektoru obsahuje tři elektrody. Pracovní elektroda je zpravidla vyrobena z pórovitého grafitu. Referenční elektroda je hydrogenpaladiová. Pomocná elektroda je uhlíková¹⁰.

Velkou výhodou CoulArray detektoru je jeho citlivost, selektivita, možnost práce s gradientovou elucí a využití poměru signálů z cel s různými vloženými potenciály k identifikaci látek. Při jeho použití často není třeba izolovat látky z kapalných matric, například nápojů, což je činnost velmi pracná a časově náročná^{11,12}. Meze detekce CoulArray detektoru se pohybují řádově až v mg.l^{-1} v závislosti na typu sledované elektroaktivní látky.

Experimentální část

Přístrojové vybavení a chemikálie

Analýza byla prováděna na koloně Zorbax SB C18 – $2,1 \times 150$ mm s částicemi $5 \mu\text{m}$. Mobilní fáze byla čerpána pumpami ESA model 582 a Shimadzu LC-10AD PV. Objem dávkovací smyčky byl $20 \mu\text{l}$. Detekce byla prováděna na CoulArray detektoru, model 5600A (ESA, Chelmsford, USA) s osmi elektrochemickými celami.

Acetonitril (LiChrosolv Gradient grade, Merck), octan amonný (p.a., Lachema Brno), 98% mravenčí kyselina (p.a., Lachema Brno), kyselina gallová (kyselina 3,4,5-trihydroxybenzoová, VÚPS, Praha), kyselina protokatechuová (kyselina 3,4-dihydroxybenzoová, VÚPS, Praha), kyselina 4-hydroxyfenyloctová (Aldrich), kyselina *p*-hydroxybenzoová (kyselina 4-hydroxybenzoová, VÚPS, Praha), kyselina vanilová (kyselina 4-hydroxy-3-methoxybenzoová, Fluka), (+)-katechin (trans-3,3',4',5,7-pentahydroxyflavan, Fluka), kyselina kávová (kyselina 3-(3,4-dihydroxyfenyl)propenová, VÚPS, Praha), kyselina chlo-

rogenová (kyselina 3-*O*-(3-(3,4-dihydroxyfenyl)propenoyl)-*D*-quinová, Fluka), kyselina syringová (kyselina 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzoová, VÚPS, Praha), kyselina salicylová (kyselina 2-hydroxybenzoová, VÚPS, Praha), vanilin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, VÚPS, Praha), kyselina *p*-kumarová (kyselina trans-3-(4-hydroxyfenyl)propenová, VÚPS, Praha), (-)-epikatechin (cis-3,3',4',5,7-pentahydroxyflavan, Fluka), kyselina ferulová (kyselina 3-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)propenová, VÚPS, Praha), kyselina sinapová (kyselina 3-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyfenyl)propenová, VÚPS, Praha), rutin trihydrát (Kvercetin-3-rutinosid, Fluka).

S e z n a m v z o r k ů

Byly analyzovány následující druhy zahraničních piv: Heineken, Heineken Brauwerijen B.V., Amstřdam; Stella Artois, Interbrew Belgium, Brussel, Belgie; Amstel, Heineken a.s., Slovensko; Radeberger Pilsner; BIT burger Premium Pils, Bitburger Privatbrauerei Th. Simon GmbH, Bitburg/Eifel; Kronenbourg 1664, Brasseries Kronenbourg, Strasbourg, Francie; BUD Budweiser, Bivra Peroni Ind. Roma, Itálie; Paulaner Premium Pils, Brauerei, Mnichov, Německo; Zipfer – original, premium, Brauerei Zipf, Rakousko; Tuborg – premium, Copenhagen, Dánsko; Veltins, Brauerei C and A Veltins GmbH and Co; Warsteiner – premium, verum, Warsteiner Brauerei Haus, Warstein, Německo; Löwenbräu – premium, Löwenbräu A.G., Mnichov, Německo.

Dále byly analyzovány tyto druhy českých piv: Budweiser Bürgerbräu, Budějovický městský pivovar a.s.; Bohemia Regent – světlý ležák premium, pivovar Regent, Třeboň; Pilsner Urquell, pivovar Plzeň; Ostravar original premium, Pražské pivovary a.s., Praha; Bernard, Rodinný pivovar Bernard a.s., Humpolec; Samson – premium, Budějovický městský pivovar; Březňák, pivovar Vyškov; Gambrinus – premium, pivovar Pilsner, Plzeň; Herold, pivovar Herold, Březnice; Platan jedenáct, Městský pivovar Platan, Protivín; Platan Premium, Městský pivovar Platan, Protivín; Hostan Premium, pivovar Hostan, Znojmo; Zubr premium, Pivovar Přerov; Litovel premium, Pivovar Litovel a.s., Litovel; Staropramen Ležák, Pražské pivovary a.s., Praha; Krušovice Imperial, Královský pivovar Krušovice; Radegast premium, Pivovar Radegast a.s., Nošovice; Prezident Chodovar, Rodinný pivovar v Chodové Plané; Starobrno, Pivovar Starobrno, Brno.

P r a c o v n í p o d m í n k y

Pro analýzu látek metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie v systému s obrácenými fázemi byla použita gradientová eluce dvousložkovou mobilní fází. Složkou A byl 5 mM octan amonný o pH 3,15 s 3 % acetonitrilu. Složkou B byl 5 mM octan amonný o pH 3,15 s 50 % acetonitrilu. Hodnota pH byla upravena přidávkem mravenčí kyseliny. Optimalizovaný gradient: 100 % A 0–30 min, 4 % B 30–35 min, 10–14 % B 35–50 min, 14–30 % B

50–65 min, 50 % B 65–75 min, 60 % B 75–85 min. Průtok mobilní fáze byl 0,23 ml.min⁻¹. Na celý bylo vloženo napětí 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800 a 900 mV. Kolona i detektor byly temperovány na 36 °C.

P ř í p r a v a s t a n d a r d n í c h r o z t o k ů a k a l i b r a č n í c h r o z t o k ů

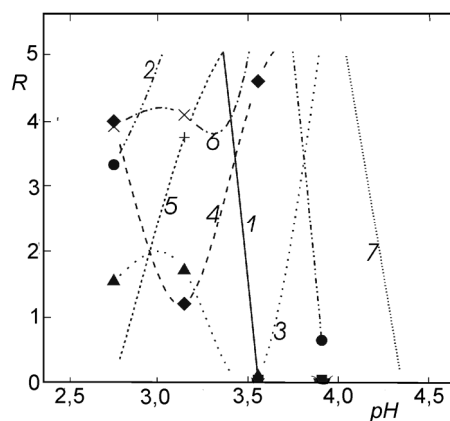
Byl připraven zásobní roztok směsi standardů o koncentraci 1 mg.l⁻¹ zředěním vodných roztoků jednotlivých standardů o koncentraci 100 mg.l⁻¹. Postupným ředěním této směsi byly připraveny roztoky kalibrační řady v rozmezí koncentrací 1.10⁻³–1 mg.l⁻¹. Všechny kalibrační roztoky byly doplňovány v odměrné baňce po rysku mobilní fází A (5 mM octan amonný s 3 % acetonitrilu) a filtrovány přes filtr s póry 0,2 μm. Roztoky byly uchovávány v lednici.

Ú p r a v a v z o r k u

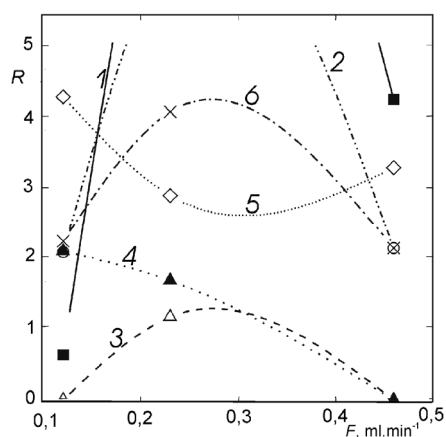
Úprava vzorku k analýze byla velmi jednoduchá. Vzorek byl odvdzdušněn na ultrazvukové lázni a zředěn mobilní fází A v poměru 1 : 4. Před analýzou byl zfiltrován přes filtr s póry 0,2 μm pro odstranění tuhých částic.

V ý s l e d k y a d i s k u s e

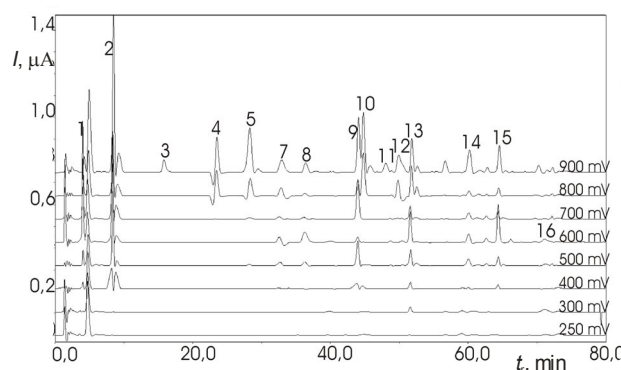
Analýza přírodních antioxydantů byla prováděna vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií v systému s obrácenými fázemi ve spojení s CoulArray detektorem. Nejprve bylo optimalizováno pH a průtok mobilní fáze. Z experimentálních retenčních dat v mobilních fázích s pH



Obr. 1. Závislost rozlišení na pH mobilní fáze. Mobilní fáze A: 5 mM octan amonný + 5% acetonitril, mobilní fáze B: 5 mM octan amonný + 50% acetonitril, gradient: 100% A 0–25 min, 0–55% B 25–70 min, pro dvojice látek se sousedními píky: 1 ■ kyselina 4-hydroxyfenyloctová/ kyselina *p*-hydroxybenzoová, 2 ● kyselina kávová/ kyselina 4-hydroxyfenyloctová, 3 ▲ kyselina vanilová/ kyselina kávová, 4 ◆ katechin/ kyselina vanilová, 5 + kyselina chlorogenová/ katechin, 6 × epikatechin/ kyselina kumarová, 7 □ kyselina sinapová/ kyselina ferulová



Obr. 2. Závislost rozlišení R na průtoku mobilní fáze F . Mobilní fáze A: 5 mM octan amonný + 5% acetonitril, mobilní fáze B: 5 mM octan amonný + 50% acetonitril, pro dvojice látek se sousedními píky: 1 ■ kyselina 4-hydroxyfenyloctová/ kyselina p -hydroxybenzoová, 2 ○ katechin/ kyselina 4-hydroxyfenyloctová, 3 Δ kyselina kávová/ katechin, 4 ▲ kyselina vanilová/ kyselina kávová, 5 ◇ kyselina chlorogenová/ kyselina vanilová, 6 × epikatechin/ kyselina kumarová



Obr. 3. Chromatogram směsi standardních látek o koncentraci $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$. Mobilní fáze A: 5 mM octan amonný + 5% acetonitril, mobilní fáze B: 5 mM octan amonný + 50% acetonitril, gradient: podmínky gradientu viz experimentální část, 1 kyselina gallová, 2 kyselina protokatechuová, 3 kyselina p -hydroxybenzoová, 4 kyselina 4-hydroxyfenyloctová, 5 kyselina vanilová, 7 katechin, 8 kyselina chlorogenová, 9 kyselina syringová, 10 vanilin, 11 kyselina salicylová, 12 kyselina kumarová, 13 epikatechin, 14 kyselina ferulová, 15 kyselina sinapová, 16 rutin, I odezva, t_r retenční čas

Tabulka I

Parametry kalibračních závislostí jednotlivých látek, odhad směrodatné odchylky měření, vztažený na průměrnou koncentraci látek, vypočtený z paralelních měření 10 vzorků

Látka	q^a [mC]	k^b [$\text{mg.l}^{-1}.\text{mC}^{-1}$]	k.k. ^c	s_x^d [%]
Kyselina gallová	$0,269 \pm 0,252$	$22,39 \pm 5,37 \cdot 10^{-2}$	0,9988	1,407
Kyselina protokatechuová	$0,108 \pm 0,13$	$25,77 \pm 0,259$	0,9998	1,813
PHBA	$-0,109 \pm 0,202$	$6,30 \pm 0,618$	0,9952	1,442
4HPAC	$3,05 \cdot 10^{-2} \pm 0,152$	$19,14 \pm 0,599$	0,9985	1,459
Kyselina vanilová	$-0,420 \pm 0,269$	$22,11 \pm 0,535$	0,9991	1,356
Katechin	$-5,50 \cdot 10^{-2} \pm 0,123$	$10,77 \pm 0,219$	0,9996	1,429
Kyselina kávová	$-6,46 \cdot 10^{-3} \pm 0,112$	$18,67 \pm 0,239$	0,9997	1,600
Kyselina chlorogenová	$-0,665 \pm 0,355$	$13,84 \pm 0,619$	0,998	1,358
Kyselina syringová	$3,24 \cdot 10^{-2} \pm 0,312$	$15,61 \pm 0,607$	0,9977	1,226
Vanilin	$0,104 \pm 0,189$	$16,69 \pm 0,330$	0,9996	1,656
Kyselina salicylová	$-0,141 \pm 7,79 \cdot 10^{-2}$	$6,27 \pm 0,273$	0,9981	1,517
Kyselina kumarová	$-0,433 \pm 8,63 \cdot 10^{-2}$	$13,30 \pm 0,167$	0,9998	1,810
Epikatechin	$-0,311 \pm 0,225$	$14,17 \pm 0,438$	0,9986	1,699
Kyselina ferulová	$-0,388 \pm 0,111$	$10,60 \pm 0,199$	0,9997	1,771
Kyselina sinapová	$-0,108 \pm 0,268$	$16,95 \pm 0,521$	0,9986	1,650
Rutin	$-0,157 \pm 6,60 \cdot 10^{-2}$	$3,43 \pm 0,128$	0,9979	1,676

^a Úsek, ^b směrnice, ^c korelační koeficient kalibrační přímky z lineární regrese, ^d odhad směrodatné odchylky měření v koncentrační oblasti $0,5\text{--}1 \text{ mg.l}^{-1}$

Tabulka II

Meze detekce porovnávaných detektorů.

Kolona Zorbax SB C18 – 2,1 × 150 mm, mobilní fáze: 5 mM octan amonný + 15 % acetonitrilu

Látka	CoulArray [mg.l ⁻¹]	COULOCHEM II [mg.l ⁻¹]	Fluorescenční det. [mg.l ⁻¹]
Gallová kyselina	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	10
Protokatechuová kyselina	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	– ^a
<i>p</i> -Hydroxybenzoová kyselina	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	– ^a
4-Hydroxyfenyloctová kyselina	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	– ^a
Katechin	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	10
Vanilová kyselina	1.10 ⁻³	5.10 ⁻³	10
Chlorogenová kyselina	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	– ^a
Káвовá kyselina	5.10 ⁻²	1.10 ⁻²	– ^a
Syringová kyselina	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	10
Vanilin	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	1
Kumarová kyselina	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	– ^a
Epikatechin	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	– ^a
Salicylová kyselina	1.10 ⁻²	1.10 ⁻²	– ^a
Rutin	1.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	10
Sinapová kyselina	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	25
Ferulová kyselina	1.10 ⁻²	5.10 ⁻³	– ^a

^a látka nefluoreskuje2,74, 3,14, 3,55, 3,91 a 4,35 bylo vypočteno rozlišení R (bezrozměrné), podle rovnice:

$$R = \Delta V_r / \bar{w} \quad (1)$$

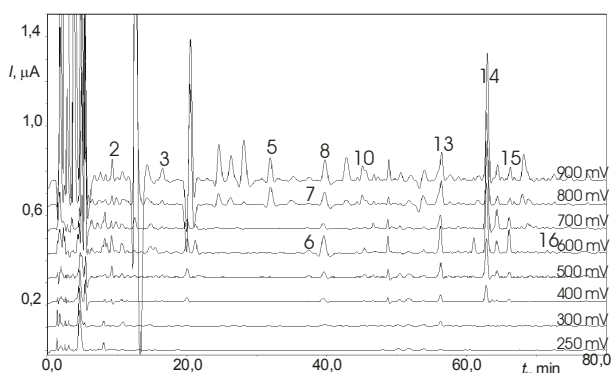
kde ΔV_r je rozdíl retenčních objemů dvou sousedních látek a w je šířka píku v základně (v objemových jednotkách). Hodnoty R byly pro jednotlivé látky ve směsi vyneseny do grafu v závislosti na pH mobilní fáze (obr. 1). Z oblasti vymezené křivkami na obr. 1 lze odečíst rozsah pH umožňující dosáhnout požadovaného rozlišení (např. $R=1$) pro dvojice látek, jejichž separace činí problémy. Jako optimální bylo zvoleno pH 3, při němž bylo dosaženo nejvyššího rozlišení testovaných standardních látek. Při tomto pH byl optimalizován průtok mobilní fáze v rozmezí 0,12–0,46 ml.min⁻¹. Průtok 0,23 ml.min⁻¹ poskytuje nejvyšší rozlišení, a proto byl použit pro další práci (obr. 2). K identifikaci antioxidantů v praktických vzorcích byly použity retenční časy a poměry signálů dominantního píku při potenciálu s nejvyšší odezvou a píků na elektrodách s nejbližším nižším (predominantní pík) a s nejbližším vyšším (postdominantní pík) potenciálem. Optimalizované

podmínky neumožňovaly dokonalou separaci kyseliny kávové a katechinu. Protože dominantní píky obou látek se nacházejí při různých potenciálech, byly připraveny kalibrační směsi látek bez kyseliny kávové a s kyselinou kávovou a koncentrace kyseliny kávové a katechinu ve vzorcích byly určovány na základě faktorů odezev dominantních píků obou látek v obou kalibračních řadách.

Kalibrační roztoky v rozsahu koncentrací 1.10⁻³–1 mg.l⁻¹ byly měřeny za podmínek uvedených v experimentální části. Kalibrační křivky v tomto koncentračním rozsahu jsou lineární. Obr. 3 ukazuje chromatogram kalibračního roztoku směsi standardních látek. Pro výpočet parametrů kalibračních závislostí bylo použito statistického programu Adstat (tab. I). Pomocí tohoto programu byly z kalibračních závislostí vypočteny i meze detekce pro jednotlivé látky (tab. II).

Z dat, získaných při opakovaných analýzách i-tého vzorku, byla vypočtena relativní směrodatná odchylka s_x podle rovnice:

$$s_x = \sqrt{\sum_{j=i}^m R_j^2 / (2 \cdot m)} \quad (2)$$

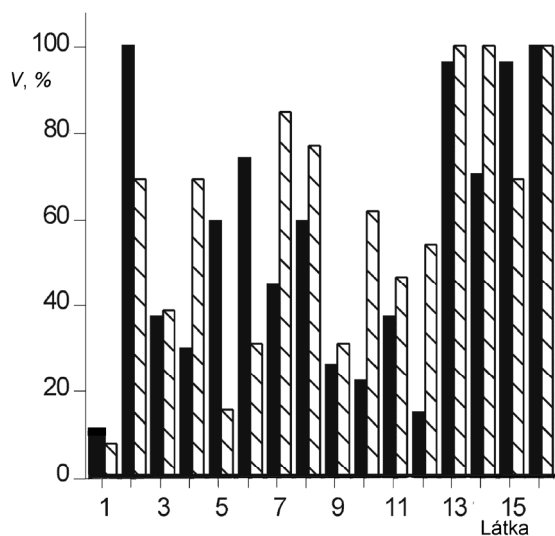


Obr. 4. Chromatogram vzorku piva PLATAN JEDENÁCT, světlý ležák; Mobilní fáze A: 5 mM octan amonný + 5% acetonitril, mobilní fáze B: 5 mM octan amonný + 50% acetonitril, gradient: podmínky gradientu viz experimentální část, 2 kyselina protokatechuová, 3 kyselina *p*-hydroxybenzoová, 5 kyselina vanilová, 6 kyselina kávová, 7 katechin, 8 kyselina chlorogenová, 10 vanilin, 13 epikatechin, 14 kyselina ferulová, 15 kyselina sinapová, 16 rutin, *I* odezva, *t_r* retenční čas

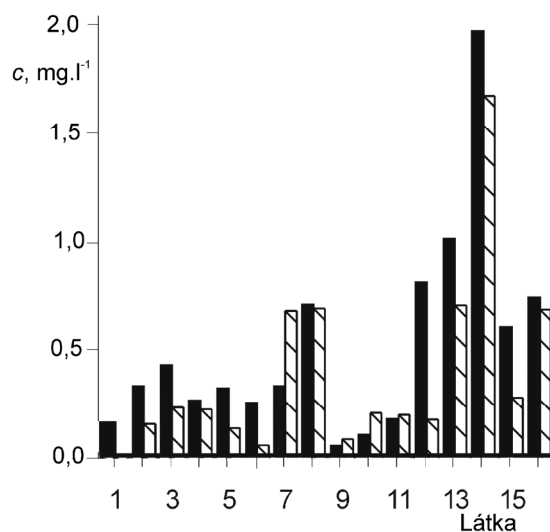
kde R_j je rozdíl obou paralelních stanovení vzorku a $m = 10$ je počet opakovaných stanovení. Směrodatné odchylky jednotlivých látek jsou uvedeny v tabulce I.

Citlivost CoulArray detektoru u přírodních antioxidantů byla porovnáována s citlivostí fluorescenčního detektoru a dvouelektrodového coulometrického detektoru (Coulchem II). V tabulce II jsou uvedeny meze detekce na těchto detektorech pro sledované látky. Pro Coulchem II se pohybují řádově v setinách mg.l^{-1} , tj. cca o jeden řád výše než pro CoulArray detektor, s výjimkou kyseliny protokatechuové, kyseliny vanilové, vanilinu a kyseliny ferulové, jejichž meze detekce jsou srovnatelné s CoulArray detektorem. Mez detekce fluorescenčního detektoru se pohybuje přibližně o tři až čtyři řády výše než u CoulArray detektoru, některé antioxidanty však přirozenou fluorescenci neposkytují. Interferující látky z matrice pív zvyšovaly šum a snižovaly mez detekce u všech detektorů kromě CoulArray detektoru.

Optimalizovaná metoda analýzy byla použita k analýze obsahu přírodních antioxidantů ve 40 vzorcích pív, z toho 13 zahraničních a 27 českých. K vyhodnocení obsahu sledovaných látek ve vzorcích byla použita metoda kalibrační křivky. Obrázek 4 ukazuje chromatogram vzorku piva Platan 11. Stanovované látky byly identifikovány na základě retenčních časů a potenciálu dominantního píku a pomocí poměru ploch či výšek pre- a postdominantních píků k píků dominantním. Byla porovnána četnost výskytu látek v pivech českých a zahraničních v % celkového počtu pív (obr. 5). V zahraničních pivech se, ve srovnání s českými, častěji vyskytovaly kyselina 4-hydroxyfenyloctová, kyselina vanilová, kyselina chlorogenová, vanilin, kyselina kumarová a kyselina ferulová. V českých pivech pak byla častěji zastoupena kyselina protokatechuová, katechin, kyselina kávová a kyselina sinapová. Četnost výskytu ostatních látek byla srovnatelná. Dále byly porovnávány průměrné koncentrace sledovaných látek



Obr. 5. Četnost výskytu látek v pivech V , vztažená k celkovému počtu pív; ▨ zahraniční pivo, ■ české pivo, 1 kyselina gallová, 2 kyselina protokatechuová, 3 kyselina *p*-hydroxybenzoová, 4 kyselina 4-hydroxyfenyloctová, 5 kyselina vanilová, 6 kyselina kávová, 7 katechin, 8 kyselina chlorogenová, 9 kyselina syringová, 10 vanilin, 11 kyselina salicylová, 12 kyselina kumarová, 13 epikatechin, 14 kyselina ferulová, 15 kyselina sinapová, 16 rutin



Obr. 6. Průměrné koncentrace látek v roztocích pív c ; ▨ zahraniční pivo, ■ české pivo, 1 kyselina gallová, 2 kyselina protokatechuová, 3 kyselina *p*-hydroxybenzoová, 4 kyselina 4-hydroxyfenyloctová, 5 kyselina vanilová, 6 kyselina kávová, 7 katechin, 8 kyselina chlorogenová, 9 kyselina syringová, 10 vanilin, 11 kyselina salicylová, 12 kyselina kumarová, 13 epikatechin, 14 kyselina ferulová, 15 kyselina sinapová, 16 rutin

v obou typech pív (obr. 6). Ve vyšších koncentracích se v zahraničních pivech vyskytovala jen kyselina vanilová a vanilin. Srovnatelné byly průměrné koncentrace kyseliny 4-hydroxyfenyloctové, kyseliny chlorogenové, kyseliny salicylové a rutinu. Ostatní látky se vyskytovaly ve vyšších koncentracích v českých pivech.

Závěr

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie v systému s obrácenými fázemi ve spojení s coulometrickou detekcí je velice vhodná metoda pro analýzu přírodních antioxidantů. Ve srovnání s jinými detektory je CoulArray detektor výrazně selektivnější a citlivější a jeho odezva je málo ovlivňována přítomností interferujících látek, takže při jeho použití odpadá zdlouhavá a náročná úprava vzorku. Látky lze identifikovat nejen na základě retenčních časů, ale i na základě poměrů odezvy signálu detektoru při různých vložených potenciálech na elektrody, zejména z poměru ploch pre- a postdominantních piků k ploše piků dominantního.

Autoři děkují MŠMT za podporu této práce v rámci výzkumného záměru 253 10002 a Ing. V. Kellnerovi, CSc., z Výzkumného ústavu sladařského a pivovarského, Praha, za poskytnutí vzorků pív.

LITERATURA

1. Ho C-T., Lee C.Y., Huang M-T.: ACS Symp. Ser. 506, 402 (1992).
2. Pospíšil J.: *Antioxidanty*. Academia, Praha 1968.
3. Gamache P.H., McCabe D., Parvez S., Acworth I. N., v knize: *Progress in HPLC-HPCE: Coulometric Electrode Array Detectors for HPLC, díl 6*. (Acworth I. N., Naoi M., Parvez S., eds). VS Press, Amsterdam 1997.
4. Acworth I. N., Gamache P. H.: Am. Lab. 5, 33 (1996).
5. Swendsen C.: Analyst 118, 123 (1993).
6. Hayes P. J., Smyth M. R., McMurrough I.: Analyst 112, 1205 (1987).
7. Fleet B., Little C. J.: J. Chromatogr. Sci. 12, 747, (1974).
8. Madigen D., McMurrough I., Smyth M. R.: Analyst 119, 863 (1994).
9. Peyrat-Maillard M. N., Bonnely S., Berset C.: Talanta 51, 709 (2000).
10. ESA, Technical note: *The Working Electrode – díl 1, The Reference Electrode - díl 2*. Esa Inc., Chelmsford 1998.
11. Achilli G., Cellerino G. P., Gamache P.: J. Chromatogr. 632, 111 (1993).
12. Gamache P., Ryan E., Acworth I. N.: J. Chromatogr. 635, 143 (1993).

V. Škeříková, L. Grynová, and P. Jandera
(*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Using CoulArray Detector for Analysis of Natural Phenolic Compounds**

An HPLC method was developed for the analysis of phenolic compounds and flavonoids using a CoulArray detector with simultaneous recording of current responses of eight electrodes in series, with different applied potentials. The coulometric multielectrode detection offers a higher sensitivity and selectivity of determination compared with the single-electrode coulometric or fluorimetric detection. No special sample pretreatment is necessary and, because of the compatibility of the CoulArray detector with gradient elution, single-run analysis of phenolic antioxidants of different polarities is possible. In addition to the retention times, the ratios of the areas of the predominant and post-dominant peaks to the area of the dominant peak can be used to improve identification of compounds. The method was used for analysis of 40 beer samples. Significant differences between the Czech and foreign beers were found in the occurrence and average concentrations of antioxidants.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

OXIDAČNÍ DEGRADACE 1,4-DIOXANU, MORFOLINU, CYKLOHEXANONU A HERBICIDU BENTAZONU FENTONOVOU A MODIFIKOVANOU FENTONOVOU REAKCÍ

JOSEF PROUSEK a EVA PALACKOVÁ

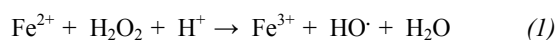
Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Račlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
jozef.prousek@stuba.sk

Došlo, přepracováno, přijato.

Klíčová slova: Fentonova reakce, Mohrova sůl, použití neutrálního pH, oxidační systém H₂O₂/HOONO/Fe²⁺

Úvod

V současnosti se používají na čištění těžko rozložitelných polutantů hydrosféry různé oxidační AOPs (Advanced Oxidation Processes) postupy, pomocí kterých je možné odstranit persistentní sloučeniny ve všech druzích odpadních vod¹⁻⁶. Společnou vlastností těchto oxidačních postupů je generování hydroxylových radikálů. Mezi tyto procesy patří i Fentonova reakce a její modifikace^{7,8}. Vlastní Fentonova reakce (1) má mnohá omezení, která se dotýkají na straně jedné použitých reagentů a na straně druhé reakčních podmínek.

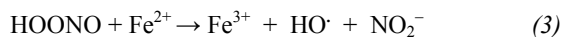


V různých modifikacích Fentonovy reakce (Fenton-like reactions, FLR) se potom hledají nové možnosti jejího praktického použití. Oxidační sílu Fentonova systému lze zvýšit přidávkem nebo generováním *in situ* další silné oxidační složky. Jak bylo pozorováno v chemii⁹ a hlavně v biologii^{10,11}, je takovou látkou kyselina peroxydusitá, která vzniká v kyselém prostředí Fentonovy reakce přidávkem NaNO₂ (HNO₂). V prvním kroku reakce se kyselina dusitá oxiduje přítomným peroxidem vodíku na kyselinu peroxydusitou (2):

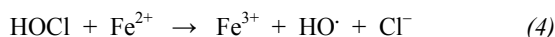


Takto vzniknutá kyselina peroxydusitá reaguje ve

druhém kroku FLR reakcí s Fe²⁺ za vzniku hydroxylového radikálu (3):



V tomto novém FLR oxidačním systému H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ se vedle sebe uplatňují jako zdroje hydroxylových radikálů klasická Fentonova reakce a FLR reakce kyseliny peroxydusité. Jak vyplývá z práce⁹, při dostatečném množství H₂O₂ a v kyselém prostředí se vzniknutý NO₂⁻ anion (resp. HNO₂) opět oxiduje na kyselinu peroxydusitou podle rovnice (2). Podobnou je i dříve námi testovaná reakce HOCl s Fe²⁺ (4) vedoucí k vzniku hydroxylových radikálů¹²:



Všechny uvedené reakce produkují v různých biosystémech reaktivní kyslíkaté a dusíkaté částice (ROS – Reactive Oxygen Species, RNS – Reactive Nitrogen Species), z nichž hydroxylový radikál patří k nejdůležitějším.

Jedním z klíčových problémů Fentonovy reakce je použitá pH. Jak bylo zjištěno v klasické Fentonově reakci s použitím FeSO₄ jako zdroje Fe²⁺ kationtů, je optimální hodnota pH 3, tedy kyselá oblast¹³. Z anorganické i analytické chemie je ale známo, že Mohrova sůl je dostatečně stálá proti oxidaci vzdušným kyslíkem¹⁴, co je výhodné při její aplikaci v klasické Fentonově reakci. V předložené práci je ukázáno, že použití (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O (Mohrova sůl) jako zdroje Fe²⁺ kationtů je možné i v neutrální oblasti s prakticky stejnými a často i lepšími výsledky odstraněné chemické spotřeby kyslíku (CHSK).

Uvedené modifikace byly testovány při degradaci organických polutantů jako je 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexanon a herbicid bentazon.

Experimentální část

Použité chemikálie byly p.a. čistoty. Čistý bentazon se získal z komerčního přípravku Basagranu (BASF) kyselým vysrážením a dvojnásobnou krystalizací z etanolu s t.t. = 135–136 °C (cit.¹⁵, t.t. = 135–136 °C). Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) se uskutečnilo modifikovanou semimikrometodou podle¹⁶ podobně jako stanovení amoniaku. Hodnoty pH byly měřeny pH-metrem (Ion-Activity Meter MS 20). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid (PAC-10, Novafloc, NCHZ Nováky) a jako flokulant 0,1% vodný roztok flokulantu Zetag 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty se prováděly v 500 ml Erlenmayerově baňce na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min⁻¹. Kyselina peroxydusitá byla gene-

rována *in situ* přidáním NaNO_2 do kyselého roztoku H_2O_2 . Dále uvedenými postupy byly degradovány komerčně dostupné chemikálie 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexanon a herbicid bentazon.

O x i d a č n í d e g r a d a c e c h e m i k á l i í

K degradaci výše uvedených chemikálií Fentonovou reakcí při pH 3 byl použit tento obecný postup: Po upravení pH vzorku na hodnotu pH 3 5% kyselinou sírovou se odebralo 300 ml do Erlenmayerovy baňky a za míchání se přidaly potřebná množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 30% H_2O_2 . Po 2 h míchání při laboratorní teplotě (24 °C) reakční směs stála 1 h. Potom se zneutralizovala 20% roztokem NaOH a za intenzivního míchání se přidaly 2 kapky koagulantu PAC a 1 kapka roztoku flokulantu. Po 24 h stání se v čiré kapalně stanovila hodnota CHSK.

V případě použití Mohrovy soli byly reakce prováděny při pH 3 i pH 7.

V případě použití NaNO_2 se přidávalo zjištěné optimální množství 167 mg.l^{-1} , a to následujícím postupem. Ke kyselému roztoku látky a H_2O_2 se přidalo NaNO_2 a nakonec potřebné množství železnaté soli.

V ý s l e d k y a d i s k u s e

Systematické zkoumání degradačních možností jednotlivých polutantů vody nám pomáhá při určení vhodné technologie čištění odpadních vod známého chemického složení. V této souvislosti se účinností i ekonomickými nároky ukázaly Fentonova reakce a její modifikace jako vhodné čistící postupy. Cílem této i diplomové práce¹⁷ proto bylo prozkoumání některých AOPs postupů, a to hlavně Fentonovy reakce a jejich některých modifikací. Nejdříve jsme se zaměřili na možnost uskutečnění Fentonovy reakce při neutrálním pH. Tato série pokusů se prováděla při použití Mohrovy soli jako zdroje Fe^{2+} ve Fentonově reakci. Z uvedených, jakož i z mnoha našich ještě nepublikovaných výsledků, jasně vyplývá, že toto použití je obecné. Dalším cílem bylo zvětšení oxidační síly klasické Fentonovy reakce přidávkou NaNO_2 , tedy generováním kyseliny peroxydusité HOONO *in situ*. Samotná HOONO je silným oxidačním činidlem¹¹, které se vyskytuje vedle biologických systémů rovněž v životním prostředí. Katalýza Fe^{2+} ionty tuto oxidační sílu ještě zvyšuje¹⁸. Tuto skutečnost jsme si poprvé uvědomili při čištění odpadní vody závodu Duslo, Šaľa, kde významným minerálním znečištěním byl právě dusitan sodný¹⁹. Z průběhu koncentrační závislosti přidávaného NaNO_2 vyplynulo jako optimální množství 167 mg.l^{-1} (tj. 50 mg na 300 ml v jednotlivých experimentech). Další přidávání, a to v množství 200, 234, 267, 300 a 334 mg.l^{-1} (tj. 60, 70, 80, 90 a 100 mg na 300 ml), vedlo k postupnému poklesu účinnosti odstraněné CHSK až k úplnému potlačení reakce. Důležitým zjištěním je skutečnost, že systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}$ je silným oxidačním činidlem jen v případě katalýzy Fe^{2+} solemi. Podle dostupných literárních údajů byl oxidační systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ prakticky použit poprvé.

D e g r a d a c e 1,4-dioxanu

Předběžné pokusy ukázaly, že použití Mohrovy soli (MS) jak při pH 3, tak i při pH 7 vede k poměrně dobrým výsledkům. Tak v případě koncentrace dioxanu $c_d = 200 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro koncentrační poměr Fentonova činidla (FČ) $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MS} = 1750 : 2580 \text{ mg.l}^{-1}$ byla CHSK při pH 3 odstraněna na 66 % a při pH 7 na 59 %. Z průzkumu přidavku NaNO_2 se pro koncentrační poměr Fentonova činidla $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$ ukázalo množství 167 mg.l^{-1} jako nejvýhodnější, kdy pro $c_d = 200 \text{ mg.l}^{-1}$ byla CHSK odstraněna na 60 %. Jak vyplývá z tabulky I, použití klasické Fentonovy reakce vedlo v tomto případě k vyšším hodnotám odstraněné CHSK (pro $c_d = 204,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a uvedený poměr FČ až 83 %). Z výsledků modifikované Fentonovy reakce (FR) dále vyplývá, že nejvyšších účinností odstraněné CHSK se dosáhlo právě pro poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$.

Tabulka I

Odstraněná CHSK (%) v případě 1,4-dioxanu pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l^{-1}]	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4$ [mg.l^{-1}]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
102,2	54	78	57
154,1	61	88	49
204,3	52	83	55
245,8	55	83	41
302,8	50	65	30

D e g r a d a c e m o r f o l i n u

Morfolin byl degradován jen s použitím klasické Fentonovy reakce. Vzhledem k tomu, že tento heterocyklus obsahuje vedle kyslíku rovněž dusík, bylo možné na základě uvolněného NH_3 stanovit i jeho degradaci. Z koncentračních poměrů FČ uvedených v tabulce II opět vyplývá, že CHSK byla odstraněna nejvíce pro poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro tento poměr byl morfolin rovněž v největší míře degradován.

D e g r a d a c e c y k l o h e x a n o n u

Jak vyplývá z tabulky III, byla CHSK v klasické Fentonově reakci odstraněna v největší míře pro poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$. Z údajů této tabulky dále vyplývá, že se zvyšováním jeho koncentrace byl cyklohexanon degradován s podobnou účinností. V případě cyklohexanonu byla testována i Mohrova sůl a to při pH 3 a při pH 7. Jak z tabulky IV vyplývá, nejvyšší účinnosti bylo dosaženo pro koncentrační poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MS} = 1750 : 2580 \text{ mg.l}^{-1}$, a to pro obě použité hodnoty pH 3 i 7. Přídavek NaNO_2 v tomto případě rovněž nevedl k zvýšení účinnosti systému.

Tabulka II
Odstraněná CHSK (%) / účinnost degradace morfolinu (%)

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
97,4	36/75	65/80	52/78
161,4	33/82	64/86	49/38
200,7	25/62	40/83	36/67
248,9	25/39	46/43	37/33
299,8	46/35	53/85	42/71

Tabulka III
Odstraněná CHSK (%) v případě cyklohexanonu pro uvedené koncentrace Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
102,0	69	82	72
149,8	78	88	68
201,0	46	89	47
250,0	47	84	28
301,9	56	73	36

Tabulka IV
Odstraněná CHSK (%) v případě cyklohexanonu (c = 300 mg.l⁻¹) pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

H ₂ O ₂ :FeSO ₄ :MS:NaNO ₂ [mg.l ⁻¹]	pH	η _{CHSK} [%]
875 : 0 : 1290 : 0	3/7	39/44
1750 : 0 : 2580 : 0	3/7	84/74
875 : 0 : 2580 : 0	3/7	43/45
875 : 0 : 1290 : 167	3	53
1750 : 0 : 2580 : 167	3	69
875 : 0 : 2580 : 167	3	22
875 : 500 : 0 : 167	3	52
1750 : 1000 : 0 : 167	3	55
875 : 1000 : 0 : 167	3	23

Degradace herbicidu bentazonu

Bentazon našel své široké uplatnění v zemědělství jako vysoce účinný herbicid. Z tohoto důvodu se často dostává do odpadních i přírodních vod jako nečistota. Podrobně byla zkoumána jeho toxicita, případně toxický dopad produktů jeho rozkladu. Biologická degradace v půdě a rostlinách je pomalá, avšak bentazon je fotochemicky labilní a rozkládá se už vlivem slunečního záření na mnoho rozkladných produktů²⁰. O některých z nich můžeme soudit, že budou mít vyšší toxicitu jako výchozí látka²¹.

Z hlediska degradace bentazonu klasickou Fentonovou reakcí lze konstatovat (tabulka V), že pro všechny uvedené koncentrační poměry FČ byl tento herbicid degradován ve vysoké míře, což je poněkud v rozporu se závěry práce²².

Tabulka V
Odstraněná CHSK (%) v případě herbicidu bentazonu pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
100,6	77	80	63
149,8	75	79	71
200,0	70	78	68
250,7	87	91	79
300,4	81	87	75

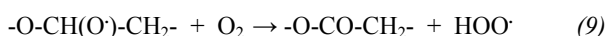
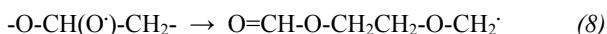
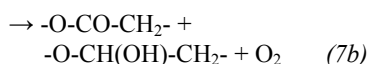
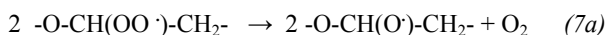
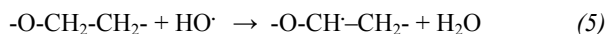
Z výše uvedeného vyplývá, že zkoumané látky lze úspěšně degradovat jak klasickou Fentonovou reakcí, tak i některými jejími modifikacemi. Důležitým výsledkem této práce je praktické provedení Fentonovy reakce s použitím Mohrovy soli při pH 7. I když testování nového oxidačního systému H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ nepřineslo v případě uvedených látek významné pozitivní výsledky, v případě degradace barviv šlo o systém úspěšný¹⁷.

O stále širším použití Fentonovy reakce svědčí i značný nárůst počtu citací této reakce v Chemical Abstracts. Ze srovnávacích studií s jinými AOPs systémy vychází tato reakce prakticky vždy jako nejuspěšnější²³. Její významnou novou modifikací je elektro-Fentonova reakce²⁴. Můžeme tedy konstatovat, že praktické použití Fentonovy reakce v rámci AOPs systémů patří dnes k nejpoužívanějším^{25,26}, i když problémy spojené s mechanismem této reakce nejsou ještě zdaleka vyřešeny^{27,28}.

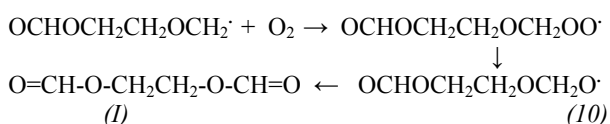
Mechanismus degradace

1,4-Dioxan, morfolin a cyklohexanon představují cyklické deriváty, u kterých můžeme v prvním kroku degradace předpokládat abstrakci vodíku hydroxylovým radikálem z -CH₂- skupiny sousedící s etherickým kyslíkem nebo karbonylovou skupinou za vytvoření příslušného -CH[•] radikálu a vody. Na základě podrobných mode-

lových studií degradace těchto látek v ovzduší^{29–31} můžeme pro dotknutou $-O-CH_2-CH_2-$ skupinu v 1,4-dioxanu ilustrovat jednotlivé degradační kroky následujícím způsobem²⁹:



Tedy po vytvoření příslušného C-radikálu v rovnici 5, reaguje tento radikál s kyslíkem v rovnici 6 za vzniku odpovídajícího alkyperoxylového radikálu. Tento přechází obecnou rovnicí 7a na příslušný alkyloxylový radikál nebo podle Russellova mechanismu^{32,33} na příslušnou karbonylovou sloučeninu, alkohol a kyslík (rovnice 7b). Alkyloxylový radikál má potom další dvě možnosti. Podle rovnice 8 podléhá jiné obecné reakci, a to homolytickému štěpení σ -s vazby vedle alkoxylového radikálu za otevření cyklu nebo reakci s kyslíkem podle rovnice 9 vytvoří příslušnou karbonylovou sloučeninu a hydroperoxylový radikál $HOO\cdot$. Zajímavým je osud C-radikálu vznikajícího v rovnici 8, protože právě výsledné dikarbonylové sloučeniny jsou, vedle jiných, pozorovány jako finální produkty degradace 1,4-dioxanu. Stručně můžeme vznik ethylenglykolmravenčanu (I) z $OCHOCH_2CH_2OCH_2\cdot$ radikálu znázornit takto (10):



Z uvedeného vyplývá, že degradace testovaných sloučenin vede k celé řadě reaktivních meziproductů i finálních produktů. Je potřebné zdůraznit, že cyklické i heterocyklické uhlovodíky patří ke skupině obtížně degradovatelných sloučenin. Z tohoto důvodu v práci popsané postupy představují poměrně účinné degradační metody uvedených nečistot životního prostředí.

Závěr

V uvedené práci byly Fentonovou reakcí degradovány 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexanon a herbicid bentazon. Vedle klasického provedení Fentonovy reakce byla odzkoušena i nová varianta s pomocí Mohrovy soli při neutrálním pH. Jako FLR reakce byl testován nový oxidační

systém $H_2O_2/HOONO/Fe^{2+}$. Z výsledků práce vyplývá, že Fentonovu reakci je prakticky možné provádět při pH 7 s použitím Mohrovy soli a že nový oxidační systém $H_2O_2/HOONO/Fe^{2+}$ je pro testované chemikálie méně vhodný.

Tato práce vznikla s podporou projektu VEGA evid. č. 1-7346/20.

LITERATURA

- Esplugas S., Giménes J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M.: *Water Res.* 36, 1034 (2002).
- Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J.: *J. Hazard. Mater. B* 89, 51 (2002).
- Goi A., Trapido M.: *Chemosphere* 46, 913 (2002).
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J. A., Doménech X., Peral J.: *Appl. Catal., B* 36, 63 (2002).
- Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.: *Water Res.* 36, 1143 (2002).
- Lang K., Luňák S.: *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 588 (2002).
- Prousek J.: *Chem. Listy* 89, 11 (1995).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 190 (2001).
- Vayssié S., Elias H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2088 (1998).
- Beckman J. S., Beckman T. W., Chen J., Marshall P. M., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 87, 1620 (1990).
- Radi R., Cassina A., Hodara R., Quijano C., Castro L.: *Free Radical Biol. Med.* 33, 1451 (2002).
- Prousek J., Dömötörová J.: *Chem. Listy* 94, 331 (2000).
- Kuo W. G.: *Water Res.* 26, 881 (1992).
- Gažo J., Kohout J., Serátor M., Šramko T., Zikmund M.: *Všeobecná a anorganická chemia*, str. 636. Alfa, Bratislava 1981.
- Prousek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, 2787 (1990).
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemická a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
- Palacková E.: *Diplomová práce*. CHTF-STU, Bratislava 2000.
- Prousek J.: *Rizikové vlastnosti látok*. Vydavateľstvo STU, Bratislava 2001.
- Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 91, 48 (1997).
- Nilles G. P., Zabik M. J.: *J. Agric. Food Chem.* 23, 410 (1975).
- Bodíková E., Prousek J., Frank V.: *Chem. Listy* 84, 743 (1990).
- Ijpelaar G. F., Groenendijk M., Hopman R., Kruijthof J. C.: *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2, 129 (2002).
- Aplin R., Waite T. D.: *Water Sci. Technol.* 42, 345 (2000).
- Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V.: *Water Res.* 36, 3517 (2002).
- Southworth B. A., Voelker B. M.: *Environ. Sci. Tech-*

- no. 37, 1130 (2003).
26. Kwan W. P., Voelker B. M.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 1150 (2003).
 27. Gozzo F.: *J. Mol. Catal., A* 171, 1 (2001).
 28. Paczeński T., Sobkowiak A.: *J. Mol. Catal., A* 194, 1 (2003).
 29. Platz J., Sehested J., Mögelberg T., Nielsen O. J., Wallington T. J.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 2855 (1997).
 30. Sauer C. G., Barnes I., Becker K. H., Geiger H., Wallington T. J., Christensen L. K., Platz J., Nielsen O. J.: *J. Phys. Chem., A* 103, 5959 (1999).
 31. Maurer T., Geiger H., Barnes I., Becker K. H., Thüner L. P.: *J. Phys. Chem., A* 104, 11087 (2000).
 32. Russell G. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3871 (1957).
 33. Prousek J.: *Chem. Listy* 85, 978 (1991).

J. Prousek and E. Palacková (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food*

Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Oxidative Degradation of 1,4-Dioxane, Morpholine, Cyclohexanone, and Herbicide Bentazone by Fenton- and Modified Fenton Reactions**

Fenton- and modified Fenton systems such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ have been studied for oxidative degradation of 1,4-dioxane, morpholine, cyclohexanone and bentazone. Both ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) and Mohr's salt ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) have been used as Fe^{2+} ion sources. With Mohr's salt the Fenton reaction was successfully carried out under both acid (pH 3) and neutral (pH 7) conditions. The degradation ability of the new Fenton-like system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ has also been tested. The main results of this study are the use of Mohr's salt under neutral conditions and practical utilization of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ system in the Fenton reaction. Some mechanistic aspects of the degradation initiated by H-atom abstraction with $\text{HO}\cdot$ radical are also discussed.

Česká společnost chemická

uděluje

cenu Miloše Hudlického

za významnou práci publikovanou v časopisech konsorcia EurChemSoc v roce 2002

autorům

**Petru Šimůnkovi, Antonínu Lyčkovi
a Vladimíru Macháčkovi**

za práci „**Synthesis, ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR Study of Azo Coupling Products from Enaminones**“, publikovanou v *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2002, issue 16, pp 2764–2769

SRDEČNĚ BLAHOPŘEJEME

MERANIE ADSORPCIE BENZÉNU NA VLÁKNINOVÝCH UHLÍKATÝCH SORBENTOCH

ALENA POPOVIČOVÁ, GABRIEL ČÍK
a MILADA HUBINOVÁ

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Račinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
gabriel.cik@stuba.sk

Došlo 7.4.03, prepracované 3.3.04, prijaté 15.3.04.

Kľúčové slová: uhľikový filter, vnútorné prostredie, adsorpcia, desorpcia, benzén

1. Úvod

Človek vo vnútri obytných, účelových či administratívnych budov trávi 80–95 % svojho času. Zistilo sa, že pobyt v niektorých miestnostiach alebo budovách má za následok častý výskyt migrén, bolesti hlavy, podráždenie očí a nosnej sliznice, poruchy tráviaceho či dýchacieho traktu, nespavosť, viaceré alergické ochorenia, astmu apod.^{1–9}. Predpokladá sa, že je to dôsledok vplyvu nežiadúcich látok nachádzajúcich sa vo vnútornom prostredí – celej škály prchavých organických látok – volatily organic compounds (VOC), rôznych plynov, prachu, húb a baktérií. Doteraz bolo stanovených viac ako 200 rôznych organických zlúčenín, o ktorých sa predpokladá, že vyvolávajú syndróm „chorej budovy“ (sick building syndrome, SBS, cit.¹⁰).

Nežiaduce látky nachádzajúce sa vo vnútornej klíme môžu pochádzať jednak zo znečisteného vonkajšieho ovzdušia – bola dokázaná priama závislosť medzi znečisteným vonkajším ovzduším a zhoršujúcou sa kvalitou vzduchu vo vnútri budov¹¹, jednak sa ich zdroje nachádzajú priamo vo vnútornom prostredí. Zdroje emitujúce VOC do vnútorného prostredia VanOsdell a Spark¹² rozdeľujú do troch základných skupín:

- malé zdroje emitujúce veľké množstvo VOC síce krátku dobu, ale vo vysokých koncentráciách – fajčiari, pracujúca kopírka, práčka alebo umývačka riadu,
- stredne veľké zdroje emitujúce stredné množstvo VOC, ktorých koncentrácia s narastajúcim časom klesá – čerstvo vymaľované steny, práve vyleštený nábytok či vyteпованý koberec,
- zdroje emitujúce malé množstvo VOC v nízkych koncentráciách dlhodobo – stavebný alebo izolačný

materiál použitý pri stavbe budovy, organické laky, farby, leštidlá, rozpúšťadlá a moridlá použité pri výrobe a na ochranu interiérového a technického vybavenia miestnosti.

Iné rozdelenie uvádzajú Shieldsová a Weschler^{13,14}. Podľa nich možno VOC vo vnútornom prostredí rozdeliť na primárne a sekundárne. Sekundárne VOC vznikajú buď vzájomnými reakciami medzi jednotlivými skupinami primárnych VOC, alebo reakciou s $\cdot\text{OH}$ radikálom, vznikajúcim z primárnych VOC a ozónu, ktorý je prítomný vo vnútornom prostredí.

Stav, keď obsah primárnych prchavých organických látok presiahne hodnotu $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, sa pokladá za nekomfortné vnútorné prostredie. Avšak experimentálnymi meraniami sa zistilo, že nežiaduce látky sa vyskytujú v kontaminovanom vnútornom prostredí v množstvách niekoľkonásobne vyšších ako je táto hodnota. Napríklad koncentrácia alkoholov môže dosahovať hodnotu až $15 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, arómátov $12 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, alifatických uhlíkovodíkov $11 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, aldehydov $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ atď. Okrem toho sa tiež predpokladá, že sekundárne VOC, aj napriek tomu, že sa vo vnútornom prostredí vyskytujú v nižších koncentráciách, sú dráždivejšie a korozívnejšie ako primárne znečisteniny¹⁵.

Celkové množstvo a zloženie látok kontaminujúcich ovzdušie vnútorného prostredia závisí od viacerých faktorov. Najvýznamnejšími sú: stupeň znečistenia vonkajšieho ovzdušia a s tým súvisiaca rýchlosť a kvalita vetrania, vek a umiestnenie budovy v rámci urbanistického celku, veľkosť, funkcia a interiérové vybavenie miestnosti, no v neposlednom rade aj ročné obdobie či množstvo ľudí v miestnosti^{16–18}. Napríklad hodnota celkovej koncentrácie prchavých organických látok – total volatile organic compounds (TVOC) v budovách starších ako 5 rokov sa pohybuje v rozpätí $0,18\text{--}4,15 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. V novostavbách je táto hodnota približne desaťnásobne vyššia: $39,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (cit.¹⁹).

Najjednoduchším spôsobom ako sa ochrániť pred účinkami nežiaducich látok vo vnútornom prostredí, je dobre vyvetrať. V mnohých situáciách, v priemysle, vo vnútornom prostredí výškových budov či v ultračistých priestoroch, však toto účinné a lacné riešenie nepostačuje a vzduch je preto nevyhnutné čistiť. K tomuto účelu sa najčastejšie používajú kombinované čističky vzduchu, ktoré vzduch vo vnútornom prostredí čistia v troch alebo viacerých separačných stupňoch. Prvým stupňom obvykle býva predfilter slúžiaci na zachytávanie hrubých prachových častíc, druhým je vysoko účinný aerosólový filter a tretí stupeň tvorí adsorpčný filter plyných škodlivín. Ako ďalší stupeň môže byť zaradený ionizátor, zvlhčovač alebo osviežovač vzduchu. Komerčne vyrábané adsorpčné filtre plyných škodlivín používané v čističkách vzduchu dostupných na našom trhu sú dnes zhotovované z vlákien, hrúbka ktorých sa pohybuje v rozpätí 1 až $3 \mu\text{m}$ (cit.²⁰). Na ich povrchu je nanosená a rôznym spôsobom upevnená vrstvička práškového aktívneho uhlia. Porézná vrstva adsorpčných filtrov uspokojivo filtruje vzduch aj od jemných prachových častíc či baktérií a vrstvička práškového aktív-

neho uhlia adsorbuje plynné škodliviny.

Predkladaný príspevok sa zameriava na testovanie adsorpčných vlastností dvoch komerčných uhlíkatých filtrov používaných v zariadeniach na čistenie vzduchu dostupných na našom trhu – filtračnej tkaniny Supersorb a uhlíkatého filtra používaného v čističkách vzduchu značky DeLonghi. Ako testovacia para bol zvolený benzén – jednak ako štandardná porovnávacia látka, jednak ako predstaviteľ nepolárnych nebezpečných látok, ktoré sú do vnútorného prostredia uvoľňované z rôznych ochranných lakov, vrátane nitrolakov, organických farieb a rozpúšťadiel používaných pri výrobe, na ochranu alebo pri čistení interiéru a interiérového vybavenia miestnosti.

2. Experimentálna časť

Charakteristika použitých filtrov

Supersorb (Filter Corporation Manufacturing, England) – netkaná textília vyrobená z vlákien 100% PES spevnená postrekom vodnej akrylátovej disperzie práškoveho aktívneho uhlia. *DeLonghi* (De Longhi S.p.A., Italy) – porézná tkanina, na povrchu ktorej je nanosená tenká vrstvička práškoveho aktívneho uhlia.

Hodnoty experimentálne stanovených sorpčných parametrov testovaných uhlíkatých filtrov sú uvedené v tabuľke I a ich povrchová morfológia – snímky, ktoré sa získali na skanovacom elektrónovom mikroskope ATEN 2000 FX (JEOL), sú uvedené na obr. 1.

Fyzikálne parametre testovaných uhlíkatých filtrov sa vypočítali z izotermy dusíka pri teplote $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$, stanovenej na prístroji Sorptomatic 1900 (Fisons Co., Italy). Stanovená izoterma sa vyhodnotila podľa teórie B.E.T.

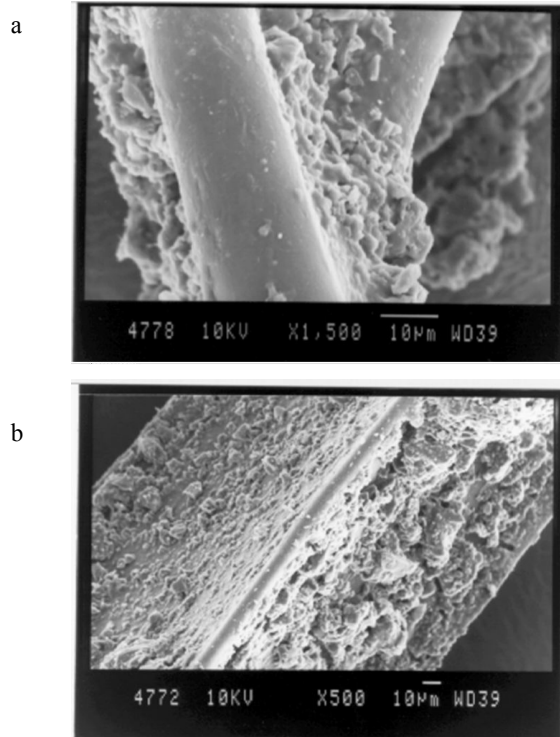
Metodika experimentu

Merania kinetiky adsorpcie sa uskutočnili dynamickou metódou z prúdu nosného plynu – dusíka, na vzorke filtra (cca $15 \times 15\text{ mm}$) pri lineárnej mimovrstvovej rýchlosti dusíka $v = 40,0 \pm 0,5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ a teplote $T = 20,0 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabuľka I

Hodnoty sorpčných parametrov testovaných uhlíkatých filtrov

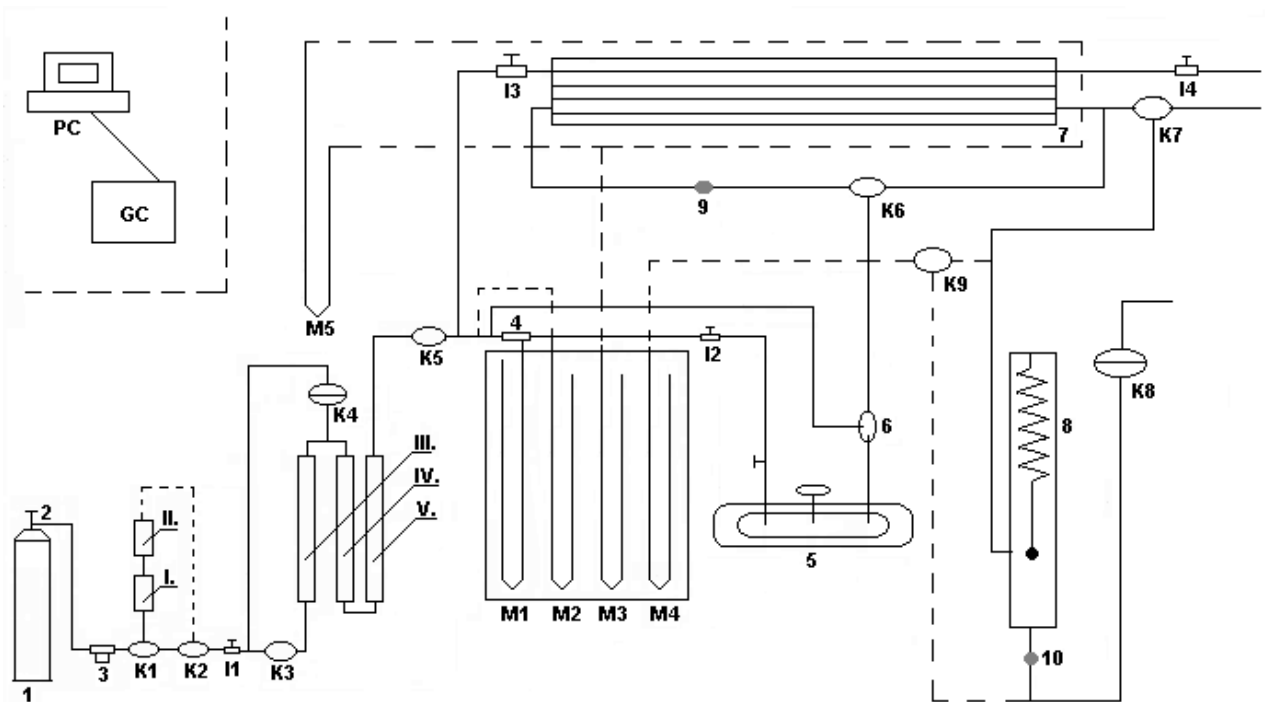
Parameter	Jednotka	Názov filtračnej tkaniny	
		Supersorb	DeLonghi
Objem monomolekulej vrstvy	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	23,86	45,79
Špecifický povrch filtra	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	105	199
Špecifický objem pórov	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0,095	0,130
Celkový adsorbovaný	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	107,6	117,7



Obr. 1. Povrchová morfológia testovaných filtrov ($500\times$ zväčšenie); a) Supersorb, b) DeLonghi

Nosný plyn sa adsorptívom nasycoval v sytiči. Po ustálení prevádzkových parametrov (prietok nosného plynu, teplota, koncentrácia adsorbátu v nosnom plyne) sa prúd dusíka usmernil na adsorpčnú kolónu s testovanou vzorkou filtra. Vo zvolených časových intervaloch sa katetometrom sledovalo predĺženie okalibrovanvej kremennej pružiny. Citlivosť kremennej pružiny bola $0,783\text{ mg}\cdot\text{mm}^{-1}$. Z jej predĺženia sa vypočítali hmotnostné prírastky filtra. Presnosť odčítania predĺženia pružiny katetometrom bola $\pm 0,1\text{ mm}$. Sorpcia benzénu na kremennej pružine sa považovala za zanedbateľnú. Pred každým meraním sa testovaná vzorka filtra aktivovala prúdom čistého dusíka pri teplote miestnosti. Merania prebiehali až do konštantnej hmotnosti vzorky filtra pre vstupné hodnoty koncentrácie benzénu $0,3$ až $1,3\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pre lepšie modelovanie systému sa koncentrácie benzénu volili približne desaťnásobne vyššie než aké boli stanovené v nekomfortnom vnútornom prostredí.

Meranie kinetiky desorpcie sa uskutočnili pri tých istých prevádzkových podmienkach, na rovnakej aparatúre ako adsorpčné merania. Plynovým chromatografom (Fisons HRGS 8000) sa sledovali zmeny koncentrácie desorptíva v dusíku, použitom na desorpciu filtrov. V určitých časových intervaloch sa odoberala vzorka desorptíva, v ktorej sa stanovovala okamžitá koncentrácia benzénu. Desorpcia testovaných vzoriek filtrov prebiehala až do ich konštantnej hmotnosti. Zjednodušená schéma použitej aparatury je na obr. 2.



Obr. 2. Zjednodušená schéma použitej aparatury; 1- tlaková nádoba (N_2), 2 - redukčný ventil, 3 - stabilizátor prietoku, 4 - reometer, 5 - dvojplášťový sýtič, 6 - zmiešavač, 7 - interferometer, 8 - adsorpčná kolóna s kremennou pružinou, 9, 10 - odberové miesta, I.-V. - čistiace kolóny, K1-K9 - dvoj, resp. trojcestné kohúty, I1-I4 - ihlové ventily, M1-M5 - manometre

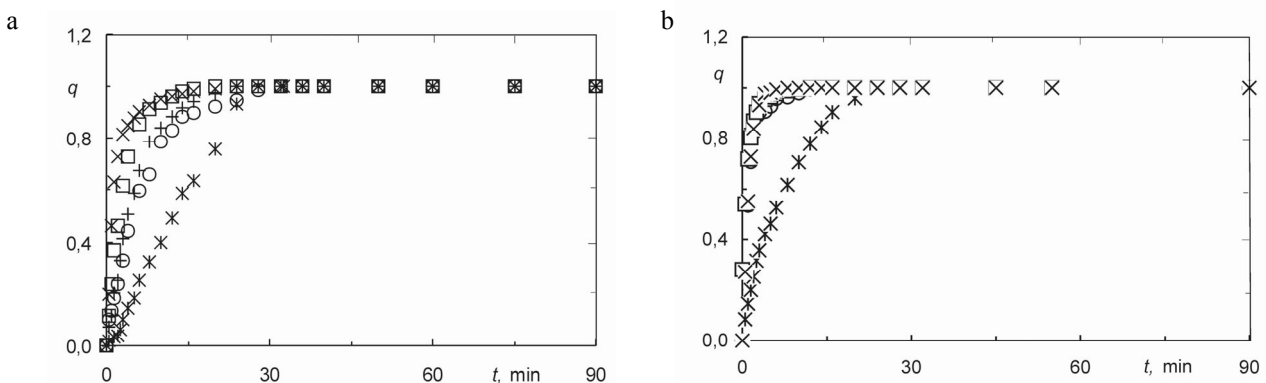
3. Výsledky a diskusia

Pre posúdenie sorpčných charakteristík, významných predovšetkým z praktického hľadiska testovaných filtrov, boli merané adsorpčné a desorpčné kinetické krivky sústav benzén – Supersorb a benzén – DeLonghi.

Nakoľko adsorpcia v uvedených sústavách prebiehala z prúdu nosného plynu pri relatívne nízkych hodnotách vstupných koncentrácií benzénu v nosnom plyne, teplo, ktoré sa uvoľňovalo v priebehu adsorpcie nebolo významným činiteľom ovplyvňujúcim jej vlastný (adsorption

pretože bolo ihneď odvádzané prúdom nosného plynu. Z nameraných výsledkov (obr. 3) však jednoznačne vyplýva, že priebeh kinetiky adsorpcie ovplyvňujú hydrodynamické podmienky procesu. So zvyšujúcou sa hodnotou vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne C_0 sa mení strmosť kriviek, doba adsorpcie sa skracuje a zvyšuje sa hodnota rovnovážneho nasýtenia filtra.

Parametre charakterizujúce priebeh adsorpcie: hodnoty rovnovážneho nasýtenia a_0 , čas potrebný na dosiahnutie rovnovážneho nasýtenia filtra t a hodnoty relatívneho zbytkového množstva benzénu zachyteného na filtri po prvej



Obr. 3. Kinetické krivky prvých adsorpcií benzénu na uhlíkatých filtroch; a) Supersorb; b) DeLonghi;

* $C_0 = 0,3 \text{ g.m}^{-3}$, ° $C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$, + $C_0 = 0,8 \text{ g.m}^{-3}$, □ $C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$, × $C_0 = 1,3 \text{ g.m}^{-3}$

Tabuľka II

Hodnoty rovnovážneho nasýtenia jednotlivých adsorpcií a_0 , doby potrebnej na dosiahnutie rovnovážneho nasýtenia filtra t a relatívne zbytkové množstvo benzénu zachytené na filtri po príslušných desorpciách, vyjadrené bezrozmerným simplexom q_i (pomer príslušného predsytenia filtra a_i a rovnovážneho nasýtenia a_0) následných (opakovaných) adsorpcií v závislosti od vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne pre dve hodnoty sledovaného koncentračného rozpätia

Poradie adsorpcie	Sledované parametre	Jednotka	C_0 [g.m ⁻³]			
			Supersorb		DeLonghi	
			0,5	1,0	0,5	1,0
1.	a_0	mg.g ⁻¹	24,98	40,09	15,26	28,03
	t	min	31,85	7,90	7,94	12,33
	q	–	0,230	0,274	0,048	0,292
2.	a_0	mg.g ⁻¹	16,42	22,31	14,41	18,91
	t	min	25,63	6,28	5,08	5,93
	q	–	0,248	0,306	0,048	0,292
3.	a_0	mg.g ⁻¹	16,67	18,43	14,63	19,01
	t	min	14,19	5,13	4,51	4,04
	q	–	0,316	0,351	0,061	0,292
4.	a_0	mg.g ⁻¹	15,85	17,52	14,41	18,60
	t	min	8,91	4,03	3,13	2,98
	q	–	0,314	0,385	0,061	0,307
5.	a_0	mg.g ⁻¹	15,94	16,90	14,62	17,90
	t	min	6,98	3,71	3,07	2,05
	q	–	0,315	0,401	0,061	0,307

desorpcii, vyjadrené prostredníctvom bezrozmerného simplexu q (ktorý je daný pomerom hodnoty okamžitého nasýtenia a_i a rovnovážneho nasýtenia a_0), ako aj hodnoty sledovaných parametrov následných (opakovaných) adsorpcií (a_0 , t_{90}) a relatívne zbytkové množstvá adsorptívu zachyteného na testovaných filtroch po jednotlivých desorpciách vyjadrené prostredníctvom bezrozmerného simplexu q_i (relatívne predsytenie filtra) obidvoch sledovaných sústav, sú uvedené v tabuľke II.

Z nameraných údajov (tabuľka II) vyplýva, že rovnovážne nasýtenie i doba potrebná na dosiahnutie rovnovážneho nasýtenia prvej adsorpcie sa mení v závislosti od typu testovaného filtra a pracovných podmienok (teplota a tlak, pri ktorom adsorpcia prebieha, mimovrstvová rýchlosť nosného plynu). V obidvoch prípadoch hodnota rovnovážneho nasýtenia (rovnovážna kapacita filtra), ako

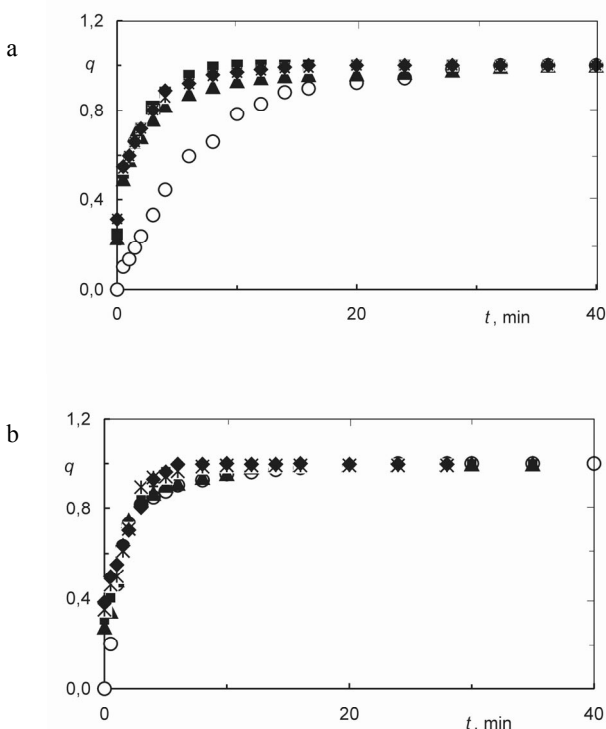
i zvyškové množstvo benzénu zachytené na filtri po prvej desorpcii s rastúcou vstupnou koncentráciou vzrastá. Naopak, doba potrebná na dosiahnutie rovnovážneho nasýtenia testovaného filtra prvej adsorpcie so vzrastajúcou vstupnou koncentráciou adsorptívu klesá – rýchlosť sorpcie sa zväčšuje. V dôsledku neúplnej desorpcie tak každá následná adsorpcia prebiehala na predsytenom filtri.

Z porovnania výsledkov ďalej vyplýva, že rovnovážne kapacity prvých adsorpcií filtračnej textilie Supersorb sú približne dvojnásobne vyššie ako hodnoty rovnovážneho nasýtenia filtra používaného v čističkách vzduchu značky DeLonghi (pri nižšej koncentrácii benzénu). Vyššie sú však aj doba adsorpcie aj zbytkové množstvo benzénu zachytené na Supersorbe po prvej desorpcii.

Hodnoty rovnovážneho nasýtenia opakovaných sorpcií u obidvoch filtrov, v porovnaní s hodnotami prvej adsorpcie, sú nižšie a doba sorpcie kratšia. Pravdepodobne je to zapríčinené neúplnou desorpciou filtra, keď po desorpcii na nich zostávalo určité zbytkové množstvo nedesorbovaného benzénu. V dôsledku toho opakované adsorpcie prebiehali prakticky na predsytených filtroch. Predsytenie filtrov záviselo od počtu opakovaní a hodnoty vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne. S rastúcim počtom opakovaní sa doba adsorpcie skracovala a zvyškové množstvo benzénu narastalo. V sústave benzén – DeLonghi sa výrazné zníženie hodnoty sorpčnej kapacity filtra, v závislosti od počtu pracovných cyklov, prejavilo len pri vyššej hodnote vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne ($C_0 = 1,0$ g.m⁻³). Doba adsorpcie tejto sústavy sa s počtom pracovných cyklov menila len nevýznamne. Zbytkové množstvo benzénu na desorbovanom filtri (predsytenie filtra), bolo taktiež významné len pri vyššej vstupnej koncentrácii benzénu. Jeho hodnota sa však s počtom opakovaní výrazne nemenila. Naproti tomu v sústave benzén – Supersorb narastalo s počtom opakovaných sorpcií aj zbytkové množstvo benzénu po desorpcii a sorpčná kapacita filtra výrazne klesala.

Adsorpcné kinetické krivky následných sorpcií sledovaných sústav pre hodnoty vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne $C_0 = 0,5$ a $1,0$ g.m⁻³ sú uvedené na obr. 4 (sústava: benzén – Supersorb) a na obr. 5 (sústava: benzén – DeLonghi) v súradnicovom systéme $q = f(t)$. Hodnoty následných sorpcií sú prepočítané na hodnoty kinetických kriviek prvých adsorpcií.

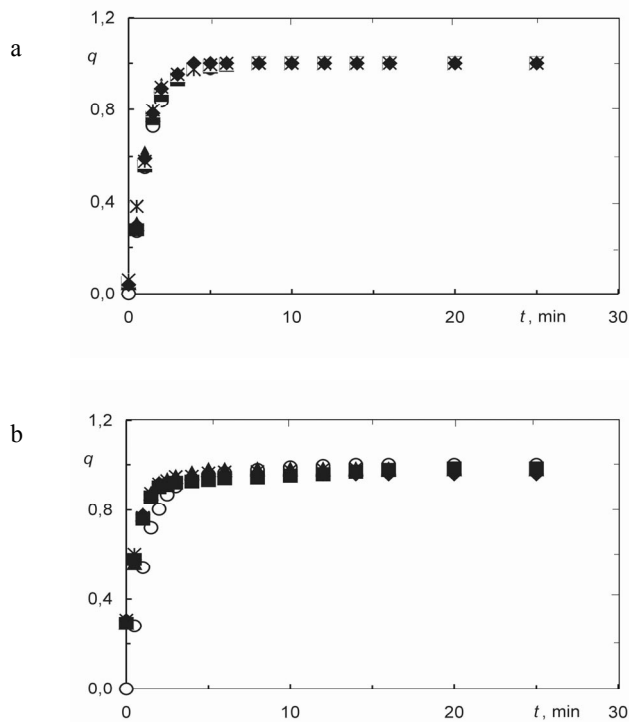
Z priebehu nameraných adsorpcných kinetických kriviek pôvodnej i následných (opakovaných) adsorpcií možno súdiť, že v obidvoch prípadoch sa rýchlosť adsorpcie úmerne zvyšuje so vzrastajúcim počtom opakovaných adsorpcných cyklov (v sústave benzén – Supersorb výraznejšie). V dôsledku predsytenia filtra dochádza však k zníženiu celkového prírastku k rovnovážnemu nasýteniu testovaných filtrov. Priebehy kinetických kriviek následných adsorpcií sústavy benzén – Supersorb sledujú pôvodnú krivku, prebiehajú však trochu nad ňou. Priebehy kinetických kriviek opakovaných sorpcií sústavy benzén – DeLonghi pre vstupnú koncentráciu benzénu v nosnom plyne $C_0 = 0,5$ g.m⁻³ sú takmer totožné; v prípade



Obr. 4. Adsorpčné kinetické krivky piatich opakovaných adsorpcií sústavy benzén - Supersorb pre dve hodnoty vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne; a) $C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$; b) $C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$; \circ 1. adsorpcia, \blacktriangle 2. adsorpcia, \blacksquare 3. adsorpcia, $*$ 4. adsorpcia, \blacklozenge 5. adsorpcia

$C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$ po dosiahnutí približne 90% nasýtenia filtra prebiehajú dokonca trochu pod pôvodnou krivkou.

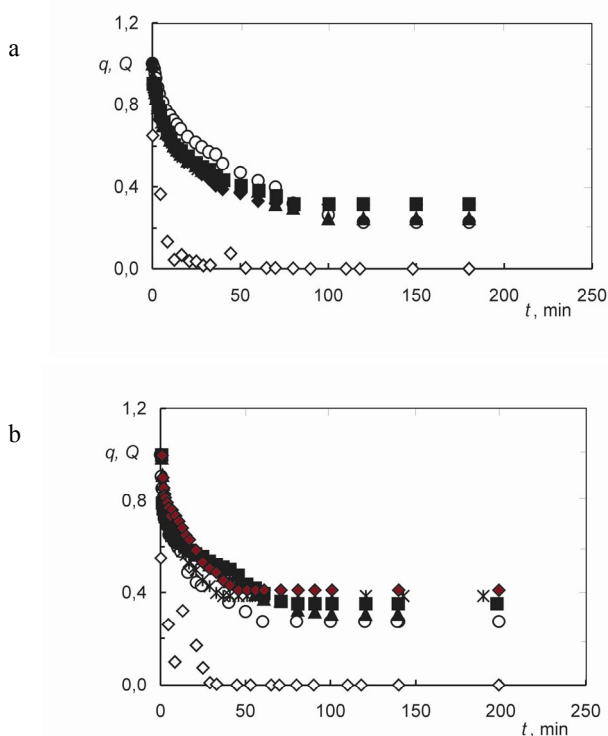
Z tabuľky II i z obr. 4 a 5 ďalej vyplýva, že po určitom čase sa hodnota sýtenia testovaných filtrov ustáľuje. Hodnota, na ktorej sa sorpčná kapacita testovaných filtrov ustáli, závisí od typu filtra, pracovných podmienok (teplota a tlak adsorpcie, mimovrstvová rýchlosť nosného plynu, hodnota vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne) i počtu opakovaných sorpcií. V sústave benzén - Supersorb sa pri nižšej hodnote vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne ($C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$) ustálila po treťom pracovnom cykle; pri vyššej hodnote vstupnej koncentrácie benzénu ($C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$) po piatom pracovnom cykle. V sústave benzén - DeLonghi sa rovnovážna kapacita filtra, v rámci celého sledovaného koncentračného rozsahu, ustálila už po druhom pracovnom cykle. Tento poznatok je dôležitý predovšetkým z praktického hľadiska - počtom pracovných cyklov je sorpčná kapacita filtra DeLonghi ovplyvnená menej významne, avšak jeho účinnosť, vzhľadom na adsorpciu organických látok, je podstatne nižšia ako účinnosť filtra Supersorb, ktorého sorpčná kapacita síce závisí od počtu pracovných cyklov, ale hodnota rovnovážneho nasýtenia je aj napriek vyššej hodnote zbytkového benzénu na filtri po jeho desorpcii vyššia.



Obr. 5. Adsorpčné kinetické krivky piatich opakovaných adsorpcií sústavy benzén - DeLonghi pre dve hodnoty vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne; a) $C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$; b) $C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$; \circ 1. adsorpcia, \blacktriangle 2. adsorpcia, \blacksquare 3. adsorpcia, $*$ 4. adsorpcia, \blacklozenge 5. adsorpcia

Desorpčné kinetické krivky sústavy benzén - Supersorb sú znázornené na obr. 6 a sústavy benzén - DeLonghi na obr. 7. Grafy sú zobrazené v súradnicovom systéme $q = f(t)$. Okrem kinetickej krivky desorpcie, je na obrázkoch znázornená aj krivka koncentračných zmien prvej desorpcie v súradnicovom systéme $Q = f(t)$, kde Q je bezrozmerný simplex daný vzťahom: $Q = C_i/C_0$; C_i je okamžitá koncentrácia benzénu v plyne použitom na desorpciu testovaných uhlíkatých filtrov stanovená plynovým chromatografom.

Z priebehu nameraných desorpčných kinetických kriviek $q = f(t)$ vyplýva, že ako doba desorpcie, tak i zbytkové množstvo benzénu zachyteného na Supersorbe po jeho desorpcii je väčšie ako doba a množstvo zbytkového benzénu zachyteného po desorpcii filtra z čističky vzduchu DeLonghi. Priebehy desorpčných kinetických kriviek následných desorpcií sústavy benzén - Supersorb sú strmšie, avšak celková doba desorpcie sa nemení. Kinetické krivky následných desorpcií sústavy benzén - DeLonghi, tak ako adsorpčné kinetické krivky sledujú pôvodnú krivku, doba desorpcie sa mení len nevýrazne a je približne o polovicu nižšia ako doba desorpcie filtračnej tkaniny Supersorb. Hodnota zbytkového množstva benzénu zachyteného na filtri po jeho desorpcii je významná len v prípade jeho vyššej vstupnej koncentrácie v nosnom plyne a je počtom

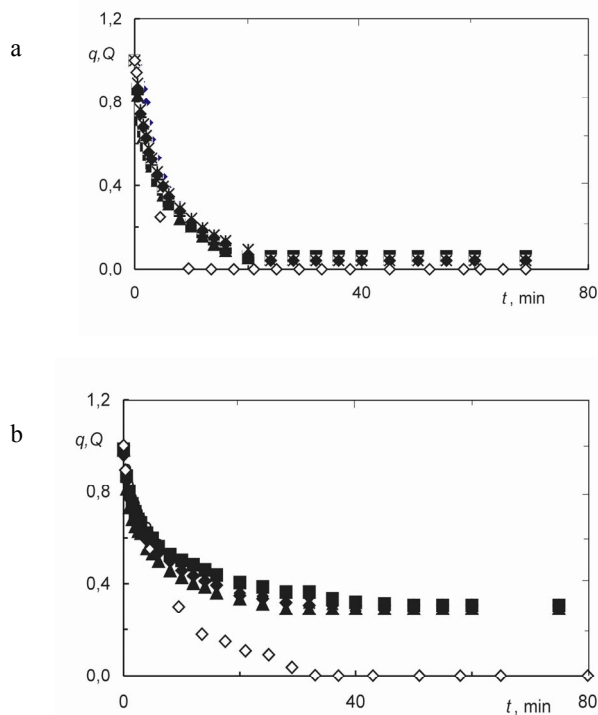


Obr. 6. Desorpčné kinetické krivky opakovaných desorpcií, $q = f(t)$, a krivka koncentračných zmien, $Q = f(t)$, sústavy benzén – Supersorb; a) $C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$, b) $C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$; \circ 1. desorpcia – $q = f(t)$, \diamond Relatívna koncentrácia benzénu v desorbáte – $Q = f(t)$, \blacktriangle 2. desorpcia, \blacksquare 3. desorpcia, $*$ 4. desorpcia, \blacklozenge 5. desorpcia

opakovaných adsorpčno-desorpčných cyklov ovplyvnená (v porovnaní s výsledkami nameranými na filtračnej tkanine Supersorb) len nepatrne. V súlade s predchádzajúcimi závermi, ako v prípade kinetických desorpčných kriviek, tak i v prípade kriviek koncentračných zmien $Q = f(t)$ obidvoch sledovaných sústav možno súdiť, že pri vyššej hodnote vstupnej koncentrácie benzénu pri adsorpcii, resp. pri vyššej hodnote rovnovážneho nasýtenia filtra pred desorpciou, dochádza k rýchlejšiemu uvoľňovaniu nasorbovaného benzénu z nasýteného filtra.

4. Závěry

Cieľom práce bolo študovať adsorpcie a desorpcie benzénu na/z dvoch typov komerčne vyrábaných uhlikatých filtračných tkanín, používaných vo filtračných zariadeniach na čistenie vzduchu, dostupných na našom trhu (netkanej textilie vyrobenej z vlákien 100% PES spevnených postrekom vodnej akrylátovej disperzie práškoveho aktívneho uhlia – filtračnej vložky Supersorb a poréznej tkaniny, na povrchu ktorej je nanosená tenká vrstvička práškoveho aktívneho uhlia – uhlikatého filtra z čističky



Obr. 7. Desorpčné kinetické krivky opakovaných desorpcií, $q = f(t)$, a krivka koncentračných zmien, $Q = f(t)$, sústavy benzén – DeLonghi; a) $C_0 = 0,5 \text{ g.m}^{-3}$, b) $C_0 = 1,0 \text{ g.m}^{-3}$; \circ 1. desorpcia – $q = f(t)$, \diamond Relatívna koncentrácia benzénu v desorbáte – $Q = f(t)$, \blacktriangle 2. desorpcia, \blacksquare 3. desorpcia, $*$ 4. desorpcia, \blacklozenge 5. desorpcia

vzduchu DeLonghi). Okrem priebehu adsorpcie a desorpcie sa sledoval aj vplyv opakovaných adsorpčných cyklov na sorpčnú kapacitu oboch testovaných filtrov. Za týmto účelom sa namerali adsorpčné a desorpčné kinetické krivky benzénu na vzorkách uvedených filtrov, pre hodnoty vstupnej koncentrácie benzénu v nosnom plyne v rozsahu $C_0 = 0,3\text{--}1,3 \text{ g.m}^{-3}$ a porovnali sa parametre významné z hľadiska praktického využitia filtrov (hodnoty rovnovážneho nasýtenia filtrov, doby potrebnej na dosiahnutie rovnovážneho nasýtenia, relatívnej hodnoty zbytkových množstiev benzénu zachyteného na vzorkách filtrov po ich desorpcii), ako aj vplyv opakovaných pracovných cyklov na priebeh a uvedené parametre následných sorpcií. V prípade desorpčných meraní sa sledovali aj zmeny koncentrácie benzénu v plyne, použitom na desorpciu testovaných filtrov.

Z nameraných výsledkov vyplývajú nasledovné závery:

–

Účinnosť adsorpcie a desorpcie benzénu závisí od vlastností použitého komerčného filtra. Vzhľadom na rozdielnú morfológiu testovaných filtrov, je sorpčná kapacita uhlikatého filtra – Supersorb približne dvakrát väčšia, ako je sorpčná kapacita filtra z čističky

- vzduchu DeLonghi. Vyššia je aj doba adsorpcie i desorpcie.
- Zbytkové množstvo benzénu zachytené po desorpcii na filtri Supersorb je vyššie než zbytkové množstvo benzénu zachytené na filtri z čističky vzduchu značky DeLonghi. Na filtri Supersorb sa taktiež výraznejšie prejavila i priama závislosť tejto hodnoty od počtu pracovných cyklov.
 - Opakovaním pracovných adsorpčno-desorpčných cyklov dochádza k znižovaniu sorpčnej kapacity oboch filtrov, pričom jej hodnota sa po určitom počte opakovaní ustáľuje.
 - U obidvoch testovaných filtroch sa potvrdilo, že pri vyšších hodnotách vstupných koncentrácií benzénu v nosnom plyne dochádza k rýchlejšiemu uvoľňovaniu naadsorbovaného benzénu z nasýteného filtra.
 - Vzhľadom na relatívne nízke hodnoty vstupných koncentrácií benzénu v nosnom plyne, je kinetika adsorpcie výrazne ovplyvnená hlavne hydrodynamickými podmienkami procesu. Teplo, ktoré sa uvoľňuje pri takýchto koncentráciách v priebehu adsorpcie nie je významným činiteľom ovplyvňujúcim jej vlastný priebeh.
 - Použitá komplexná metóda sledovania kinetiky adsorpcie a desorpcie prchavých organických látok je vhodná na kvantifikáciu základných parametrov charakterizujúcich sorpčné vlastnosti uhlíkatých tkaninových filtrov, používaných v čističkách vzduchu vnútorného prostredia.

LITERATÚRA

1. Gustafsson D., Andersson K., Fagerlund I., Kjellman N.: *Allergy* 51, 789 (1996).
2. Dietert R. T., Hedge A.: *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 633 (1996).
3. Eriksson N., Hoog J., Stenberg B., Sundell J.: *Indoor Air* 6, 101 (1996).
4. Gili G., Scursatone E., Bono R.: *Environ. Res.* 72, 1 (1997).
5. Stott W. T., Beekman M. J., Johnson K. A., Spencer P. J.: *Food Chem. Toxicol.* 35, 251 (1997).
6. Standler J. C., Kennedy G. L.: *Food Chem. Toxicol.* 34, 1125 (1996).
7. Antonov K., Isacson D.: *Headache* 37, 228 (1997).
8. Hempeljorgensen A., Kjaergaard S. K., Molhave L.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 69, 289 (1997).
9. Wieslander G., Norback D., Bjornsson E., Janson C. Boman G.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 69, 115 (1997).
10. Redlich C. A., Sparer J., Cullen M. R.: *Lancet* 349, 1013 (1997).
11. Ekberg L. E.: *Doktorská práca*. Chalmers University of Technology, Göteborg 1994.
12. VanOsdell D. W., Sparks L. E.: *Ashrae* 37, 34 (1995).
13. Shieldsová H. C.: *Indoor Air* 6, 2 (1996).
14. Weschler Ch. J., Shieldsová H. C.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 3250 (1996).
15. Urbanovská-Popovičová A.: *Chem. Listy* 92, 799 (1998).
16. Rothweiler H., Wäger P. A., Schlatter C.: *Atmos. Environ.* 26A, 2219 (1990).
17. Lewis Ch. W.: *Atmos. Environ.* 28A, 2176 (1993).
18. Shieldsová H. C., Fleischer D. M., Weschler C. J.: *Indoor Air* 6, 2 (1996).
19. Brown S. K., Simm M. R., Abramson M. J., Cray C. N.: *Indoor Air* 4, 123 (1994).
20. Spurný K. R.: *Vytápění, větrání, instalace* 3, 17 (1993).

A. Popovičová, G. Čík, and M. Hubinová (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Measurement of Benzene Adsorption on Carbon Fibre Sorbents**

The article deals with measurement of kinetics of adsorption and desorption of benzene on activated carbon filters made from (1) a non-woven polyester fabric hardened with water-acrylate dispersion containing activated carbon powder or (2) a fabric with a thin layer of activated carbon powder on its surface. Both filters are generally used in air-cleaning devices. Kinetic curves were measured under dynamic conditions on a filter (15 × 15 mm) in nitrogen. The experimental data showed that the studied parameters (adsorption rate, equilibrium amount, residual amount of benzene on the filter after desorption) depend on hydrodynamic conditions, operation conditions (temperature, pressure, gas flow-rate) and on the filter type. Sorption capacity as well as adsorption and desorption time depend also on the surface morphology and filter type. A significant influence of repeated desorption and adsorption on the studied parameters was shown only for the filter made from polyester fibres.

KOMŮRKOVÝ SUVNÝ DÁVKOVAČ SYPKÝCH MATERIÁLŮ

MICHAEL POHOŘELÝ, KAREL SVOBODA
a MILOSLAV HARTMAN

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 18.7.03, přepracováno 28.1.04, přijato 16.2.04.

Klíčová slova: komůrkový surný dávkovač, dávkování
sypkých materiálů, fluidní reaktory

Úvod

Řízené dávkování sypkých materiálů představuje náročný technický problém. Příčiny častých mechanických potíží s touto operací tkví především ve složitostech toku jemně či hrubě zrnitých sypkých hmot. Chování těchto soustav je v porovnání s chováním newtonských tekutin nesrovnatelně komplikovanější. Široká variabilita vlastností částic zrnitých materiálů, vymezená např. velmi jemnými prášky kvalifikované chemie nebo farmacie a hrubými, širokodisperzními uhelnými palivy pro cirkulační fluidní kotle, vyžaduje diverzifikovaný přístup k veškerým manipulacím s látkami tohoto druhu.

K základním typům dávkovacích zařízení pro sypké hmoty patří dávkovače šnekové a dávkovače komůrkové (rotační nebo šoupátkové, surné). Oba typy jsou zařízeními objemovými, tzn., že na jednu otáčku šneku nebo jeden posun komůrky dodá zařízení jistý objem materiálu. Zatímco ze šnekového dávkovače vystupuje spojitý proud materiálu, dávkovač komůrkový poskytuje jednotlivé dávky s větší nebo menší frekvencí. Pro velmi nízké rychlosti dávkování částic ($5\text{--}100\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$), jaké jsou obvykle potřebné u laboratorních fluidních reaktorů, nejsou šnekové dávkovače vhodné¹.

Na odsířování ve vysokoteplotní fluidní vrstvě^{2,3} se nám k dávkování vápence a vápna do reaktoru nejlépe osvědčil šoupátkový dávkovač. Jeho výhodnost je mj. také v tom, že zároveň umožňuje oddělit vnitřní prostor reaktoru od okolí. Při frekvencích dávek vápence větších než 2 min^{-1} se odsířovací reaktor choval jako reaktor s kontinuálním přívodem sorbentu. Snaha autorů nalézt praktické poznatky o komůrkových dávkovačích v literatuře nepřinesla žádané výsledky. Ani v podrobných přehledech o experimentálních metodách pro výzkum fluidizace^{4,5} nejsou tato užitečná zařízení zmiňována.

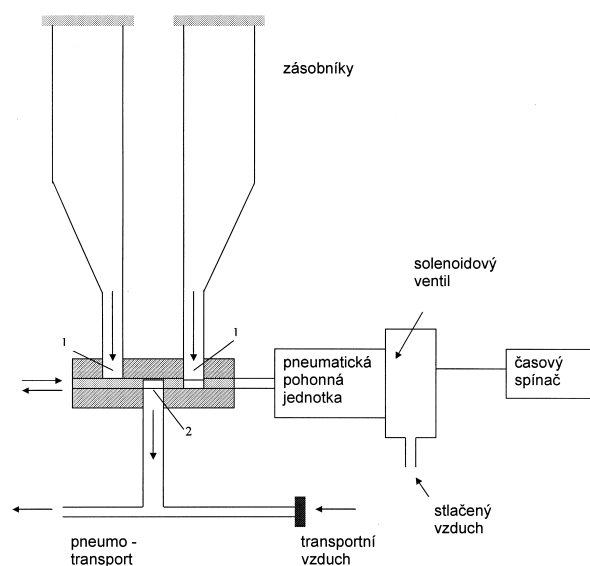
V této práci se blíže zabýváme takovými stránkami funkce komůrkového šoupátkového dávkovacího zařízení,

jako jsou reprodukovatelnost jednotlivých dávek a dlouhodobá pravidelnost a spolehlivost chodu aparátu. K experimentům byly také použity obtížně manipulovatelné, ale prakticky významné materiály, reprezentované vysušenými stabilizovanými čistírenskými kaly a dřevnou drtí. Spalování a zplyňování těchto obnovitelných energetických surovin ve fluidní vrstvě je předmětem dlouhodobého výzkumu naší laboratoře.

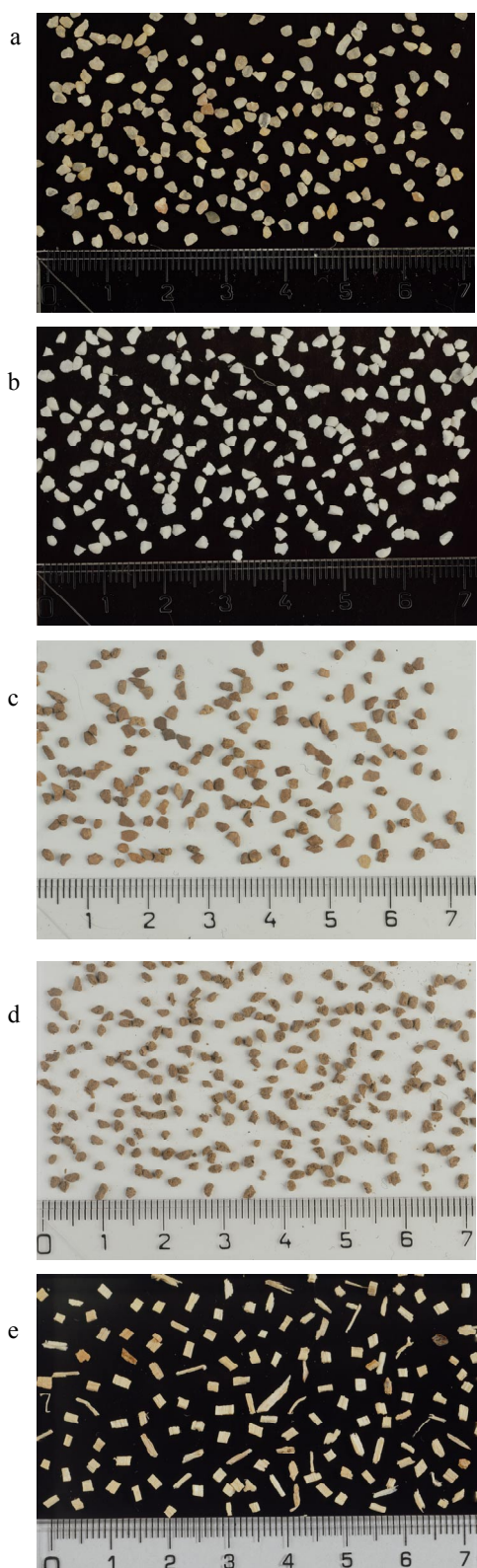
Experimentální část

Charakteristika surného komůrkového dávkovače

Surný (smykový) komůrkový dávkovač, znázorněný na obr. 1, využívá volného toku sypkých hmot vyvolaného gravitační silou. Dávkovaný zrnitý materiál (drcené palivo, mletý sorbent, nebo materiál cirkulující fluidní vrstvy) je uchovávan v přiměřeně velkém zásobníku (zásobnicích) vhodného tvaru. Přirozeným gravitačním tokem se materiál dostává ze zásobníku na horní, nehybnou destičku dávkovače. Prostřední, pohyblivá (surná) destička je opatřena jedním nebo dvěma cylindrickými otvory (komůrkami) o průměru d_h a výšce h a střídavě se pohybuje mezi přesně vymezenými pozicemi 1 a 2. V první pozici se komůrka (otvor) vyplní materiálem, který je poté přesunut do pozice druhé, kde s příslušným zrychlením padá svisle dolů a pneumotransportem se dále dostává na místo určení. Z několika testovaných materiálů se pro funkci surné destičky nejlépe osvědčil teflon. Dávkovač je na pneumatický pohon, jeho příkon se řídí tlakem a průtokem vzduchu odebíraného z rozvodné sítě.



Obr. 1. Schéma dvojčinného surného komůrkového dávkovače poháněného vzduchem



Obr. 2. Snímky dávkovaných částic ($\bar{d}_p=1,5$ mm; zmenšeno 1,3 \times); a - křemenný písek; b - alumina; c - keramzit; d - vysušený stabilizovaný kal z městské čistírny odpadních vod; e - dřevná drť

Je zřejmé, že rychlost dávkování daného materiálu je určena objemem komůrky (otvoru) a frekvencí jejich střídavých posunů. Reprodukovatelnost jednotlivých dávek je podmíněna rovnoměrným plněním a vyprazdňováním komůrky. Tyto operace jsou závislé na tvarových a povrchových charakteristikách částic materiálu a na rozměrových relacích komůrka – částice. Dávkovací komůrky použité v práci byly cylindrického tvaru a měly rozměry ($d_h \times h$) 8 \times 8; 8 \times 10 a 10 \times 12 mm a objemy 402,1; 628,3 a 1131 mm³. Frekvence dávek činila 0,3663 s⁻¹ (tj. 1 dávka za 2,73 s). Tato hodnota je dostatečně konzervativní a neovlivňuje rovnoměrnost plnění ani vyprazdňování komůrky.

Materiály

Bylo použito dvou typů materiálů: 1. skupina zrnitých látek, které mohou vytvořit inertní vysokoteplotní vrstvu (písek, alumina a keramzit), 2. skupina sypkých materiálů obsahujících vysoké podíly hořlavých látek (stabilizované a vysušené kaly z velké čistírny městských odpadních vod a dřevná drť). Vzorky byly připraveny síťováním rozdrčené a vysušené suroviny. Dále uváděná střední velikost částic je aritmetickým průměrem velikosti ok sít, mezi kterými byla v normalizované řadě sítí frakce zachycena.

Kvantifikovatelné fyzikální charakteristiky použitých materiálů jsou uvedeny v tabulce I. Velikost částic se pohybovala od 0,315 do 1,60 mm, skutečná (skeletová, heliová) hustota částic byla v rozsahu 1420 (dřevěná drť) – 2530 (křemenný písek) g.l⁻¹ a mezerovitost nehybných vrstev výše zmíněných materiálů kolísala od 0,366 (alumina) do 0,582 (keramzit).

Jak je z obr. 2a a 2b zřejmé, jsou částice písku a aluminy oblé, rozměrově isotropní a tvarově homogenní. Povrchy částic – zejména u písku – jsou převážně hladké. Keramzitové částice na obr. 2c jsou už rozměrově isotropní méně a i tvarově jsou pestřejší (ostrohranné) než vzorky písku a aluminy. Svou podstatou je keramzit vypálené jílovité nadloží uhelných vrstev. Naše vzorky keramzitu byly připraveny z komerčního produktu jeho rozemletím, vyžháním při 850 °C a následným síťováním. Na obr. 2c je patrný drsný povrch keramzitových částic i jejich nepravidelné tvary. Pro stabilizovaný a při 105 °C vysušený kal jsou charakteristická četná vlákna vystupující z povrchu jeho více či méně izometrických částic. Významná je též náchylnost kalových částic k otěru při jakékoli manipulaci. V dřevné drti na obr. 2e převažují pravouhlé hranolovité elementy s jistým podílem zcela nepravidelných štěpin. Charakteristický je též hrubý povrch veškerých dřevných částic.

Zásobníky a klenbování

Zásobníky na obr. 1 jsou vyrobeny z plexiskla. Je proto možné v nich vizuálně sledovat pohyb sypkých materiálů. Jak bylo očekáváno a experimenty dále prokázáno, intenzita i plynulost toku zrnitých hmot je silně ovlivňována tvarovými a povrchovými charakteristikami částic.

Zatímco tok částic písku, aluminy a keramzitu byl

Tabulka I
Fyzikální charakteristika použitých zrnitých materiálů

Parametr	1 Křemenný písek	2 Alumina	3 Keramzit	4 Keramzit	5 Vysušený kal	6 Dřevná drť
Velikost částic ^a , d_p , mm	0,315–0,500	0,315–0,500	0,315–0,500	1,40–1,60	1,40–1,60	1,40–1,60
Střední velikost částic, \bar{d}_p , mm	0,408	0,408	0,408	1,50	1,50	1,50
Sypná hustota, $g.l^{-1}$	1426	996	632	670	558	290
Zdánlivá hustota částic ^b , $g.l^{-1}$	2530	1572	1510	1470	1149	644
Skutečná hustota částic ^c , $g.l^{-1}$	2530	2202	2248	2248	2171	1421
Pórovitost částic	0	0,2861	0,3283	0,3461	0,4708	0,5468
Mezerovitost vrstvy	0,4364	0,3664	0,5815	0,5442	0,5144	0,5497

^aStanovena síťováním; ^bstanovena rtuťovou pykometrií; ^cstanovena heliovou pykometrií

v asymetrickém kónickém zásobníku zcela hladký, u kalů a dřevné drti se vždy a pravidelně vyskytoval jev označovaný jako klenbování. S téměř zákonitou pravidelností se klenba, vzniklá mechanickým pospojováním jednotlivých částic, tvořila v kónické části zásobníku (kaly) nebo v jeho cylindrické spodní části (dřevná drť). Protože šlo vždy o úzké frakce dobře vysušených materiálů, nevytvářely se klenby nepropustné. Rázy způsobené střídavými pohyby kluzné destičky s komůrkami stačily k tomu, aby klenbou procházelo množství materiálu dostačující k zaplnění dávkovací komůrky.

Pracovní postup

Reprodukovatelnost dávek byla testována tak, že bylo jednotlivě odebráno 20 po sobě jdoucích dávek. Každá dávka byla zvážena zvlášť na automatických analytických vahách s přesností $\pm 0,1$ mg. Dále uváděné střední a maximální hodnoty různých veličin byly určovány z tohoto souboru dat. Experimentálně byl vyšetřen vliv tvarových a povrchových charakteristik materiálu, daných jeho podstatou (druhem) a vliv poměru velikosti částic \bar{d}_p a průměru cylindrické komůrky d_h na reprodukovatelnost hmotnosti jednotlivých dávek.

Výsledky a diskuse

Je zřejmé, že rozdíly v hmotnosti jednotlivých dávek plynou z rozdílného vyplnění dávkovací komůrky (otvoru v suvné destičce) částicemi. O rovnoměrnosti takovéto vrstvy rozhodují především tvarové a povrchové charakteristiky dávkovaných částic (viz obr. 2a až 2e). Oblé a hladké částice písku na obr. 2a se blíží ideálnímu modelovému materiálu, jakými jsou např. skleněné kuličky (balotina). Naproti tomu hranaté tvary a hrubé povrchy částic dřevné drti (obr. 2e) naznačují výskyt nehomogenit v suvných i nehybných (nasypaných) vrstvách tohoto materiálu. Zmíněné charakteristiky částic jsou dány materiálem; způsobem přípravy je lze modifikovat jen do jisté míry. Z poznatků o mnohem větších systémech, jako jsou náplňové kolony nebo zkrápěné reaktory, plyne, že rovnoměrnost volně sypané nehybné vrstvy je také ovlivňována poměrem velikosti částic náplně a průměru zařízení.

Výsledky získané vážením souboru dvaceti jednotlivých, po sobě jdoucích dávek různých materiálů (křemenný písek, alumina, keramzit, vysušený stabilizovaný kal z čistírny odpadních vod a dřevná drť), jsou uvedeny v tabulce II. Průměrná hmotnost jedné dávky v komůrce o objemu $1,13 \text{ cm}^3$ se měnila od $0,078 \text{ g}$ (dřevná drť) do $1,34 \text{ g}$ (křemenný písek). Maximální odchylka hmotnosti jedné dávky od střední hodnoty široce kolísala od $0,23 \%$

Tabulka II

Reprodukovatelnost hmotnosti jednotlivých dávek různých sypkých materiálů^a

Materiál ^b	d_h/\bar{d}_p ^c	Střední hmotnost jedné dávky [g]	Rychlost dávkování [kg.h ⁻¹]	Maximální odchylka ^d od střední hodnoty [%]	Střední odchylka ^d [%]
1	29,4	1,3440	1785,5	0,441	0,246
2	29,4	0,9461	1257,5	0,226	0,135
3	29,4	0,5702	743,6	1,370	0,784
4	8,0	0,5751	752,6	4,36	1,900
5	8,0	0,2793	280,5	13,32	7,057
6	8,0	0,0781	119,7	31,59	15,055

^aData odpovídají souboru 20 po sobě jdoucích dávek. Objem cylindrické komůrky činil 1,131 cm³ (průměr $d_h = 12$ mm, výška $h = 10$ mm), frekvence dávek $f = 0,367$ s⁻¹; ^boznačení a fyzikální charakteristiky jednotlivých materiálů jsou uvedeny v tabulce I; ^cpoměr průměru cylindrické komůrky (d_h) ke střední velikosti částic (\bar{d}_p); ^djsou uváděny hodnoty odchylek v souboru 20 dávek bez ohledu na znaménko. Frekvence kladných a záporných odchylek jsou prakticky stejné

(alumina) do 31,6 % (dřevná drť). Krajiní meze absolutních hodnot středních odchylek činily 0,14 % (alumina) a 15,1 % (dřevná drť).

Z tabulky II je zjevné, že dávky aluminu a křemenného písku lze reprodukovat s velmi vysokou přesností. Přesnost dávek keramzitu je poněkud nižší; nicméně zůstává velmi dobrá u jeho jemnější frakce ($\bar{d}_p = 0,408$ mm). Větší částice keramzitu ($\bar{d}_p = 1,50$ mm) vykázaly výsledky horší a indikují nepříznivý vliv rostoucí velikosti částic.

Další citelné zhoršení reprodukovatelnosti dávek, zjevně související s jejich vláknitým („chlupatým“) povrchem, je vidět u kalových částic. Jak už bylo naznačeno výše, největší odchylky od střední hodnoty vykazují dávky

dřevné drti. Nepochybně jsou tyto nepravidelnosti v dávkování způsobeny hranolovitými tvary a hrubostí povrchu většiny jejích částic (obr. 2e). Dřevná drť je k tvorbě klenby v zásobníku ještě náchylnější než kalové částice. Vzniklá klenba ve vrstvě dřevných částic je stabilnější a méně propustná než je tomu u částic kalových.

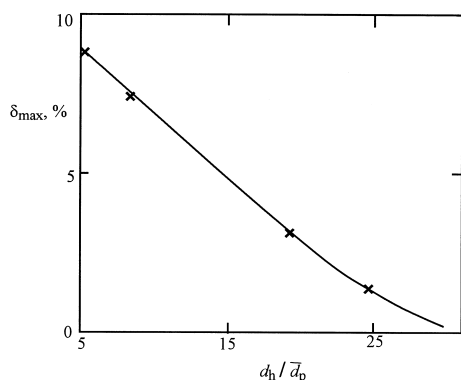
Jak je ilustrováno na částicích keramzitu v obr. 3, reprodukovatelnost dávek je významně ovlivňována poměrem průměru cylindrické komůrky d_h ke střední velikosti částic \bar{d}_p . Při praktických aplikacích by hodnota poměru d_h/\bar{d}_p neměla být menší než 15–20.

Závěr

Komůrkový dávkovač, vyvinutý pro kvazikontinuální dávkování zrnitých materiálů (inertní materiály vytvářející fluidní vrstvu nebo tuhé reaktanty uváděné do fluidních reaktorů), prokázal svou dlouhodobou provozní spolehlivost i dobrou reprodukovatelnost jednotlivých dávek.

Rozdíly v hmotnosti jednotlivých dávek jsou závislé hlavně na tvarových a povrchových charakteristikách dávkovaného materiálu. Nejlepší reprodukovatelnost byla zjištěna u izometrických, oblých a hladkých částic písku a aluminu. Vlákňité částice (vysušený kal) a hranolovité částice s hrubým povrchem (dřevná drť) vykazovaly rozdíly v hmotnosti jednotlivých dávek největší.

K minimalizaci nepravidelností při plnění a vyprazdňování cylindrických komůrek je žádoucí, aby poměr průměru komůrky ke střední velikosti částic byl větší než 15–20.



Obr. 3. Závislost absolutní hodnoty maximální odchylky hmotnosti jedné dávky δ_{\max} od střední hodnoty na poměru průměru cylindrické komůrky d_h a střední velikosti částic \bar{d}_p pro částice keramzitu

Tato studie vznikla při řešení grantových projektů 203/02/0002 (GA ČR) a A 4072201 (GA AV ČR).

LITERATURA

1. Bell T. A., Couch S. W., Krieger T. L., Feise H. J.: Chem. Eng. Prog. 99, No. 2, 44 (2003).
2. Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1855 (1991).
3. Hartman M., Trnka O.: AIChE J. 39, 615 (1993).
4. Yates J. G., Simons S. J. P.: Int. J. Multiphase Flow 20, Suppl., 297 (1994).

5. Werther J.: Powder Technol. 102, 15 (1999).

M. Pohořelý, K. Svoboda, and M. Hartman
(*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **A Chest Slide Feeder for Particulate Solids**

Results of extensive experiments with a laboratory slide feeder are presented. Various particulate materials such as sand, alumina, ceramsite, dried sewage sludge, and shredded wood were used in testing the device for reproducibility of single doses and general reliability.

ZPRÁVY

Co spojuje mezinárodní veletrh Svět knihy a fyzikální chemii?

„Dámy a pánové, milí přátelé, přátelé literatury a dobrých knih...“, tato slova zazněla v pátek 7. května 2004 v přeplněném Literárním sále 10. mezinárodního veletrhu Svět knihy. Na těchto slovech není nic neobyčejného, navíc v prostředí, kde kniha a literatura jsou po 4 dny hlavním tématem. Co vás však možná překvapuje, proč se tato informace objevuje v Chemických listech a ne v literárním měsíčníku. Důvod je prostý. Těmito slovy totiž zahájil televizní moderátor Václav Žmolík fyzikálně-chemické dopoledne završené křtem a autogramiádou knížky autorů Ivony Malijeveské, Anatola Malijeveského a Josefa Nováka – *Záhady, klíče zajímavosti očima fyzikální chemie*, obohacené vtipnými ilustracemi organického chemika Jana Budky, vydané vydavatelstvím Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Věřím, že mi autoři knížky odpustí, že se nebudu věnovat rozboru jejich díla, koneckonců mi to ani nepřísluší – to je úkol pro recenzenta. Dovolte mi však, abych se na tomto místě s vámi podělila o atmosféru, která během pátečního dopoledne panovala.

Všichni zúčastnění jsme pocítovali jistou obavu a lehkou nervozitu. Nestává se příliš často, aby odborná knížka, byť napsaná popularizujícím stylem, byla s takovou vážností uváděna do světa knih, navíc před publikem, jehož převážnou většinu tvořili středoškolští studenti. Po úvodních slovech moderátora se naše obavy rychle rozptýlily.

Dopoledne se neslo v duchu zvědavých otázek, typu „Jsou molekuly rychlejší než auta Formule 1?“ „Jak rychle lze hubnout?“ „Dělá se nepořádek sám?“ ..., na které stu-

denti posílali ještě před zahájením veletrhu své písemné odpovědi. Otázek, zajímavých nejen pro odbornou, ale i laickou veřejnost, jejichž řešení můžete najít právě v nově vydané knížce. Stejně otázky pak byly moderátorem pokládány i přítomným studentům. Vážnosti celé akce dodala i přítomnost rektora VŠCHT Praha, prof. Růžičky, který hodnotil nejlepší odpověď z publika. Odbornou porotu tvořili autoři, kteří jednotlivé odpovědi uváděli na pravou míru. Svého úkolu se zhostili s takovou lehkostí a vtipem, že se postupně všichni středoškoláci nechávali vtáhnout do hry.

Až do křtu knížky a vyhlášení jmen studentů nejlepších odpovědí jsem měla možnost celé dění sledovat jako divák. Byla jsem okouzlena skvělou atmosférou, spontánním vystupováním studentů, jejich znalostmi i velkým zájmem. Opět jsem se ubezpečila, že má smysl takovéto knížky vydávat. Doufám, že se tato publikace stane inspirací k popularizaci dalších přírodovědných a technických oborů.

Po dvou hodinách báječné zábavy i poučení byla knížka přivítána do světa knih. Křtu se ujal příjemně neformálním způsobem přítomný rektor VŠCHT Praha. Poté následovala autogramiáda, která již probíhala přímo na stánku Vydavatelů vysokých škol, kde se vydavatelství VŠCHT Praha prezentovalo svou knižní produkcí v tištěné podobě a představilo svůj nový program v oblasti elektronického publikování včetně praktických ukázek

Závěrem mi dovolte poděkovat všem těm, kteří se na vydání knížky podíleli i všem, kteří toto příjemné dopoledne organizačně zajistili.

Pro zájemce, kteří se s knihou i s produkcí vydavatelství chtějí blíže seznámit, přidávám adresu: www.vscht.cz/vydavatelstvi

Eva Dibuszová

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

DOPORUČENÍ IUPAC

Nomenclature of Inorganic Chemistry

Since the publication of IUPAC's Nomenclature of Inorganic Chemistry – Recommendations 1990 (the 'Red Book') inorganic chemistry has continued to expand and flourish, bringing with it the need to adapt and develop associated nomenclature. A revision of the Red Book was therefore initiated in 1998. This revised Red Book will supersede not only the 1990 Red Book but also, where appropriate, Nomenclature of Inorganic Chemistry II Recommendations 2000 (Red Book II). One of the main changes from the old Red Book is the different organization of material, adopted to improve clarity. Overall, the emphasis on additive nomenclature (generalized from the classical nomenclature of coordination compounds) which was already apparent in the 1990 Red Book, is reinforced. Examples are even included of organic compounds, from the borderline between inorganic and organic chemistry, which may be conveniently named using additive nomenclature. The reader facing the problem of how to name a given compound or species may find help in several ways. A flowchart is provided which will in most cases guide the user to a section or chapter where rules can be found for generating at least one possible name. A more detailed subject index is also provided, as well as an extended guide to possible alternative names of a wide range of simple inorganic compounds.

Otiskujeme synopsi názvoslovného návrhu z oboru anorganické chemie, který byl připraven divizí IUPAC pro chemické názvosloví a reprezentaci struktur. Návrh je nyní určen k posouzení a kritice chemické veřejnosti. Zájemci o bližší informace či o text návrhu se mohou obrátit na adresu Národního střediska IUPAC v České republice:
Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2
162 06 Praha 6
tel. 296 809 322, fax 296 809 410, e-mail: kah@imc.cas.cz

Návrh je též vystaven na webové stránce IUPAC na adrese <http://www.iupac.org/reports/provisional/index.html>
Připomínky k návrhu je třeba zaslat do 31. srpna 2004 na adresu:
Prof. Neil G. Connelly
University of Bristol, School of Chemistry
Cantock's Close
Bristol, BS8 1TS, UK
Tel: +[44] 117 928 8162
Fax: +[44] 117 929 0509
E-mail: neil.connelly@bristol.ac.uk

Numbering of Fullerenes

Rules for numbering (C_{60-I_h})[5,6]fullerene and ($C_{70-D_{5h(6)}}$)[5,6]fullerene were codified in a publication "Nomenclature for the (C_{60-I_h})[5,6] and ($C_{70-D_{5h(6)}}$)[5,6]fullerenes" published in Pure Appl. Chem. 74(4), 629-695, 2002. The current publication contains recommendations for numbering a wide variety of fullerenes of different sizes, and of various point group symmetries, including low symmetries such as C_s , C_i , and C_1 , as well as many fullerenes that have been isolated and structurally well characterized. These recommendations are based on the principles established in the earlier publication, and aim to identify well-defined, and preferably contiguous helical pathway for numbering. Rules for systematically completing the numbering of fullerene structures the numbering of which becomes discontinuous are presented.

Otiskujeme synopsi názvoslovného návrhu z oboru na pomezí anorganické a organické chemie, který byl připraven divizí IUPAC pro chemické názvosloví a reprezentaci struktur. Návrh je nyní určen k posouzení a kritice chemické veřejnosti. Zájemci o bližší informace či o text návrhu se mohou obrátit na adresu Národního střediska IUPAC v České republice:
Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2
162 06 Praha 6
tel. 296 809 322, fax 296 809 410, e-mail: kah@imc.cas.cz

Návrh je též vystaven na webové stránce IUPAC na adrese <http://www.iupac.org/reports/provisional/index.html>
Připomínky k návrhu je třeba zaslat do 31. srpna 2004 na adresu:
Dr. Warren H. Powell
1436 Havencrest Court
Columbus, Ohio 43220-3841, USA
Tel.: +1-614-451-1830
E-mail: wpowell2@juno.com

CHEMICKÝ PRŮMYSL

Novinky z chemického průmyslu

(vybral prof. J. Horák)

Kolem SPOLANY se bude pěstovat amarant

Kolem podniku byla vysazena rostlina nazývaná amarant, která je u nás známa pod názvem laskavec. K řadě zajímavých vlastností této rostliny patří i schopnost vázat těžké kovy a přispívat tak k ozdravení půdy. Amarant se řadí mezi nepravé obilniny a z amarantové mouky mohou být vyráběny některé potraviny. Má výrazné květy různých barev, od žluté, červené, zelené až po fialovou. Pole, na nichž se pěstuje, připomínají spíše louku vlčích máků než pole zlatého obilí. Semena amarantu obsahují až 85 % ze všech nutričně definovaných minerálních makroelementů (sodík, draslík, vápník, fosfor, hořčík, síra) a 50 % mikroelementů (zinek, měď, mangan, železo), ze stopových prvků byl prokázán křemík a nikl. Rostlina je odolná vůči zasolení a zamokření půdy. Cílem výsadby je vyhodnotit její schopnosti vázat těžké kovy. K pokusné výsadbě byly vybrány tři lokality o celkové výměře zhruba 200 m². Zdroj: Unipetrol magazin, ročník VI, č. 2, (2003).

Nová jednotka výroby ethylbenzenu v Litvínově

V Litvínově byla uvedena do provozu nová jednotka výroby ethylbenzenu reakcí ethenu s benzenem. Nahradí starší jednotku, která byla v provozu téměř 30 let. Rozpočtové náklady jsou asi 1,2 mld Kč. Na výstavbu bylo spotřebováno 3200 m³ betonu, 500 t oceli, 300 t potrubi a 74 km kabelů. Nová výrobní má nízkou energetickou náročnost a neprodukuje prakticky odpady. Vyšší kvalita produktu umožní zvýšit jakost konečných produktů, zejména polystyrenových plastů. Kapacita jednotky je 300 000 t za rok a pokryje nejen spotřebu na domácím trhu, ale posílí i pozici Unipetrolu na trhu střední Evropy. Zdroj: Unipetrol magazin, ročník VI, č. 2, (2003).

Den otevřených dveří v nové výrobně nenasycených polyesterů v Kralupech nad Vltavou

Předpokladem dobrého vztahu mezi podnikem a veřejností v okolí je otevřený informační systém podniku. V Kralupech byla zahájena výroba čtyř typů nenasycených polyesterů a připravuje se výroba dalších čtyř typů. Výroba produktů je vynikající, díky modernímu výrobnímu zařízení i modernímu systému řízení. Součástí provozu je i likvidace odplynů. Přesto se čas od času objevují stížnosti obyvatel nedalekého sídliště na údajný zápach z areálu firmy BALAK, kde je výrobní zařízení umístěno. Byly podány i petice, jejichž cílem bylo poukázat na údajná rizika výroby. Poslední kontrola byla iniciována podněty aktivistů. Provedl ji odbor životního prostředí Krajského úřadu Středočeského kraje na počátku března. Kontrola byla zaměřena na dodržování povinností vyplývajících ze zákona o chemických látkách a přípravcích a ze zákona o

prevenci havárií. Závěr protokolu jasně a jednoznačně konstatuje, že při kontrole nebyla zjištěna žádná porušení příslušných předpisů.

Protože zaměstnancům není stav, kdy někteří obyvatelé v okolí mají neoprávněné obavy z rizik, která představuje výroba, lhostejný, dohodli s mateřskou Spolchemií, že bude uspořádán, podobně jako v Ústí nad Labem, ve výrobně den otevřených dveří, při němž si budou moci občané prohlédnout výrobní a klást otázky.

Zdroj: My z chemie, Podnikové noviny SPOLCHEMIE, Ročník 57, číslo 6, březen (2004).

Rekordní výroba anilinu v BorsodChem MCHZ, Ostrava

V dějinách výroby anilinu v uvedeném podniku bylo dosaženo nejvyšší měsíční produkce. V březnu bylo vyrobeno 10 000 t anilinu. Anilin je vyráběn hydrogenací nitrobenzenu vodíkem na měděném katalyzátoru. Tento výrobní postup je jedním z mála výrobních postupů, které byly vyvinuty a realizovány v České republice. Výrobní postup byl vyvinut ve spolupráci Moravských chemických závodů s Ústavem organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické. Vedoucím výzkumného týmu na Vysoké škole chemicko-technologické byl profesor J. Pašek z Ústavu organické technologie. Výzkum měděných katalyzátorů je trvalou složkou výzkumu tohoto ústavu. Výzkumný postup se prokázal jako velice úspěšný. V současné době je stavěna jednotka využívající tento postup v Japonsku.

Zdroj: Rozvoj, noviny zaměstnanců BorsodChem MCHZ, s.r.o. Ročník 43, číslo 4 (2004).

Zvýšená péče odpadním vodám v podniku

Synthesia Pardubice

Zlepšení způsobu sledování a čištění odpadních vod je zaměřeno zejména na snížení nutrientů, zejména sloučenin dusíku a fosforu ve vodě vypouštěné přes biologickou čistírnu odpadních vod. Tyto nutrienty působí tzv. eutrofizaci vod, což je přemnožení fytoplanktonu a některých rostlin ve vodě. Opatření jsou také reakcí na přísnější požadavky legislativy v Evropské unii. Podle nového povolení k nakládání s vodami, které podnik obdržel od příslušných orgánů, nejsou odpadní vody z čistírny po více než čtyřiceti letech vypouštěny přímo do Labe, ale do vodního toku protékajícího v blízkosti Synthesie, nazývaného Velká strouha. Pro zajištění bezpečného zpracování odpadních vod byl zvýšen počet kontrolních odběrových míst a kvalita vypouštěných vod je sledována na místech bližším k technologickým zařízením. V oblasti vodního hospodářství se počítá v údobí 2003–2004 s investicemi kolem 50 mil Kč. Investice by měly být využity zejména pro zavedení čistících operací přímo u zdrojů znečištění.

Zdroj: Unipetrol magazin, ročník VI, č. 2, (2003).

VÝUKA CHEMIE

DUBLETOVÉ TESTY A / N

JOSEF PACÁK a HELENA KLÍMOVÁ

*Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 3, 128 42 Praha 2
pacak@natur.cuni.cz*

Došlo 11.7.03, přijato 27.11.03.

Klíčová slova: výuka chemie, použitelnost dubletových testů, jejich ukázka

Často si učitel v určité fázi výuky potřebuje ověřit, zda jeho žáci správně pochopili vyloženou látku a zda jejich znalosti jsou postačující k tomu, aby mohl ve výkladu úspěšně pokračovat. K tomu účelu by mohl posloužit test, kterým učitel nejen zjistí, mají-li žáci pro další výklad potřebné, alespoň minimální znalosti, ale současně je mu i zpětnou vazbou ukazující, nemá-li se ještě k určitým, již dříve probíraným partiím látky, vrátit. Takový test lze složit z otázek, na něž je prostá odpověď ano či ne. Takovou otázkou může být např.: Je ethanol iontová sloučenina?

Na konstrukci testu, v němž chce učitel znát u otázek pouze odpověď ano či ne, není vhodné použít testu typu „multiple choice“, protože vymyšlení dalších tří nesprávných, ale věrohodně vypadajících odpovědí (při celkem čtyřech nabídnutých), není snadné. To také mnohé učitele od přípravy takových testů odrazuje.

K řešení struktury testu, používající prosté otázky s odpověďmi ano nebo ne, navrhujeme nový druh testů, které jsme označili jako „dubletové testy A / N“. Obsahují libovolný počet dubletů, složených ze dvou otázek, kdy se na studentovi vyžaduje na každou z nich odpověď buď ano, A, nebo ne, N. Dublet se studentovi započítává jen v případě, když správně zodpověděl obě jeho otázky. Tedy jedna z nich, chybně zodpověděná, znehodnocuje druhou, byť správnou odpověď, a tím i celý dublet.

Přednosti takového testu spatřujeme v tom, že odhadování správné odpovědi je proti testu z izolovaných otázek obtížnější (existují čtyři možnosti: AA, NN, AN, NA) a že oprava je rychlejší, protože hodnotí vždy obě otázky dubletu současně. Občasné zadání takového testu, třeba s několika málo dublety, z dříve probírané látky může posloužit též ke sledování trvalosti vědomostí. Počet dubletů a obtížnost otázek záleží na rozsahu vědomostí, které učitel hodlá u žáků zjišťovat.

Jsou-li otázky dubletů obtížnosti vzájemně srovnatelné, nepovažujeme uvedený způsob hodnocení testu nepřiměřeně přísný. Zvláště v případě, kdy jsou testem ověřované skutečně elementární znalosti, které by i podprůměr-

ně nadaný či nepřilíš pilný student měl zvládnout, má-li být schopen chápat další látku na ně navazující. Je ovšem otázkou, co který učitel za elementární znalosti bude považovat.

Jako úspěšný by mohl být hodnocen takový test, v němž počet správně zodpověděných dubletů přesáhne alespoň jednu třetinu.

Původně jsme uvažovali i o tripletech, založených na jejich neuznání při jediné nesprávné odpovědi, ale při jejich předběžném ověřování se ukázalo, že jsou vůči studentům příliš kruté.

Ověřili jsme si, i když zatím ve statisticky nevýznamném počtu případů, že níže uvedený dubletový test ze základů organické chemie činil většině žáků potíže a že počet jimi dosažených úspěšných dubletů byl velmi malý. Protože otázky v tomto testu uvedené považujeme z pohledu středoškolských znalostí za elementární, měl by se v takovém případě učitel zamyslet, zda neúspěch žáků není i neúspěchem jeho způsobu výuky a podle toho ji upravit.

Ve zkoumání vhodnosti těchto testů chceme pokračovat, a proto je třeba s jejich konečným hodnocením vyčkat, až s nimi budou rozsáhlejší zkušenosti. Zdá se, že dubletové testy studenti přijímají jako určité zpestření formy zkoušení.

Autoři tohoto příspěvku uvítají, pokud učitelé, kteří se rozhodnou tyto testy v praxi použít, je s výsledky těchto experimentů seznámí.

S tímto druhem testů jsme se nesetkali ani v naší ani v zahraniční pedagogické literatuře, např.¹⁻¹³.

Dále uvádíme ukázkou testu s 12 dublety.

Příklad dubletového testu ze základního učiva organické chemie

1. Patří propan mezi nenasycené uhlovodíky?
Patří cyklopropan mezi alkany?
2. Obsahuje cyklopentan sedm uhlíkových atomů?
Obsahuje aminoskupina dusíkový atom?
3. Může uhlíkový atom vytvářet násobné vazby i s atomem kyslíku nebo dusíku?
Obsahují všechny hydroxysloučeniny skupinu COOH?
4. Představuje vzorec $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ keton?
Má butanová kyselina vzorec $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$?
5. Je isobutylalkohol sekundární alkohol?
Je isobutylamin primární amin?
6. Mohou existovat i terciární aldehydy?
Je propan-2-ol primární alkohol?

7. Představuje vzorec CH_3COCH_3 molekulu propanalu?
Je souhrnný vzorec hexa-1,3-dienů a cyklohexanu týž?
8. Existuje více sloučenin se souhrnným vzorcem $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$?
Existuje uhlovodík izomerní s propanem?
9. Může být dusíkový atom pětivazný?
Je brom v molekule methylbromidu jednovazný?
10. Existuje sloučenina o vzorci CH_3O ?
Existuje sloučenina o vzorci CH_3ClCH_3 ?
11. Odpovídá vzorci $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ název propen?
Je správný název 1-methylpropan?
12. Lze nazvat benzaldehyd v systematickém názvosloví jako benzenal?
Je fenyl uhlovodíkový zbytek odvozený od benzenu?

- ČVUT, Praha 1983.
5. Gavora P.: *Výzkumné metody v pedagogice*. Paido, Brno 1996.
 6. Hnilíčková J., Josífko M., Tuček A.: *Didaktické testy a jejich statistické zpracování*. SPN, Praha 1972.
 7. Hrabal V., Lustigová Z., Valentová L.: *Testy a testování ve škole*. SVI PedF UK, Praha 1994.
 8. Komenda S., Mazuchová J.: *Tvorba a testování testu*. Naklad. UP, Olomouc 1995.
 9. Michalička M.: *Pedagogika 1969*, 81.
 10. Millman J.: *Reliability and validity of criterion-referenced test scores*. In: *New directions for testing and measurement, 1979*, č. 4, str. 75.
 11. Pelikán J.: *Základy empirického výzkumu pedagogických jevů*. Karolinum, Praha 1998.
 12. Průcha J.: *Pedagogický výzkum. Uvedení do teorie a praxe*. Karolinum, Praha 1995.
 13. Řešátko M.: *Didaktické testy ve školní praxi*. SPN, Praha 1975.

LITERATURA

1. Altrichter H., Posch P. Somekh B.: *Teachers Investigate Their Work*. Routledge, London 1993.
2. Borg W. R., Gall M. D.: *Educational Research-An Introduction*. Longman, New York 1992.
3. Bloom B. S., Hastings J. I., Madaus G. E.: *Handbook on formative and summative evaluation of student learning*. W. A. Benjamin Inc., New York 1971.
4. Byčkovský P.: *Základy měření výsledků výchovy*.

J. Pacák and H. Klímová (Department of Teaching Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague): **Dublet Tests A/N**

The contribution discusses potential applications of a new type of tests using a system of doublets based on two questions. Only when both questions are answered correctly, the examinee goes through the doublet. The doublet tests show not only the knowledge of students, but also the success of teaching.

OBSAH

ÚVODNÍK	319
REFERÁTY	
Chalkony jako potenciální inhibitory aldosareduktasy	320
M. Chlupáčová a V. Opletalová	
Výkonový ultrazvuk a jeho aplikace	324
V. Štengl a J. Šubrt	
Odhadové metody pro výparnou entalpii	328
Z. Kolská	
CENA MERCK	
HPLC-MS a CE-MS s ionizací za atmosférického tlaku v analýze morfinu a příbuzných látek	336
M. Smetková, P. Ondra a K. Lemr	
Využití coulometrického detektoru CoulArray pro analýzu přírodních antioxidantů	343
V. Škeříková, L. Grynová a P. Jandera	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Oxidační degradace 1,4-dioxanu, morfolinu, cyklohexanonu a herbicidu bentazonu fentonovou a modifikovanou fentonovou reakcí	349
J. Prousek a E. Palacková	
Meranie adsorpcie benzénu na vlákninových uhlíkatých sorbentoch	354
A. Popovičová, G. Čík a M. Hubinová	
Komůrkový suvňý dávkovač sypkých materiálů	361
M. Pohořelý, K. Svoboda a M. Hartman	
ZPRÁVY	365
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	366
CHEMICKÝ PRŮMYSL	367
VÝUKA CHEMIE	
Dubletové testy A / N	368
J. Pacák a H. Klímová	

CONTENTS

EDITORIAL	319
REVIEW ARTICLES	
Chalcones as Potential Inhibitors of Aldose Reductase	320
M. Chlupáčová and V. Opletalová	
Power Ultrasound and Its Applications	324
V. Štengl and J. Šubrt	
Estimation Methods for Vaporization Enthalpy	328
Z. Kolská	
MERCK PRIZE	
HPLC-MS and CE-MS with Atmospheric Pressure Ionization in Analysis of Morphine and Related Compounds	336
M. Smetková, P. Ondra, and K. Lemr	
Using CoulArray Detector for Analysis of Natural Phenolic Compounds	343
V. Škeříková, L. Grynová, and P. Jandera	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Oxidative Degradation of 1,4-Dioxane, Morpholine, Cyclohexanone, and Herbicide Bentazone by Fenton- and Modified Fenton Reactions	349
J. Prousek and E. Palacková	
Measurement of Benzene Adsorption on Carbon Fibre Sorbents	354
A. Popovičová, G. Čík, and M. Hubinová	
A Chest Slide Feeder for Particulate Solids	361
M. Pohořelý, K. Svoboda, and M. Hartman	
NEWS	365
NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY	366
CHEMICAL INDUSTRY	367
EDUCATION IN CHEMISTRY	
Dublet Tests A/N	368
J. Pacák and H. Klímová	

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 98 (2004), čís./no. 6 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 128, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 114 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámostný • ZAHraničNí A OBLASTNí REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNí RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, J. Churáček, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Štibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNí PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNĚM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 140 Kč, roční plně předplatné 2004 (12 čísel) 1440 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 720 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2004 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností.