

Pár slov ke konci 96. ročníku Chemických listů

Je prosinec a neodpuštím si úvodník, ač jsem to původně neměl v úmyslu. Ale opět, jako již dvakrát předtím, převážil v posledním měsíci roku pocit bilancovat a plánovat.

V lednu jsme změnili tiskárnu, a to byl do vnitřního života časopisu citelný zásah. Co času to zkonsumuje, než se všechno sladí, vyladí, sehraje a optimalizuje, ale doufám, že jsme to již zvládli. Snad jste zaregistrovali pouze klady této změny – lepší úroveň tisku z elektronické předlohy. Rovněž jsme od ledna zahájili zkušební vydávání časopisu v duální podobě, v tištěné a plně elektronické verzi. Ohlasy jsou vesměs kladné. V srpnu smetla přízemí Novotného lávky povodeň, a ač se naši redakce přímo nedotkla, provoz v budově byl na několik týdnů zastaven a vydávání Chemických listů se dostalo do skluzu. Děkuji Vám v této souvislosti za několik povzbuzujících dopisů a pracovníkům redakce a sekretariátu ČSCH za zvýšenou aktivitu z snahu uvést věci co nejdříve do původního stavu.

Letos jsme vydali dvě monotematická čísla (7 – chemie v zemědělství, 10 – chemie v životním prostředí) a třikrát se prezentovaly instituce (5 – VŠCHT v Praze, v září v edici Symposia – FCH VUT Brno, 12 – FCHT, Univerzita Pardubice). Přes nesporný přínos těchto čísel je třeba vidět i druhou, negativní stránku. Jsou totiž sestavována pod výrazným časovým tlakem, a to vůbec není dobře. Připomínám, že každý článek prochází bez výjimky recenzním řízením a kromě toho musí splňovat požadavky časopisu z hlediska formální úpravy. To se týká např. i prací, které byly před publikováním oceněny v různých soutěžích nebo byly vyžádány na autorech pro monotematicky nebo institucionálně zaměřená čísla. Standardní proces zpracování rukopisu v sekvenci: autor → recenzent → redaktor → autor... prostě trvá tak dlouho, až je redaktor, který garantuje úroveň příspěvku, spokojen, příp. je příspěvek odmítnut. Na druhé straně monotematické nebo institucionální číslo se musí k danému termínu prostě naplnit, ber kde ber. Ačkoliv jsou tato specializovaná čísla ohlášena s dostatečným předstihem, praxe je taková, že někteří autoři nechávají vše na poslední chvíli. Víím, že vydávání jakéhokoliv časopisu, Chemické listy nevyjímaje, je termínově vždy trochu hektická záležitost, ale všeho s mírou. Přiznávám, že jsem musel v několika případech na redaktory zatlačit, aby odevzdali ještě ne zcela hotový rukopis do tisku, jen aby byl dodržen nepřekročitelný výrobní termín a vydání čísla nebylo ohroženo. Omlouvám se těm redaktorům, kterých se to týká, a na příště se budu snažit nezmanévrovat je do takové stresující situace. Podle mého názoru Chemické listy musí být zrcadlem chemie v Čechách a na Moravě. To znamená zrcadlem prezen-

tující se instituce, tématu, příp. konference. Předstírat lepší výsledek nemá smysl a na dlouho se to stejně nepovede. Naší společnou snahou je dosáhnout toho, aby Chemické listy nereflektovaly skutečnost hůře, ale prostě takovou, jaká je.

V příštím ročníku očekávám výraznější nástup barevných příloh v rukopisech. Je zcela mimo diskusi, že použití barvy zvýší informační úroveň většiny prací. Letos jsme např. vytiskli barevné fotografie v článku profesorů Pacáka a Černého (viz Chem. Listy 96, 706 (2002)). Tento trend musíme respektovat a technicky jsme na to připraveni. Problém spočívá, jako vždy, v penězích. Výrobní cena plnobarevné verze Chemických listů by byla asi dvojnásobná oproti současné černobílé. To rozpočet Chemických listů není schopen pokrýt, a proto pokud autoři chtějí publikovat barevné obrázky, grafy či fotografie, musíme na nich požadovat finanční spoluúčast. Mimochodem – stejnou praxi zavedl nedávno i Collection a řada dalších časopisů.

Nadcházející 97. ročník Chemických listů bude opět bohatý. V paralelní edici Symposia budou publikovány sborníky konferencí Biotrans, Cytochrom P450 a Isoprenoidy. Sborníku 55. sjezdu chemických společností v Košicích bude věnováno číslo 8/2003. Do 4/2003 bude zanořena Konference mladých pořádaná firmou Sigma-Aldrich a do 11/2003 tradiční Liblice. I nadále počítáme s prezentací článků či abstraktů oceněných autorů v rámci cen udělovaných firmami Merck, Shimadzu a Rhodia a cenou udělovanou odbornou skupinou Katalýza ČSCH. Předpokládáme, že 7/2003 bude opět věnována chemii a zemědělství a 10/2003 chemii v životním prostředí.

Také uskutečnime projekt, jehož autorem je prof. Konarski, a sice výměnu vybraných článků mezi Chemickými listy a jejich polským ekvivalentem Wiadomości chemiczne. Do Chemických listů přispěje Michal Cyranski prací o aromaticitě a v Polsku bude uveřejněn příspěvek doc. Moravcové o sacharose. Kromě toho se pokusíme pokračovat v uveřejňování úvodníků zahraničních osobností. Po Lauri Niinitöovi, Jerzy Konarském a Attiliovi Pavlathovi napřesrok vyjde i příspěvek Venčeslava Kaučiče, prezidenta Slovinské chemické společnosti.

Závěrem mi dovolu,te, abych Vám všem popřál klidné svátky vánoční a mnoho úspěchů v novém roce. Těším se na Vaše nové rukopisy, diskuse, ohlasy, dopisy, návrhy, připomínky, ale i osobní setkání. To vše k větší slávě Chemických listů.

Bohumil Kratochvíl



Vážení čtenáři,

vzdělávací i tvůrčí činnost jsou v práci Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice neoddelitelné a vzájemně se prolínají. Tvůrčí činnost fakulty je zaměřena jak na základní výzkum, tak na výzkum technologický. V uplynulých letech se profilovala vědecká zaměření jednotlivých kateder natolik, že je možno hovořit o vzniku a existenci vědeckých škol soustředěných kolem pedagogů, kteří se v domácím i zahraničním vědeckém světě těší pověsti uznávaných vědeckých osobností. V posledních pěti letech se vytvořily další vědecké školy kolem špičkových odborníků z praxe, kteří byli na základě výběrových řízení postaveni do čela několika kateder (či jejich oddělení), nebo se stali jejich členy.

Z výrazně profilovaných vědeckých škol je možno uvést školu:

- chromatografie, elektroanalytické, jakož i environmentální analytické chemie na katedře analytické chemie,
- práškových materiálů a pigmentů na katedře anorganické technologie,
- analýzy, identifikace a číslicového řízení procesů na katedře řízení procesů a výpočetní techniky,
- kinetiky a mechanismů chemických reakcí na katedře fyzikální chemie,
- membránových procesů na katedře chemického inženýrství,
- koloristiky a syntézy nových azobarviv na ústavu polymerních materiálů,
- reaktoplastů, radikálových polymerací, nátěrových hmot a kompozitů na ústavu polymerních materiálů,
- organokovové chemie na katedře obecné a anorganické chemie,
- chemie pevných látek na katedře obecné a anorganické chemie a ve Společné laboratoři chemie pevných látek Akademie věd ČR a Univerzity Pardubice,
- fyzikální organické chemie na katedře organické chemie,
- technologie výbušin na katedře teorie a technologie výbušin,
- polygrafie na katedře polygrafie a fotofyziky,
- strategického marketingu podniků chemického průmyslu na katedře ekonomiky a managementu chemického a potravinářského průmyslu.

Tvůrčí, vědecko-výzkumná činnost fakulty je realizována hlavně ve vazbě na dva řešené dlouhodobé výzkumné záměry:

- „Nové perspektivní chemické materiály a technologické procesy“, řešitel prof. Ing. J. Šňupárek, DrSc.,
- „Vývoj analytických metod využitelných při rozvoji nových technologií, materiálového inženýrství a lékařské diagnostiky“, řešitel prof. Ing. J. Churáček, DrSc.,

financované MŠMT, dále v rámci projektu Výzkumného centra „Nové a perspektivní anorganické sloučeniny a materiály“ i formou dalších účelových projektů financovaných hlavně Grantovou agenturou ČR a Fondem rozvoje vysokých škol. Přínosem pro rozvoj vědecko-výzkumné činnosti jsou i četné kontakty s průmyslem a mezinárodní spolupráce.

Předmětem výzkumného záměru „Nové perspektivní chemické materiály a technologické procesy“ je výzkum a vývoj speciálních materiálů a technologií vycházející z vědních oborů a zaměření rozvíjených a pěstovaných na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, jež jsou pro tuto fakultu specifické, v nichž dosáhla prokazatelných výsledků a které jsou také aktuální i v širším kontextu evropského, ale i celosvětového badatelství.

Vědecko-výzkumné aktivity a z nich vyplývající cíle jednotlivých oblastí záměru je možno stručně charakterizovat následovně:

V oblasti speciálních anorganických a organokovových materiálů je výzkum zaměřen na nové a netradiční krystalické a amorfní materiály pro optiku, optoelektroniku a elektroniku, na vrstevnaté fosforečnany, sírany a hlinitokřemičitany a jejich interkaláty, dále na homogenní a nosičové katalyzátory a cytostatika na bázi organokovových sloučenin.

V oblasti ekologických systémů pro povrchovou úpravu je výzkum zaměřen na studium systémů splňujících vysoké funkční i ekologické požadavky. Ekologické požadavky jsou řešeny snížením emisí organických rozpouštědel z nátěrových hmot a náhradou toxických pigmentů novými vysoceúčinnými netoxickými materiály. Výzkum je zaměřen na základní studium syntézy a vlastností vodouředitelných a vysokosušivých povrchů a na syntézu a testování netoxických antikoročních pigmentů. Kromě oblasti nátěrových hmot je řešeno zaměřeno na systémy pro funkční povrchové úpravy různých materiálů včetně papíru, textilu a kovových i nekovových materiálů.

V oblasti katalyzovaných organických reakcí je výzkum orientován zejména na studium katalytických selektivních oxoreakcí, acidobazicky katalyzovaných reakcí organických sloučenin, na studium mechanismů bazicky katalyzovaných cyklizačních reakcí a na využití přírodních olejů a tuků v katalytických procesech pro nepotravinářské účely. Poznání mechanismů organických reakcí má klíčový význam pro vedení technologických procesů, a tedy pro inovaci současných a vývoj nových ekonomicky i ekologicky výhodných technologií.

V oblasti využití membránových separačních procesů v nových technologiích a při ochraně životního prostředí je předmětem zájmu popis mechanismů difúzní dialýzy, mikro-

ultra- a nanofiltrace a studium jejich základních procesních charakteristik. V návaznosti na technologii vyvíjené na fakultě jsou výzkumné práce orientovány zejména na využití membránových separací při výrobě vysocerozpustných reaktivních barviv, čištění polymerních disperzí membránovou diafiltrací, čištění a likvidaci odpadních vod zatěžujících životní prostředí, začlenění těchto procesů do složitějších technologických celků a optimalizaci provozních parametrů membránových separačních procesů v příslušných technologiích.

Výzkumný záměr „Vývoj analytických metod využitelných při rozvoji nových technologií, materiálového inženýrství a lékařské diagnostiky“ představuje společný výzkumný záměr kateder analytické chemie, biologických a biochemických věd a Ústavu ochrany životního prostředí.

Cílem projektu je vypracování nových postupů využitelných při analytické kontrole v oblastech materiálového inženýrství, životního prostředí, nových technologií a lékařské diagnostiky s využitím špičkové instrumentální techniky.

Hlavní pozornost je věnována zejména plynové a kapalinové chromatografii ve spojení s hmotnostní spektrometrií, preparativní kapalinové chromatografii, elektrochromatografii, superkritické fluidní extrakci, zrychlené extrakci rozpouštědlem, kapilární elektroforéze s využitím elektrokinetické micelární chromatografie, elektroanalytickým obohacovacím způsobům, jako jsou např. „stripping“ techniky s využitím nových elektrodových materiálů, dále aplikaci ICP spektroskopie v prvkové analýze biologických materiálů a v neposlední řadě i statistickému zpracování získaných dat.

Vědecko-výzkumná činnost Výzkumného centra „Nové a perspektivní anorganické sloučeniny a materiály“ vychází z těsné spolupráce s Ústavem anorganické chemie Akademie věd ČR. Cílem činnosti Centra je postupně vybudovat na Univerzitě Pardubice prestižní pracoviště v oblasti specifického, převážně anorganického materiálového výzkumu.

V současné době je v činnosti Centra kladen důraz zejména na materiály perspektivní pro své specifické optické vlastnosti i specifické chování v oblasti fázových přechodů. Typickým příkladem těchto materiálů jsou amorfní a sklovité chalkogenidy. Intenzivně jsou také studovány nanomateriály, a to jak fotokatalyticky aktivní TiO_2 , tak i nanokompozity spinelového, perovskitového typu či elektroluminiscenční materiály na bázi nanokrystalů typu CdS. Systematicky jsou také studovány organocínitě chelátové komplexy, u nichž je důraz kladen

i na studium biologické aktivity, a další skupiny organokovových sloučenin.

Problematika teorie a technologie výbušnin, již vyhledem ke svému jedinečnému postavení v České republice, zahrnuje prakticky komplexní řešení souvisejících vědecko-výzkumných témat, tj.:

- i) řešení technologických problémů, např. vývoj emulzních trhavin, likvidaci heterogenních raketových paliv,
- ii) studium mikromechanismů iniciace kondenzovaných energetických materiálů tepelnými a mechanickými podněty či jiskrou,
- iii) oblast fyziky výbuchu, kde je intenzivně zkoumán např. problém kumulace plyných zplodin detonace,
- iv) oblast bezpečnostního inženýrství, kde v současné době probíhá výzkum problému generování tlakových vln při efektu BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion).

Značná pozornost je věnována i vývoji specifických měřicích technik a metodik, včetně aktivní účasti na jejich zavádění v souvislosti s členstvím ČR v NATO. Podařilo se také zahájit výzkum v oblasti zhutňování prášků těžkých kovů působením rázových vln.

Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice si za více jak padesát let své existence již vydobyla pevné místo ve vědecko-výzkumné i vzdělávací sféře České republiky. Vnější aktivity fakulty, založené především na kontaktech kateder a jejich pracovníků s pracovišti fakult jiných vysokých škol, ústavy Akademie věd ČR, dalšími institucemi a podnikovou sférou nejen v tuzemsku, ale i v zahraničí, se v posledním období dále rozvíjejí ku prospěchu fakulty i univerzity. Další rozvoj tvůrčí činnosti (a v adekvátní míře i vzdělávací činnosti) fakulty bude stále více směřován do hraničních oblastí věd, především chemie, fyziky, biologie, medicíny, ekonomiky, informatiky a řízení apod. Průřez hlavními směry vědecko-výzkumné činnosti naší fakulty pak představují příspěvky pracovníků fakulty uveřejněné v tomto čísle Chemických listů.

S blížícím se závěrem roku mi dovoluji, abych vám popřál do nového roku 2003 pevné zdraví, mnoho spokojenosti a úspěchů v pracovním i osobním životě.

doc. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
děkan Fakulty chemicko-technologické
Univerzity Pardubice

KRYSTALY TETRADYMITOVÉHO TYPU

PETR LOŠTÁK^a, JIŘÍ NAVRÁTIL^b
a PAVEL ŠVANDA^a

^aKatedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bSpolečná laboratoř chemie pevných látek Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice, Studentská 64, 530 09 Pardubice
e-mail: petr.lostak@upce.cz

Došlo dne 19.IX.2002

Klíčová slova: krystaly, tetradymitová struktura, optické a magnetické vlastnosti, transportní koeficienty, příměsi přechodných kovů

Obsah

1. Úvod
2. Ternární krystaly tetradymitového typu
 - 2.1. Krystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$
 - 2.2. Krystaly $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$
3. Krystaly tetradymitového typu s příměsí přechodných kovů
4. Závěr

1. Úvod

Jeden z dílčích úkolů výzkumného záměru „Nové perspektivní materiály a technologické procesy“, který je řešen na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, je orientován do oblasti speciálních anorganických materiálů. Výzkum v této oblasti je zaměřen na přípravu a studium chemických a fyzikálních vlastností nových a netradičních krystalických a amorfních materiálů pro optiku, optoelektroniku a elektroniku. Významnou součástí tohoto úkolu představuje příprava a charakterizace monokrystalů tetradymitové struktury.

Jako krystaly tetradymitového typu, jejichž název je odvozen od názvu minerálu tetradymitu $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, jsou označovány vrstevnaté krystaly polovodičů složení $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (kde A = Bi, Sb a B = Se, Te) se strukturou tetradymitu (prostorová grupa D_{3d}^5). Krystalová struktura, charakter chemické vazby, nestechiometrie a s ní související bodové poruchy krystalové struktury byly popsány v práci¹.

Zájem o materiály tohoto typu, jak v základním, tak aplikovaném výzkumu, je vyvolán skutečností, že Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 a Bi_2Se_3 jsou základními složkami materiálů, nacházejících uplatnění v termoelektrických aplikacích (chladič články a termogenerátory), pracujících v intervalu teplot blízkých 300 K (cit.²).

Cílem předkládaného sdělení je seznámit širokou chemickou veřejnost s některými významnými výsledky, které byly

získány na našem pracovišti při výzkumu tetradymitových krystalů během řešení výzkumného záměru, a vzbudit zájem o tuto skupinu perspektivních materiálů.

2. Ternární krystaly tetradymitového typu

Vzhledem k tomu, že Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 a Bi_2Se_3 v termoelektrických aplikacích nacházejí uplatnění zejména ve formě ternárních tuhých roztoků¹, je problematika přípravy a studia vlastností ternárních krystalů tohoto typu aktuální.

Jako materiál *p*-typu elektrické vodivosti se v aplikacích používají tuhé roztoky systému Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , tedy ternární krystaly složení $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. V nedávné době jsme studovali změny fyzikálních vlastností těchto materiálů, vyvolané příměsí stříbra a cínu. Bylo zjištěno, že zabudování jak atomů Ag, tak atomů Sn do krystalové struktury $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ zvyšuje koncentraci děr^{3,4}. Naopak v krystalové struktuře $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ příměsí atomů stříbra koncentraci děr potlačuje⁵.

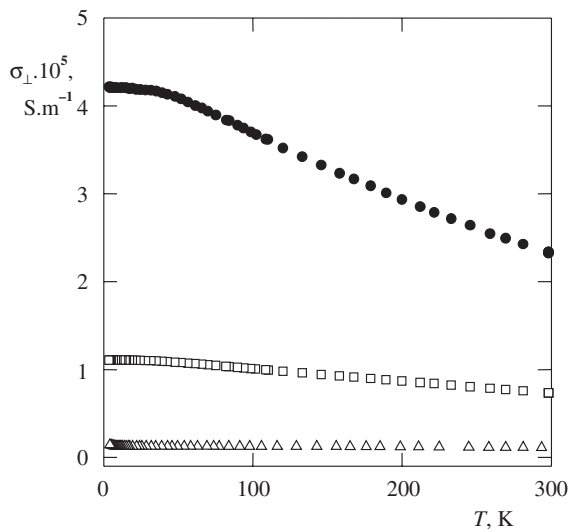
Dále byly předmětem našeho zájmu ternární krystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ a $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$. Některé výsledky získané při jejich studiu předkládáme v následujících odstavcích.

2.1. Krystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$

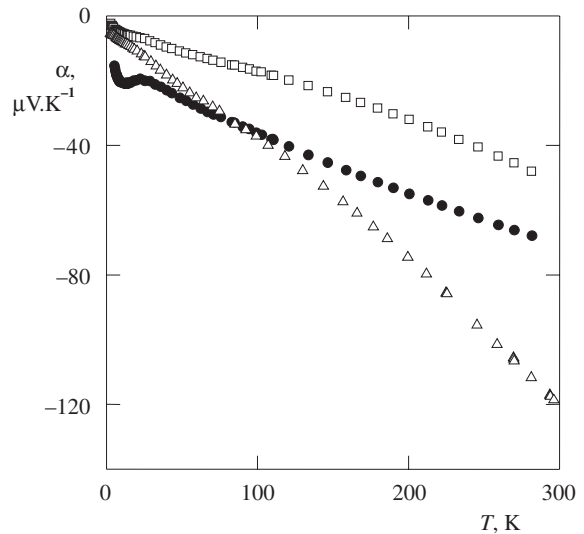
Monokrystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ byly připraveny modifikovanou Bridgmanovou metodou z prvků Bi, In a Se čistoty 5N. Podmínky přípravy vedoucí k získání krystalů délky 60 mm o průměru 10 mm byly popsány v naší dřívější práci⁶. Vyšetření optických vlastností – odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu a propustnosti v IČ oblasti spektra – bylo předmětem práce⁷. Níže prezentované výsledky charakterizace vzorků monokrystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ měřením teplotních závislostí transportních koeficientů a jejich interpretace byly publikovány v práci⁸.

Výsledky měření teplotních závislostí elektrické vodivosti σ_{\perp} , Seebeckova koeficientu *S*, Hallovy konstanty R_H a celkové tepelné vodivosti κ_{\perp} jsou zachyceny v obrázcích 1–4. Je zřejmé, že substituce atomů Bi v krystalové struktuře Bi_2Se_3 atomy In má za následek snížení elektrické i tepelné vodivosti, vzrůst Hallovy konstanty, změny jak v absolutní hodnotě, tak průběhu teplotní závislosti Seebeckova koeficientu a pokles pohyblivosti volných nositelů proudu.

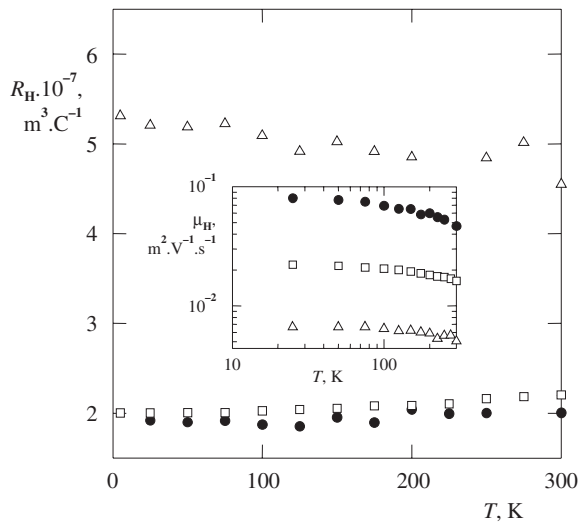
Zvýšení hodnot Hallovy konstanty a snížení elektrické vodivosti vede k přijetí kvalitativního závěru, že vstup atomů india do krystalové struktury Bi_2Se_3 má za následek potlačení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů *N*. Za použití modelu prezentovaného v práci⁸ byly vypočítány koncentrace volných elektronů; bylo zjištěno, že se hodnota koncentrace volných elektronů pro výchozí „čistý“ Bi_2Se_3 $N = 2,8 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ snižuje na hodnotu $N = 1,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ pro krystal složení $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$. Zjištěné potlačení koncentrace volných nositelů proudu je spjato se vznikem nenabitých substitučních poruch atomů india na místech atomů bismutu $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$, jejichž přítomnost v krystalové struktuře ovlivňuje koncentraci poruch ve struktuře původně přítomných (v anglické



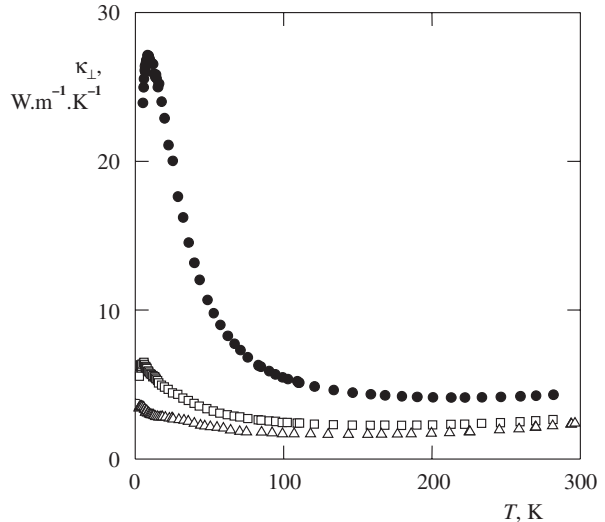
Obr. 1. Teplotní závislosti elektrické vodivosti σ_{\perp} krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ (převzato z práce⁸); ● Bi_2Se_3 , □ $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_3$, △ $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_3$



Obr. 2. Teplotní závislosti Seebeckova koeficientu α krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ (převzato z práce⁸); ● Bi_2Se_3 , □ $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_3$, △ $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_3$



Obr. 3. Teplotní závislosti Hallovy konstanty R_H a Hallovy pohyblivosti μ_H krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ (převzato z práce⁸); ● Bi_2Se_3 , □ $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_3$, △ $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_3$



Obr. 4. Teplotní závislosti celkové tepelné vodivosti κ_{\perp} krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ (převzato z práce⁸); ● Bi_2Se_3 , □ $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_3$, △ $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_3$

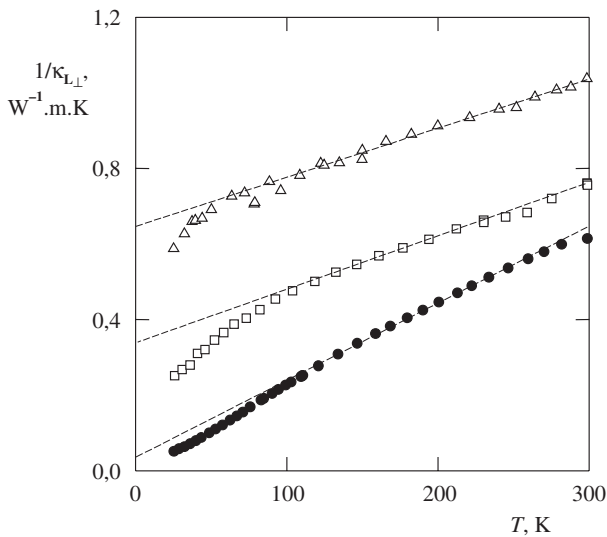
literatuře označovány jako „native defects“), které způsobují n -typ elektrické vodivosti Bi_2Se_3 (jako dominantní poruchy jsou podle práce⁹ předpokládány vakance po atomech selenu $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$, jejichž kladný náboj je kompenzován volnými elektrony). Rostoucí množství poruch $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$ v krystalové struktuře má za následek zvýšení polaritv vazeb, a tak zvýšení iontovosti krystalu. Zvýšená iontovost krystalu snižuje koncentraci vakancí $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$. Potlačení koncentrace těchto vakancí má za následek pozorované snížení koncentrace volných elektronů. Tento efekt je detailně diskutován v naší dřívější práci⁹.

V práci⁸ byla značná pozornost věnována interpretaci teplotních závislostí tepelné vodivosti κ_{\perp} . Jak známo, celková tepelná vodivost je obecně dána jako součet dvou složek $\kappa_{\perp} = \kappa_e + \kappa_L$, kde κ_e je elektronická složka vyvolaná přítomnými

volnými nositeli proudu a κ_L mřížková složka tepelné vodivosti. Relativně složitým postupem prezentovaným v práci⁸ byly pro jednotlivé vzorky vypočítány hodnoty složky κ_e , jejichž odečtením od celkové tepelné vodivosti byly pak získány hodnoty mřížkové složky tepelné vodivosti κ_L . V obr. 5 jsou uvedeny teplotní závislosti hodnot $W_L = 1/\kappa_L$ vyjadřující tzv. tepelný odpor krystalové mřížky. Je zřejmé, že závislosti $W_L = f(T)$ lze v intervalu teplot 100–300 K proložit přímkou a ve shodě s prací¹⁰ vyjádřit vztahem

$$W_L = AT + B = W_L^0 + \Delta W \quad (1)$$

kde W_L^0 značí tepelný odpor mřížky krystalů bez příměsí a ΔW představuje příspěvek tepelného odporu, vyvolaný příměsími



Obr. 5. Teplotní závislosti tepelného odporu krystalové mřížky $1/\kappa_L$ krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ (převzato z práce⁸); ● Bi_2Se_3 , □ $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$, Δ $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$

(poruchami v krystalové struktuře). Z obrázku je zřejmé, že přímka $W_L = f(T)$ pro výchozí Bi_2Se_3 neprochází počátkem souřadnic, ale vytíná na ose y malý úsek odpovídající hodnotě $\Delta W = 0,03 \text{ W}^{-1}.\text{m.K}$. Tento výsledek ukazuje, že krystalová struktura Bi_2Se_3 , krystalu v práci charakterizovaného, vykazuje jistou koncentraci poruch, výše označených jako „native defects“ (zejména vakance v Se-podmřížce $\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$). Pro vzorky $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ se hodnota ΔW zvyšuje s rostoucím obsahem india (pro vzorek $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$ $\Delta W = 0,64 \text{ W}^{-1}.\text{m.K}$), což je v souladu s představou, že s rostoucím obsahem india ve vzorcích vzrůstá koncentrace substitučních poruch $\text{In}_{\text{Bi}}^{\times}$.

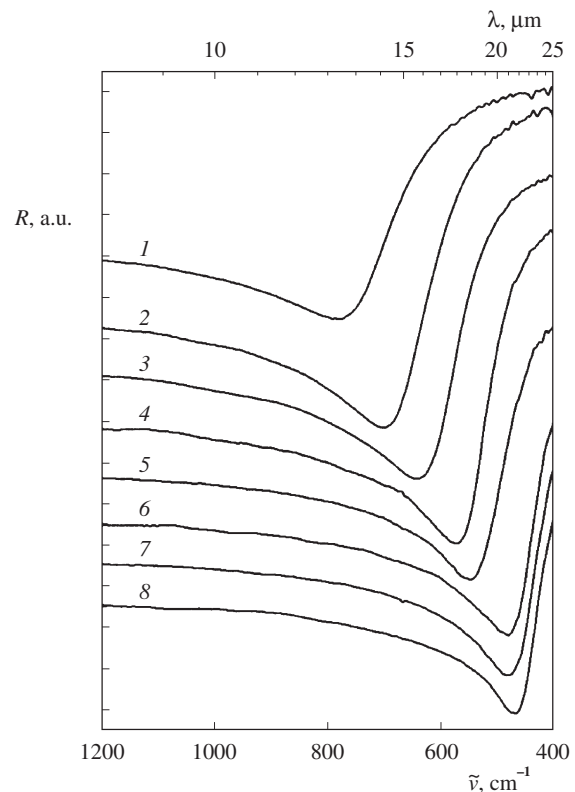
Jako kritérium, které slouží pro posouzení vhodnosti použití materiálu v termoelektrických aplikacích, slouží tzv. koeficient termoelektrické účinnosti Z , který je definován vztahem $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$. S cílem posoudit vliv substituce atomů Bi atomy In na tento parametr byly z dostupných experimentálních dat vypočítány hodnoty Z . Bylo zjištěno, že pro výchozí „čistý“ Bi_2Se_3 je $Z = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, pro vzorek $\text{Bi}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_3$ je $Z = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, pro vzorek $\text{Bi}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_3$ $Z = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Na základě tohoto výsledku byl přijat kvalitativní závěr, že substituce atomů Bi atomy In v krystalové struktuře Bi_2Se_3 nevede ke zlepšení vlastností z hlediska praktického použití v oblasti termoelektrických aplikací.

2.2. Krystaly $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$

Monokrystaly $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ připravené modifikovanou Bridgmanovou metodou byly charakterizovány měřením odrazivosti a propustnosti v IC oblasti. Níže prezentované výsledky a jejich interpretace byly předmětem práce¹¹.

Výsledky měření odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu jsou prezentovány na obr. 6. Je zřejmé, že odrazivost v této oblasti vykazuje výrazné minimum, jehož poloha se s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích posunuje k vyšším hodnotám vlnových délek λ . Polohy minima jsou shrnuty v tabulce I.

S cílem získat informaci o změně koncentrace volných



Obr. 6. Odrazivost vzorků $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ v oblasti rezonanční frekvence plazmatu; vzorky číslovány ve shodě s tabulkou I (převzato z práce¹¹)

elektronů v krystalové struktuře Bi_2Se_3 v důsledku substituce Tabulka I

Optické vlastnosti krystalů $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ (převzato z práce¹¹)

Vzorek	c_{As} [10^{19} cm^{-3}]	λ_{min} [μm]	ϵ_{∞}	τ [10^{-14} s]	ω_p [10^{14} s^{-1}]	N/m_{\perp} [10^{26} m^{-3}]
1	0,00	13,2	29,8	6,0	1,36	1,74
2	0,59	15,6	29,0	6,3	1,15	1,20
3	0,63	14,2	29,0	6,0	1,26	1,43
4	1,18	18,3	29,0	6,7	0,98	0,87
5	1,35	17,4	29,0	8,5	1,03	0,97
6	1,50	20,8	30,0	8,5	0,86	0,70
7	1,61	20,8	29,0	8,5	0,86	0,67
8	1,65	21,5	29,0	8,5	0,84	0,64

atomů Se atomy As, byly experimentální závislosti $R = f(\lambda)$ fitovány za použití vztahů pro reálnou a imaginární část dielektrické funkce postupem popsaným v práci¹¹. Kromě hodnot vysokofrekvenční permittivity ϵ_{∞} a optického relaxačního času τ byly tak získány hodnoty rezonanční frekvence plazmatu ω_p , ze kterých byly za použití vztahu

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\infty} m_{\perp} m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

kde N je koncentrace volných elektronů, ϵ_0 permitivita vakua a $m_{\perp}m_0$ efektivní hmotnost volných nositelů proudu ve směru kolmém ke krystalografické ose c , stanoveny hodnoty poměru N/m_{\perp} . Výsledky provedené analýzy jsou shrnuty v tabulce I.

Z této tabulky je zřejmé, že s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích c_{As} hodnoty poměru N/m_{\perp} klesají. Pokud akceptujeme zjednodušení, že se efektivní hmotnost m_{\perp} v řadě studovaných vzorků v prvním přiblížení nemění, vede tento výsledek k následujícímu kvalitativnímu závěru: substituce atomů Se v krystalové struktuře Bi_2Se_3 atomy arsenu má za následek potlačení koncentrace volných nositelů proudu – volných elektronů. Toto zjištění bylo v práci¹¹ kvalitativně vysvětleno následujícím modelem bodových poruch v krystalové struktuře studovaných krystalů.

Je dobře známo, že monokrystaly nedopovaného Bi_2Se_3 , připravené z taveniny stechiometrického složení vykazují vždy nadstechiometrický obsah bismutu¹². V souladu s představami prezentovanými v našich dřívějších pracích^{6,9} vytváří tento bismut v krystalové struktuře negativně nabitě tzv. antistrukturální poruchy atomů bismutu v polohách atomů selenu Bi_{Se}^{\prime} a kladně nabitě vakance v Se-podmřížce $V_{Se}^{\prime\prime}$. Koncentrace vakancí $V_{Se}^{\prime\prime}$ je vyšší než koncentrace antistrukturálních poruch $[Bi_{Se}^{\prime}]$; proto krystal $Bi_{2+\delta}Se_3$ vykazuje n -typ elektrické vodivosti. Koncentrace volných elektronů $[e^{\prime}]$ je pak dána rozdílem nábojů odpovídajícím těmto poruchám v krystalu

$$[e^{\prime}] = 2 [V_{Se}^{\prime\prime}] - [Bi_{Se}^{\prime}] \quad (3)$$

Za uvedených předpokladů lze kvalitativně vysvětlit pozorované snížení koncentrace volných elektronů, spjaté se vstupem atomů As do krystalové struktury Bi_2Se_3 následujícím způsobem: atomy As v krystalech $Bi_2Se_{3-x}As_x$ obsazují polohy v podmřížce selenu a tvoří tak negativně nabitě substituční poruchy As_{Se}^{\prime} ; koncentrace volných elektronů je pak dána vztahem

$$[e^{\prime}] = 2 [V_{Se}^{\prime\prime}] - [Bi_{Se}^{\prime}] - [As_{Se}^{\prime}] \quad (4)$$

Toto vysvětlení pozorovaného efektu snížení koncentrace volných elektronů bylo podpořeno výsledky RTG difrakční analýzy, které ukázaly, že zabudování As do krystalové struktury Bi_2Se_3 prakticky nemění mřížkové parametry. Když porovnáme velikosti atomů As a Se (atomové poloměry As a Se jsou velmi blízké – $r_{As} = 0,139$ nm, $r_{Se} = 0,140$ nm), neočekáváme při jejich vzájemné substituci významné změny v mřížkových parametrech.

Poznamenáváme, že také změny měření propustnosti prezentované v práci¹¹ byly v dobré shodě se zjištěním, že zabudování atomů As do Bi_2Se_3 snižuje koncentraci volných nositelů proudu.

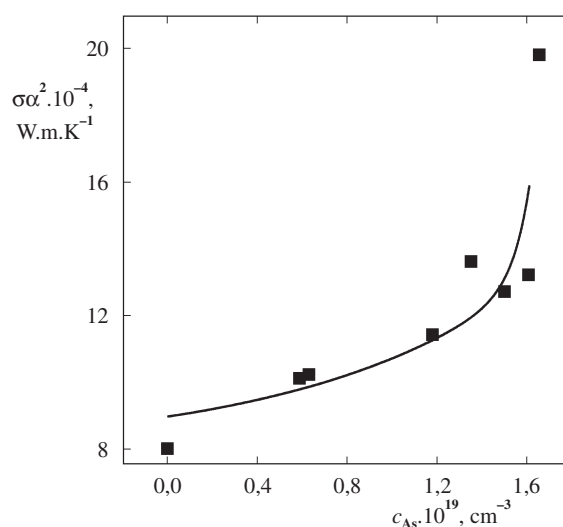
Potlačení koncentrace volných elektronů v řadě krystalů $Bi_2Se_{3-x}As_x$ s rostoucím obsahem arsenu ve vzorcích bylo potvrzeno také výsledky měření transportních koeficientů, které byly prezentovány v práci¹³.

V tabulce II jsou shrnuty výsledky měření Hallovy konstanty R_H , Seebeckova koeficientu α a elektrické vodivosti σ . Ve shodě se závěrem plynoucím z interpretace odrazivosti, že

vstup atomů As do krystalové struktury Bi_2Se_3 vyvolává potlačení koncentrace volných elektronů, vidíme zvýšení hodnot R_H a α ; hodnoty σ s výjimkou vzorků s malými obsahy arsenu klesají.

Transportní koeficienty krystalů $Bi_2Se_{3-x}As_x$ pro $T = 300$ K (převzato z práce¹³)

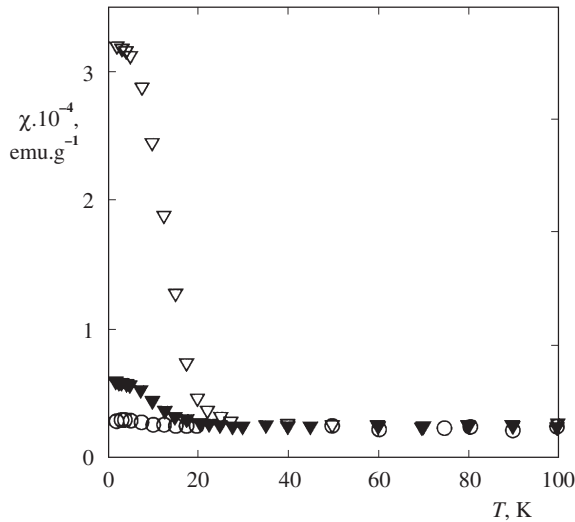
c_{As} [10^{19} cm^{-3}]	R_H [$\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$]	σ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	α [$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$]	$\sigma\alpha^2$ [$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$]
0,00	0,22	2450	-57	0,0008
0,59	0,28	2630	-62	0,0010
0,63	0,25	2920	-59	0,0011
1,18	0,47	2320	-70	0,0012
1,35	0,52	2290	-77	0,0013
1,50	0,73	1760	-85	0,0013
1,61	0,78	1830	-85	0,0014
1,65	0,80	1900	-107	0,0022



Obr. 7. Závislost součinu $\sigma\alpha^2$ na koncentraci arsenu c_{As} v krystalech $Bi_2Se_{3-x}As_x$ (převzato z práce¹³)

tlačení koncentrace volných elektronů, vidíme zvýšení hodnot R_H a α ; hodnoty σ s výjimkou vzorků s malými obsahy arsenu klesají.

Jak bylo zmíněno v odstavci 2.1., kritériem pro posouzení použitelnosti materiálů v termoelektrických aplikacích je koeficient termoelektrické účinnosti $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$. Vzhledem k tomu, že stanovení tepelné vodivosti je experimentálně náročné, pro první posouzení materiálů bývá používán pouze součin $\sigma\alpha^2$, v odborné literatuře označovaný jako „power factor“. Hodnoty $\sigma\alpha^2$ jsou shrnuty v posledním sloupci tabulky II a jejich závislost na obsahu arsenu ve vzorcích je znázorněna na obr. 7. Je patrné, že s rostoucím obsahem arsenu faktor $\sigma\alpha^2$ vzrůstá. Vezmeme-li v úvahu, že atomy arsenu potlačují koncentraci volných elektronů, můžeme očekávat zmenšení elektronické složky tepelné vodivosti κ_e , zatímco v důsledku tvorby poruch v krystalové struktuře složka κ_L bude s největší pravděpodobností růst. Celková tepelná vodivost se proto nebude výrazně měnit a charakter závislosti $Z = f(c_{As})$ bude patrně stejný jako



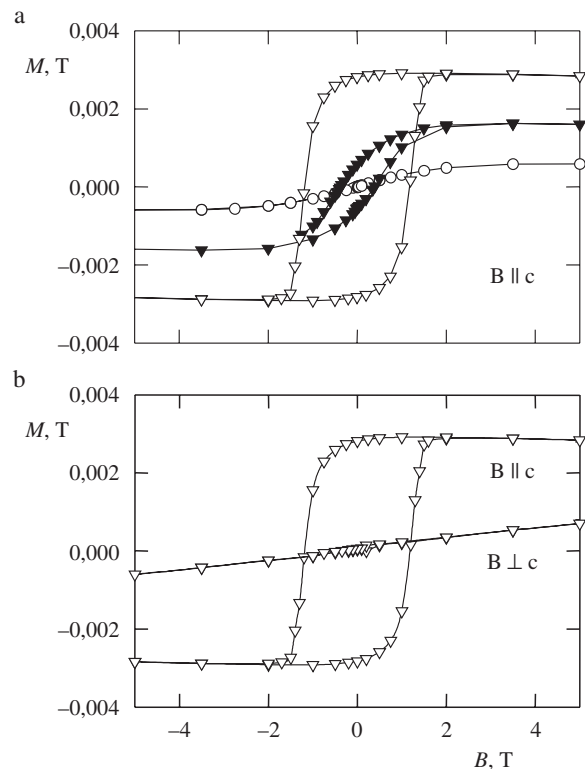
Obr. 8. Teplotní závislost magnetické susceptibility χ vzorků $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ (převzato z práce²¹); \circ vzorek $x = 0,01$, \blacktriangledown vzorek $x = 0,02$, \blacktriangledown vzorek $x = 0,03$

závislosti $\sigma\alpha^2 = f(c_{\text{As}})$. Můžeme proto přijmout závěr, že substituce atomů Se v krystalové struktuře Bi_2Se_3 má za následek zlepšení termoelektrických vlastností a tuto příměs lze použít k optimalizaci vlastností krystalů Bi_2Se_3 pro termoelektrické aplikace.

3. Krystaly tetradymitového typu s příměsí přechodných kovů

Přes značnou pozornost, která byla doposud věnována studiu vlastností krystalů tetradymitového typu^{2,14,15}, existuje v literatuře jen velmi málo informací o vlivu příměsí přechodných kovů na vlastnosti těchto krystalů. Za průkopnickou práci v této oblasti lze považovat sdělení J. Horáka a spol.¹⁶, ve kterém byly charakterizovány vlastnosti krystalů Sb_2Te_3 s příměsí manganu. Na základě analýzy spekter odrazivosti v oblasti rezonanční frekvence plazmatu byl přijat závěr, že příměs atomů Mn v krystalové struktuře Sb_2Te_3 vyvolává zvýšení koncentrace děr. Tento efekt autoři vysvětlili tvorbou záporně nabitých substitučních poruch atomů manganu v podmřížce antimonu – Mn_{Sb}^- , jejichž náboj je kompenzován vznikem děr.

Lze konstatovat, že systematické studium krystalů tetradymitové struktury s příměsí přechodných kovů začalo na našem pracovišti od roku 1995, kdy jsme v práci¹⁷ prezentovali výsledky studia optických vlastností krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$. Výsledky změn odrazivosti a propustnosti v IČ oblasti ukázaly, že zabudování atomů titanu do krystalové struktury Sb_2Te_3 snižuje koncentraci děr. Tento závěr byl potvrzen také měřením elektrického odporu a Hallova koeficientu v práci¹⁸, věnované vyšetření galvanomagnetických vlastností krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$. V této práci prezentované výsledky Shubnikovova-de Haasova jevu ukázaly, že vodivostní pás studovaných krystalů je rozštěpen na dva subpásky, že transportní vlastnosti jsou realizovány lehkými a těžkými děrami. Existenci lehkých



Obr. 9. Magnetizační křivky krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ (převzato z práce²¹); $T = 2$ K, a) magnetizační křivky krystalů, \circ vzorek $x = 0,01$, \blacktriangledown vzorek $x = 0,02$, \blacktriangledown vzorek $x = 0,03$, b) anisotropie magnetizační křivky vzorku $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$

a těžkých děr je v této práci také vysvětlen anomální průběh teplotní závislosti Hallova koeficientu R_H – hodnoty R_H totiž s rostoucí teplotou v teplotním intervalu 77–300 K vzrůstají.

Potlačení koncentrace děr bylo pozorováno také při zabudování atomů zirkonu do krystalové struktury Sb_2Te_3 . Tento efekt vyplývá z výsledků měření odrazivosti, Hallova koeficientu a elektrické vodivosti na vzorcích krystalů Sb_2Te_3 s různým obsahem zirkonu, které jsme prezentovali v práci¹⁹.

Na rozdíl od příměsí titanu a zirkonu příměs atomů chromu v krystalové struktuře Sb_2Te_3 koncentraci děr prakticky nemění. V řadě krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ ($x = 0,00$ – $0,07$) se s rostoucí hodnotou x ve vzorcích prakticky neměnila hodnota rezonanční frekvence plazmatu, získaná ze spekter odrazivosti, ani hodnota Hallova koeficientu; s rostoucím obsahem chromu bylo pozorováno pouze snížení elektrické vodivosti, které souvisí s poklesem pohyblivosti volných nositelů proudu²⁰. Změna koncentrace děr v krystalové struktuře Sb_2Te_3 nebyla pozorována ani v případě příměsí vanadu v řadě krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ ($x = 0,00$ – $0,03$), jejichž vlastnosti byly popsány v pracích^{21,22}. Zcela překvapivý výsledek byl získán při měření teplotní závislosti magnetické susceptibility χ vzorků obsahujících vanad. Výsledky měření jsou prezentovány na obr. 8. Zatímco pro výchozí Sb_2Te_3 byly hodnoty χ teplotně nezávislé, což odpovídá diamagnetickému charakteru této sloučeniny, v teplotních závislostech vzorků $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ byl pozorován strmý nárůst hodnot v oblasti nízkých teplot. Zlom v závislosti $\chi = f(T)$ se s rostoucím obsahem vanadu posouvá k vyšším

teplotám a dále je s rostoucím obsahem vanadu patrný vyšší nárůst hodnot χ . Z uvedeného chování plyne jednoznačný závěr, že krystaly $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ se v oblasti nízkých teplot stávají feromagnetickými. Pro vzorek $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$ dosáhla teplota přechodu do feromagnetického stavu, tzv. Curieova teplota T_C , nejvyšší hodnotu $T_C = 24$ K. Feromagnetismus těchto krystalů byl dále dokumentován měřením magnetizace, jejíž výsledky jsou zachyceny na obr. 9. Z obr. 9a je zřejmé, že se magnetizace zvyšuje s rostoucím obsahem vanadu ve vzorcích (z obrázku je také patrné zvětšení hystereze magnetizační křivky s rostoucím obsahem vanadu). V obr. 9b je pak prezentována výrazná anizotropie magnetických vlastností vzorku $\text{Sb}_{1,97}\text{V}_{0,03}\text{Te}_3$ (magnetizační křivka pro směr magnetického pole rovnoběžného s krystalografickou osou c vykazuje výraznou hysterezi, zatímco křivka pro směr magnetického pole kolmého k této ose nikoliv), která souvisí s vrstevnatou strukturou tetradymitového typu.

Vzhledem k výše popsaným magnetickým vlastnostem krystaly $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ představují zcela nový typ materiálů, označovaných jako magnetické polovodiče (v anglické literatuře jako „diluted magnetic semiconductors“). Jako magnetické polovodiče doposud byly popsány pouze materiály na bázi sloučenin $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdTe , ZnTe , ZnO , ...) a sloučenin $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaAs , GaN , ...) s příměsí přechodných kovů^{23,24}. Na tomto místě považujeme za nutné poznamenat, že příprava a studium magnetických polovodičů jsou v současné době předmětem mimořádného zájmu chemie a fyziky pevných látek.

Feromagnetický přechod byl pozorován také u krystalů Bi_2Te_3 s příměsí železa²⁵⁻²⁷. Nejvyšší hodnota T_C v řadě krystalů $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ byla zjištěna pro vzorek s maximálním obsahem železa ($x = 0,08$) a činila 12 K. Dále bylo zjištěno, že zabudování atomů Fe do krystalové struktury Bi_2Te_3 má za následek potlačení koncentrace děr. Naopak při vstupu atomů Fe do krystalové struktury Sb_2Te_3 se koncentrace děr zvyšuje²⁸.

Předmětem našeho zájmu bylo také vyšetření vlivu příměsí atomů Fe na vlastnosti krystalů Bi_2Se_3 , které na rozdíl od obou telluridů vykazují n -typ elektrické vodivosti. Bylo zjištěno, že železo v krystalech $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ způsobuje zvýšení koncentrace volných elektronů²⁹. Měření teplotních závislostí magnetické susceptibilit²⁷ ukázala, že jak výchozí Bi_2Se_3 , tak krystaly $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ jsou v intervalu teplot 2–300 K diamagnetické.

4. Závěr

Z výsledků v práci předložených, kterými je dokumentován výzkum krystalů tetradymitové struktury, realizovaný na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, plyne následující závěr:

Materiály na bázi sloučenin $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (kde $\text{A} = \text{Bi}$, Sb a $\text{B} = \text{Se}$, Te) tetradymitové struktury nacházejí doposud uplatnění v termoelektrických aplikacích. Zabudováním atomů některých přechodných kovů do krystalové struktury těchto materiálů lze připravit nové magnetické polovodiče (v literatuře označované jako „diluted magnetic semiconductors“), vykazující při nízkých teplotách feromagnetické vlastnosti. Tento efekt byl pozorován u krystalů $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 0,03$) a $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($0 < x \leq 0,08$). Proto je výzkum vlivu příměsí přechodných kovů na vlastnosti krystalů tetradymitové struktury vysoce aktuální.

LITERATURA

- Horák J., Lošťák P.: Chem. Listy 92, 382 (1998).
- Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J., v knize: *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*, str 111. Springer, Berlin 2001.
- Klichová I., Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L., Šrámková J.: Radiat. Eff. Defects Solids 145, 245 (1998).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Kawasaki S., Sasaki M., Miyajima N., Wu G. R., Lošťák P., Hájek P.: Phys. Status Solidi B 229, 1467 (2002).
- Lošťák P., Klichová I., Švanda P., Šrámková J.: Cryst. Res. Technol. 34, 995 (1999).
- Lošťák P., Beneš L., Civiš S., Süßmann H.: J. Mater. Sci. 25, 277 (1990).
- Lošťák P., Novotný R., Urbanová E., Horák J.: Phys. Status Solidi A 113, 615 (1989).
- Navrátil J., Plecháček T., Horák J., Karamazov S., Lošťák P., Dyck J. S., Chen W., Uher C.: J. Solid State Chem. 160, 474 (2001).
- Horák J., Starý Z., Lošťák P., Pancíř J.: J. Phys. Chem. Solids 51, 1353 (1990).
- Smirnov I. A., Andreev A. A., Kutasov V. A.: Fiz. Tverd. Tela 10, 1782 (1968).
- Sklenář A., Drašar Č., Krejčová A., Lošťák P.: Cryst. Res. Technol. 35, 1069 (2000).
- Offergeld G., van Cakenbergh J.: J. Phys. Chem. Solids 11, 310 (1959).
- Drašar Č., Lošťák P., Navrátil J., Sklenář A., Koudelka L.: *5th European Workshop on Thermoelectrics, Lázně Bohdaneč, 20–21 September 1999*. Proceedings (Lošťák P., Drašar Č., Koudelka L.), str. 141.
- Goldsmid H. J.: *Thermoelectric Refrigeration*, str. 101. Plenum Press, New York 1964.
- Krost A., v knize: *Landolt-Börnstein (New Series), Group III*, sv. 17f, str. 234. Springer, Berlin 1983.
- Horák J., Matyáš M., Tichý L.: Phys. Status Solidi A 27, 621 (1975).
- Drašar Č., Lošťák P., Navrátil J., Černohorský T., Mach V.: Phys. Status Solidi B 191, 523 (1995).
- Kulbachinskii V. A., Miura N., Nakagawa H., Drašar Č., Lošťák P.: J. Phys.: Condens. Matter 11, 5273 (1999).
- Lošťák P., Drašar Č., Klichová I., Navrátil J., Vlček M.: Cryst. Res. Technol. 32, 369 (1997).
- Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L.: Cryst. Res. Technol. 31, 403 (1996).
- Dyck J.S., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 65, 115212 (2002).
- Dyck J. S., Chen W., Hájek P., Lošťák P., Uher C.: Physica B (Amsterdam) 312–313, 820 (2002).
- Sato K., Yoshida H. K.: Semicond. Sci. Technol. 17, 367 (2002).
- Dietl T.: Semicond. Sci. Technol. 17, 377 (2002).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: JETP Lett. (Engl. Transl.) 73, 352 (2001).
- Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: Phys. Lett. A 285, 173 (2001).

27. Kulbachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kindo K., Narumi Y., Suga K., Lošťák P., Švanda P.: *Physica B (Amsterdam)* 311, 292 (2002).
28. Švanda P., Lošťák P., Drašar Č., Navrátil J., Beneš L., Černohorský T.: *Radiat. Eff. Defects Solids* 153, 59 (2000).
29. Lošťák P., Drašar Č., Klichová I., Navrátil J., Černohorský T.: *Phys. Status Solidi B* 200, 289 (1997).

P. Lošťák^a, J. Navrátil^b, and P. Švanda^a (^a*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice,* ^b*Joint Laboratory of Solid State Chemistry, Academy of Sciences of the Czech*

Republic and University of Pardubice, Pardubice): **Tetradymite-Type Crystals**

A part of the research devoted to the preparation and characterization of ternary tetradymite-type crystals, was performed with ternary crystals of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$. The other part of the research devoted to the tetradymite-type crystals doped with transition metals was focused on the effect of doping of $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ with Ti, Zr, V, Mn and Fe on the transport and magnetic properties of the crystals. $\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$ crystals ($x \leq 0.03$) and $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ ($x \leq 0.08$) show at low temperatures a ferromagnetic behaviour, belonging to a new group of diluted magnetic semiconductors.

PŮSOBENÍ NEIZOMETRICKÝCH PIGMENTŮ V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH PRO TĚŽKOU KOROZNÍ OCHRANU

ANDRÉA KALEDOVÁ, PETR KALENDA
a JAROMÍR ŠŇUPÁREK

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
e-mail: andrea.kalendova@upce.cz*

Došlo dne 14.IX.2002

Klíčová slova: neizometrický pigment, antikorozní pigment, bariérová ochrana, adhezni mechanismus, korozní testy, spekularit, železitá slída, kritická pigmentová koncentrace

Obsah

1. Úvod
2. Výchozí předpoklady – volba pojiva
 - 2.1. Polyurethanová pojiva
 - 2.2. Epoxidová pojiva
 - 2.3. Alkydová pojiva
3. Výchozí předpoklady – volba neizometrických pigmentů
 - 3.1. Železitá slída
 - 3.2. Muskovit
 - 3.3. Grafit
4. Experimentální část
5. Výsledky a diskuse
6. Závěr

1. Úvod

Ochrana kovů před stále probíhající korozí je aktuálním problémem tohoto století. Se zvyšující se industrializací života podléhá stále větší množství kovů korozi a je znehodnocováno. Koroze je přirozeným jevem, při kterém kov přechází do stavu energeticky výhodnějšího, tedy do formy oxidů. Rychlost a průběh koroze kovů ovlivňuje řada faktorů, jako je znečištění atmosféry látkami podporujícími korozi.

Zachování kovů v čisté formě je možné pouze jejich ochranou. Jednou z možných cest je ochrana pomocí organických povlaků, která zabezpečuje chemickou nebo elektrochemickou reakci antikorozního pigmentu se samotným kovem nebo s povlakem, který je pronikán korozním prostředím. V tomto případě se jedná o základní antikorozní nátěry. Jelikož kovový materiál nelze účinně chránit pouze jednou vrstvou, je nutné vytvořit systém několika vrstev. Vrchní vrstva nátěrového systému má zabezpečit především ochranu základního antikorozního nátěru před degradací vlivem UV slunečního záření, má také významnou funkci antikorozní. V této souvislosti mluvíme o bariérové ochraně, což je způsob ochrany spočívající v zamezení průniku korozních látek

z okolí k podkladovému kovu. Účinnou bariéru lze vytvořit pouze z pojiva velice málo propustného pro kapaliny a plyny; tuto funkci lze zvýšit použitím neizometrických, tedy destičkových nebo také lístkových pigmentů. Mechanismus aktivního antikorozního působení nátěrů lze s mechanismem bariérovým kombinovat i v jednovrstvém systému, v němž musí být oba tyto mechanismy obsaženy.

Významným ochranným faktorem jsou i adhezni vlastnosti ochranných nátěrů¹. Jak s adhezí nátěrů k podkladu, tak i s adhezí jednotlivých vrstev mezi sebou jsou úzce spojeny jevy, jako je vznik osmotických puchýřků, odlupování a praskání nátěrových filmů. Zlepšení mechanických vlastností použitím vhodných pigmentů zvyšuje odolnost nátěrů při teplotních změnách a při mechanickém namáhání. Souvislost s ochrannou antikorozní funkcí nátěru spočívá v předpokladu, že pokud nedojde k mechanickému narušení ochranného filmu, pak koroze podkladu neproběhne. Samotná logika protikorozní ochrany vychází z vytvoření takové bariéry pomocí nátěrů, která izoluje neprodyšně kovový podklad od okolního prostředí².

2. Výchozí předpoklady – volba pojiva

2.1. Polyurethanová pojiva

Tímto pojmem rozumíme polymery vzniklé reakcí více-funkčních isokyanátů s polyalkoholy. Vlastnosti vytvrzených polyurethanů lze ovlivnit volbou isokyanátové i hydroxylové složky a poměrem reagujících složek³. Složka obsahující hydroxylové skupiny může být na bázi polyesteru nebo akrylátu, isokyanátová složka může být alifatického nebo aromatického charakteru. Alifatické typy jsou na rozdíl od aromatických typů velice odolné vůči UV slunečnímu záření. Polyestery jsou snáze zmydelnitelné než akryláty.

Moderními typy polyurethanů jsou jednosložkové (tzv. 1-K) polyurethany, které vytvrzují působením vzdušné vlhkosti za vzniku zesíťovaných struktur. Základní složkou je polyurethan – isokyanátový adukt, terminovaný isokyanátovými skupinami (schéma 1). Tento adukt reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku aminu (schéma 2). Nezareagované isokyanátové skupiny okamžitě s tímto aminem reagují, což vede již k síťování a vzniku biuretů (schéma 3).

Výhodou jednosložkových polyurethanů je možnost aplikace i za velice nízkých teplot a vysokých vlhkostí okolního prostředí. Tato pojiva si zachovávají vysokou chemickou odolnost, která je vlastní celé skupině polyurethanů.

2.2. Epoxidová pojiva

Epoxidy patří díky svým vynikajícím vlastnostem k pojivům vhodným pro nátěry použitelné i pro těžkou korozní ochranu. Propůjčují nátěrům vynikající adhezi, chemickou odolnost a tvrdost, ale i pružnost a houževnatost. Většina typů epoxidů vychází z pryskyřic na bázi glycidyletherů vzniklých reakcí dianu s epichlorhydrinem. Vytvrzování těchto prysky-

říc je možné řadou způsobů, z nichž nejpoužívanější jsou reakce s aminoamidy nebo polyaminy. Oxiranová skupina reaguje ochotně již za normální teploty s primárními i sekundárními alifatickými aminy za vzniku trojrozměrné zesítěné struktury⁴ (schéma 4). Nevýhodou epoxidových pryskyřic dianového typu je jejich aromatická povaha, a tím snížená odolnost k UV slunečnímu záření.

2.3. Alkydová pojiva

Tímto pojmem se rozumí polyester modifikovaný nenasycenými vyššími mastnými kyselinami. Již z tohoto vymezení je patrné, že z uvedených pojmů má nejvyšší sklon k hydrolyze. Díky esterovým vazbám v hlavním řetězci molekuly alkydu jsou tato pojiva poměrně snadno degradována při expozici atmosférickým vlivům. I přes tyto nevýhody jsou alkydové pryskyřice často používaným pojivem pro nátěrové hmoty určené pro méně náročné aplikace⁵. Modifikované alkydové pryskyřice lze znázornit jako struktury na schématu 5.

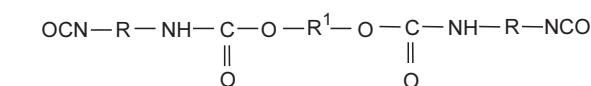


Schéma 1

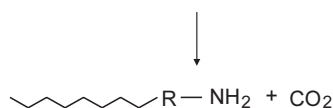
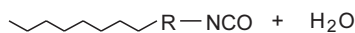


Schéma 2

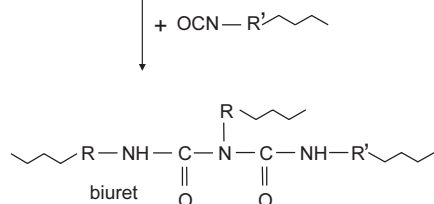
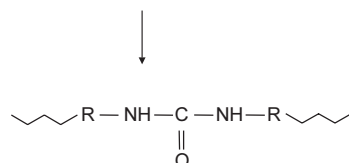
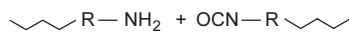


Schéma 3

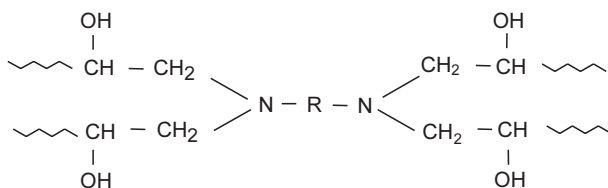


Schéma 4

Tvorba filmu probíhá u alkydů oxypolymerační cestou, přes dvojné vazby na bočních větvích mastných kyselin. V těsné blízkosti dvojné vazby jsou s kyslíkem vytvářeny hydroperoxydy, které se rozpadají vlivem katalyzátorů (sikatívů) na radikály schopné síťovacích reakcí.

3. Výchozí předpoklady – volba neizometrických pigmentů

3.1. Železitá slída

Železitá slída je přírodní materiál známý jako spekularit nebo také lístkový hematit. Na rozdíl od jiných oxidů železa (červených, žlutých, černých) má pravidelnou destičkovitou strukturu podobnou muskovitu. Tyto struktury se vytvářely v geologickém období karbonu, kdy vlivem geologických zlomů působily na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vysoké tlaky, které způsobily přeměnu na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s lamelární strukturou⁶.

Mechanismus působení železité slídy v nátěrovém filmu je vysvětlován tvorbou bariéry. Tato bariéra má podobu překrývající se prostorově orientovaných částic, které znemožňují průnik korozního prostředí nátěrem směrem ke chráněnému podkladu⁷. Obr. 1 uvádí rozdíl mezi průnikem kapalného korozního prostředí nátěrem pigmentovaným izometrickými pigmenty a filmem s neizometrickými pigmenty, např. železitou slídou⁸.

Pro zabezpečení účinné funkce železité slídy v nátěrovém filmu je nutné dodržet tři základní předpoklady:

- její optimální koncentraci v nátěrovém filmu,
- účinnou dispergaci v pojivu (rozrušení aglomerátů a agregátů),
- ostatní složky nesmějí negativně ovlivnit funkci železité slídy v nátěru.

Kromě přírodních typů železité slídy lze použít i pigment připravený synteticky. V České republice byly úspěšně syntetizovány pigmenty stejného chemického složení a tvaru částic, jaké mají typy přírodní.

3.2. Muskovit

Podobnou neizometrickou destičkovitou strukturu má i muskovit, který ale po chemické stránce patří mezi křemičitany. Nejrozšířenějším typem je muskovit o přibližném chemickém

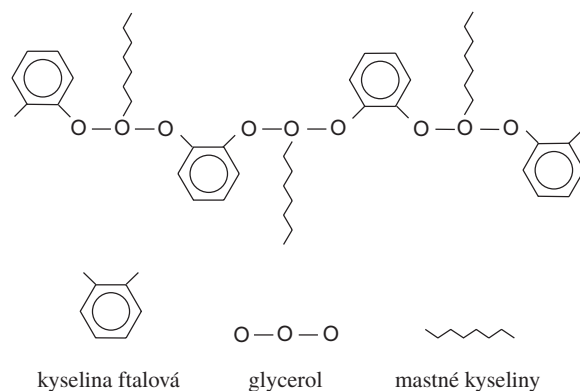
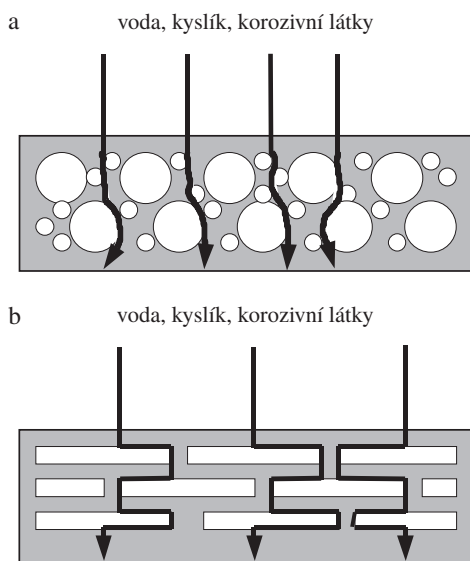


Schéma 5



Obr. 1. Difuze kapalného prostředí nátěrovým filmem s různými typy pigmentů; film pigmentovaný izometrickými (a) a neizometrickými (b) částicemi

složení $K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$. Existuje ovšem celá řada typů lišících se množstvím a druhem kationtů, způsobujících charakteristické zbarvení částic.

Jedná se o pigment vyznačující se vysokou chemickou a tepelnou odolností a sklonem k vyztužení pojiva. Částice používané v nátěrových hmotách mají oproti železité slídě daleko menší rozměry. Bariérový ochranný efekt se často neuplatní v takové míře, jak by se dalo očekávat.

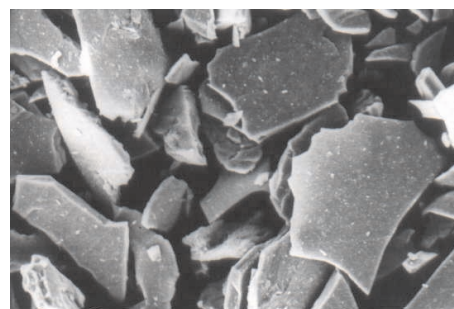
3.3. Grafít

Mřížka grafitu je tvořena hexagonální strukturou uhlíku. Přírodní grafít lístkovité struktury bývá na rozdíl od syntetického elektrografitu často znečištěn různými příměsími. Grafít lze použít do vrchních vrstev nátěrových systémů jako pigment s vysokou chemickou a světelnou stálostí. Tento pigment má rovněž schopnost uspořádat se do bariérových lamelárních struktur. Díky své elektrické vodivosti je ovšem nebezpečný pro základní nátěry, které jsou v těsném spojení s ocelovým podkladem. Může zde dojít vlivem elektrochemické reakce ke vzniku a rychlému průběhu koroze oceli.

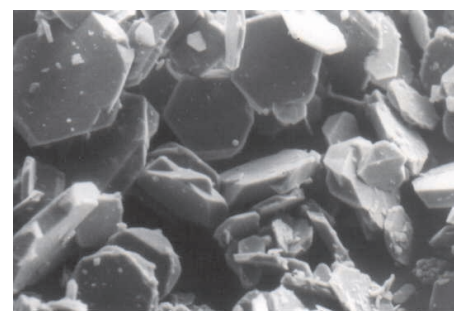
4. Experimentální část

Nátěrové hmoty obsahující neizometrický pigment byly formulovány tak, aby byla vytvořena řada od 0 obj.% obsahu tohoto pigmentu až do 40 obj.% na nátěrovou hmotu (0, 5, 10, 20, 25, 30, 40 obj.%). Celkové množství pigmentu v nátěrových hmotách bylo doplněno oxidem titaničitým tak, aby výsledná hodnota PVC/CPVC = 0,6, resp. 60 obj.% (PVC – Pigment Volume Concentration, CPVC – Critical Pigment Volume Concentration).

Pro alkydový systém bylo použito komerčního alkydového pojiva Fenalkyd KLD (modifikovaný alkyd) (Spolche-



Obr. 2. Snímek pigmentu IRONOR P-ZB (Mínko, SR) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 \times); složení oxid železitý – lamelární, hustota 4,78 g.cm⁻³, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 21 g, pH 7,3, rozpustnost ve vodě 0,130 %, specifický povrch (BET-isoterma) 1,1638 m².g⁻¹, medián distribuce velikosti částic 63,05 μ m



Obr. 3. Snímek pigmentu MIOX – syntetický (ÚACH AV ČR Řež) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 \times); složení oxid železitý – lamelární, hustota 5,22 g.cm⁻³, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 27 g, pH 7,0, rozpustnost ve vodě 0,100 %, specifický povrch (BET-isoterma) 0,3731 m².g⁻¹, medián distribuce velikosti částic 20,7 μ m

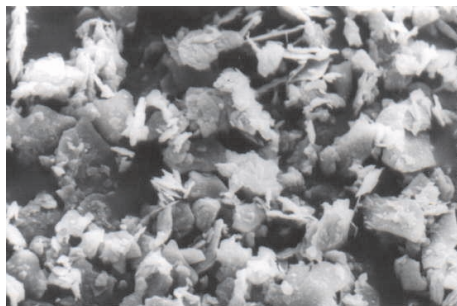
mie a.s., Ústí nad Labem). Tento alkyd byl sikativován kobaltnatou solí kyseliny 2-ethylhexanové. Epoxidová nátěrová hmota byla formulována na bázi epoxidové pryskyřice DER 353 (epoxid modifikovaný glycidyletherem) (Daw Plastics, Německo). Tvrdivdlem byl Polypox H34 (modifikovaný alifatický polyamin) (V. Prümmer Polymer-Chemie GmbH, Německo). Pro polyurethanovou nátěrovou hmotu bylo zvoleno pojivo na bázi Desmoduru E21, E14, MT a Zusatzmittel OF (jednokomponentní pojivový systém) (Bayer AG, Leverkusen, Německo). Vybraná pojiva jsou typickými představiteli studovaných pojivových systémů.

Z neizometrických pigmentů byly v práci použity: lamelární oxid železitý (obr. 2 a 3), muskovit (obr. 4) a grafít (obr. 5).

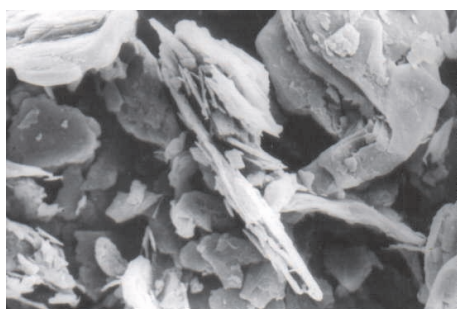
Pro zajištění konstantní pigmentace nátěrů bylo použito izometrického pigmentu oxidu titaničitého:

Ti-PURE R 902 (Dupont, USA)
složení: TiO₂ – rutilový typ
hustota: 4,10 g.cm⁻³
spotřeba oleje: 23 g/100 g

Nátěrové hmoty byly připraveny disperzací pigmentů a pojiv za přítomnosti dispergačních aditiv v atritoru se skleněnou balotinou, při 800 otáčkách za minutu po dobu dvaceti minut. Použitý dispergační proces odpovídá průmyslovým parametřům. Po naředění na aplikační viskozitu byly na ocelových



Obr. 4. Snímek pigmentu MICA SGF 20 (Aspanger, Rakousko) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 \times); složení orthokřemičitan hlinitodraselný $K_2O \cdot 2 H_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot SiO_2$, hustota: $2,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 41 g, pH 9,5, specifický povrch (BET-isoterma) $7,5194 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, medián distribuce velikosti částic 14,50 μm



Obr. 5. Snímek pigmentu GRAFIT (Rudné doly Jeseník, ČR) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 \times); složení lístkovitá hexagonální modifikace uhlíku, hustota $2,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 79 g, pH 7,0, specifický povrch (BET-isoterma) $3,7291 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, medián distribuce velikosti částic 19,70 μm

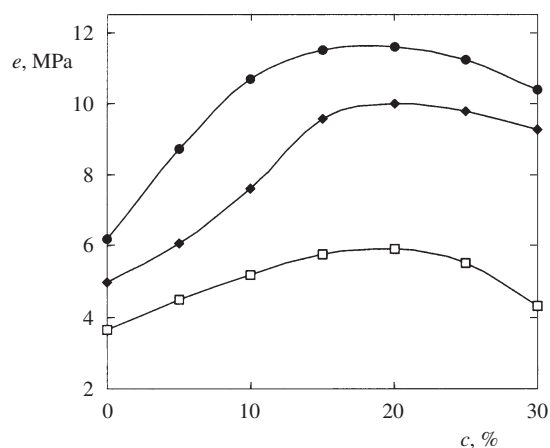
panelech připraveny pomocí aplikátoru nátěrové filmy. Testy byly prováděny až po třicetidenním kondicionání při standardních podmínkách v klimatizačním boxu.

5. Výsledky a diskuse

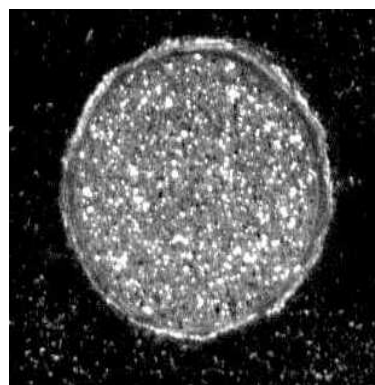
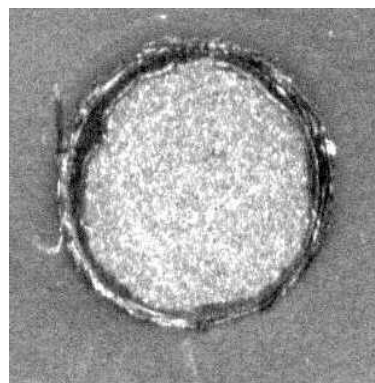
Pro ochranné vlastnosti nátěrů je velice důležitá adheze filmu k podkladovému kovu. Z těchto důvodů byla sledována adheze odtrhovou metodou. Z obr. 6 je patrný pozitivní vliv rostoucí objemové koncentrace železité slídy na zlepšení adheze. K lomu nedocházelo na rozhraní povlak–podklad, ale spíše v samotném filmu, byla tedy porušena kohezivní složka adheze. Tento výsledek potvrzuje předpoklady, že lamelární pigmenty vyztužují nátěrový film. Pojem adhezně-bariérové působení železité slídy je zcela na místě.

Na obr. 7 je zachycen charakter lomu při odtrhové zkoušce přilnavosti s uvedením příslušné síly nutné k odtrhnutí.

Vyztužení nátěrových filmů lamelárními částicemi železité slídy musí mít vztah k propustnosti těchto filmů pro vodní páru. Výsledky sledování koeficientu difuzního odporu μ (metoda suchého kelímku) pro vodní páru u alkydových, epoxidových i polyurethanových nátěrů pigmentovaných železitou slídou vykazují trend zvyšování této hodnoty s koncentrací pigmentu. Při určité koncentraci lamelárního pigmentu do-



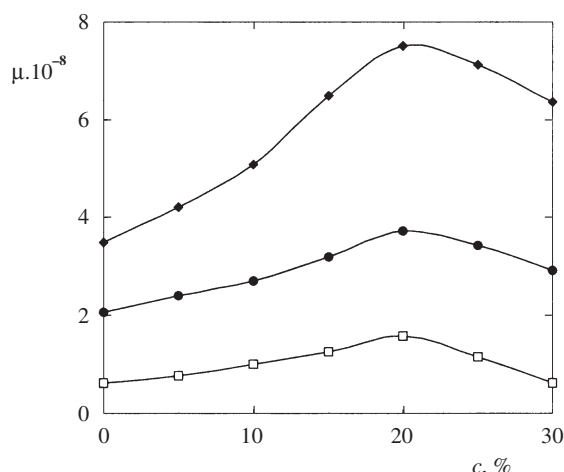
Obr. 6. Přilnavost (e) alkydového a polyurethanového nátěru v závislosti na objemové koncentraci (c) železité slídy; ● polyurethan, □ alkyd, ◆ epoxid



Obr. 7. Snímky převážně kohezních lomů u vybraných nátěrů s významnou koncentrací železité slídy

chází ke snižování hodnoty μ , propustnost filmu pro vodní páru opět roste. Při úvaze, že při kritické objemové koncentraci pigmentu (CPVC) obecně dochází k podstatným změnám vlastností, je zde nalezena paralela; navrhuje se proto označovat tuto hodnotu jako kritickou objemovou koncentraci lamelárního pigmentu (CLPVC – Critical Lamellar Pigment Volume Concentration).

Zlom v průběhu závislosti koeficientu difuzního odporu



Obr. 8. Závislost koeficientu difuzního odporu (μ) jednosložkového polyurethanového nátěru na objemové koncentraci (c) železitých slíd; ● polyurethan, □ alkyd, ◆ epoxid

na koncentraci lze vysvětlit snížením schopnosti orientace částic do rovin rovnoběžných s podkladem, a to vlivem velkých lamelárních částic železité slídy. Nevhodná orientace lamelárních částic naruší homogenitu filmu a také zvýší průnik vodní páry v okolí částic vyčnívajících z nátěrového filmu (obr. 8). Tabulka I uvádí naměřené hodnoty μ pro studované pigmenty a pojivové systémy.

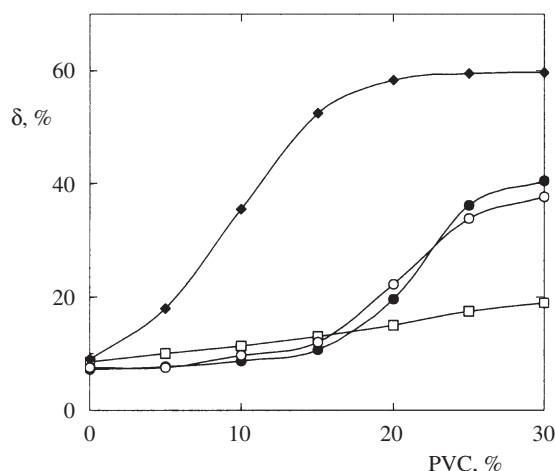
Hodnota kritické koncentrace lamelárního pigmentu byla pro jednotlivé lamelární pigmenty stanovena experimentálně z difuzních odporů pro nátěrové filmy a z výsledků stanovení adheze k podkladovému materiálu:

železitá slída (přírodní)	CLPVC = 20 %
železitá slída (syntetická – Miox)	CLPVC = 20 %
muskovit	CLPVC = 25 %
grafit	CLPVC = 35 %

Tabulka I

Koeficient difuzního odporu pro alkydový, epoxidový a jednosložkový polyurethanový nátěr pigmentovaný muskovitem, grafitem a syntetickou železitou slídou (Miox)

Pojivový systém/ pigment	Koeficient difuzního odporu $\mu \cdot 10^{-8}$							
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %
Alkyd/								
Muskovit	0,61	0,65	0,68	0,83	0,95	1,23	1,17	–
Grafit	0,61	0,69	0,73	0,71	0,71	0,86	0,92	1,13
Miox	0,61	0,64	0,91	1,13	1,41	1,06	0,85	–
Epoxid/								
Muskovit	3,48	3,80	4,42	4,95	6,37	6,56	6,13	–
Grafit	3,48	3,76	3,75	3,92	4,64	4,92	5,37	5,68
Miox	3,48	4,53	5,18	6,62	7,45	6,82	6,05	–
Jednosložkový polyurethan/								
Muskovit	2,07	2,25	2,72	2,89	3,29	3,40	3,15	–
Grafit	2,07	2,15	2,28	2,27	2,44	2,68	2,84	2,95
Miox	2,07	2,45	2,94	3,38	3,63	3,12	2,85	–



Obr. 9. Schopnost zachování lesku (δ) jednosložkové polyurethanové nátěrové hmoty v závislosti na PVC lamelárního pigmentu; ● železitá slída (přírodní), □ muskovit, ◆ grafit, ○ železitá slída (syntetická – Miox)

Hodnoty CLPVC se vztahují k pigmentové složce a nejsou závislé na pojivu.

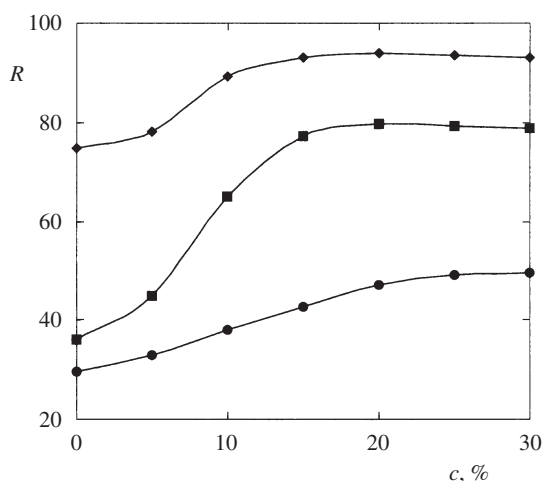
Kromě adheze a propustnosti pro vodní páru mají listkovité pigmenty také ochrannou funkci před působením UV (slunečního) záření. Proto byla sledována změna lesku pro nátěry pigmentované lamelárními pigmenty, které byly exponovány 800 hodin pod xenonovou výbojkou. Změna lesku je vyjádřena jako procento zachování lesku po expozici UV zářením. Pro UV test nátěrů byl použit pouze pojivový systém jednosložkového polyurethanu, který má alifatickou, tedy proti UV záření odolnou strukturu. U alkydových, a především epoxidových nátěrů nelze předpokládat použití ve vrchní vrstvě nátěrového systému, jelikož obě pojiva jsou aromatické povahy. Alkydové i epoxidové nátěry musí být vždy překryty vrstvou nátěru alifatické povahy, tvoří tedy mezivrstvu nátěrového systému.

Ze závislostí uvedených na obr. 9 je patrné, že největší schopnost odolávat UV záření a také chránit pojivo mají grafit a železitá slída. Muskovit vůbec nevykazuje tyto ochranné vlastnosti, což je patrné z průběhu závislosti s velice nízkou směrnicí. Závislost změny lesku na koncentraci muskovitu v nátěrovém filmu vystaveném UV záření je téměř nevýznamná.

Lamelární pigmenty, které mají schopnost působit v nátěrových hmotách adhezně-bariérovým antikoročním mechanismem, je také nutné studovat z hlediska samotné ochrany kovů před korozí. Zrychlené korozní testy v kondenzační SO_2 komoře⁹ a v solné komoře¹⁰ poskytují nejlepší představu o procesech průniku korozivního prostředí nátěrem¹¹. Výsledky jsou uvedeny v následujících obrázcích 10 a 11 jako celková antikorozní účinnost. Celková antikorozní účinnost systému je hodnota kvantifikující výsledky korozních testů a zahrnuje:

- korozní selhání v okolí řezu,
- vznik osmotických puchýřků,
- korozi oceli pod nátěrem.

Detailní popis námi navrženého výpočtu této hodnoty je uveden v práci¹².



Obr. 10. Závislost antikoroziční účinnosti (R) nátěrů pigmentovaných železitou slídou na její koncentraci (c) při expozici 800 hodin v solné komoře; ● epoxid, ● alkyd, ● polyuretan

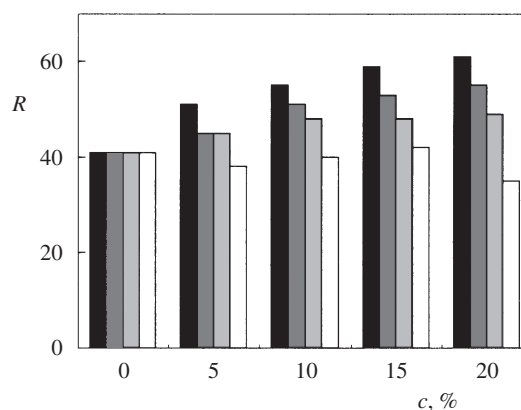
Je nutné si uvědomit, že chloridové ionty poměrně špatně difundují nátěrovým filmem. Studované nátěry pigmentované lamelární železitou slídou mají velice dobré výsledky. Rovněž velice dobrých výsledků bylo dosaženo u epoxidových dvousložkových nátěrů, které vykazují nejvyšší antikoroziční účinnost již od 15 obj.%. Další průběh je konstantní, nezávislý na koncentraci lamelárního pigmentu.

Z výsledků získaných v kondenzační komoře s obsahem SO_2 jsou zajímavé rozdíly mezi jednotlivými nátěry na různé pojivové bázi při konstantním obsahu lamelárního pigmentu. Pro názornost byla zvolena koncentrace 20 obj.% lamelárního pigmentu v nátěru. Na obr. 12 jsou uvedeny výsledky s železitou slídou, muskovitem, grafitem a syntetickou železitou slídou.

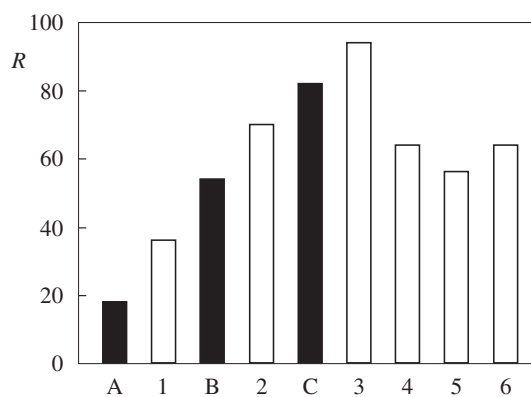
Z těchto výsledků je patrné, že největšího nárůstu antikoroziční ochranné funkce nátěrů je dosaženo při použití železité slídy. Přírodní železitá slída (obr. 12, sloupec 2) vykazuje lepší ochranné vlastnosti v nátěrech než železitá slída syntetická (obr. 12, sloupec 6). U všech pojivových systémů došlo přidavkem železité slídy k podstatnému zlepšení funkce nátěru. Při použití grafitu nedošlo podle výsledků testů v kondenzační komoře k žádnému zlepšení, muskovit a synteticky připravená železitá slída vykazují obdobné výsledky.

Byly prokázány vysoké bariérové ochranné vlastnosti dvousložkového epoxidového nátěru, a podle očekávání také nižší bariérové vlastnosti jednosložkové polyurethanové a alkydové nátěrové hmoty. Na obr. 13 jsou uvedeny dva příklady koroze zkušebních panelů exponovaných 400 hodin v kondenzační komoře s SO_2 , které chrání jednosložkový polyurethanový nátěr s různou pigmentací.

Na obr. 14 je zachyceno uložení částic železité slídy v pojivu. Je patrné lamelární uložení částic, které velice dobře působí bariérově a vytváří překážku při průniku korozivního kapalného prostředí filmem směrem k chráněnému kovovému podkladu. Na pravé straně je také patrný homogenní vrchní film, ze kterého částice nevystupují na povrch. Pouze v takovémto případě je zaručena bariérová ochrana. Korozní prostředí nemůže podél částic difundovat z povrchu filmu k podkladu.

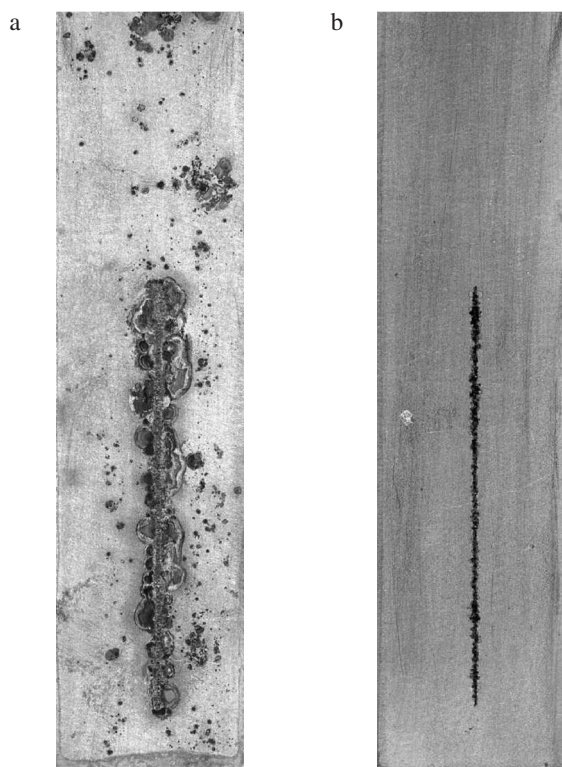


Obr. 11. Výsledky antikoroziční účinnosti (R) jednosložkových polyurethanových nátěrů na koncentraci (c) lamelárních pigmentů po expozici 1000 hodin v solné komoře; ■ železitá slída, ■ Miox, ■ muskovit, □ grafit



Obr. 12. Výsledky antikoroziční účinnosti (R) nátěrů po expozici v kondenzační SO_2 komoře při obsahu 20 obj.% lamelárního pigmentu v nátěru; A – alkyd bez pigmentu, B – jednosložkový polyuretan bez pigmentu, C – dvousložkový epoxid bez pigmentu, 1 – alkyd + železitá slída, 2 – jednosložkový polyuretan + železitá slída, 3 – dvousložkový epoxid + železitá slída, 4 – jednosložkový polyuretan + muskovit, 5 – jednosložkový polyuretan + grafit, 6 – jednosložkový polyuretan + syntetická železitá slída

Lístkovité neizometrické pigmenty mají, jak bylo uvedeno výše, vliv na adhezně-bariérové a UV-stabilizační funkce nátěrů. Spojením korozního testu v kondenzační SO_2 komoře s expozicí UV záření byly získány významné výsledky. Nátěry byly nejprve exponovány UV záření xenonové výbojky po dobu 800 hodin a následně byly exponovány 200 hodin v kondenzační komoře. Na obr. 15 je uvedena závislost antikoroziční ochranné účinnosti pro alkydovou nátěrovou hmotu na objemové koncentraci železité slídy. Při koncentraci železité slídy kolem 15 obj.% dochází k prudkému nárůstu ochranné funkce. Tento výsledek je způsoben dotvrzením nátěrů vlivem UV záření. Vliv železité slídy je pak významnější, jak je patrné z průběhu křivky. Alkydové nátěry jsou vlivem UV záření dotvrzovány mechanismem autooxidačního síťování pojiva. U epoxidů a polyurethanů probíhá síťující proces polyadičními reakcemi mezi epoxidovou skupinou a polyaminem,



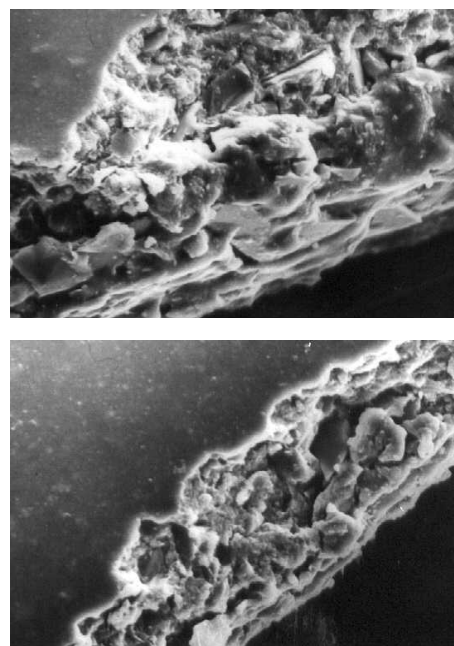
Obr. 13. Panely s jednosložkovým polyurethanovým nátěrem pigmentovaným železitou slídou po 400 hodinách expozice v kondenzační SO_2 komoře; a – PVC železité slídy = 0 %, b – PVC železité slídy = 20 %

respektive mezi isokyanátovou skupinou a vzniklým aminem. Na tyto reakce nemá UV záření vliv.

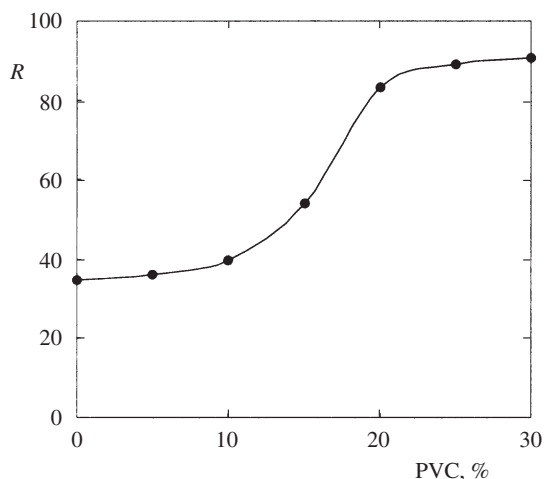
Tento výsledek dokládá již známé praktické zkušenosti, podle nichž ochranné vlastnosti řady nátěrů jsou při atmosférické expozici ve venkovním prostředí daleko lepší, než jak by nasvědčovaly výsledky urychlených korozních testů. Kombinací UV-expozice a korozního testu se nejlépe simulují reálné podmínky, ve kterých jsou nátěry při konečné aplikaci používány.

6. Závěr

Bariérově působící destičkové – neizometrické pigmenty mají v nátěrech významnou funkci antikorozi, ale i funkci spočívající v ochraně pojiva před UV zářením. Významné je zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrů, a to především zvýšení adheze k podkladovému substrátu. Právě vyšší adheze je úzce spojena i s antikoročním působením nátěrů. Čím je vyšší adheze, tím je nižší sklon ke tvorbě osmotických puchýřů, a tedy i k podkorodování. Antikorozi vlastnosti těchto neizometrických pigmentů spočívají především ve snížení rychlosti difuze korozního prostředí filmem směrem k podkladovému kovu. Existuje limitní koncentrace neizometrických pigmentů, při které jsou vlastnosti nátěru optimální (CLPVC). Pro přírodní železitou slídu je tato koncentrace kolem 20 obj.%, pro syntetickou železitou slídu Miox 20 obj.%, pro muskovit 25 obj.% a grafit 35 obj.%. Z hlediska



Obr. 14. Řez a povrch alkydového nátěru pigmentovaného železitou slídou (zvětšeno 500 \times)



Obr. 15. Závislost antikorozi účinnosti (R) alkydové nátěrové hmoty na objemové koncentraci PVC železité slídy po expozici 800 hodin UV záření a 200 hodin v kondenzační SO_2 komoře

antikorozi účinků je železitá slída účinnějším pigmentem než muskovit a grafit. Muskovit zvyšuje antikorozi vlastnosti nátěrů, ale nedosahuje vlastností železité slídy. Porovnáním přírodní a syntetické železité slídy nebyly zjištěny prokazatelné výhody synteticky získaného pigmentu, při dostatečné kapacitě ložisek železité slídy není zatím nutné uvažovat o její výrobě.

Lze tedy konstatovat, že epoxidový i polyurethanový nátěr pigmentovaný železitou slídou při její optimální koncentraci podstatně zvýší antikorozi vlastnosti především vrchních nátěrů nebo nátěrů určených jako vrstva mezi základním

a vrchním nátěrem v systémech pro těžkou korozní ochranu (korozní prostředí klasifikované jako C4, C5). Tyto nátěry je vždy nutné kombinovat s vhodným základním nátěrem, např. pigmentovaným zinkovým prachem. Pro méně korozně náročné aplikace je vhodný také alkydový systém pigmentovaný železitou slídou.

Práce vznikla za podpory MŠMT v rámci řešení výzkumného záměru MSM 2531 00001.

LITERATURA

1. Krongauz V. V., Schmid S. R., Vandeberg J. T.: *Prog. Org. Coat.* 26, 145 (1995).
2. Johnson W. C.: *J. Coat. Technol.* 66, 47 (1994).
3. Jacobs P. B., Mertes H., Dearth R. S.: *Eur. Coat. J.* 1996 (9), 594.
4. Kalenda P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 2235 (1992).
5. Kalenda P.: *Polym., Paint Colour J.* 37, 88 (1991).
6. Wiktorek S., John J.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 66, 155 (1983).
7. Bishop D. M.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 64, 57 (1981).
8. Kalendová A.: 3rd *International Conference on Inorganic Pigments and Binders, Ústí nad Labem, 1999*. Sborník str. 10. Ústí nad Labem 1999.
9. ISO 6270:1980 *Determination of resistance to humidity – Continuous condensation.*
10. ISO 7253:1996 *Determination of resistance to neutral salt spray fog.*
11. Kalendová A.: *Anti-Corros., Methods Mater.* 45, 345 (1998).
12. Kalendová A.: *Pigm. Resin Technol.* 27, 225 (1998).

A. Kalendová, P. Kalenda, and J. Šňupárek (*Department of Paints and Organic Coatings, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Effects of Nonisometric Pigment Particles in Organic Coatings for Corrosion Protection**

The paper deals with the effects of nonisometric pigments on anticorrosion properties of coating films. Optimum concentrations of iron mica, muscovite, and graphite in coatings were determined. The results obtained with the natural iron mica were compared with those obtained for the synthetic product. Epoxy resins, polyurethane, and alkyd resins were used in the coatings. Pigmentation with iron mica considerably enhances the protection function of top coatings in corrosive media.

VLIV PARAMETRŮ PROCESU NA „CROSS-FLOW“ MIKROFILTRACI DISPERZNÍCH SYSTÉMŮ

PETR MIKULÁŠEK, PETR DOLEČEK, JIŘÍ CAKL,
PETR POSPÍŠIL a DAGMAR ŠMÍDOVÁ

Katedra chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
e-mail: Petr.Mikulasek@upce.cz

Došlo dne 30.IX.2002

Klíčová slova: mikrofiltrace, disperzní systémy, testování, procesní charakteristiky, intenzifikace procesu

Obsah

1. Úvod
2. Testování mikrofiltračních membrán
 - 2.1. Stanovení propustnosti tekutin
 - 2.2. Stanovení distribuce velikostí pórů
3. Chemicko-inženýrské charakteristiky mikrofiltrace
 - 3.1. Vliv parametrů procesu na intenzitu toku permeátu
 - 3.2. Mechanismus zanášení membrán při mikrofiltraci
4. Intenzifikace procesu mikrofiltrace
 - 4.1. Mikrofiltrace s rotující membránou
 - 4.2. Mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy
 - 4.3. Mikrofiltrace v přítomnosti vestaveb
 - 4.4. Mikrofiltrace v přítomnosti dvoufázového toku kapalina–plyn
 - 4.5. Vliv elektrochemických vlastností disperzí na mikrofiltraci
5. Závěr

1. Úvod

Hlavní předností membránových separačních metod je jejich jedinečná dělicí schopnost, nízká spotřeba energie a široký rozsah pracovních teplot v závislosti na charakteru separované směsi a materiálu membrány. V mnoha případech je membránová separace jedinou použitelnou separační technikou při dané aplikaci. Názvem tlakové membránové procesy se zpravidla označují čtyři typy separačních technik: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Jejich společným znakem je použití polopropustné membrány jako separačního elementu a tlakového rozdílu jako hnací síly transportu přes membránu. Vzájemná odlišnost spočívá ve velikostech používaných tlakových rozdílu, vlastnostech membrán a převažujícím transportním mechanismu. Separační účinek mikrofiltračních (a ultrafiltračních) membrán se zjednodušeně vysvětluje jako dělení částic na základě různých velikostí a tvaru částic a pórů membrány. Při mikrofiltraci jde o zachycení velmi jemných heterogenních částic o velikosti v rozmezí od 0,1 do 10 μm dispergovaných

v kapalině. V některých případech je však významný i vliv náboje nebo smáčivosti povrchů separovaných částic a membrány. Průmyslově nejčastěji používaným uspořádáním tlakových membránových procesů je tzv. „cross-flow“ způsob, při kterém, na rozdíl od způsobu s jednosměrným tokem, kdy je směr přítoku nástřiku a toku permeátu v membráně shodný, je obvykle tok kapaliny orientován podél povrchu membrány a permeát odtéká v kolmém směru na vstupní proud (příčný tok). Při tomto způsobu provedení membránové separace zpravidla nevzniká kalový koláč, protože relativní pohyb mezi membránou a zpracovávanou disperzí omezuje kumulaci částic na povrchu membrány, čímž je zachován vyšší počáteční průtok tekutiny. Tento způsob membránové separace však vyžaduje, na rozdíl od membránové separace s jednosměrným tokem, další dodávání energie do systému. Tato energie je při „cross-flow“ uspořádání spotřebována na cirkulaci zpracovávané kapaliny kolem membrány. Cirkulací při neustálém odvádění permeátu roste koncentrace zachycované složky v retentátu, ale zároveň dochází k poklesu průtoku permeátu.

Základním problémem při realizaci všech tlakových membránových procesů je výroba a následně výběr membrán, jež jsou hodnoceny především podle takových kritérií, která určují jejich separační vlastnosti, tj. množství prošlého permeátu a účinnost odstranění nežádoucích částic. Jejich dobrá využitelnost je proto podmíněna úzkou distribucí velikostí pórů, homogenní porézni strukturou a poměrně velkou porozitou. Selektivita membrán je ovlivňována především způsobem přípravy a výrazně se u jednotlivých typů membrán liší. Výběr materiálu a tvaru membrány (svazky dutých vláken, rovinné, trubkové, nebo jako vícekanálové tvarovky) závisí především na zpracovávaném systému a pracovních podmínkách procesu. Při vlastní realizaci membránového procesu je pak nutné v prvé řadě věnovat pozornost vzájemnému vztahu vlastností souvisejících s materiálem a strukturou membrány (rozdělení velikostí pórů, hustota pórů, chemické a elektrické charakteristiky povrchu membrány) a funkčními vlastnostmi membrány (zadržování částic, tok permeátu).

2. Testování mikrofiltračních membrán¹⁻⁵

Znalost struktury a vlastností mikrofiltračních membrán má velký význam při řešení úkolů jak v teorii membránových procesů, tak i při jejich úspěšné průmyslové realizaci. Výrobci membrán ve většině případů udávají pouze data o daném rozmezí pH, teplot a tlaků, příp. o permeabilitě membrány a zadržování některých molekul za definovaných poměrů. Údaje o struktuře membrán, velikosti pórů a jejich rozdělení jsou však z hlediska porovnávání různých typů membrán i z hlediska jejich použití pro příslušný separační proces velmi důležité, neboť poskytují informaci o kvalitě a selektivitě membrány, příp. vlivu podmínek přípravy membrány na její výsledné vlastnosti. Testování mikrofiltračních (a v některých případech i ultrafiltračních) membrán bylo zaměřeno na zjištění základních chemicko-fyzikálních vlastností a popis geo-

metrie porézní struktury; dále byly stanovovány průtokové charakteristiky tekutin (vzduch, voda) a separační vlastnosti membrán. Obsahově tyto práce vycházely především z řešení hospodářských smluv (VÚEK – TERRONIC, Hradec Králové), kdy se naše pracoviště podílelo na vývoji tuzemských keramických membrán na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a také z toho důvodu, že pro způsob provádění, klasifikaci a vyhodnocení vlastností membrán doposud neexistovala jednotná metodika. Proto byl výzkum zaměřen na popis vhodných metod testování základních charakteristik porézní struktury trubkových keramických membrán a na základní interpretaci naměřených výsledků. Pozornost byla zaměřena především na propustnost membrán při průtoku plynů a kapalin, na určení maximálního póru membrány (tzv. „bubble-point a integrity test“) a na stanovení distribuce velikostí pórů.

2.1. Stanovení propustnosti tekutin³⁻⁵

Stanovení propustnosti plynů a kapalin je jednou z důležitých charakteristik porézní struktury membrány. Z hlediska správné interpretace výsledků a možnosti porovnávání různých typů membrán však hraje důležitou roli uspořádání experimentu, konstrukce testovací cely, příprava membrány pro měření a v neposlední řadě i čistota tekutin procházejících přes membránu. V některých případech je nezbytné při vyhodnocování experimentálních dat vzít v úvahu charakter toku a stlačitelnost proudícího plynu, změny aktivní plochy membrány (především u jednovrstvých membrán) a zanášení membrány vlivem případných nečistot v testovacích tekutinách. Pomocí vypracovaných postupů a navržených speciálních testovacích cel (umožňujících měření membrán o délce až 1000 mm) byly proměřeny různé typy keramických mikrofiltračních membrán (řada membrán v jedno-, dvou- i třívrstevném provedení). Výsledky testů propustnosti byly použity především pro klasifikaci a charakterizaci membrán jedné výrobní šarže. Zároveň však byly diskutovány i vztahy mezi jejich základními strukturálními parametry souvisejícími s procesem přípravy (velikost pórů, tloušťka a porozita aktivní vrstvy) a jejich separačními charakteristikami.

2.2. Stanovení distribuce velikostí pórů^{1,2,4}

Tato metoda založená na průtoku tekutiny smáčenou membránou získala široké uplatnění zejména při určení maximálních rozměrů pórů, a to především proto, že se jedná o nedestruktivní metodu a že proměřenou membránu lze dále použít pro separační testy. Kapalina s nízkým povrchovým napětím a nízkou těkavostí, kterou je membrána smáčena, je v póru membrány držena kapilárními silami (silami mezipovrchového napětí) proti síle tlakového rozdílu ΔP , která se snaží kapalinu z póru vytlačit. Dosáhne-li tlakový rozdíl, za předpokladu, že membrána je tvořena systémem rovných kapilár s kruhovým průřezem, které procházejí přes celou tloušťku membrány, podle Laplaceovy rovnice hodnoty

$$\Delta P = 2\sigma \cos \phi / r \quad (1)$$

kde σ je povrchové napětí kapaliny, ϕ úhel smáčení a r poloměr póru, je kapalina z póru vytlačena a pórem začne protékat protlačovaná tekutina (vzduch, dusík). Moment otevření pórů

maximálního rozměru se indikuje vizuálně podle tvorby bublin nad povrchem membrány. Z naměřené hodnoty tlakového rozdílu a znalosti povrchového napětí smáčivé kapaliny a úhlu smáčení membrány kapalinou lze z rovnice (1) určit přímo maximální průměr póru. Z časové závislosti poklesu tlaku uvnitř membrány nasycené smáčivou kapalinou lze jednoznačně zjistit, zda příslušná membrána neobsahuje póry o velikosti vyšší, než odpovídá maximální hodnotě přípustné pro danou typovou řadu keramických membrán. Tyto testy byly významné při zkouškách jednotlivých membrán těsně před jejich aplikací v těch oblastech, kde bylo nutné přesně dodržet selektivitu dělení (např. pro separace v potravinářství nebo farmacii). Metoda průtoku tekutiny smáčenou membránou byla použita i pro určení distribuce velikostí pórů na základě vyhodnocení závislosti průtoku plynu přes membránu na tlakovém rozdílu, a to jak u smáčeného, tak suchého vzorku s maximální velikostí pórů od 0,1 do 15 μm (tzv. modifikovaný „bubble-point test“). V případě, že membrána obsahuje póry s rozdílným poloměrem (což je případ reálných membrán), pak zvyšování tlaku vede k vytlačování kapaliny z pórů menšího rozměru a propustnost vzrůstá na určitou velikost. Proces je obvykle zobrazen nelineární závislostí objemového průtoku plynu na tlakovém rozdílu $Q = f(\Delta P)$. Při tlakovém rozdílu nižším než $\Delta P_{\min} = (2\sigma/r_{\max}) \cos \phi$ je membrána pro tekutinu nepropustná. Při tlakovém rozdílu ΔP_{\min} začíná tok přes největší póry. S růstem tlakového rozdílu se otvírají stále menší póry, přičemž průtok jedním pórem je dán Hagen-Poiseuillovým vztahem

$$q = \pi r^4 \Delta P / 8 \mu L \quad (2)$$

kde μ je dynamická viskozita a L je délka póru. Při tlakovém rozdílu $\Delta P_{\max} = (2\sigma/r_{\min}) \cos \phi$ se stanou propustnými nejmenší póry. Při dalším zvyšování tlakového rozdílu průtok Q roste proporcionálně. Poloměr pórů pak leží v rozmezí od r_{\max} do minimální hodnoty $r_{\min} > 0$. Matematickým zpracováním experimentálních dat (na pracovišti je k dispozici experimentální aparatura a uživatelský program pro PC umožňující vyhodnocení experimentálních dat) jsou pak určovány distribuce velikostí pórů a počítány hodnoty maximální velikosti pórů r_{\max} , minimální velikosti pórů r_{\min} , střední velikosti pórů $r_{\text{stř}}$, směrodatné odchylky s_r a relativní šířky distribucí α .

V závěrečné etapě řešení této problematiky byla pozornost zaměřena na experimentální ověření dříve navržených korekcí výpočtových vztahů pro stanovení distribuce velikostí pórů keramických membrán popsanou metodou. Jednalo se zejména o experimentální studium vlivu stlačitelnosti testovacího plynu a vyhodnocení příspěvku difuzního Knudsenova toku nejmenšími póry membrány na výslednou distribuci velikostí pórů. Postup pro výpočet distribuce velikostí pórů membrány byl též rozšířen o statistickou analýzu naměřených a vypočítaných dat. Bylo také prokázáno, že danou metodu lze použít i ke studiu zanášení membrán. Z porovnání distribuce velikostí pórů před a po provedení membránové separace lze usuzovat, zda dochází k úplnému blokování nebo zužování pórů membrány. Závěrem lze konstatovat, že popsané testovací metody membrán (průtokové charakteristiky a distribuce velikostí pórů) jsou významnou charakteristikou membrán zvláště v průběhu jejich přípravy, slouží pro porovnávání různých typů membrán a rozhodují částečně o volbě membrány pro daný separační proces.

3. Chemicko-inženýrské charakteristiky mikrofiltrace^{6–13}

Chování každého typu membrány při dané separaci je výrazně ovlivněno charakterem separované směsi. Z tohoto pohledu jsou všechny dříve uvedené způsoby testování membrán pouze základním vodítkem pro výběr určitých membrán v dané typové řadě, neboť pro přesné určení separačních charakteristik a výkonů membrán jsou nezbytné laboratorní experimenty příslušného systému membrána–separovaná látka.

3.1. Vliv parametrů procesu na intenzitu toku permeátu^{6,7,9}

Pro testování byly použity komerční disperze PVC, akrylátového kopolymeru SOKRAT, modifikované disperze poly(vinylacetátu) (DUVILAX) a disperze Al_2O_3 ve vodě. Základním prvkem experimentálních zařízení byla „cross-flow“ mikrofiltrační cela osazená trubkovými keramickými vícevrstevnými membránami s aktivní vrstvou umístěnou na vnitřním povrchu trubky. Byly proměřeny základní procesní charakteristiky mikrofiltrace uvedených disperzních systémů, a to zejména vliv tlakového rozdílu a rychlosti proudění nástríku na hodnotu intenzity průtoku permeátu. Současně byl sledován vliv velikosti a charakteru separovaných částic a vzájemných interakcí částic disperzního systému na výkonnost procesu.

Bylo zjištěno, že intenzita toku permeátu se nejprve s rostoucím tlakovým rozdílem zvyšuje a po dosažení určité limitní hodnoty tlakového rozdílu je jeho vliv na intenzitu toku permeátu nevýrazný. Průběh této závislosti je však zpravidla ovlivněn charakterem (především stlačitelností) částic disperzního systému. Lze konstatovat, že tlakový rozdíl není obvykle výrazným intenzifikačním faktorem procesu. Zvláště u některých méně stabilních disperzních systémů může při vyšších tlacích docházet k překročení koagulačního tlaku, přičemž se na povrchu membrány vytvoří vrstvička koagulované disperze (gelu) s velmi nízkou propustností. Provozní tlakový rozdíl by se měl pohybovat v rozmezí od 100 do 300 kPa.

Vliv charakteru proudění zpracovávané disperze na účinnost separačního procesu je při mikrofiltraci disperzních systémů výrazný. Kombinuje se zde řada jevů, z nichž některé účinnost procesu zvyšují, jiné naopak působí negativně. Rychlost proudění nástríku nad membránou ovlivňuje především:

- rozrušování a tvorbu filtračního koláče (gelové vrstvy) na povrchu membrány,
- stabilitu disperzního systému,
- disipaci mechanické energie.

Pokud je zpracovávaná disperze při proudění (mechanickým namáháním) stabilní (jako např. disperze PVC), pak se zvyšující se rychlostí proudění cirkulující disperze (resp. rychlostí deformace na povrchu membrány) vzrůstá i intenzita toku permeátu a účinnost membránového procesu se zvyšuje. U některých typů sledovaných disperzí však při vyšších rychlostech proudění docházelo k jejich destabilizaci (koagulaci) buď vlivem zvýšení teploty nástríku, ke kterému dochází disipací mechanické energie při proudění (zvláště v případě koncentrovanějších disperzních systémů), nebo tím, že je při proudění částicím disperze udělována velká kinetická energie umožňu-

jící překonání stabilizační energetické bariéry. K destabilizaci disperze mechanickým namáháním nemusí docházet pouze při proudění podél povrchu membrány, ale i v dalších částech cirkulačního obvodu, jako je např. čerpadlo, regulační armatury apod.

Disperzní systémy obsahují částice převážně kulového tvaru. Strukturální stabilita dispergovaných částic se mění v závislosti na typu dispergované látky od tuhých, stabilních, až po měkké, snadno deformovatelné částice. Pevnou, neměnnou strukturu vykazují například disperze na bázi PVC, výrazně nižší tuhost mají poly(vinylacetátové) a akrylátové disperze a nejnějněji deformovatelné částice mají olejové emulze. U polymerních disperzí se velikost částic pohybuje v rozmezí od 0,05 do několika μm . Šířka distribuce velikosti částic je relativně úzká a je závislá na typu a způsobu přípravy disperze. Avšak u odpadních polymerních disperzí je distribuce velikosti částic obvykle mnohem širší, neboť tyto systémy obsahují různá aditiva nebo dispergované mechanické nečistoty. V případě, že je velikost pórů membrány srovnatelná s velikostí nejmenších separovaných částic, mohou být v průběhu procesu póry membrány těmito částicemi blokovány, a tím může docházet k výraznému časovému poklesu průtoku permeátu. Disperzní systémy jsou vzhledem k velkému mezifázovému povrchu nestabilní a příznačný je jejich sklon ke koagulaci. Odolnost disperzního systému vůči koagulaci se označuje jako stabilita disperze. Stabilita disperze ovlivňuje především míru zanášení membrány, příp. tvorbu gelové vrstvy na povrchu membrány. V případě stabilních disperzí (PVC a disperze Al_2O_3 ve vodě) byly získány vysoké hodnoty intenzity toku permeátu. Avšak v důsledku vysokých stříhových rychlostí vyvolaných odstředivými čerpadly využívanými k dopravě disperzí při mikrofiltraci nebo vysoké koncentrace tuhých látek v gelové vrstvě u povrchu membrány se stabilita polymerních disperzí snižuje. Nejeefektivnější cestou ke zvýšení stability těchto systémů je přidání povrchově aktivních látek nebo úprava pH nástríku. V tomto případě se pozitivně projevila přítomnost částic pigmentu a zvýšené množství povrchově aktivních látek, které byly do systému přidány při dispergaci pigmentu při mikrofiltraci akrylátových nátěrových hmot.

3.2. Mechanismus zanášení membrán při mikrofiltraci^{11–13}

Kromě výše uvedených faktorů ovlivňujících proces mikrofiltrace byl rovněž studován průběh a mechanismus zanášení membrán. Získaná experimentální data byla porovnávána s daty vypočítanými pomocí modelů pro předpověď ustálené hodnoty intenzity toku permeátu (filmový model, model stříhově indukované difuze a migrační model). Bylo prokázáno, že ani jeden z těchto modelů dostatečně nevystihuje průběh experimentálně získaných závislostí. Proto byly navrženy a diskutovány matematické modely pro výpočet ustálené hodnoty intenzity toku permeátu založené jednak na předpokladu Einsteinova-Stokesova a stříhově indukovaného difuzního koeficientu a jednak na teorii kritické rychlosti toku. Výsledky získané při „cross-flow“ mikrofiltraci disperzních systémů na keramických membránách ukazují, že pro nalezení optimálních parametrů procesu je nezbytné zejména podrobné studium mechanismů zanášení membrány. Byl navržen jednoduchý postup pro stanovení dominantního mechanismu zanášení membrány vycházející z analýzy počátečního poklesu inten-

zity toku permeátu a průběhu promývání membrány po skončení procesu mikrofiltrace. Výsledky experimentů potvrzují fakt, že dominantní odpor celého procesu je soustředěn v mezní vrstvě v těsné blízkosti membrány a že tvorba této mezní vrstvy není ovlivňována charakterem membrány. Experimentální výsledky rovněž ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány i elektrostatickými interakcemi ve studovaném systému. Bylo též prokázáno, že sekundární membrána tvořená z odstraňovaných částic může chránit vlastní membránu před vnitřním zanášením menšími dispergovanými částicemi (zvláště u systémů s širokou distribucí velikosti částic), a tím přispívá k vyššímu a stabilnějšímu průtokům permeátu.

4. Intenzifikace procesu mikrofiltrace¹⁴⁻³²

Nejzávažnějším problémem mikrofiltrace (a obecně všech tlakových membránových procesů) je časový pokles intenzity toku permeátu, který významným způsobem ovlivňuje její ekonomické využití. Pokles průtoku permeátu, vztažený na průtok čisté vody membránou, může být např. při ultrafiltraci relativně čistého nástríku pouze několik procent průtoku čisté vody, avšak více než 90 % ve stejném případě při použití mikrofiltrace. Příčiny snížení intenzity toku permeátu jsou obvykle děleny na tzv. zanášení („fouling“), což je nevratný jev, a koncentrační polarizaci, což je rovnovážný děj. Rozsah koncentrační polarizace a jejích důsledků klesá se vzrůstající rychlostí proudění podél membrány a se zvyšující se mírou turbulence. Těchto faktorů se nejnáze dosáhne u trubkových membránových modulů, které jsou relativně odolné vůči zanášení; naopak málo odolné jsou moduly vinuté a s dutými vlákny. Při zpracování materiálů, které mají zvýšenou tendenci k zanášení membrány, je nutné použít periodického zpětného promývání i za použití povrchově aktivních látek nebo enzymů. K redukci poklesu průtoku permeátu existuje řada metod, které lze rozdělit do dvou základních skupin. První vyžaduje přerušování procesu (chemické a mechanické čištění a zpětné promývání membrán), druhou skupinu metod lze použít bez přerušování příslušného membránového separačního procesu (kontinuální předčišťování nástríku, ovlivnění interakčních jevů mezi částicemi a povrchem membrány a hydrodynamické metody). Druhá skupina metod zahrnuje následující opatření¹⁶:

- 1) zvýšení míry turbulence při proudění nástríku
 - a) zvýšením rychlosti proudění nástríku
 - b) vyvoláním sekundárního proudění
 - rotačním pohybem membrány (Taylorovy víry)
 - turbulizátory (pevné, fluidní vrstva)
 - vhodným tvarem kanálu (Deanovy víry)
 - 2) umělé vytvoření migračního jevu
 - 3) použití pulzačního dávkování nástríku
 - 4) použití elektrického a magnetického pole a ultrazvuku
 - 5) ovlivnění interakčních jevů
 - a) výběrem materiálu membrány
 - b) úpravou povrchu membrány
 - c) změnou iontového prostředí zpracovávané látky
 - 6) zvýšení teploty nástríku
 - 7) zvýšení rozdílu tlaků nad a pod membránou
- Výběr vhodné metody intenzifikace membránového procesu bude závislý především na materiálu membrány, uspo-

řádání membránového modulu, charakteru separované směsi, experimentálně stanovených procesních charakteristikách a jejich optimalizaci a v neposlední řadě i na ekonomickém zhodnocení celého separačního procesu.

4.1. Mikrofiltrace s rotující membránou^{14,15,17-19}

Jedním z možných způsobů realizace membránové separace s příčným tokem je využití principu rotačního Couetteova toku (tok mezi dvěma soustřednými válci s vnitřním rotujícím válcem). Při zvyšování úhlové rychlosti vnitřního válce se laminární tok v mezikruží stává nestabilním (v závislosti na geometrii systému a vlastnostech kapaliny) a v systému se vytváří sekundární proudění ve formě tzv. Taylorových vírů. Toto sekundární proudění (ve tvaru prstenců okolo rotujícího válce) má velký praktický význam právě v oblasti intenzifikace membránových procesů. V případě, že membrána je umístěna na vnějším povrchu vnitřního rotujícího válce, může toto sekundární proudění efektivně snižovat vliv koncentrační polarizace a zanášení pórů membrány částicemi separované disperze jak vlivem zvýšeného radiálního promíchávání, tak i odstředivé síly působící na částice. Zároveň je dosahováno vysokých stříhových rychlostí na povrchu rotující membrány. I když tento způsob intenzifikace má některé nevýhody (zvýšené nároky na energii, problematika těsnění a výměny membrán a obtížné zvětšování měřítka zařízení – „scale-up“), výhody této metody jsou převažující. V systému je dosahováno velkých stříhových rychlostí, které nejsou závislé na axiálním toku nástríku podél membrány, a intenzivního promíchávání vlivem Taylorových vírů. Tyto faktory významně zvyšují výkonnost membránové separace, což v důsledku znamená, že k dosažení stejných objemů permeátu (ve srovnání s „cross-flow“ systémem) je potřebná mnohem menší plocha membrány. Navíc je tento systém vhodný pro separaci těžko filtrovatelných (viskózních) kapalných systémů, což je častý případ při separacích např. v biotechnologických procesech.

Pro testování byly použity dva rozdílné systémy využívající tohoto způsobu intenzifikace. První z nich byl komerčně vyráběný systém (BENCHMARK, Membrex, USA) s hydrofilní polysulfonovou membránou; druhý systém (navržený a vyrobený na Katedře chemického inženýrství) využívá mikrofiltrační celou osazenou trubkovou keramickou vícevrstvou membránou s aktivní vrstvou umístěnou na vnějším povrchu trubky. Pro experimenty byly použity jak disperze polymerních částic s přesně definovanou velikostí, tak i komerční disperze akrylátového kopolymeru SOKRAT. Z výsledků experimentů vyplývá, že odstředivá síla působící na částice disperze a sekundární proudění (Taylorovy víry) vzniklé rotací membrány podstatně snižují zanášení membrány (odpor filtračního koláče byl při nejvyšších hodnotách úhlové rychlosti zanedbatelný). Experimentální výsledky rovněž ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány i hodnotou stříhové rychlosti na povrchu membrány. Je zřejmé, že při stejných hodnotách stříhových rychlostí byla ustálena hodnota intenzity toku permeátu přibližně 2× vyšší v případě rotačního modulu než u „cross-flow“ uspořádání. Avšak stejných hodnot intenzity toku permeátu bylo u „cross-flow“ systému dosaženo při 3–4× vyšší hodnotě stříhové rychlosti než v případě rotačního systému. Tento fakt je velmi důležitý z hlediska stability disperzního systému.

K dosažení stejných objemů permeátu (stejného výkonu membránového zařízení) lze použít velmi nízkých axiálních rychlostí nástřiku bez nutnosti zvyšovat rychlost proudění v celém objemu separované disperze, které by mohlo vést (u některých typů polymerních disperzí) k její destabilizaci.

Kromě výše uvedených faktorů ovlivňujících proces intenzifikace mikrofiltrace pomocí rotující membrány byl rovněž studován průběh a mechanismus zanášení membrán. Na pracovišti byl rovněž navržen matematický model průtoku čisté kapaliny (vody) rotující membránou. Tento model (zahrnující řešení Navierovy-Stokesovy rovnice a rovnice kontinuity společně s Darcyho rovnicí) byl částečně řešen numericky a získané teoretické výsledky byly porovnávány s dříve publikovaným modelem a experimentálními daty. Navržený model (i když nezahrnuje vliv sekundárního proudění) byl pro studovaný rotační membránový systém v uspokojivé shodě s experimentálními výsledky.

4.2. Mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy^{20–24}

Použití fluidní vrstvy pro intenzifikaci membránových separací není novou záležitostí, avšak s rozvojem keramických membrán, jež vykazují proti polymerním membránám vysokou mechanickou pevnost, nabývá tato technika v současné době na významu zvláště v oblasti membránových bioreaktorů. Tento způsob intenzifikace membránové separace však vyžaduje vertikální umístění trubkové membrány. Fluidující částice (polymerní, skleněné nebo kovové) zvyšují v těchto systémech míru turbulence v okolí membrány, snižují tloušťku mezní vrstvy a vliv koncentrační polarizace a v neposlední řadě zvyšují transport hmoty od povrchu membrány do hlavního proudu, a tím přispívají k vyšším a stabilnějším průtokům permeátu.

Experimenty byly prováděny s keramickými membránami se středním průměrem pórů 0,2 μm a dvěma typy disperzí (disperze práškového Al_2O_3 ve vodě a disperze kopolymeru VAc-Et) na experimentálním zařízení s dvěma moduly, jež umožňovalo provádět současně měření jak v systému s fluidní vrstvou, tak i v „cross-flow“ systému. Byl sledován především vliv vlastností fluidujících částic (olověné, ocelové a skleněné koule s různým průměrem) na povrch membrány a dále vliv mezerovitosti a stability fluidní vrstvy na intenzitu toku permeátu. Z experimentálních výsledků toku čisté kapaliny (vody) přes keramickou membránu vyplývá, že fluidní vrstva neovlivňuje permeabilitu membrány. Avšak v případě použití olověných částic došlo vlivem zanášení pórů membrány otěry z částic a vlivem snížení porozity aktivní vrstvy membrány (v důsledku velké hybnosti částic) k výraznému poklesu intenzity toku permeátu membránou. Tato skutečnost je důležitá při volbě vhodných částic používaných pro fluidní vrstvu.

Experimentální výsledky mikrofiltrace disperzních systémů ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány mezerovitostí fluidní vrstvy. Hodnoty intenzity toku permeátu vykazují maximum při mezerovitosti vrstvy okolo hodnoty 0,8 a jsou ve srovnání s „cross-flow“ systémem v případě polymerní disperze přibližně 5 \times vyšší. Tento jev je vysvětlován přechodem homogenní fluidní vrstvy ve vrstvu nehomogenní (pístující), kdy zvyšování intenzity průtoku permeátu membránou je způsobeno jednak zvýšenou turbulentí, ale zvláště pak intenzivním

rozrušováním tvořícího se filtračního koláče (gelové vrstvy) na povrchu membrány vlivem styku částic fluidní vrstvy s povrchem membrány.

4.3. Mikrofiltrace v přítomnosti vestaveb²⁵

Použitím vestavby umístěné v nástřikovém kanále se při stejném objemovém průtoku nástřiku snižuje průtočný průřez. Současně však dojde ke zvýšení střední rychlosti proudění. Již proto se předpokládá pozitivní vliv vestaveb na zvýšení hodnoty intenzity toku permeátu.

Byl studován vliv uspořádání vestaveb, rychlosti proudění nástřiku a stříhové rychlosti na stěně membrány na změny hodnoty intenzity toku permeátu. Měření byla prováděna v trubkové keramické membráně o vnitřním průměru 7 a 6 mm. Bylo použito pět hladkých válcových vestaveb s průměrem v rozmezí 2–6 mm. Jako modelová kapalina byla použita olejová emulze o koncentraci 0,5 hm. %.

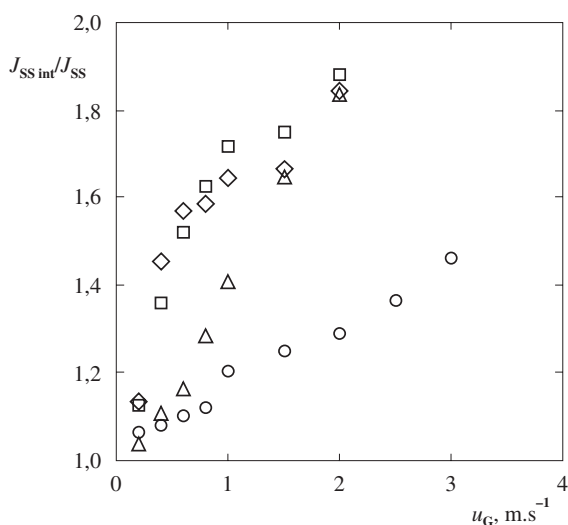
Z analýzy výsledků experimentů vyplynulo, že umístění vestavby vede, ve srovnání s prázdnou trubkou, ke zvýšení hodnoty intenzity toku permeátu. Experimenty dále ukázaly, že veličinou, která nejvíce ovlivňuje intenzitu toku permeátu, je stříhová rychlost na stěně membrány.

4.4. Mikrofiltrace v přítomnosti dvoufázového toku kapalina–plyn^{26–31}

V posledních několika letech se v literatuře objevily první studie použití techniky dvoufázového toku kapalina–plyn jako účinného postupu pro narušování či odstraňování koláčové (gelové) vrstvy nebo potlačení koncentrační polarizace v průběhu membránové „cross-flow“ separace. Proces je obvykle realizován tak, že do proudu nástřiku separované látky je přímo přidáván plyn (vzduch, dusík), který se od retentátu oddělí v zásobní nádrži membránové jednotky. Publikované údaje ukazují, že intenzita toku permeátu může být v případě dvoufázového toku značně vyšší než hodnoty intenzity toku permeátu bez přídavku plynu. Tento způsob provádění membránové „cross-flow“ separace by bylo možné použít pro celou řadu aplikací, od separace roztoků makromolekulárních látek, přes zpracování fermentačních produktů, příp. suspenzí buněk (imobilizovaných enzymů), až k membránovým bioreaktorům.

V současné době je studium dvoufázového toku kapalina–plyn při membránové „cross-flow“ separaci především experimentálního charakteru, přičemž většina prací je zaměřena na využití tohoto procesu při ultrafiltraci. Jen velmi málo bylo publikováno o teoretických aspektech procesu. Cílem našeho výzkumu je proto především navrhnout na základě rozsáhlého souboru experimentálních dat matematický model popisující vztah mezi intenzitou toku permeátu a chemicko-inženýrskými parametry procesu mikrofiltrace, jehož použití povede ke zjednodušení návrhu mikrofiltračních zařízení a stanovení optimálních podmínek separace.

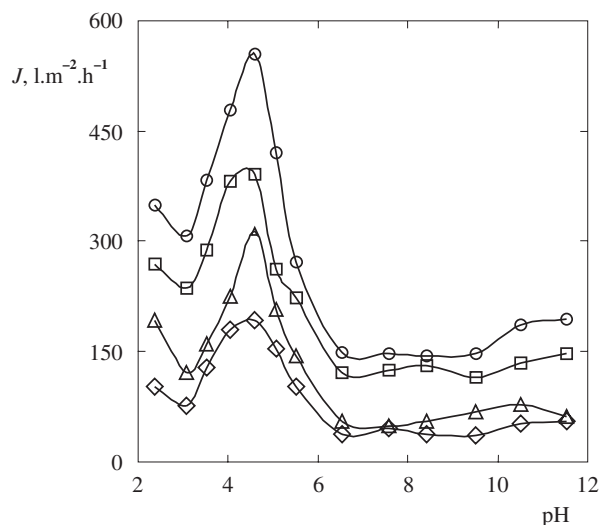
Experimentální část byla zaměřena na studium vlivu dvoufázového toku kapalina–plyn na průběh mikrofiltrace vodních disperzí TiO_2 na keramických membránách na bázi Al_2O_3 . Pozornost byla zaměřena především na vliv různých rychlostí proudění kapaliny a plynu a vliv periodického průtoku plynu na intenzitu toku permeátu.



Obr. 1. Závislost poměru ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při mikrofiltraci se vzduchem a bez vzduchu na rychlosti proudění vzduchu při různých hodnotách rychlosti proudění nástříku a tlakového rozdílu (koncentrace disperze 1 hm. %): $\diamond u = 0,5$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\square u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\triangle u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa; $\circ u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa

Provedené experimenty dokazují, že průběh mikrofiltrace modelového disperzního systému je ovlivňován jak rychlostí proudění nástříku, tak především použitím dvoufázového toku kapalina–plyn. Na obr. 1 jsou znázorněny závislosti poměru ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při mikrofiltraci se vzduchem a bez vzduchu na rychlosti proudění vzduchu pro různé hodnoty rychlosti proudění kapaliny a tlakového rozdílu nad a pod membránou. Zvýšení ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při dvoufázovém toku, ve srovnání se systémem bez průtoku vzduchu (obr. 1), je způsobeno pravděpodobně zvýšenou turbulencí při dvoufázovém toku a současně i kontaktem bublin vzduchu s povrchem membrány. Tyto jevy způsobí, že se tloušťka mezní vrstvy (koncentračně-polarizační vrstvy) na povrchu membrány sníží, a tím se sníží zároveň i odpor proti průtoku permeátu membránou. Ze závislosti znázorněné na obr. 1 je zřejmé, že maximálního intenzifikačního účinku dvoufázového toku (ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při dvoufázovém toku byly přibližně 1,9× vyšší než hodnoty získané při mikrofiltraci bez vzduchu) je dosaženo při rychlosti proudění nástříku 1 m.s⁻¹, tlakovém rozdílu nad a pod membránou 100 kPa a při rychlosti proudění vzduchu v rozmezí 0,5–1,5 m.s⁻¹. Při dalším zvyšování rychlosti proudění plynu poměr ustálených hodnot intenzity toku permeátu roste nevýrazně.

Při periodickém proudění plynu během mikrofiltrace není intenzifikační účinek dvoufázového toku tak výrazný, závisí však na způsobu provedení periodického režimu mikrofiltrace a na koncentraci použité disperze. Pro disperzi o koncentraci 1 hm. % se ve všech případech vliv periodického proudění plynu na změnu intenzity toku permeátu téměř neprojevuje, zatímco v případě 5% disperze jsou tyto změny významnější. Současně bylo zjištěno, že mezerovitost a tloušťka filtračního koláče s rostoucí rychlostí proudění plynu vzrůstá, avšak hodnota odporu filtračního koláče se snižuje.



Obr. 2. Závislost ustálené hodnoty intenzity toku permeátu na pH vodné disperze TiO₂ (koncentrace disperze 5 hm. %): $\diamond u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\triangle u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa; $\square u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\circ u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa

Z hlediska energetické spotřeby na jednotku objemu filtrátu se použití dvoufázového toku kapalina–plyn při mikrofiltraci jeví výhodné, avšak je nutno vzít v úvahu uspořádání modulu a provést optimalizaci provozu průmyslového mikrofiltračního zařízení.

4.5. Vliv elektrochemických vlastností disperzí na mikrofiltraci³²

Hodnota pH má významný vliv na hodnotu intenzity toku permeátu, zejména v okolí isoelektrického bodu některých koloidních disperzí, které mají sklon k nestabilitě a usazování. Také ζ -potenciál anorganických membrán (jako Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ a TiO₂) je ovlivněn hodnotou pH roztoku. Hodnota ζ -potenciálu má za následek i různé vzájemné působení mezi povrchem membrány a separovanou disperzí. Tyto změny mohou ovlivnit odpor membrány, a tím i charakteristiky separačního procesu.

Závislost ustálené hodnoty intenzity toku permeátu na pH při různých podmínkách separace (rychlost proudění nástříku, tlakový rozdíl nad a pod membránou) je zobrazena na obr. 2.

Všechny závislosti na obr. 2 vykazují stejný trend v celém rozsahu pH. Maximum ustálené hodnoty intenzity toku permeátu se nachází v blízkosti pH 4,5. Při tomto pH se nacházejí částice disperzního systému v isoelektrickém bodě. V rozmezí pH 6,5 až 11,5 se hodnota ζ -potenciálu (–55 mV) ani velikosti částic (300 nm) téměř nemění. Proto také intenzita toku permeátu zůstává přibližně stejná. Při hodnotách pH nižších než 6,5 začíná růst jak velikost, tak ζ -potenciál částic. To má za následek zvyšování intenzity toku permeátu, a to až do isoelektrického bodu. V rozmezí pH od 4,5 do 3,0 velikost částic roste a ζ -potenciál částic nabývá kladných hodnot, avšak ζ -potenciál membrány dosahuje isoelektrického bodu teprve při hodnotě pH 3,2. Z těchto důvodů jsou částice k membráně přitahovány, což má za následek zvětšování tloušťky filtračního koláče, resp. jeho odporu, a tím i snížení intenzity toku

permeátu. Pro hodnoty pH nižší než 3,0 dosahuje ζ -potenciál membrány kladných hodnot, a proto se ustálená hodnota intenzity toku permeátu opět zvyšuje v důsledku zvýšeného odpuzování částic disperze a povrchu membrány.

Vzhledem k tomu, že velikost částic je v nejkyselější oblasti pH přibližně o řád vyšší než v oblasti zásadité, je ustálená hodnota intenzity toku permeátu v této oblasti vyšší. To je způsobeno tím, že větší velikost částic má za následek vyšší mezerovitost a nižší hodnotu odporu filtračního koláče.

Z výsledků měření vyplývá, že na průběh mikrofiltrace vodných disperzí TiO₂ má pH, a tím i velikost a ζ -potenciál částic, výrazný vliv. Dále bylo prokázáno, že intenzita toku permeátu roste se zvyšující se rychlostí proudění nástríku, naopak se zvyšující se koncentrací nástríku intenzita toku permeátu klesá.

Použití modelu pro předpověď průběhu závislosti intenzity toku permeátu na čase je vhodné pro méně koncentrovanou disperzi a neupravenou disperzi. Při hodnotě pH disperze blízké isoelektrickému bodu částic TiO₂ jsou hodnoty vypočtené z navrženého modelu velmi odlišné od hodnot experimentálních³².

Vzhledem k podobným vlastnostem anorganických disperzních soustav bude pravděpodobně možné využít mikrofiltraci s intenzifikací pomocí změny iontového prostředí k odstraňování částic z vodných disperzí pomocí mikrofiltrace i pro jiné systémy membrána – disperze jako alternativní metodu k jiným separačním metodám jak ve výrobě, tak i čištění odpadních vod.

5. Závěr

Práce předkládá přehled o výsledcích studia základních charakteristik keramických mikrofiltračních membrán, faktorech ovlivňujících výkonnost procesu mikrofiltrace a některých metodách intenzifikace mikrofiltrace disperzních systémů.

Byly studovány vhodné metody testování a výběru membrán (průtokové charakteristiky a stanovení distribuce velikosti pórů), experimentálně sledovány chemicko-inženýrské charakteristiky „cross-flow“ mikrofiltrace (vliv tlakového rozdílu, rychlosti proudění nástríku nad membránou, typu membrány, velikosti dispergovaných částic a elektrostatických interakcí ve sledovaných systémech) a různé metody intenzifikace procesu mikrofiltrace (mikrofiltrace s rotující membránou, mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy, statických vestaveb a dvoufázového toku kapalina–plyn). Kromě toho byl studován i průběh a mechanismus zanášení membrán s cílem nalezení membrán a pracovních podmínek vhodných pro využití procesu při čištění odpadních vod obsahujících různé typy částic.

Z uvedené práce, jež se zabývá problematikou mikrofiltrace komplexně, vyplývá, že znalost základních parametrů membrán je významná při volbě membrány pro daný separační proces. Vhodná metoda intenzifikace membránového procesu pak spolu s experimentálně stanovenými chemicko-inženýrskými (procesními) charakteristikami budou rozhodující při optimalizaci všech provozních veličin s cílem ekonomicky dosáhnout maximálních hodnot intenzity toku permeátu a selektivity dělení při vlastním průmyslovém nasazení procesu mikrofiltrace.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR za finanční podporu projektu č. 253100001 a Grantové agentuře ČR za podporu projektu reg. č. 104/00/0794.

LITERATURA

1. Mikulášek P., Doleček P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 57, 229 (1994).
2. Mikulášek P., Doleček P.: Sep. Sci. Technol. 29, 1183 (1994).
3. Mikulášek P., Doleček P., Šedá H., Cakl J.: Dev. Chem. Eng. Miner. Process. 2, 115 (1994).
4. Mikulášek P., Doleček P., Rambousek V., Cakl J., Šedá H.: Ceramics – Silikaty 38, 99 (1994).
5. Mikulášek P., Šedá H.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 1, 181 (1995).
6. Mikulášek P.: Recents Prog. Genie Procedes 6, 305 (1992).
7. Mikulášek P., Cakl J.: Desalination 95, 211 (1994).
8. Mikulášek P., Cakl J., Rambousek V.: Vod. Hospodar. Ochr. Ovzd. 44(8), 2 (1994).
9. Mikulášek P., Šír J.: *Tlakové membránové separační procesy a zařízení* (Edice Manuál procesního inženýrství a technologie 3). MAPRINT, 1994.
10. Mikulášek P.: EKO 6(2), 26 (1995).
11. Cakl J., Mikulášek P.: Sep. Sci. Technol. 30, 3665 (1995).
12. Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 2, 91 (1996).
13. Mikulášek P., Wakeman R. J., Marchant J. Q.: Chem. Eng. J. 69, 53 (1998).
14. Mikulášek P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 56, 245 (1992/93).
15. Belfort G., Mikulášek P., Pimbley J. M., Chung K. Y.: J. Membr. Sci. 77, 23 (1993).
16. Mikulášek P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 737 (1994).
17. Mikulášek P., Doleček P.: Sep. Sci. Technol. 29, 1943 (1994).
18. Doleček P., Mikulášek P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 57, 243 (1994).
19. Doleček P., Mikulášek P., Belfort G.: J. Membr. Sci. 99, 241 (1995).
20. Mikulášek P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 2074 (1995).
21. Mikulášek P., Filandrová L.: Dev. Chem. Eng. Miner. Process. 3, 139 (1995).
22. Mikulášek P., Cakl J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 11, 193 (1997).
23. Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 5, 269 (1999).
24. Mikulášek P., Hrdý J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 13, 133 (1999).
25. Mikulášek P., Cakl J., Petráš Z.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 1879 (1997).
26. Mikulášek P.: CHEMagazin 9(3), 8 (1999).
27. Mikulášek P., Cakl J., Pospíšil P., Doleček P.: Chem. Biochem. Eng. Q. 14, 117 (2000).
28. Mikulášek P., Pospíšil P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 6, 79 (2000).
29. Mikulášek P., Pospíšil P.: Trans. Filt. Soc. 2, 20 (2001).

30. Pospíšil P., Mikulášek P., Doleček P., Cakl J.: Chem. Pap. 56, 7 (2002).
31. Mikulášek P., Pospíšil P., Doleček P., Cakl J.: Desalination 146, 103 (2002).
32. Šmídová D., Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 7, 217 (2001).

P. Mikulášek, P. Doleček, J. Cakl, P. Pospíšil, and D. Šmídová (*Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Influence of Process Parameters on Cross-flow Microfiltration of Dispersion Systems**

A review is presented of basic characteristics of ceramic microfiltration membranes, factors influencing the performan-

ce of microfiltration processes and some methods of intensification of microfiltration of dispersed systems. Suitable methods of membrane testing and selection were studied (measurement of liquid flux – pressure dependence and determination of pore size distribution). Chemical engineering characteristics of cross-flow microfiltration were studied experimentally (effects of transmembrane pressure difference, feed flow rate above membrane, membrane type, size of dispersed particles and electrostatic interactions between particles and membrane) and several methods of microfiltration intensification (rotating membrane, fluidized bed, static inserts or gas-liquid two-phase flow in the feed stream). In addition, the course and mechanism of membrane fouling were studied with a view to finding membranes and operating conditions suitable for treatment of wastewater with dispersed particles of various kinds.

URČENÍ ROZDĚLOVACÍCH KOEFICIENTŮ POMOCÍ KOMBINACE HEADSPACE PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE A HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETIE

KAREL VENTURA, ALEŠ EISNER,
KATEŘINA KUREČKOVÁ a LUDMILA KHAILOVÁ

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
e-mail: karel.ventura@upce.cz*

Došlo dne 1.X.2002

Klíčová slova: rozdělovací koeficient, headspace, GC-MS

Úvod

Rozdělovací koeficient K látky mezi dvěma rozpouštědly vyjadřuje v limitním případě nasycených roztoků poměr dvou rozpustností. Obecně však závisí na koncentraci, takže je přesně definován jen pro zředěné roztoky. Taková definice platí stejně pro kapaliny i pro tuhé látky a jde pak spíše o vlastnost molekuly nezávislou na vlastnostech kondenzované fáze.

Zjišťování těchto koeficientů nemá jen teoretický význam, ale má také užitečné praktické využití, např. pro určování struktury léčiv nebo při studiu životního prostředí. Kromě jiného lze rozdělovacích koeficientů využít v organické chemii pro studium substitučních efektů ve vodném roztoku. Pozornost je věnována hlavně látkám, které se běžně vyskytují ve vodném prostředí, zejména těm, které mají vztah k bioorganické chemii.

Při znalostech potřebných fyzikálně-chemických konstant (tenze par, rozpustnost, aktivitní koeficient), popř. parametrů souvisejících se schopností analytů interagovat s rozpouštědlem, je možné hodnoty rozdělovacích koeficientů vypočítat metodou LSER (cit.¹), i když jde jen o přibližný odhad.

Z praktického hlediska je výhodné stanovit analyt v plynné fázi a jeho koncentraci v kapalně fázi vypočítat z rozdílu původní koncentrace a koncentrace v plynné fázi (za předpokladu, že platí $c_L = c_0 - c_G$).

Kombinace statické headspace s plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem představuje dobrou možnost jednoznačného a přitom vysoce citlivého stanovení analytu v plynné fázi.

Rozdělovací koeficient a metody jeho stanovení pomocí headspace techniky

Rozdělovací koeficient vyjadřuje distribuci těkavých komponent mezi fází plynou a fází kondenzovanou. Obecně platí vztah

$$K = c_L / c_G \quad (1)$$

kde c_L je koncentrace analytu v kondenzované fázi a c_G koncentrace analytu v plynné fázi.

V případě fázové distribuce mezi vzduch (plyn) a vodu se koeficient často vyjadřuje jako Henryho konstanta, která je definovaná jako převrácená hodnota rozdělovacího koeficientu, tj.

$$H = 1 / K \quad (2)$$

Faktory ovlivňující citlivost headspace techniky při měření rozdělovacího koeficientu

Rozdělovací koeficient je funkcí teploty, tlaku a složení fáze. V uzavřeném systému závisí koncentrace v plynné fázi jak na povaze těkavé látky a kondenzované fáze, tak i na povaze jiných složek eventuálně v kondenzované fázi přítomných².

Vliv teploty

Se zvyšující se teplotou se hodnota rozdělovacího koeficientu snižuje³

$$\log K = (a' / T) - b' \quad (3)$$

kde a' , b' jsou konstanty regresní přímky.

Vliv objemu testovací nádoby

Pokud je poměr objemu plynné fáze a objemu nádoby konstantní, zůstává koncentrace analytu v plynné fázi nezměněna bez ohledu na velikost nádoby.

Pokud je konstantní objem vzorku a mění se objem plynné fáze, koncentrace analytu v plynné fázi se mění; se zmenšujícím se objemem nádoby se zvyšuje⁴.

Vliv objemu vzorku

Při vyšších hodnotách K bude docházet se změnou objemu vzorku pouze k malým změnám ploch píků^{4,5}. Změna objemu vzorku je kritická pouze pro nízké hodnoty rozdělovacích koeficientů:

- pro $K = 0,2$: po naplnění nádoby vzorkem z 80 % stoupne citlivost 10× oproti citlivosti, které je dosaženo při 20% naplnění nádoby vzorkem,
- pro $K = 1,0$: se změnami objemu vzorku bude docházet při headspace analýze ke změně citlivosti,
- pro $K = 20$: nedochází k výrazným projevům ve změnách citlivosti,
- pro $K = 250$: změny objemu vzorku nemají vliv na citlivost headspace techniky.

Vliv fázového poměru

Citlivost headspace techniky α závisí na kombinovaném efektu K a fázového poměru β , tj. poměru objemů plynné a kapalně fáze v nádobce.

Jestliže je K mnohem větší než β , pak citlivost headspace techniky výrazně závisí na hodnotě K . Se zvyšující se teplotou se citlivost zvyšuje. β zde prakticky nemá žádný vliv. Pokud změny K významně souvisí s teplotou, pak je efekt citlivosti značný.

$$\alpha = \frac{1}{K + \beta} \sim \frac{1}{K} \quad (4)$$

Pokud je K značně menší než β , pak citlivost headspace techniky striktně závisí na β . Na druhé straně fázový poměr β nezávisí na teplotě. V takovém případě nemá teplota termostatu na citlivost headspace techniky žádný vliv.

$$\alpha = \frac{1}{K + \beta} \sim \frac{1}{\beta} \quad (5)$$

Vliv matrice

Limitní aktivitní koeficient γ_i popisuje intermolekulární interakce mezi látkou a rozpouštědlem. Změnou matrice vzorku můžeme modifikovat aktivitní koeficient, a tím i rozdělovací koeficient a citlivost této techniky.

$$K \approx 1 / p_i^0 \gamma_i \quad (6)$$

Hodnoty K se mohou snižovat se zvyšující se hodnotou γ_i . Malé hodnoty K znamenají omezenou rozpustnost analytu v matrici a vzestup koncentrace analytu v plynu. V takovém případě má fázový poměr β velký vliv na plochu píku získaného z daného vzorku. Výhodou je používání malých fázových poměrů⁵.

Zlepšení přechodu analytu z kondenzované fáze do plynné lze dosáhnout např. změnou pH či zvýšením obsahu solí, což ovšem nelze aplikovat v případě měření K .

Vliv doby termostátování

Hledaný rovnovážný čas je nejkratší doba, po kterou musí být vzorek termostátován, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu⁵.

Čas pro ustavení rovnováhy, tj. okamžik pro analýzu plynné fáze, není pro různé látky stejný, a proto je třeba ho experimentálně zjistit. Pro pokus poslouží řada identických nádobek se vzorkem, které jsou termostátovány za stejných podmínek různě dlouhou dobu. Ze získané závislosti ploch píků na době termostátování lze odečíst potřebný rovnovážný čas.

Metoda rovnovážného rozdělení v uzavřeném systému (Equilibration Partition in Close System, EPICS)

Metoda využívá dvou nádobek, které jsou naplněny roztokem o stejné koncentraci, ale různými objemy. Rozdělovací koeficient je odvozen z poměru ploch píků získaných z obou nádobek. Objemový poměr roztoků je klíčovým parametrem, který určuje přesnost metody⁶. Experimentální data ukázala, že citlivost GC měření nebude zhoršována užíváním malých množství vzorků k měření vysokých hodnot K .

Metody rovnovážného rozdělení v uzavřeném systému (EPICS) bylo využito ke zjištění Henryho konstanty. Předpo-

kladem je, že látka je nekonečně zředěná a rozdělovací koeficient látky ve dvou nádobkách při dané teplotě je stejný.

Metoda EPICS vyžaduje následující podmínky:

- je nutno znát poměr množství látky ve dvou nádobkách nebo koncentraci roztoku,
- musí platit předpoklad, že roztok je nekonečně zředěný,
- chyba měření je vyšší⁶, pokud je Henryho konstanta menší než 0,1.

Výpočet K :

$$\frac{1}{K} = H = \frac{V_{L,1} \cdot (1 - A_1 / A_2)}{A_1 / A_2 \cdot (V - V_{L,1}) - V_{L,1} / V_{L,2} \cdot (V - V_{L,2})} \quad (7)$$

Vysoké přesnosti měření dosáhneme při použití velkých objemových poměrů $V_{L,1} / V_{L,2} = 50$. Matematická analýza a experimentální ověřování naznačují, že objemový poměr roztoků je klíčovým parametrem, který určuje přesnost metody⁶.

Vzhledem k tomu, že tato metoda nevyžaduje znalost koncentrace analytu ani upravování matrice vzorku, našla uplatnění v průmyslu, životním prostředí a dalších odvětvích. Výhodou je také její rychlé provedení a možnost automatizace.

Metoda variace fázového poměru (Phase Ratio Variation, PRV)

Tato metoda je založena na vztahu mezi reciprokou plochou píku a fázovým poměrem v nádobce, která obsahuje roztok vzorku. Analyzuje se určitý počet nádobek, které obsahují vzorky o stejné koncentraci, ale o rozdílném fázovém poměru. Výsledky se vyhodnotí využitím lineární regrese⁵.

Stanovení K závisí na změnách ploch píků, dosažených při změně hodnoty fázového poměru. Se zvyšující se hodnotou K se relativní změny ploch zmenšují. Čím větší je hodnota K , tím menší jsou změny v rovnovážných koncentracích v plynné fázi. Tato metoda tedy není vhodná pro stanovení vyšších hodnot K . Při analýze vycházíme ze vztahu:

$$c_G = c_0 / (K + \beta) \quad (8)$$

Plocha píku je úměrná rovnovážné koncentraci v plynné fázi v nádobkách dle vztahu:

$$A_G = f_i \cdot c_G \quad (9)$$

kde f_i je faktor odezvy. Potom platí:

$$\frac{1}{A_G} = \frac{K}{f_i \cdot c_0} + \frac{1}{f_i \cdot c_0} \cdot \beta \quad (10)$$

Z regresní křivky závislosti $1/A_G$ na β lze zjistit úsek a a směrnici b a rozdělovací koeficient vypočítat⁷ dle vztahu:

$$K = a / b \quad (11)$$

Metoda kalibrace parní fáze (Vapor Phase Calibration, VPC)

Jde o jednoduchou techniku, kde je ke stanovení těkavého analytu použit externí plynný standard. Stejně techniky může být použito také pro zředěné roztoky, kde je rozdělovací koeficient konstantní a nezávislý na koncentraci. Této techni-

ky bylo použito pro stanovení velkého množství různých rozdělovacích koeficientů⁸.

Určité malé množství čistého analytu je vloženo do headspace nádoby, která je temperována na stanovenou teplotu. Veškeré množství čistého analytu se odpaří. Nádobka pak obsahuje páry analytu a vzduch a je použita jako kalibrační standard.

Druhá headspace nádoba obsahuje rozpouštědlo a k němu je přidáno stejné množství analytu, jaké bylo použito pro kalibrační standard. Po vložení do termostatu a ustavení rovnováhy je odebráno z obou nádobek určité množství plynné fáze, nadávkováno do plynového chromatografu a provedena analýza⁵.

Pro výpočet rozdělovacího koeficientu platí vztah:

$$K = \frac{A_C V - A_G V_G}{A_G V_L} \quad (12)$$

kde A_G je plocha píku vzorku, A_C plocha píku standardu, V objem nádoby, V_L objem kapalné fáze a V_G objem plynné fáze v nádobce se vzorkem.

Tato metoda je aplikovatelná pro měření velkého množství různých rozdělovacích koeficientů. Výhodou je možnost použití plně automatizovaného systému.

Metody založené na úplném vypaření analytu (TVT, FET)

Jedním ze způsobů, jak eliminovat matricový efekt, je úplné odpaření vzorku v nádobce. Toho můžeme dosáhnout přiměřenou redukcí objemu vzorku a použitím příslušné teploty termostatování⁵. Platí vztah:

$$K = (m_L / m_G) \beta \quad (13)$$

kde m_L a m_G jsou hmotnosti analytu ve vzorku a v plynné fázi při rovnováze.

Metoda úplného zplynění (Total Vaporization Technique, TVT)

Pokud dojde k odpaření celého vzorku včetně komponent matrice, zůstane v nádobce pouze jedna fáze (plyn). Pak pro koncentraci analytu v nádobce platí:

$$c_G = m_0 / V \quad (14)$$

kde m_0 je hmotnost analytu v původním vzorku a V objem nádoby.

Množství kapalného vzorku, které může být odpařeno, je limitováno. Je třeba počítat s tím, že 1 mol plynu zaujímá za normálního tlaku objem 22,4 litru, a musí se tedy přepočítat na velikost nádoby.

Metoda úplného odpaření (Full Evaporation Technique, FET)

Analyt je zcela převeden do plynné fáze. Snahou je dosáhnout co největšího fázového poměru. Pokud je objem nádoby limitován, musí se zmenšovat objem vzorku. Oproti metodě TVT zůstávají některé komponenty matrice v kondenzovaném stavu, což ale nemá vliv na distribuci analytu⁵. V nádobce jsou dvě fáze, ale všechny molekuly analytu přešly do plynné fáze. Při velmi nízkých hodnotách K platí:

$$c_G = m_0 / (V - V_L) \quad (15)$$

Množství vzorku v nádobce je ovlivněno fázovým poměrem, velikostí rozdělovacího koeficientu a extrakční výtěžností. Pro vysoké hodnoty K se pracuje jen s malým objemem vzorku (asi 20 μ l), při nízkých hodnotách K může být užito větších objemů vzorku.

Metoda mnohonásobné headspace extrakce (Multiple Headspace Extraction, MHE)

V principu se jedná o dynamickou plynovou extrakci, která vychází z ustavení rovnovážných podmínek v každém reakčním kroku. Existuje několik variant metody. Všechny jsou založeny na stejném principu, tj. plynově-chromatografickém sledování exponenciálního úbytku analytické koncentrace v plynném systému za specifických podmínek⁵.

Při této metodě je nejdůležitější dodržet rovnovážné podmínky a zopakovat je v každém následujícím kroku. Tak se zjistí úzký vztah mezi širokým rozmezím koncentrací analytu při headspace technice a plochou píku. V každém dalším kroku by měla být celá plynná fáze odstraněna a nahrazena čistým plynem.

Praktické příklady

Z výše uvedené palety možností určení rozdělovacího koeficientu byly vyhledány dostupné údaje pro toluen a doplněny experimentálními daty (metody EPICS a PRV).

Hodnoty rozdělovacího koeficientu pro toluen:

- z literatury: 4,5 (cit.¹), 3,6 (cit.¹⁰),
- vypočítané: z rozpustnosti 4,1, výpočet dle Abrahama: 3,7 (cit.¹),
- z experimentu (cit.⁹) EPICS: 2,7 (viz tabulka I) a PRV: 3,2 (získáno pro koncentraci 0,041 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a objemy 1, 2, 3 a 4 ml).

Hodnoty K získané metodou EPICS i metodou PRV se dobře shodují s hodnotami z literatury.

Dále jsou v tabulce I uvedeny hodnoty K pro acetofenon a 4-methylacetofenon. Na obr. 1 jsou závislosti koncentrace analytů v plynné fázi na době termostatování, tj. určení časů potřebných k ustavení rovnováhy (dávkování vzorku), které byly provedeny před vlastním stanovením rozdělovacího koeficientu.

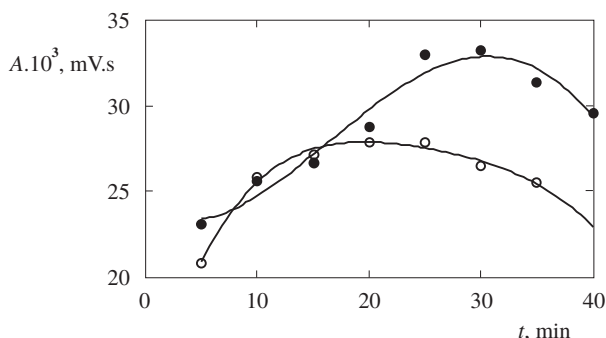
Závěr

Určení rozdělovacích koeficientů lze s výhodou provést statickou headspace analýzou spojenou s GC/MS. Důležitým krokem je samotná příprava roztoků vzorků. Jelikož je pracováno s látkami s nízkou rozpustností ve vodě, je důležité vhodně zvolit koncentraci tak, aby se látky nacházely dostatečně pod mezí rozpustnosti, ale ještě nad detekčním limitem plynově-chromatografického stanovení v plynné fázi. Technika GC/MS je vhodná především pro vysokou citlivost při měření v módu SIM. Dalším podstatným faktorem je stanovení času potřebného k ustavení rovnováhy mezi kondenzovanou a plynnou fází v nádobce, proto je účelné pro každou látku nejprve provést optimalizaci doby inkubace.

Tabulka I

Rozdělovací koeficienty získané metodou rovnovážného rozdělení v uzavřeném systému (EPICS)

Sloučenina	c [g.l ⁻¹]	V_1 [ml]	V_2 [ml]	K
Toluen	0,0396	0,1	10,0	2,68±0,1
Acetofenon	0,044	0,1	10,0	134,37±27,4
4-Methylacetofenon	0,0412	0,1	10,0	404,7±18,9

Obr. 1. Závislost plochy píku A na době termostatování t při metodě EPICS; ● toluen, ○ acetofenon

Pro stanovení rozdělovacích koeficientů substituovaných acetofenonů se osvědčila metoda EPICS, která poskytovala reprodukovatelné výsledky⁹.

Verifikace získaných výsledků je poměrně náročný proces, především pro látky ve vodě málo rozpustné. Konstanty některých méně frekventovaných látek, popř. některých členů homologických řad nejsou dostupné, a nelze tedy provést teoretický výpočet. U mnoha látek byly stanoveny rozdělovací koeficienty jinými metodami a publikovány výsledky¹⁰. Některé hodnoty K nebyly v literatuře nalezeny, u jiných se nepodařilo ze souhrnných přehledů vysledovat cestu k původní experimentální práci. Také výše popsané metody nedávají dostatečně shodné výsledky. Výběr metody je tedy spojen s důkladnou rešerší spojenou s porovnáním vlastností látek už dříve měřených. Provedením větších souborů měření, odladěním metody na základních členech homologických řad a opakováním pokusů lze snížit riziko náhodných chyb, což je cesta k důvěryhodným výsledkům.

Seznam použitých symbolů a zkratk

a	úsek na ose y (z regresní závislosti)
b	směrnice (z regresní závislosti)
a', b'	konstanty regresní analýzy
c_G	koncentrace analytu v plynné fázi
c_L	koncentrace analytu v kondenzované fázi
c_0	koncentrace analytu v původním vzorku
f_i	odezvoový faktor
m_L	hmotnost analytu ve vzorku při rovnováze
m_G	hmotnost analytu v plynné fázi při rovnováze
m_0	hmotnost analytu v původním vzorku
A_1, A_2	plochy píků z nádobek 1 a 2
A_C	plocha píku vzorku

A_G	plocha píku standardu
H	Henryho konstanta
K	rozdělovací koeficient
LSER	lineární korelace solvatační energie (Linear Solvation Energy Relationship)
SIM	záznam vybraného iontu (Single Ion Monitoring)
T	teplota
V	objem nádoby
V_L	objem kapalné fáze v nádobce se vzorkem
V_G	objem plynné fáze v nádobce se vzorkem
$V_{L,1}$	objem kapalné fáze v nádobce 1 se vzorkem
$V_{L,2}$	objem kapalné fáze v nádobce 2 se vzorkem
EPICS	metoda rovnovážného rozdělení v uzavřeném systému (Equilibration Partition in Close System)
FET	metoda úplného odpaření (Full Evaporation Technique)
MHE	metoda mnohonásobné headspace extrakce (Multiple Headspace Extraction)
PRV	metoda variace fázového poměru (Phase Ratio Variation)
TVT	metoda úplného zplynění (Total Vaporization Technique)
VPC	metoda kalibrace parní fáze (Vapor Phase Calibration)
α	citlivost headspace techniky
β	fázový poměr v nádobce
γ_i	limitní aktivitní koeficient

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR v rámci řešení výzkumného záměru MSM 253100002 a GA ČR č. 203/99/1454.

LITERATURA

1. Abraham M. H.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1994, 1777.
2. Drozd J., Novák J.: Chem. Listy 75, 1148 (1981).
3. Ettre L. S., Welter C., Kolb B.: Chromatographia 35, 73 (1993).
4. Ettre L. S., Kolb B.: Chromatographia 32, 5 (1991).
5. Kolb B., Ettre L. S.: *Static Headspace Gas Chromatography (Theory and Practice)*. Wiley-VCH, New York 1997.
6. Chai X. S., Zhu J. Y.: J. Chromatogr., A 799, 207 (1998).
7. Drozd J., Novák J.: J. Chromatogr. 285, 478 (1984).
8. Kolb B., Welter C., Bichler C.: Chromatographia 34, 235 (1992).
9. Ventura K.: nepublikované výsledky.
10. Hovorka Š., Dohnal V.: J. Chem. Eng. Data, 42, 924 (1997).
11. Ioffe B. V., Vitenberg A. G.: *Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography*. John Wiley, New York 1984.

K. Ventura, A. Eisner, K. Kurečková, and L. Khailová
(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice): **Determination of Distribution Coefficients by Headspace GC/MS**

Potentials of determination of distribution coefficients by methods based on headspace analysis combined with GC/MS are reviewed. The published methods for the determination of substituted acetophenones have been tested to propose the most convenient procedure for their isolation and determination.

VITRIOL IN THE HISTORY OF CHEMISTRY

VLADIMÍR KARPENKO^a and JOHN A. NORRIS^b

^aDepartment of Physical and Macromolecular Chemistry and

^bDepartment of Philosophy and History of Natural Sciences, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2

e-mail: karpenko@natur.cuni.cz

Received 20.XII.2001

Keywords: alchemy, mineralogy, vitriols, sulfates, nitric acid, sulfuric acid, ar-Rázi, Pseudo-Geberian corpus

Contents

1. Introduction
2. Vitriol in Antiquity
3. Vitriol in Arabic Alchemy
4. Vitriol in Indian Alchemy
5. Vitriol in European Alchemy and Mineral Industry
6. Vitriol and the Mineral Acids
 - 6.1. Nitric Acid
 - 6.2. Sulfuric Acid
7. Conclusions

1. Introduction

Although chemistry is widely considered among its practitioners to be a modern science, technological processes based on chemical reactions have been in standard use from the distant past. The production of salts, dyes and paints, cosmetics, and fermented beverages made use of techniques and reactions common to chemical experimentation (such as filtration, dissolution, and sublimation). Among these early crafts, metallurgy involved a widening knowledge of metals and their alloys, and entailed the recognition of certain stones as metallic ores. However, these activities seem to represent only a practical, applied use of chemical processes. Although craft-workers may have developed their own concepts regarding the substances involved in a given process, records of such ideas have not come down to us, and the discoveries and improvements they made seem to have been based largely on a trial-and-error approach.

The ancient considerations on the nature of matter that have come down to us were composed by philosophers who considered the problem of change. In attempting to understand the objects of the natural world and the changes these objects undergo, the idea of earth, air, fire, and water as material elements was first postulated by the Greek natural philosopher Empedocles (492–432 BC), and was brought into its most well known form by Aristotle (384–322 BC). Analogous theories appeared around the same time in China (fire, earth, water,

metal, and wood) and India (earth, water, fire, air, and space)¹. Western alchemy appears to have arisen in Hellenistic Egypt and the Near East during the last couple of centuries BC, in conjunction with several mystical sects and the increasingly common craft practices of creating imitation precious stones and metals². Although it lacked the logical rigor of earlier Greek philosophies, alchemy nonetheless attempted to engage the complex world of chemical processes and mineral substances in a scientific way, which eventually led to ideas involving the transmutation of base metals into precious ones and the preparation of a substance for extending the human life-span. The term protochemistry is often used to refer to some of these activities, and it is this aspect of alchemical activity with which the present work is concerned.

Many chemical and mineral substances known to the ancients were of great importance to civilization. The most ancient literary evidence of familiarity with such substances is from Sumero-Assyrian dictionaries that include some chemical terms. By the time of the rule of the Assyrian king Assurbanipal (668–626 BC), these lists of chemical terms included several kinds of common salt (NaCl), gypsum (CaSO₄ · 2 H₂O), and substances recognized today as metallic sulfates and sulfides^{3,4}. In ancient Egypt an impure form of sodium carbonate was particularly important in mummification. The discovery of gunpowder in China around the ninth century AD led to an increased interest in saltpeter (KNO₃). Other substances were recognized to have remarkable physical properties, such as the easily sublimated sal ammoniac (NH₄Cl). The extraction of elemental mercury from cinnabar (HgS) seems to have become common practice by the end of the fourth century BC. The earliest extant description of this process is in the treatise *On Stones* by Theophrastus⁵ (c. 372 – c. 287 BC), while the laboratory synthesis of cinnabar by combining and then subliming mercury and sulfur seems to have been known⁶ before AD 400. A group of mineral substances that probably attracted attention due to their often striking blue and green crystals and their distinctive chemical properties were the sulfates of divalent metals (principally of iron and copper), commonly known in early terminology as *atrament* and *vitriol* (the latter of which will be used in this paper). In this paper we will attempt to trace the history of vitriol as revealed in chemical literature from antiquity to the early modern period, and discuss some examples of its uses and opinions about its nature and effects.

The mineral substances referred to here as vitriol are recognized in modern science as hydrated sulfates of iron, copper, and even magnesium and zinc, all of which form as secondary minerals within the weathering zones of metallic sulfide deposits. These sulfides were generally referred to as “pyrites” during antiquity. Use of this term became more restricted by the sixteenth century to refer mostly to sulfides of metallic luster which yield little or no metal, although more minerals than the one currently called pyrite were still included under this term. The name marcasite was used by the Arabs in referring to these same minerals, and became used synonymously with pyrites in much of the literature of the sixteenth

century Europe. It was probably during the course of mining such sulfides that vitriol became noticed. The iron and copper varieties of vitriol were widely recognized and utilized in antiquity, and were commonly referred to respectively as green and blue vitriol. In modern mineralogical terminology⁷, the green and blue vitriol correspond to melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) and chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), respectively. The blue and green varieties were known to form spectacular crystals of a vitreous luster, although their formation in botryoidal, granular, or stalactitic masses is more common. In these latter forms, these sulfates often appear in dull shades, and the iron sulfate often appears in shades of blue, yellow, or even completely white. These sulfates are highly soluble and prone to degradation by absorbing water. As such, their occurrence is ephemeral, and the vitriol of commerce was that extracted from the earthy masses and solutions of decomposing sulfide and sulfate minerals.

2. Vitriol in Antiquity

The antiquity of familiarity with vitriol is shown by a Sumerian word list dating from around 600 BC, in which types of vitriol are listed according to color⁸. However, the earliest surviving discussions of vitriol in the literature of antiquity are the works of the Greek physician Dioscorides (first century AD) and the Roman naturalist Pliny the Elder^{9,10} (AD 23–79). Referring mainly to the vitriol produced in the vicinity of the copper ore deposits on Cyprus, both authors describe vitriol forming as white dripstones in caves, mine tunnels, and along the sides of pits dug into the aforementioned ‘vitriolous’ earths. They also mention artificial vitriol obtained from the congelation of both naturally occurring and artificially prepared solutions of these sulfates. In all cases, the origin of vitriol from a liquid, or a solution as we would say (Pliny called it a *limus*), was definitely recognized.

Dioscorides indicates that vitriol was considered as a mineral genus encompassing a number of varieties that he designates by mode of origin. We can thus see that vitriol had already attracted enough attention by workers in the mineral industries to be considered unique among minerals and to be recognized by its chemical qualities despite its various manifestations. Perhaps because of its usual association with sulfide ores that were mined mainly for copper, vitriol was commonly thought to be a cupriferous substance. By virtue of this supposedly cupriferous nature, the Greeks called vitriol by the name *chalcantion*, while in Latin it was called *atramentum sutorium* with reference to its principal commercial use as a blackening agent for leather. However, as this property of blackening leather can only be accomplished by the iron-rich vitriol, and in consideration of the composition of the sulfide deposits on Cyprus¹¹, it is probable that most of the vitriol used in antiquity was actually iron-rich in spite of its association with copper ores (the presence of iron in these substances appears to have remained unrecognized until the sixteenth century).

As mentioned above, commercial vitriol was obtained through lixivation techniques¹² that probably originated with similar processes for obtaining alum in ancient Mesopotamia¹³. These processes entailed the dissolution of vitriolous material or the collection of naturally occurring vitriol solutions, followed by the concentration of the solution (or *lixivium*)

and its subsequent coagulation in open trenches or vats. Both Dioscorides and Pliny designate these vitriolous materials by the terms *chalcitis*, *melanteria*, *misy* and *sory*. Although both authors attempt to describe each of these vitriolous earths in detail, it seems doubtful that they had personal experience with them. Moreover, as these materials were mixtures of sulfides, sulfates, oxides and clays in varying degrees of chemical and physical condition, and containing varying degrees of sulfate enrichment, it is doubtful whether these names could have been used in a strictly uniform sense even among the vitriol manufacturers themselves. Nonetheless, we must note the significance of such subdivision among these substances, for it further demonstrates that vitriol was considered to comprise a group of related substances, among which workers attempted to make qualitative distinctions.

So far, this discussion has shown that already from the beginning of the current era, vitriol was characterized as being compositionally related to copper, forming from a solution, and as representing a specific mineral group. Vitriol and its related substances continued to be commonly used throughout later antiquity. Dioscorides’ medical interest in these substances was followed up by the Graeco-Roman physician Galen (c. AD 129 – c. 200), who discusses these vitriol substances in Book 9 of his tract *On Medical Simples*¹⁴. These substances also found their way into various metallurgical processes, being used in the purification of gold and in the fabrication of imitation precious metals. The routine empirical use of these substances in such operations are recorded in the *Physica et mystica* of Bolos-Democritus¹⁵ (c. 300 BC), the third century AD writings of Zosimos¹⁶, and in the roughly contemporaneous¹⁷ Leyden Papyrus X, all of which reflect vitriol’s involvement in the early development of alchemy in Hellenistic Egypt.

3. Vitriol in Arabic Alchemy

An early attempt to systemize the classification of mineral substances beyond the level of metals, stones, and earths is that of the Persian physician and alchemist Muhammad ibn Zakkarīja ar-Rāzī (c. AD 854–925/935). In his *Book of Secrets* (*Kitāb al-asrār*), written around 900, he classified all substances known to him, first dividing them into four main groups: mineral (Table I, as given by Newman¹⁸), vegetable, animal, and derivatives of these. The latter included substances that ar-Rāzī was unable to include into any of the three preceding groups, as for example litharge (basic lead carbonate), verdigris (basic copper acetate), and tutia (zinc oxide).

Among ar-Rāzī’s table of mineral categories vitriol appears as a class of six substances. This grouping testifies to the continued recognition of the qualitative and chemical relations among vitriol and its related substances despite their various appearances and chemical effects. He included alum among the types of vitriol, probably due to the similarities in their adstringent qualities and mode of occurrence; for although alum had industrial and medical uses different from those of vitriol, both were manufactured by similar means and sometimes even occurred together. Otherwise, the remaining five types of vitriol in ar-Rāzī’s group seem to be various derivatives of the copper and iron sulfates, distinguished roughly by color, most of which he referred to by Arabic transliterations

Table I

Rázi's classification of minerals in an abridged latinized form; in some cases one substance is classified as more types in the original version. The difference was often only in purity of such a substance, but sometimes they are quite different compounds.

Terrena ("Earthy things")

- A. Four Spirits [volatile substances]
1. Quicksilver
 2. Sal ammoniac (NH_4Cl) (three types)
 3. Auripigment (six types distinguished by their color; this group includes both As_2S_3 and As_4S_4)
 4. Sulfur (five types, including black one which was either sulfur mixed with asphalt or iron sulfides)
- B. Seven Bodies [i.e. seven known metals]
Gold, silver, copper, tin, iron, lead, and "Karesin" or "Catesin" [the Arabic *khár síní*, "Chinese iron", possibly a bronze composed of copper, zinc, and nickel]
- C. Thirteen Stones
1. Marchasita [= Arab. *marquashítá*: the minerals now known as "pyrites", including "fool's gold" (FeS_2). Four types mentioned by ar-Rázi cannot be positively identified]
 2. Magnesia [= Arab. *maghnísiyá*: an old alchemical "cover-name" used to denote various substances; three types]
 3. Edaus (or daus) [= Arab. *daus*: either an iron ore composed of iron oxide, or iron fillings, or even iron slag]
 4. Thutia [= Arab. *tutíyá*: usually zinc carbonate and oxide]
 5. Azur [= Arab. *lázward*: lapis lazuli]
 6. Dehenegi [= Arab. *dahnaj*: malachite; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]
 7. Ferruzegi [= Arab. *fírúzaj*: turquoise]
 8. Emathita (elsewhere *sedina* or *sedena*) [= Arab. *shádanaj*: hematite or bloodstone]
 9. Cuchul [= Arab. *kuhl*: antimony sulfide and lead sulfide (galena), often confused].
 10. Spehen [apparently a misreading of Isfahan]
 11. Funcu [= Lat. *succen* < Arab. *ash-shukk*, arsenic oxide]
 12. Talca [= Arab. *talq*: not our "talc", but mica or layered gypsum]
 13. Gipsa [= Arab. *jíbsín*: gypsum; CaSO_4]
- D. Six Atraments [the class of "atraments" contained metallic sulfates and their impurities]
1. Black atrament [impure FeSO_4]
 2. Alum [a rather vague category including $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ in varying degrees of purity as well as other metallic sulfates]
 3. Calcandis or white atrament [= Arab. *qalqant*: weathering product of copper/iron ores or alum]
 4. Calcande or green atrament [= Arab. *qalqádis*: iron and/or copper sulfate]
 5. Calcatar or yellow atrament [= Arab. *qalqatár*: "decomposition product of sulfide- and sulfate rich copper/iron ores on the one hand, and burnt

Table I – continued

- iron vitriol < i.e. iron sulfate >, thus iron oxide on the other"]
6. Surianum or red atrament [= Arab. *súrí* or *súrín*: same as *calcatar*]
- E. Six Boraces [= Arab. *bauraq* (i.e. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); 7 types, in this group also Na_2CO_3 and K_2CO_3 were included]
- F. Eleven Salts
1. Common salt [presumably NaCl]
 2. Bitter salt [perhaps a type of rock-salt]
 3. Salt of calx [slaked lime; $\text{Ca}(\text{OH})_2$]
 4. Pure salt [presumably NaCl]
 5. Sal gemma [rock-salt; NaCl]
 6. Salt of naphtha [presumably NaCl contaminated with asphalt]
 7. Indian salt [not identifiable]
 8. Salt effini [= Lat. *essini* < Arab. *as-síní*: Chinese salt. Not identifiable]
 9. Sal alkali [= Arab. *al-Qali*: soda]
 10. Salt of urine [$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, produced by decomposition and drying of urine]
 11. Salt of cinder [potash; K_2CO_3]

of the Greek names *chalcanthon*, *chalchitis*, *colcothar*, and *sory*.

The fact that ar-Rázi designated vitriol as a special group speaks for the interest in and importance of these materials in the eyes of as skilled a chemist as he undoubtedly was. As a physician his activity in alchemy was of a practical nature, and he declined from speculating on the mineralogical origins of the substances he used. As Multhauf¹⁹ has pointed out, one of ar-Rázi's most significant contributions to chemistry was this systemization of mineral substances. Ar-Rázi's categorization of the vitriolous substances among the other types of minerals was an important step in codifying the recognition of the compositional similarities and relations between these substances, while his mineral system was so apt that it remained in use for several subsequent centuries.

The importance of ar-Rázi's consideration of vitriol comes into sharper focus when compared with those of other Arabic authors²⁰. For instance, Jabir ibn Hayyan in his *Great Book of Properties* (*Kitáb al-hawass al-kabir*). He is a mysterious figure in alchemy; doubt still persists as to whether there was ever an actual person of this name. The supposed dates of his life are AD 710/30 – c. 810. A detailed discussion of this problem is given by Haq²¹. Jabir divided all mineral substances into three groups: spirits (substances that completely evaporate when heated), metallic bodies (metals), and mineral bodies. This third group contained malleable mineral bodies that either melt or remain unchanged in fire. This author included vitriol in a subcategory of the mineral group for substances that contain only a very small proportion of "spirit" (the separable, volatile part), and which also included shells, pearls, and "flower of copper" (*qualquant*). Another author, Muhammad ibn Ibrahim al-Watwat (1234–1318) divided mineral substances into seven groups in his treatise *Mountains and Minerals* (*Mabahig al-fihar*). Vitriol appears in the group called "stones whose nature changes that of other stones", along with borax,

magnesia, and potash. Although this categorization does not seem to entail the degree of chemical understanding implied in ar-Rázi's system, it nonetheless betrays a certain metallurgical rationality in that all of the aforementioned substances were used in the purification and coloring of metals. Such categorization could also suggest that this author was familiar with the reaction in which solid iron immersed in a vitriol solution seems to change into copper (this reaction is further discussed below). Lastly, the Arabic author Abdallah ibn Síná (commonly known as Avicenna, 980–1037) divided minerals into stones, sulfurs, salts, and metals in his *Book of Remedy* (Kitáb aš-šifá). He included vitriol and its related substances in the category of salts, as he considered them to be composed of saltiness, sulfurness, and stoniness.

Ar-Rázi's influence in the recognition of various types of vitriol appears in the work of an anonymous eleventh century Spanish Arab known to modern scholarship as Pseudorhazes (because the thirteenth century Latin copies of this work were attributed to ar-Rázi). This book, known in its Latin version as *De aluminibus et salibus* (On Alums and Salts), contains a chapter about vitriol, which begins as follows²²: “*Know that there are many kinds of vitriol, and their places of occurrence are numerous. These vitriols are water and color that have coagulated by the dryness of earth, and there is something hot and dry in their nature. And one of their kinds is Colcothar and [further kinds are] Sory and Calcythis and Calaminaris [?] ... And these vitriols blacken [metallic] bodies and give to the red [body] yet more redness and blacken the white; and the finest of it is Colcothar and the coarsest is Sory.*”

Although this description of vitriol is brief, it contains significant information on how vitriol was characterized on a qualitative level. The moist yet earthy nature of the vitriolous earths, and their often striking colors, are addressed with reference to their coagulative mode of origin, while the “something hot and dry in their nature” refers to the sulfurous character of these substances. The inclusion of *calaminaris* among these vitriolous earths is strange, as it is probably a reference to a hydrated oxide of zinc often associated with the weathering zones around silver mines. If so, this author must have included it due to its earthy nature and its “coagulative” mode of occurrence, similar to that of the vitriolous substances.

The following example of the laboratory treatment of vitriol is given in the subsequent paragraph of *De aluminibus*. Although this recipe appears to be somewhat corrupt, and although we cannot be sure of the intended result, it nevertheless reflects a chemical procedure: “... *thou takest as much as thou wilt of [vitriol]; and put [it] into a vessel, and let it stand one night in a hot furnace. Thereafter vitriol gets out red, of very strong redness. And then let it remain covered by a four-fold amount of pure sweet water, and let it stand until it dissolves, and it settles down as a sediment on the bottom. Then let it trickle off [distillatio per filtrum], and return it [sediment] for future use.*” Here, it seems that an iron-rich vitriol was strongly heated, with the resulting slightly soluble, red iron oxide being rinsed with water.

Although we have said almost nothing about the industrial and medical uses to which vitriol was applied, we have attempted to show by the above examples that the origin and chemical nature of vitriol did engage the thought of early workers in the chemical field. Thus far, this attention culminated in regarding

vitriol as a distinct group of mineral substances. These materials continued to acquire extraordinary importance in both practice and theory. As will be discussed below, further attempts to explain the nature of vitriol on a chemical basis appeared in Europe during the sixteenth century, when alchemists and other workers in the mineral industries sometimes recorded their knowledge and ideas about these strange substances.

4. Vitriol in Indian Alchemy

The alchemy that developed in India contains features that are characteristic of the philosophical and religious background of that region. As such, Indian alchemy was more focused on a practical approach to human health, and to this end it widely utilized substances made from plants and inorganic compounds. The interpretation of such recipes is often problematic, as is dating many of the works and identifying their authors²³.

Mention of vitriol in Indian alchemy does appear in some late medieval writings²⁴, but often only the blue or green varieties are included. For example, inorganic substances are classified in part IX of the *Rasahridaya* attributed to Bhikshu Govinda (c. eleventh century AD). The most important of these groups in Indian alchemy was the *rasas*. This word originally meant “juice”, was later used to refer to mercury, and in the present sense seems to indicate a group of minerals whose origin or composition were supposed to have involved a liquid component. This group includes blue vitriol (*sasyaka*), pyrites, cinnabar, calamine, and an unidentifiable variety of iron. There is no mention of any perceived similarities between these substances, nor is there any mention of green vitriol. The twelfth century *Rasarnava* lists a group of eight *maharasas* (or “great” *rasas*) similar to that of the previously mentioned work, and in which green vitriol is likewise absent.

Conversely, both blue and green vitriol are mentioned in a *Rasakalpa* (a part of *Rudrayamala Tantra*) written around AD 1300. Yet blue vitriol is classified among *maharasas*, while green vitriol is included among the *rasas* in this work. Both substances appear again in this *Rasakalpa*, but this time as a special group: *kasisa* (vitriol), *pushpa kasisa* (another vitriolous substance; *pushpa* meaning “flower”), and *hirakasisa* (green vitriol; *hira* means “precious stone”, and was perhaps used with reference to green vitriol by virtue of this mineral's striking green color and crystalline appearance).

We can only speculate as to why more importance was ascribed to blue rather than green vitriol in Indian literature, as both materials seem to have been generally known. Perhaps this was partly because the blue and green varieties have quite distinct chemical effects. A possible explanation is that familiarity with the chemical reaction in which solutions of blue vitriol deposit copper onto solid iron surfaces caused the blue vitriol to be considered as a special substance, while the iron-rich green vitriol undergoes no such spectacular reaction. This reaction was described in the *Dhatuvada*, dated around the eighth or ninth century AD. This possibility gains further support from a passage in the *Rudrayamala Tantra* showing further recognition of the relation between blue vitriol and copper, which reads: “Copper in combination with the ‘burning water’ gives rise to blue vitriol.” Although a discussion

of mineral acids in Indian alchemy is beyond the scope of this paper, the latter example makes it clear that in using copper to create blue vitriol, the Indian alchemists understood that blue vitriol must in some way contain copper. It thus seems possible that these two types of vitriol were categorically separated in Indian alchemy by virtue of their distinct chemical effects and some degree of compositional knowledge of the blue variety.

5. Vitriol in European Alchemy and Mineral Industry

It was through works such as *De aluminibus* that vitriol entered the sphere of Latin alchemy. Here we find vitriol included in such disparate sources as an ink recipe in the twelfth century *On Divers Arts*²⁵, in the laboratory-oriented, gold-making recipes of the late thirteenth century *Liber claritatis*²⁶, and in widespread use in the growing corpus of Latin chemical literature. As will be discussed below, it is from the use of vitriol by the Latin alchemists that sulfuric and nitric acids were discovered. Changes also occurred in vitriol nomenclature during this period. Among the earliest works to use the word vitriol (as opposed to *atrament*) are the eighth century Latin version of the *Compositiones ad tingenda*²⁷, and the thirteenth century *Book of Minerals* of Albertus Magnus²⁸ (c. 1200–1280). The name vitriol comes from *vitrum*, the Latin word for glass, and was coined with reference to its vitreous luster. When the names vitriol and *atrament* remained in use during the later Middle Ages, vitriol seems to have been used with reference to the vitreous, processed substance²⁹. Copper was sometimes used to distinguish naturally occurring vitriol from the refined variety³⁰, although the names vitriol, *atrament*, and copper became used interchangeably by the sixteenth century^{31,32}. Even as late as the publication of *De natura fossilium* in 1546, Agricola, who used the term *atramentum*, notes that the name vitriol was becoming commonly used at the time³³.

Accounts of vitriol production processes appear in the literature of the sixteenth century mineral industry. In *The Pirotechnia*³⁴ (1540) and *De re metallica*³⁵ (1556), the authors describe vitriol manufacturing techniques very similar to those mentioned by Dioscorides and Pliny (discussed above). One notable innovation is found in *De re metallica*³⁶, in which Georgius Agricola (1494–1555) describes a process that goes beyond the use of naturally occurring vitriolous earths and solutions by generating these directly from pyrites. This is the earliest record of the recognition of the genetic relationship between vitriol and the metallic sulfides from which they are generated, and this innovation seems to have entailed an increased understanding of vitriol and pyrites on the compositional level. Lazarus Ercker (1528/30–1594) was an assayer and metallurgist who lived in Bohemia from 1567; the emperor Rudolf II named him master of the Prague mint in 1583. In his *Treatise on Ores and Assaying* (1574) he displays a full understanding of the compositional links between these two mineral substances, for he describes procedures for assaying pyrites for vitriol³⁷, and shows the earliest understanding of the compositional complexity of both substances³⁸.

Interestingly, the addition of solid iron to the vitriol solution during the lixivation process became standard procedure

by the sixteenth century³⁹. This addition would cause most of the copper present in the solution to precipitate onto the surface of the solid iron, leaving an iron-rich vitriol solution and the solid iron coated with copper. Although this practice appears in the lixivation processes described by Biringuccio and Agricola, neither of them remark on its supposed purpose or significance. Ercker mentions the reaction itself, which he believed to be a vitriol-induced metallic transmutation of iron into copper⁴⁰. Ercker was not alone in this opinion, and it is to this aspect of the history of vitriol that we must now turn our attention⁴¹.

The use of solid iron to collect copper from solutions containing copper sulfate was used in the hydrometallurgical production of copper in ancient China, when copper ore deposits became too depleted to yield enough metal for coinage⁴². This process was also used by the Spanish Arabs during the Middle Ages, who appear to have discovered it independently when their copper deposits were also becoming exhausted while iron remained abundant⁴³. In the chemical literature of the sixteenth century, we find that this reaction was cited in support of the possibility of metallic transmutation. Although Paracelsus (1493/4–1541) never claimed to have transmuted metals other than by this single reaction, it nonetheless enabled him to extrapolate the possibility of further metallic transmutations⁴⁴. Paracelsus mentions this vitriol-induced reaction in chapter XV of the *Economy of Minerals*⁴⁵, and in chapter VI of *The Book Concerning the Tincture of the Philosophers*⁴⁶.

In *The Tincture* vitriol is not mentioned by name⁴⁷, but is called a “lixivium of marcasites” (as mentioned above, *marcasite* was a term generally synonymous with pyrites). Two locations cited by Paracelsus at which this vitriol solution occurs naturally are the old Czech mining town of Kutná Hora, and a fountain he designates as the Zifferbrunnen in Hungary. At both of these places, the vitriol solution generated from marcasites was observed to transmute iron into high-quality copper. In a brief discussion of vitriol in the *Economy of Minerals*, Paracelsus⁴⁸ again mentions “a fountain in Hungary, or rather a torrent, which derives its origin from Vitriol, nay, its whole substance is Vitriol, and any iron thrown into it is at once consumed and turned to rust, while this rust is immediately reduced to the best and most permanent copper, by means of fire and bellows”.

The preceding discussion has shown that although vitriol was a substance of considerable interest within the spheres of the mineral industry and alchemy, understanding its composition and chemical effects were important problems in the development of mineral chemistry. It was through the industrial exploitation of vitriol and through further investigations of its mysterious properties that its composition and generation became increasingly understood. Unfortunately, space does not permit a discussion of the significance of these explorations in the further development of mineral chemistry, although it should be mentioned that it was mainly through the work of Angelus Sala^{49,50} (?1576–1637), Nicolas Guibert⁵¹ (?1547–?1620), and Robert Boyle⁵² (1627–1691) that the compositional dissection of vitriol was taken beyond the level reached by Ercker, and the supposed transmutation of iron to copper became understood as a reaction between copper ions in the vitriol solution and the iron of the solid surface. Belief in this reaction as a metallic transmutation nonetheless survived even in the eighteenth century⁵³.

6. Vitriol and the Mineral Acids

6.1. Nitric acid

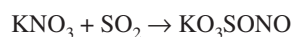
The discovery of nitric and sulfuric acid is often linked with the alchemist known as Geber. This name is the latinized form of Jabir, an Arabic alchemist mentioned above. The appearance of Latin works under the name Geber in the late Middle Ages led to considerable confusion, as this author was identified with the Arabian Jabir for quite a long time. Although modern historiography has shown that the Latin Geber, as he was later called, or Pseudo-Geber in modern literature, was not the Arabian Jabir, the identity of the Latin author yet remained unknown. Newman's recent investigations⁵⁴ on this subject have resulted in two important conclusions. First, the *Summa perfectionis magisterii* of the Latin Geber was probably written around the end of the thirteenth century by the otherwise unknown Franciscan monk, Paulus of Taranto. Second, other works that appeared in print under Geber's name in 1541 were not written by this same author, which is why we speak of a Pseudo-Geberian corpus. Among the other texts that comprise this corpus is the *De inventione veritatis*, in which the earliest known recipe for the preparation of nitric acid is found. As dating the works of the Pseudo-Geber corpus is problematic, dating the discovery of nitric acid is likewise uncertain. It is estimated that this discovery took place after 1300, some two hundred years before it appeared in print.

This recipe, titled *About dissolving liquids and softening oils* reads as follows⁵⁵: "Take a pound of Cyprus vitriol [Fe, CuSO₄], a pound and a half of saltpeter, and a quarter of a pound of alum. Submit the whole to distillation, in order to withdraw a liquor which has a high solvent action. The dissolving power of the acid is greatly augmented if it be mixed with some sal ammoniac, for then it will dissolve gold, silver, and sulfur." The addition of sal ammoniac to the distillate leads to aqua regia (a mixture of HNO₃ + HCl, in proportion 1:3).

Nitric acid had become a commonly used substance by the mid-sixteenth century. Biringuccio⁵⁶ describes its purification by adding a small amount of silver, which has the effect of removing the traces of HCl that originate from the KCl sometimes present as an impurity in saltpeter. And although the term *aqua fortis* was already in regular use, Agricola⁵⁷ interestingly chose to refer to it as *aqua valens* in his *De re metallica*. This latter work contains several recipes for this acid, not all of which actually lead to nitric acid (some resulted in a mixture of all three strong mineral acids). One of his recipes that does yield nitric acid prescribes the following ingredients: "four librae of vitriol, two and a half librae of saltpeter, half a libra of alum, and one and a half librae of spring water."

Agricola also describes "certain compositions which possess singular power", one of which reads as follows: "The second composition is made from one libra of each of the following, artificial orpiment [As₂S₃], vitriol, lime [CaO], alum, ash which the dyers of wool use [K₂CO₃?], one quarter of a libra of verdigris [impure basic copper (II) acetate], and one and a half unciae of stibium [Sb₂S₃]." This example is revealing of the attempts that were made in Agricola's time to prepare even more potent solvents.

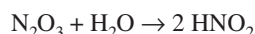
According to Soukup and Mayer⁵⁸, Agricola's correct recipe for nitric acid can be expressed by the following set of consecutive reactions:



If the cooling is insufficient, N₂O₃ decomposes spontaneously:



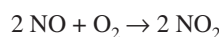
or otherwise reacts with water:



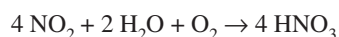
and the subsequent disproportionation of HNO₂ produces HNO₃:



Oxygen produced in the first reaction oxidizes NO:



and the dissolution of the resulting oxide in water yields further nitric acid:



Schröder⁵⁹, who repeated Agricola's experiment, arrived at following result: the dry distillation of 150 g KNO₃, 150 g CuSO₄, and 50 g KAl(SO₄)₂ at 800 °C yielded 70 g of approximately 51 % (wt) HNO₃ and 0.4 % HNO₂.

6.2. Sulfuric acid

The history of sulfuric acid is especially difficult to trace, as no reliable recipe for its preparation is known prior to the sixteenth century. Nevertheless, there are vague allusions to it in the work of Vincent from Beauvais (d. 1264) and in the *Compositum de compositis* ascribed to Albertus Magnus⁶⁰. In both cases, the description concerns the distillation of alum.

A passage from the second part of Pseudo-Geber's *Summa perfectionis*, as interpreted by Darmstaedter⁶¹, was long considered to be the earliest known recipe for sulfuric acid (the chapter in *Summa* is titled "About the medicine of the first order for the yellowing of silver"). In the recent translation by Newman this passage reads⁶²: "Luna is also yellowed similarly with a solution of mars. The method of that yellowing which is perfected by vitriol or copperas is as follows. A specific quantity of either of them should be taken, and the part of that which allows itself to be sublimed should be sublimed until it is sublimed with a total expression of fire. After this, what was sublimed should be sublimed again with a suitable fire, so that it be gradually fixed, until the greater part of it is fixed. Then let it be calcined carefully with intension of the fire, so that a greater fire can be administered to it for its perfection. Then it should be dissolved into a red water to which there is no equal." In a footnote concerning this passage Newman states that "This is not a recipe for sulfuric acid ... Copper sulfate decomposes at 700 °C to cupric oxide; further heating to

1050 °C will produce cuprous oxide, a red compound often used as a pigment. The *Summa's* advice that this be sublimed may be a thought-experiment. Alternatively, if the starting product were iron sulfate, iron oxide would be produced by simple decomposition of the sulfate to the oxide, again brought by heating."

In the interest of exploring this problem, it will be instructive to compare this recipe with others. Andreas Libavius⁶³ (c. 1556–1616) writes at length about spirit of vitriol (*Vitriolgeist*) in his book *Alchemia* (1597), in which he distinguishes a white kind and a red kind. In his opinion, the latter spirit is pure "oil of colcothar", or a red liquor remaining after the separation of a white spirit. As colcothar was usually Fe₂O₃ precipitated during the reaction, it seems probable that this is a description of the preparation of an acid contaminated by a red oxide. Red colors likewise appear in similar recipes in his text.

Another comparable recipe appears in Basil Valentine's treatise *Vom grossen Stein der alten Weisen* dated around 1602. (The author of books published under this name was probably Johann Thölde (? – before 1624), the owner of a salt-works in Thuringia⁶⁴). This recipe is cited from Schwarz and Kauffman⁶⁵: "If you get such a deeply graduated and well prepared mineral, called Vitriol [FeSO₄], ... , put it into a well coated retort, drive it gently at first, then increase the fire, there comes in the form of a white spirit of vitriol [SO₃] in the manner of a horrid fume, or wind, and cometh into the receiver as long as it hath any material in it ... if you separate and free this expelled spirit well and purely per modum distillationis, from its earthy humidity [H₂O], then in the bottom of the glass you will find the treasure, and fundamentals of all the Philosophers, and yet known to few, which is a red Oil, as ponderous in weight, as ever any Lead, or Gold may be, as thick as blood, of a burnt fiery quality."

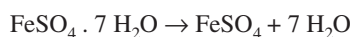
It is interesting to note the remark concerning the red oil in Valentine's description. Its apparent viscosity might lead us to believe that it could have been a suspension of red ferric oxide. Similarly, Paracelsus described the distillation of colcothar that had already been used for the production of *spiritus vitrioli*, and the blood-red, oily liquid (*oleum vitrioli*) evolved therefrom.

In all three of the above-mentioned cases, an acid of a red color was prepared. Valentine's mention of a sediment associated with this liquid could support the suggestion that ferric oxide was present. Yet this oxide would have also contaminated the acid itself, giving it a red color.

The chemistry involved in this method of preparing sulfuric acid is described here according to Soukup and Mayer⁶⁶, in which the old terminology is used. The individual substances involved in this process are as follows:

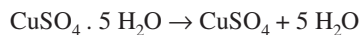
(a) *Ros vitrioli* (Dew of vitriol): the humidity of the salt used in this experiment.

(b) *Phlegma vitrioli*: structural water of the sulfate.



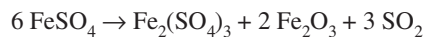
Six moles of water are freed at 115 °C, and the remaining one at a temperature above 280 °C.

The same process, this time using copper vitriol

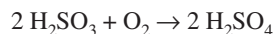


releases two moles of water at 30 °C, two further moles at 110 °C, and the rest at 250 °C.

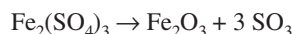
(c) *Spiritus vitrioli*: the SO₂ that reacts with water in a receiver, yielding H₂SO₃:



The slow oxidation in air leads to sulfuric acid:

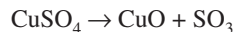


(d) At temperatures above 480 °C, ferric sulfate decomposes in a process known as *Vitriolbrennen*,



leaving behind the *caput mortuum*, which in this case is colcothar (Fe₂O₃).

When copper vitriol is used, it decomposes at very high temperatures,



and in both cases SO₃ reacts with water in receiver, producing sulfuric acid.

Schröder⁶⁷, who analyzed the production of sulfuric acid in detail, distinguished between the *spiritus vitrioli* (or *liquor vitrioli acidus primus*) prepared in step (c) above, and the *oleum vitrioli* (*liquor vitrioli acidus secundus*) from step (d). According to this author, the latter substance is a thick, red-brown, strongly smelling oily liquid comprised of approximately 75 % H₂SO₄. This seems to be the substance that Paracelsus referred to as *oleum vitrioli rubrum*, and it is Schröder's opinion that this oil of vitriol was known as far back as the fourteenth century.

Schröder performed the dry distillation of 200 g of *vitriolum Goslariense* (FeSO₄ · 7 H₂O), gradually elevating the temperature to 1000 °C over a three hour period. As a result, he obtained approximately 8–10 g of "strongly acidic liquid, smelling like SO₂". This liquid turned out to contain 2.9 % SO₂, and on standing it oxidized gradually to 2.75 % H₂SO₄.

With consideration of these facts, we now return to the problem of whether or not the above-mentioned process from the *Summa perfectionis* of Pseudo-Geber resulted in the production of sulfuric acid. It has been shown that a red liquid obtained from vitriol is mentioned both in old and modern works. In these descriptions, both the process used and the color obtained correspond with those described in the *Summa perfectionis*. Although the language of this text is not entirely clear, it nonetheless seems possible that this process did lead to the preparation of sulfuric acid. The red color in question could have resulted from the presence of iron (III) compounds that developed during the process and contaminated the product. However, as alchemists could not use chemicals of analytical grade purity, the influence of unintentional impurities should also be considered. As Mellor⁶⁸ has pointed out, selenium, when present as an impurity in sulfuric acid, imparts a red color to the product. As selenium can substitute for sulfur in the mineral pyrite, it could also be present in natural or

artificially prepared sulfates generated from such selenium-bearing pyrite, and thus could have found its way into the acids prepared using these sulfates. Even though very little is known about the provenance of the vitriol used by alchemists, the possibility of the presence of selenium as an impurity should also be considered when attempting to ascertain whether or not the process described by Pseudo-Geber was an early preparation of sulfuric acid.

7. Conclusions

The goal of this paper is to outline the historical importance of vitriol and to go some way toward illustrating its role in the history of chemistry and mineralogy. These salts, among which alum was sometimes included, were very important substances in the dual spheres of theory and practice. The discovery of strong mineral acids, particularly of HNO_3 , and *aqua regia*, had a strong effect on existing ideas about minerals, metals, and their chemical composition. For example, the discovery of *aqua regia* derived from vitriol and sal ammoniac robbed gold of its status as an indestructible metal, for now it could be dissolved, or “killed” as some alchemists would say. Second, nitric acid was a potent solvent that led to improved methods for parting gold from silver and to the preparation of numerous new salts. Indeed, green vitriol was often referred to as “the green lion” in alchemical terminology, and the corrosive elixirs extracted therefrom caused it to be the subject of much secrecy, allegory, and interesting imagery in fourteenth century alchemical texts. Vitriol’s crucial role in the preparation of nitric and sulfuric acids deserves deeper analysis, particularly concerning the recipe in the *Summa perfectionis* which might actually be a preparation for sulfuric acid.

Meanwhile, familiarity with vitriol resulting from industrial and laboratory practices led to an impressive chemical and compositional exploration of this substance, beginning at least as far back as the first century AD. The spectacular reaction in which solid iron reacts with a vitriol solution, which is understood today as the reduction of cupric ions by iron from a solution containing copper sulfate, was known to the Chinese, Indians, and Arabs. This reaction drew considerable attention in sixteenth century Europe as a process from which both craftsmen and alchemists profited. The former used this reaction in the hydrometallurgy of copper and for enriching their manufactured vitriol in iron, while alchemists cited it as a repeatable and apparently undeniable example of the transmutation of metals. The understanding of vitriol’s composition and chemical effects obtained by the pre-modern workers in the chemical fields constitutes an important chapter in the history of mineral chemistry; for it reveals an interesting interplay between observation (concerning the natural formation of vitriol and its related substances), empirical knowledge (concerning vitriol’s composition, chemical uses, and the development of extraction processes), and theory (concerning vitriol’s mineral identity and its remarkable chemical effects).

REFERENCES

1. Weyer J., in the book: *Alchemie. Lexikon einer hermetischen Wissenschaft* (Priesner C., Figala K., eds.), p. 124. C. H. Beck, München 1998.
2. Lindsay J.: *The Origin of Alchemy in Graeco-Roman Egypt*. F. Muller, London 1970.
3. Levey M.: *Ambix* 6, 149 (1957).
4. Campbell Thompson R.: *Ambix* 1, 3 (1937/38).
5. Caley E. R., Richards J. C.: *Theophrastus On Stones*, p. 58 and 203–205. Ohio State Univ., Ohio 1956.
6. Priesner C., in the book: *Alchemie. Lexikon einer hermetischen Wissenschaft* (Priesner C., Figala K., eds.), p. 378. C. H. Beck, München 1998.
7. Bernard J. H., Rost R. et al.: *Encyklopedický přehled minerálů*. Academia, Praha 1992.
8. Crosland M. P.: *Historical Studies in the Language of Chemistry*, p. 67. Heinemann, London 1962.
9. Agricola G.: *De re metallica* (Transl. Hoover H. C., Hoover L. H.), n. 11, p. 572. Dover Publ., New York 1950.
10. Gunther R. T. (ed.): *The Great Herbal of Dioscorides*, pp. 639–641. Hafner Publ., New York 1959.
11. Guibert J. M., Park Ch. F., Jr.: *The Geology of Ore Deposits*, pp. 391–395, 598–603, and 796–823. W. H. Freeman, New York 1986.
12. See ref. 9, n. 10, p. 564.
13. Levey M.: *ISIS* 49, 166 (1958).
14. Galen: *Opera* (Kuhn K. G., ed.), Vol. 12, p. 238–241. C. Knobloch, Leipzig 1821–1831.
15. von Lippmann E. O.: *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie* (Reprint of the ed. Springer Verl., Berlin 1919), p. 42. G. Olms, Hildesheim 1978.
16. See ref. 15, pp. 79, 90.
17. Caley E. R.: *J. Chem. Educ.* 3, 1149 (1926).
18. Newman W. R.: *The Summa Perfectionis of Pseudo-Geber. A Critical Edition, Translation & Study*, p. 111. E. J. Brill, Leiden 1991.
19. Multhaus R. P.: *The Origins of Chemistry*, p. 139. Oldbourne Book Co., London 1966.
20. Ullmann M.: *Die Natur- und Geisteswissenschaften im Islam*, p. 140ff. E. J. Brill, Leiden 1972.
21. Syed Nomanul Haq: *Names, Natures and Things. The Alchemist Jabir ibn Hayyan and his Kitab al-Ahjar (Book of Stones)*. Kluwer, Dordrecht 1994.
22. Ruska J.: *Das Buch der Alaune und Salze*, p. 120. Verl. Chemie, Berlin 1935.
23. Bose D. M., Sen S. N., Subbarayappa B. V.: *A Concise History of Science in India*. Indian National Science Academy, New Delhi 1971.
24. Ray A. P.: *History of Chemistry in Ancient and Medieval India*, Chap. II, III. Indian Chemical Society, Calcutta 1956.
25. Theophilus: *On Divers Arts*. (Transl. Hawthorne J. G., Smith C. J.), p. 42. Dover Publ., New York 1979.
26. See ref. 19, p. 170.
27. Stillman J. M.: *The Story of Alchemy and Early Chemistry*, p. 185. Dover Publ., New York 1960.
28. Albertus Magnus: *Book of Minerals* (Transl. Wyckoff D.), p. 243. Clarendon Press, Oxford 1967.
29. See ref. 8, p. 109.
30. Biringuccio V.: *The Pirotechnia* (Transl. Smith C. S., Gnudi M. T.), p. 98. Dover Publ., New York 1990.
31. Ercker L.: *Treatise on Ores and Assaying (1574)*. (Transl. of the German original *Beschreibung Allerfürnemisten Mineralischen Ertzt*, Frankfurt 1580, Sisco A. G., Smith C. S., eds.), pp. 152, 215–216. Univ. of Chicago Press, Chicago 1951.

32. Ercker L.: *Bergwerk- u. Probierrbüchlein*. (Transl. Sisco A. G., Smith C. S.), pp. 110, 153. AIME, New York 1949.
33. See ref. 9.
34. See ref. 30, pp. 95–98.
35. See ref. 9, pp. 572–578.
36. See ref. 9, p. 578.
37. See ref. 31, pp. 312–313.
38. See ref. 31, pp. 18, 95, 211, 218.
39. See ref. 19, p. 316.
40. See ref. 31, p. 223.
41. Karpenko V.: J. Chem. Educ. 72, 1095 (1995).
42. Ts'ao T'ien-ch'in, Ho Ping-yu, Needham J.: *Ambix* 7, 144 (1959).
43. Bromehead C. N., in the book: *A History of Technology* (Singer Ch., Holmyard E. J., et al., eds.), Vol. 2, p. 11. Clarendon Press, Oxford 1957.
44. Paracelsus: *Economy of Minerals*, in the book *The Hermetic and Alchemical Writings of Paracelsus* (Transl. Waite A. E.), Vol. 1, Chap. XVI, p. 104. The Alchemical Press, Edmonds 1992.
45. See ref. 44, Vol. 1, pp. 102–103.
46. See ref. 44, Vol. 1, p. 28.
47. See ref. 44.
48. See ref. 44, Vol. 1, p. 103.
49. Sala A.: *Anatomia vitrioli*. Geneve 1609.
50. Gantenbein U. L.: *Der Chemiater Angelus Sala 1576–1637*. Juris Druck + Verl., Dietikon 1992.
51. Friedmann R.: *Chemie in unserer Zeit* 14, 191 (1980).
52. Boyle R.: *Experiments, Notes &c. about the Mechanical Origin or Production of Divers Particular Qualities*, 1675, from Boyle R.: *Works* (Birch T., ed.), Vol. 4, p. 329ff., 1772.
53. Horlacher C.: *Kern und Stern der vornehmsten Chymisch-Philosophischen Schrifften*, p. 101. (facsimile of the edition Frankfurt 1707) Akademische Druck- u. Verlagsanstalt, Graz 1975.
54. Newman W. R.: *Sudhoffs Archiv*, Band 69, Heft 1 (1985), p. 76.
55. Schwartz A. T., Kauffman G. B.: J. Chem. Educ. 53, 235 (1976).
56. See ref. 30, p. 186.
57. See ref. 9, p. 439 ff.
58. Soukup R. W., Mayer H.: *Alchemistisches Gold. Paracelsische Pharmaka*, p. 139. Böhlau Verl., Wien 1997.
59. Schröder G.: *Die pharmazeutisch-chemischen Produkte deutscher Apotheken im Zeitalter der Chemiatrie*, p. 61ff. Veröffentlichungen aus dem pharmaziegeschichtlichen Seminar der Technischen Hochschule Braunschweig, Bremen 1957.
60. Priesner C., in the book: *Alchemie. Lexikon einer hermetischen Wissenschaft* (Priesner C., Figala K., eds.), p. 311. C. H. Beck, München 1998.
61. *Die Alchemie des Geber* (übers. u. erklärt von Darmstaedter E.), p. 82 and n. 155. J. Springer Verl., Berlin 1922.
62. See ref. 18, p. 758.
63. *Die Alchemie des Andreas Libavius. Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597*, p. 451ff. Verl. Chemie, Weinheim 1964.
64. Priesner C.: *Wolfenbütteler Forsch.* 32, 107 (1986).
65. See ref. 54.
66. See ref. 58, p. 131 ff.
67. See ref. 59, p. 48 ff.
68. Mellor J. W.: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. X, p. 372. Longmans & Green, London 1930.

V. Karpenko^a and J. A. Norris^b (^a*Department of Physical and Macromolecular Chemistry and* ^b*Department of Philosophy and History of Natural Sciences, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Vitriol in the History of Chemistry**

Vitriols, known today as sulfates of divalent metals, played an important role in the development of modern chemical and metallurgical practice, and engaged the speculation of alchemists and mineralogists. The natural occurrence of vitriols and its earliest recognition as a distinct group of related minerals is discussed. The unique position of vitriols was codified in al-Rāzī's (854–925/935 AD) classification of mineral substances. On the contrary, although considered to be a noteworthy mineral substance in Indian alchemy, vitriol is not recognized as a distinct mineral, the blue and green varieties being classed separately according to other criteria. The deposition of Cu from a vitriol solution on an iron surface was known in some ancient cultures, and it became even used on an industrial scale in the 11th and 12th centuries AD. These reactions, which were sometimes construed as an apparent transmutation of metals, were further investigated and were significant for European alchemy and mineralogy. The practice of preparation of nitric acid from vitriol, which seems to have begun around 1300, soon increased the number of known chemical reactions. Aqua regia was a further innovation that made possible the dissolution of gold, which had previously been considered as the indestructible metal. Particular attention is paid to the preparation of sulfuric acid from vitriol. Several descriptions of a red solution obtained during this process lead to the consideration of a process from the *Summa Perfectionis* of Pseudo-Geber that could have resulted in sulfuric acid, and in which contamination with Se could have led to the red product.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

OPTIMALIZACE METODY PRO ANALÝZY OPIÁTŮ V MOČI POMOCÍ GC-MS

VILMA HABRDOVÁ A MARIE BALÍKOVÁ

Ústav soudního lékařství a toxikologie, 1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Na bojišti 3, 121 08 Praha 2
e-mail: vhabr@lf1.cuni.cz

Došlo dne 3.IV.2001

Klíčová slova: moč, opiáty, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie

Úvod

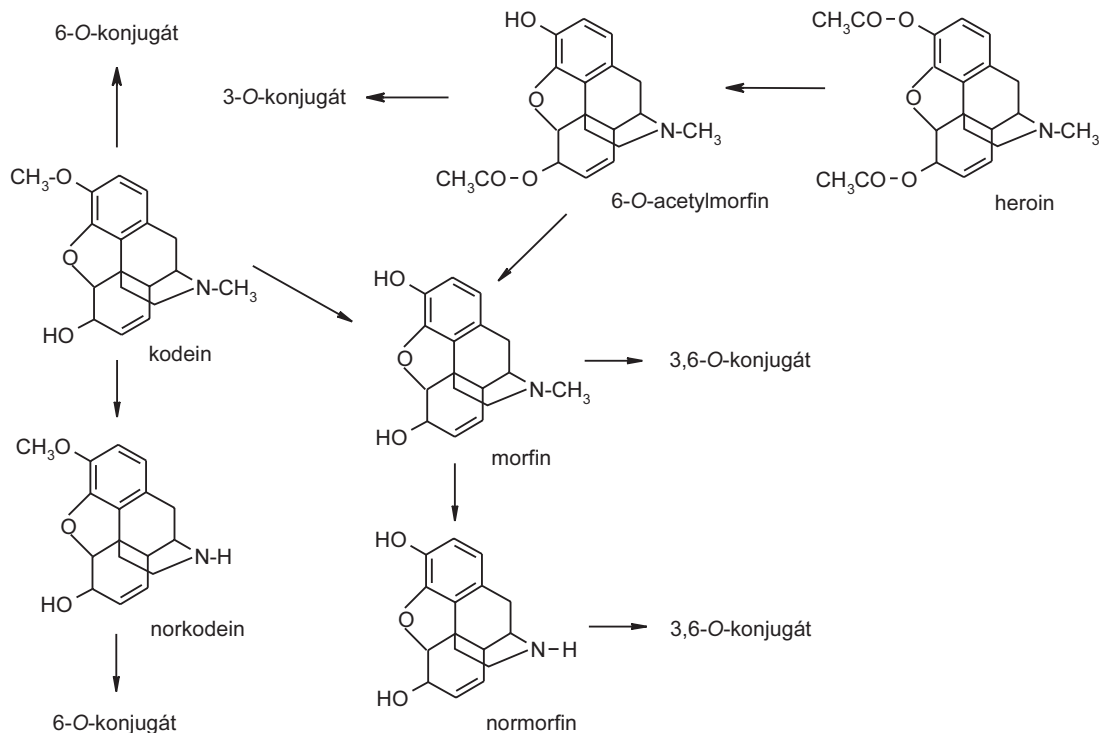
Opiáty jsou terapeuticky užívány jako analgetika k potlačení silných bolestí známého původu, např. v pooperačním stavu či ve finální fázi onemocnění rakovinou, avšak jsou také zneužívány pro svoje euforizující a anxiolytické účinky^{1,2}. Při forenzním jednání může být důležité analytické odlišení aplikace heroinu (3,6-*O*-diacetylmorfin) od ostatních opiátů³.

Heroin (plazmatický poločas 3–5 min) se velmi rychle metabolizuje na 6-monoacetylmorfin (6-MAM, plazmatický

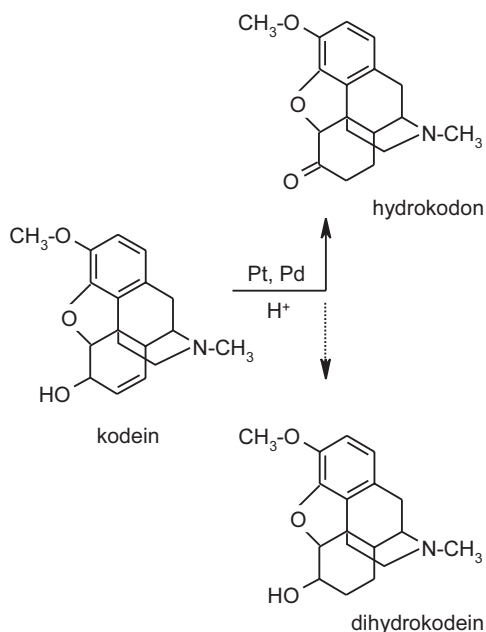
poločas 45 min), který je dále metabolizován na morfin (poločas cca 4 h) a normorfin (obr. 1). V krvi nebo v moči detegovaný 6-MAM je specifickým markerem nedávného užití heroinu. Proto by metoda na průkaz opiátů měla být zaměřena na potvrzení přítomnosti 6-MAM spolu s morfinem a kodeinem, neboť tyto látky bývají nalézány v moči po požití heroinu^{2-4,6}. Kodein je v tomto případě rozkladným produktem příměsi acetylkodeinu v ilegální droze, není metabolitem heroinu.

Kodein a dihydrokodein mají terapeutické užití jako léky tlumící kašel. Mohou však být součástí ilegálně připravované české opiátové speciality – směsi „Brown“ (obr. 2). Ilegální příprava „Brownu“ z kodeinu byla odhalena J. Večerkovou⁷ na přelomu sedmdesátých a osmdesátých let. Obě látky se metabolizují *O*-demethylací na morfin, resp. dihydromorfin, a *N*-demethylací na norkodein, normorfin, resp. nordihydrokodein, nordihydromorfin, a dále konjugací původní formy látky i metabolitů s glukuronovou kyselinou^{1,2,5,6}.

K průkazu škodlivin (nox) a jejich kvantifikaci v biologických vzorcích lze využít různých analytických postupů a metod. Univerzální extrakce látek z biologických tekutin organickým rozpouštědlem (LLE – liquid–liquid extraction) je stále více vytěsňována extrakcí na tuhou fázi (SPE – solid-phase extraction)^{3,8}. Ve forenzní toxikologii je jako metoda konečného potvrzení nálezů vyžadována specifická metoda obvykle na bázi plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) (cit.^{5,8-13}).



Obr. 1. Schéma biotransformace heroinu, morfinu a kodeinu



Obr. 2. Schéma přípravy ilegální tekutiny „Brown“

V předkládaném příspěvku je detailně hodnocena metoda pro stopové analýzy různých opiátů (dihydrokodein, dihydromorfin, nordihydrokodein, kodein, hydrokodon, morfin, norkodein, 6-monoacetylmorfin) v moči využitím GC-MS. Univerzální způsob ionizace elektronovým nárazem ve sken modu je vhodný pro detekci a identifikaci neznámých sloučenin. Analýza specifikovaných látek, v našem případě směsi opiátů, je však citlivější v SIM modu (selected ion monitoring) a je preferována při kvantifikaci. V literatuře jsou popsány různé způsoby derivatizace opiátů pro stopové analýzy GC-MS (cit. 8–13). Při analýzách toxikologických vzorků metodou GC-MS se často volí převedení analytů na trimethylsilylderiváty^{5,8–10,13}. V dříve publikované práci⁸ jsme k silylaci použili MSTFA (*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid) a zaznamenali jsme zlepšení opakovatelnosti stanovení hydrokodonu a hydromorfonu ve srovnání se silylací pomocí BSTFA (*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid). Nicméně opakovatelnost silylace *N*-desmethylmetabolitů opiátů nebyla uspokojivá. Zlepšení jsme zaznamenali při použití MSTFA ve směsi s jodidem amonným stabilizované 1,2-bis(trimethylsilyl)sulfanyljethanem. Tato silylační směs doporučovaná v dopingové analýze¹³ byla použita pro optimalizaci stanovení opiátů ve vzorcích lidské moči *in vitro* obohacené směsí opiátů a deuterovaného morfinu jako vnitřního standardu metodou GC-MS.

Experimentální část

Reagencie

Všechny použité chemikálie byly v kvalitě p.a. Silylační činidla *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA), *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA), trimethylchlorsilan (TMCS), stabilizátor 1,2-bis(trimethylsilyl)sulfanyljethan a jodid amonný (NH₄I) pocházela od firmy Fluka Chemie, Švýcarsko.

Kolony pro extrakci na tuhou fázi Bond Elut Certify pocházely od firmy Varian, USA. Velikost kolony: 10 ml na 130 mg sorbentu, typ sorbentu: směšná pevná fáze C8 a SCX (silně kyselé měnič kationů na bázi benzensulfonové kyseliny).

Referenční standardní substance použité pro analýzy GC-MS

Dihydrokodein hydrogentartarát, relativní molekulová hmotnost M_r 451,5, dihydromorfin báze, M_r 287,4 (Napp Research Centre, UK), nordihydrokodein trifluoroacetát monohydrát, M_r 418,3, morfin (*N*-C[²H₃]) monohydrát, M_r 306,4 (Lipomed, Švýcarsko), kodein-fosfát seskvihydrát, M_r 406,4, morfin hydrochlorid trihydrát, M_r 375,8, 6-*O*-acetylmorfin-hydrochlorid monohydrát, M_r 381,9 (UNDCP Vídeň, Rakousko), hydrokodon hydrogentartarát, M_r 449,5 (Sigma, USA), norkodein hydrochlorid trihydrát, M_r 375,8 (Makor Chemie, Izrael).

Podmínky analýzy GC-MS

K analýze sloužil plynový chromatograf HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973 vybavený automatickým dávkovačem vzorků (Hewlett Packard, USA), kolona HP-5 MS, 30m × 250 μm × 0,25 μm (Hewlett Packard, USA), nosný plyn helium při konstantní průtokové rychlosti 1 ml.min⁻¹, teploty: splitless injektor 250 °C, přechodník (auxiliary) 270 °C, teplotní program na kapiláře: 85 °C po 2 min, 30 °C.min⁻¹ do 220 °C, dále 3 °C.min⁻¹ do 260 °C, dále 15 °C.min⁻¹ do 280 °C, 280 °C konstantně po dobu 3,5 min, celková doba analýzy 25 min.

Při pokusech byla použita ionizace elektronovým nárazem (EI) v SIM modu za standardních podmínek uvedených v tabulce I.

Pracovní postupy

Příprava pracovního roztoku a vzorků moči *in vitro*

Z každé referenční substance byl připraven zásobní roztok v methanolu o koncentraci 200 μg.ml⁻¹. Pracovní roztok byl

Tabulka I
GC-MS podmínky pro stanovení opiátů v SIM modu

Analyt ^a	Počátek akvizice [min]	Monitorované <i>m/z</i>	Prodleva [ms]
DHC.TMS	13,00	373, 315, 282, 236	25
DHM.2TMS	13,41	431, 416, 373, 236	25
NDHC.2TMS	14,00	431, 416, 316	20
COD.TMS	14,00	371, 356, 343	20
HC.TMS	14,48	371, 356, 313, 234	25
MO-D ₃ .2TMS	15,00	432, 417, 404	20
MO.2TMS	15,00	429, 414, 401, 236	20
NCOD.2TMS	15,30	429, 414, 292, 250	25
6-MAM.TMS	16,15	399, 340, 324, 287	25

^a DHC dihydrokodein, DHM dihydromorfin, NDHC nordihydrokodein, COD kodein, HC hydrokodon, HM hydromorfon, MO morfin, NCOD norkodein, 6-MAM 6-*O*-acetylmorfin, MO-D₃ vnitřní standard deuterovaný morfin, TMS trimethylsilyl

směsí analytů připravenou smísením zásobních roztoků o konečné koncentraci 20 ng.μl⁻¹ pro každou substanci.

Stanovení přesnosti a hodnocení výtěžnosti extrakce bylo prováděno v matrici lidské moči prosté opiátů a jiných léčiv. Vzorky moči byly obohacovány standardní směsí opiátů tak, aby bylo dosaženo výsledných koncentračních hladin 10, 100, resp. 500 ng.ml⁻¹. Jako vnitřní standard pro stanovení byl použit roztok deuterovaného morfinu o koncentraci 50 ng v 10 μl methanolu. Tento podíl vnitřního standardu byl přidán k 1 ml vzorku moči před extrakcí. Vzorky o odpovídající 100% extrakční výtěžnosti byly simulovány odpařením příslušného množství směsi standardů opiátů a vnitřního standardu a následnou silylací odparku.

Dále byly zjišťovány parametry kalibračních závislostí pro jednotlivé látky. Kalibrační vzorky o koncentracích 0, 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 3000 a 5000 ng.ml⁻¹ byly připraveny přidávkem odpovídajícího množství směsi opiátů k 1 ml vzorků negativní moči.

Úprava vzorku a derivatizace

1 ml moči s přidávkem stanovovaných opiátů a vnitřního standardu byl extrahován na kolonkách Bond Elut Certify⁸. Ke každému vzorku byl před extrakcí přidán 1 ml pufru TRIS (tris(hydroxymethyl)aminomethan, pH 9). Po promíchání byl takto upravený vzorek aplikován na kolonku SPE předtím kondicionovanou 2 ml methanolu a 2 ml deionizované vody. Balastní látky zachycené na kolonce byly odstraněny promytím 2 ml deionizované vody, 1 ml octanového pufru (pH 4) a 2 ml methanolu. Analyty byly eluovány z vysušené kolonky do vialky dvakrát 1 ml denně čerstvě připravované směsi dichlormethan/propan-2-ol/hydroxid amonný (25%), 78:20:2 (v/v/v). Po odpaření rozpouštědel byl suchý extrakt silylován 100 μl zvoleného silylačního činidla při 80 °C po dobu 20 min. Alternativně byla použita tato činidla: MSTFA nebo MSTFA + 5 % TMCS nebo BSTFA nebo BSTFA + 5 % TMCS, resp. MSTFA/NH₄I/stabilizátor. 1 μl byl analyzován pomocí GC-MS.

Výsledky

Záměrem práce bylo nalézt optimální metodu GC-MS pro stanovení škály uvedených opiátů včetně problematických *N*-desmethylmetabolitů a ketosloučenin hydrokodonu a hydromorfonu. Jak vyplývá z tabulky II, derivatizace samotných standardních substancí bez rušivých vlivů biologické matrice pomocí BSTFA nebo BSTFA + 5 % TMCS nevedla k uspokojivé opakovatelnosti stanovení nordihydrokodeinu a norkodeinu. Hodnoty opakovatelnosti (variační koeficient CV (%)) pro tyto látky byly lepší při použití MSTFA nebo MSTFA + 5 % TMCS, resp. MSTFA/NH₄I/stab. V tabulce III jsou již uvedeny výsledky opakovatelnosti stanovení ve vzorcích moče při silylaci MSTFA a MSTFA/NH₄I/stab. Experimenty hodnotící přesnost stanovení na koncentračních hladinách 10, 100 a 500 ng.ml⁻¹ vykázaly hodnoty variačních koeficientů v rozsahu 0,5 až 16,2 % (průměr 5,9 %, medián 4,7 %) pro jednotlivé opiáty. Výjimku tvoří hydrokodon na hladině 500 ng.ml⁻¹, jehož CV byl 21,3 %. Hydrokodon obsahuje ketoskupinu, která může enolizovat. Problematičnost derivatizace sloučenin tohoto typu je obecně známa.

Tabulka II

Opakovatelnost silylace čistých standardních látek různými činidly – variační koeficienty CV (%). Množství teoreticky odpovídá 500 ng.ml⁻¹ moči při 100% výtěžnosti extrakce (*n* = 6)

Analyt ^a	CV				
	MSTFA + NH ₄ I+stab.	MSTFA	MSTFA + 5 % TMCS	BSTFA	BSTFA + 5 % TMCS
DHC	0,9	1,8	2,0	3,9	4,8
DHM	1,2	1,3	1,4	5,0	6,1
NDHC	9,0	6,8	7,7	25,1	49,6
COD	0,6	1,3	1,6	3,7	4,5
HC	1,3	2,3	8,1	7,0	4,2
MO	0,9	0,9	1,7	4,5	5,2
NCOD	7,2	5,2	6,2	12,4	^b
6-MAM	0,7	1,7	1,6	2,7	5,5

^a viz tabulka I, ^b nehodnoceno, nereprodukovatelné výsledky

Tabulka III

Opakovatelnost stanovení (variační koeficienty CV (%)) vybraných opiátů v moči pomocí GC-MS v SIM modu při použití MSTFA (cit.⁸) a MSTFA/NH₄I/stab., koncentrace směsi opiátů (c) 10, 100 a 500 ng.ml⁻¹

Analyt ^a	MSTFA (<i>n</i> = 9)		MSTFA/NH ₄ I/stab. (<i>n</i> = 6)		
	10	100	10	100	500
DHC	6	10	8,3	2,3	3,3
DHM	–	–	1,4	4,7	2,4
NDHC	–	–	16,2	15,2	8,4
COD	6	4	11,7	2,1	4,2
HC	23	21	8,1	7,7	21,3
HM	20	23	–	–	–
MO	^b	4	5,2	1,8	0,5
NCOD	^b	^b	9,6	9,5	5,2
6-MAM	–	–	2,8	3,3	2,1

^a viz tab I., ^b nehodnoceno, nereprodukovatelné výsledky

Časová stabilita připravené silylační směsi MSTFA/NH₄I/stab. skladované při 4 °C byla průběžně kontrolována pomocí GC-MS analýz standardních směsí opiátů. Bylo zjištěno, že používání dva měsíce skladované silylační směsi nevede k významným změnám v opakovatelnosti stanovení.

Hodnoty výtěžnosti extrakce opiátů z moče na koncentračních hladinách 100 a 500 ng.ml⁻¹ byly počítány z hodnot koncentrací jednotlivých opiátů (koncentrace vypočtena z poměrů ploch měřených substancí k vnitřnímu standardu, *n* = 6) a vztaheny k hodnotám koncentrací pro referenční silylované směsi standardů (*n* = 6). Hodnoty výtěžností se pohybovaly v rozsahu 87–110 % vyjma hydrokodonu, jehož výtěžnost byla jen 55 %. Výtěžnosti *N*-desmethylmetabolitů opiátů jsou vlivem interferencí zdánlivě vyšší než 100 % (viz tabulka IV).

Měření kalibračních závislostí jsme určili rozsah linearity pro individuální opiáty 0–500 ng.ml⁻¹ s korelačním koeficientem > 0,9887 (viz tabulka V). Zjištěná mez stanovitelnosti (LOQ) při poměru S/N > 10 se pohybovala kolem 10 ng.ml⁻¹,

Tabulka IV

Výtěžnost extrakce (%) jednotlivých opiátů na koncentračních hladinách (c) 100 a 500 ng.ml⁻¹ (n = 6)

Analyt ^a	100	500
DHC	100	98
DHM	87	89
NDHC	223	103
COD	102	99
HC	55	55
MO	100	98
NCOD	394	110
6-MA	106	108

^a viz tab I.

Tabulka V

Kalibrační závislosti stanovení jednotlivých opiátů v rozsahu 0–500 ng.ml⁻¹; x koncentrace stanovované látky (ng.ml⁻¹), y odezva detektoru – plocha pod píkem

Analyt ^a	Rovnice lineární regrese	Korelační koeficient R ²
DHC	y = 0,0233x + 0,2792	0,9937
DHM	y = 0,0310x + 0,3712	0,9943
NDHC	y = 0,0136x + 0,0988	0,9976
COD	y = 0,0197x + 0,2133	0,9965
HC	y = 0,0119x + 0,2785	0,9887
MO	y = 0,0212x + 0,2442	0,9965
NCOD	y = 0,0115x + 0,1316	0,9940
6-MAM	y = 0,0260x + 0,1563	0,9982

Tabulka VI

Zjištěná mez detekce (LOD, S/N > 3) a mez stanovitelnosti (LOQ, S/N > 10) pro jednotlivé opiáty v moči

Analyt ^a	LOD [ng.ml ⁻¹]	LOQ [ng.ml ⁻¹]
DHC	2	7
DHM	2	7
NDHC	4	12
COD	4	12
HC	3	10
MO	3	10
NCOD	3	10
6-MAM	3	10

^a viz tab. Imez detekce (LOD) při poměru S/N > 3 byla kolem 3 ng.ml⁻¹ pro jednotlivé látky (viz tabulka VI).

Zjištěné přesnosti stanovení považujeme za přijatelné pro toxikologickou praxi, kde hraje významnou roli vliv komplikované biologické matrice s velkou individuální variabilitou. Pro spolehlivou detekci předem neznámých analytů v toxikologických vzorcích ve sken modu je vyžadována vyšší kon-

centrace látek (pro opiáty přibližně 50 ng.ml⁻¹), aby se získala hmotnostní spektra dostatečně kvalitní pro srovnání s referenční databází. Odbornými směrnici EU (cit.¹⁴) doporučená mez (limit) pozitivitu pro průkaz celkového morfinu v moči je 200 ng.ml⁻¹, což naše metoda spolehlivě splňuje.*Tato práce vznikla za finanční podpory výzkumného záměru č. 111100005 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.*

LITERATURA

1. Wenke M.: *Farmakologie*. Avicenum, Praha 1990.
2. Casy A. F., Parfitt R. T.: *Opioid Analgetics*. Plenum Press, New York 1986.
3. Mauer H. H.: *J. Chromatogr.* 580, 3 (1992).
4. Galloway J. H., Ashford M., Marsh I. D., Holden M., Forrest A. R. W.: *J. Clin. Pathol.* 51, 326 (1998).
5. Balíková M., Marešová V., Habrdová V.: *J. Chromatogr., B: Biomed. Appl.* 752, 179 (2001).
6. Večerková J.: *Biotransformace léčiv a její význam pro toxikologickou praxi*. Karolinum, Praha 1997
7. Večerková J.: *Cesk. Kriminol.* 25, 216 (1992).
8. Balíková M., Marešová V., Habrdová V.: *Soud. Lekars.* 45, 11 (2000).
9. Bowie L. J., Kirkpatrick P. B.: *J. Anal. Toxicol.* 13, 326 (1989).
10. Broussard L. A., Presley L. C., Pittman T., Clouette R., Wimbish G. H.: *Clin. Chem. (Washington, D.C.)* 43, 1029 (1997).
11. Meatherall R.: *J. Anal. Toxicol.* 23, 177 (1999).
12. Kushnir M. M., Crockett D. K., Nelson G., Urry F. M.: *J. Anal. Toxicol.* 23, 262 (1999).
13. Chundela Z.: *Dizertační práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 1998.
14. de la Torre R., Segura J., de Zeeuw R., Williams J.: *Ann. Clin. Biochem.* 34, 339 (1997).

V. Habrdová and M. Balíková (Institute of Forensic Medicine and Toxicology, 1st Faculty of Medicine, Charles University, Prague): Optimization of Analysis of Opiates in Urine by GC-MS

This paper describes optimization of the GC-MS method used in toxicological laboratories for trace analysis of opiates in biological matrices. Urine samples were extracted on SPE cartridges and derivatized by silylation. The precision (repeatability) of the method for determination of *N*-desmethyl metabolites of opiates was rather irreproducible when using silylation with *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) for derivatization. The results improved when MSTFA in a mixture with NH₄I and stabilized with 1,2-bis[(trimethylsilyl)sulfanyl]ethane was used. The GC-MS method in the SIM mode is suitable for detection and quantification of traces of specific opiates in urine with the limit of detection ca. 3 ng.ml⁻¹ and the limit of quantification 10 ng.ml⁻¹. The precision of the method (variation coefficient) obtained for individual analytes at concentration levels 10, 100 and 500 ng.ml⁻¹ ranged between 0.5 and 16.2 %. Standard calibration curves for individual opiates were linear between 0 and 500 ng.ml⁻¹ with correlation coefficients above 0.9937.

MINERALIZACE BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ PRO NÁSLEDNÉ STANOVENÍ KOVŮ METODOU ATOMOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

JAROSLAV REJNEK

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
e-mail: rejnekj@pf.ujep.cz*

Došlo dne 30.I.2002

Klíčová slova: mineralizace, atomová absorpční spektrometrie

Úvod

Potřeba stanovení stopových množství kovů v biologických materiálech se objevuje nejen v klinické biochemii, ale i v analýze potravin a v celkovém monitorování stavu znečištění životního prostředí. Jen velmi málo metod umožňuje přímé stanovení kovů ve vzorku. Pro většinu metod je nutná předcházející destrukce vzorku tak, aby vzorek byl v kapalné formě bez organické matrice.

Nejběžněji používané metody destrukce vzorku můžeme obecně rozdělit na suchý a mokřý rozklad^{1,2}. Suchý způsob se provádí v otevřeném nebo uzavřeném systému. Při destrukci vzorku probíhá vysušení, zuhelnatění, zpopelnění a převedení nespalitelného podílu do roztoku. Pro sušení se nejčastěji používá horkovzdušná sušárna, topná deska, či písečná lázeň. Tento krok je nejproblémovější z hlediska kontaminace vzorku¹⁻³. Vlastní spalování pak můžeme provádět nad plynovým kahanem, v elektrické kelímkové nebo muflové peci^{1,3}.

Mineralizace v uzavřeném systému se provádí v kalorimetrické bombě nebo v kovovém autoklávu. Tato metoda opět přináší nebezpečí kontaminace vzorku, tentokrát však korozi zařízení¹.

Určitou modifikací uzavřeného systému je mineralizace, která spočívá v kombinaci suchého rozkladu se zaváděním směsi oxidačních plynů $O_2 + O_3 + NO_x$ nad spalovaný vzorek. Vedlejším produktem procesu je kyselina dusičná.

Konečné zpracování nespalitelného produktu u metod suchého rozkladu představuje loužení popela nejčastěji v kyselině dusičné⁴⁻⁷, v kyselině chlorovodíkové^{8,9} nebo ve směsi obou kyselin¹⁰⁻¹². Celková účinnost se zvyšuje použitím ultrazvukové lázně.

Podstatou mokřého rozkladu je oxidace vzorku směsí silných anorganických kyselin za zvýšené teploty. Varianty tohoto rozkladu se od sebe liší použitými kyselinami a dobou jejich působení¹. Metoda mokřého rozkladu se provádí v otevřeném, polouzavřeném, či uzavřeném systému.

V otevřené soustavě se používají křemenné nebo skleněné baňky. Výhodou rozkladu je jednoduchá manipulace při přidávku činidel a použití většího množství vzorku. Nevýhodou tohoto postupu je možná kontaminace vzorku, úlet analytu a velká spotřeba činidel.

Pro destrukci materiálu v uzavřeném systému se používá autokláv, či kalorimetrická bomba. Předností je zamezení úniku analytu, menší spotřeba činidel a nemožnost kontaminace zvenku, může zde ovšem dojít ke kontaminaci zevnitř zařízením^{1,2}.

Jiným účinným mineralizačním procesem je metoda mokřého rozkladu s mikrovlnným ohřevem. Tato metoda se provádí za atmosférického i zvýšeného tlaku. Mineralizační nádoby musí být chemicky i tlakově odolné. Nejvhodnější z hlediska chemické odolnosti je teflon. Pokud je nutno při rozkladu použít vyšší teploty než 250 °C, musí se volit nádoby skleněné¹³. Nejčastěji používanými reagenty jsou kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina fluorovodíková a peroxid vodíku.

Hlavním cílem této práce je stanovit optimální způsob rozkladu některých biologických materiálů. Rozhodujícími faktory úspěšné mineralizace jsou ekonomické nároky, vyloučení možnosti kontaminace vzorku a minimalizace ztrát analytu. Dalším významným kritériem je vhodnost metody vzhledem k druhu vzorku a k velikosti navážky vzorku.

Experimentální část

Reagencie

Pro mineralizaci byly používány kyseliny H_2SO_4 , HNO_3 , HCl (suprapur, Carlo Erba Reagenti), H_2O_2 (p.a., Lachema, Brno). Při měření arsenu a selenu hydridovou technikou byl použit $NaBH_4$ (pulver 98%, Aldrich) a KOH (p.a., Lachema, Brno). Standardní roztoky mědi, zinku, železa, olova, kadmia, arsenu a selenu byly připraveny ze zásobních roztoků Astasol (Analytika, Praha). Dále byl použit certifikovaný referenční materiál lidských vlasů GBW 07601 a rostlinný materiál NIST 1515 – jablonoňové listy (dodavatel 2THETA, Český Těšín).

Aparatura

Pro rozkladné procesy obou referenčních materiálů byl použit Dry Mineralizer Apion (Tessek, Praha), mineralizátor Progmin 02 (P.R.O. Servis, Neštětice) a mikrovlnný mineralizátor UniClever (Plazmatronika, Wroclav, Polská republika).

Pro měření obsahu sledovaných kovů v mineralizátech byl použit plamenový atomový absorpční spektrometr Spectr-AA20+ s hydridovou jednotkou VGA-76 (Varian, Mulgrave, Austrálie).

Pracovní postupy

Pro každý ze způsobů mineralizace bylo připraveno vždy pět paralelních navážek certifikovaných referenčních materiálů pro každé hmotnostní množství. Rostlinný materiál byl navážován v hmotnostech 1 a 3 g, vlasový materiál v hmotnostech 0,5 a 1 g.

Mineralizační postupy na suché cestě

Navážky rostlinného a vlasového materiálu byly v kře-

menných kelímcích převrstveny 3 g dusičnanu hořečnatého a spalovány v mineralizátoru Progmin programem, který je uveden v tabulce I.

Pro rozklad v mineralizátoru Dry Mineralizer Apion nebylo využito převrstvení vzorku dusičnanem hořečnatým. Vzorky byly spalovány v kyvetách za přítomnosti směsi plynů $O_2 + O_3 + NO_x$ za podmínek, uvedených v tabulce II.

Po spalovacím procesu bylo k popelu přidáno 5 cm³ kyseliny chlorovodíkové (37 %) nebo 5 cm³ kyseliny dusičné (65 %) a na přímotopné desce Flexius byl vzorek zahříván po dobu 5 h při teplotě 70 °C. Po ukončení celého programu byl mineralizát zfiltrován do odměrné baňky objemu 10 cm³ až 50 cm³ (podle navážky vzorku a druhu ma-

teriálu) a do požadovaného objemu doplněn deionizovanou vodou.

Mineralizační postupy na mokré cestě

Navážky rostlinného materiálu a vzorku vlasů byly vpraveny do destilačních baněk a přelity 5 cm³ koncentrované kyseliny sírové. Po hodinovém stání bylo přidáno 10 cm³ kyseliny dusičné ($c_w = 65\%$) a poté byla směs 5 h zahřívána pod zpětným chladičem k varu. Po zchlazení bylo ke směsi přidáno 5 cm³ peroxidu vodíku a vše bylo další 2 h zahříváno. Takto získaný čirý roztok byl odkouřen na přímotopné desce do objemu 3–5 cm³, doplněn asi 5 cm³ deionizované vody a zfiltrován do odměrné baňky.

V dalším postupu bylo k mineralizovanému vzorku v teflonové mineralizační nádobce mikrovlnného mineralizačního systému UniClever přidáno rozkladné činidlo (HNO_3 , H_2O_2 , HCl), případně jejich směsí. Rozklad byl prováděn v uzavřeném systému a umožnil použití vyššího tlaku. Celý proces rozkladu byl volen jako víceokrový se zřetelem na druh rozkládaného materiálu. Mineralizační postupy jsou uvedeny v tabulce III. Po vysokotlakém rozkladu byl systém otevřen a opatřen destilačním nástavcem. Programem, při kterém bylo využito maximálního výkonu mikrovlnného pole, bylo nadby-

Tabulka I

Podmínky metody suchého rozkladu v automatickém mineralizátoru Progmin

Proces ^a	τ^b [h]	t^c [°C]
Vzestup	5	300
Prodleva	8	300
Vzestup	4	550
Prodleva	7	550
Vzestup	0,5	605
Prodleva	5	605

^a Fáze mineralizačního procesu, ^b τ doba trvání fáze, ^c t nejvyšší dosažená teplota

Tabulka II

Podmínky metody suchého rozkladu v kombinaci se směsí $O_2 + O_3 + NO_x$ v automatickém mineralizátoru Apion

Proces ^a	τ^b [h]	t^c [°C]
Ohřátí na teplotu sušení	0,75	vzestup na 110
Sušení	1	110
Ohřátí na teplotu mineralizace	4	vzestup na 400
Mineralizace	14	400

^a Fáze mineralizačního procesu, ^b τ doba trvání fáze, ^c t nejvyšší dosažená teplota

Tabulka IV

Parametry přístroje SPECTR AA 20+ pro měření obsahu Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, As a Se v mineralizátech CRM

Parametr	Pb ^a	Cd ^a	Fe	Zn	Cu	As ^b	Se ^b
Plamen				acetylen ^c – vzduch ^d			
Rychlost proudění acetyleny [dm ³ .min ⁻¹]	1,3	1,5	1,5	1,3	1,3	1,75	1,7
Vlnová délka záření [nm]	217,0 ^e	228,3 ^e	248,3 ^e	213,9 ^e	324,8	193,7 ^e	196,0 ^e
Šířka štěrby [nm]	1,0	0,5	0,2	1,0	0,5	0,5	1,0
Žhavicí proud [mA]	10,0	4,0	7,0	5,0	4,0	10,0	10,0

^a Měření prováděno se zakoncentrovávací trubicí ACT 80, ^b měření prováděno hydridovou technikou, ^c vstupní tlak acetyleny 588 kPa, ^d vstupní tlak vzduchu 3907 kPa, rychlost proudění vzduchu 12 dm³.min⁻¹, ^e vřazena korekce pozadí

Tabulka III

Použité mikrovlnné rozkladné programy

Krok	NIST 1515 ^a		GBW 07601 ^b	
	m_1^c	m_2^d	m_3^e	m_4^f
	$P^g/t^h/p^i$	$P^g/t^h/p^i$	$P^g/t^h/p^i$	$P^g/t^h/p^i$
1	80/1/2,3	50/1/2,3	90/1/2,3	60/1/2,3
2	90/3/3,3	60/1/2,3	0/0,6/–	0/0,6/–
3	100/10/5	80/1/3,3	100/5/5	40/1/2,3
4	–	90/1/5	–	0/0,6/–
5	–	80/2/3,3	–	100/5/5
6	–	100/2/5	–	–
Chlazení	10 min	10 min	10 min	10 min

^a NIST 1515 – Apple leaves, ^b GBW 07601 – Human hair, ^c m_1 navážka 1 g, ^d m_2 navážka 3 g, ^e m_3 navážka 0,5 g, ^f m_4 navážka 1 g, ^g P výkon mikrovlnného pole v % maximální hodnoty 150 W, ^h t doba trvání kroku (min), ⁱ p tlak (MPa)

Tabulka V

Koncentrace některých analytů v certifikovaném referenčním materiálu NIST 1515 – Apple Leaves stanovené metodou atomové absorpční spektrometrie

Stanovovaný prvek ^a	Navážka $m \sim 1$ g				Navážka $m \sim 3$ g				CRM ^f
	A ^b	B ^c	C ^d	D ^e	A ^b	B ^c	C ^d	D ^e	
Pb ^g <i>c</i>	0,328 ^j	0,450	0,490	0,435	0,415 ^j	0,459	0,500	0,465	0,470
<i>s</i>	0,062	0,019	0,025	0,038	0,050	0,020	0,032	0,030	0,024
Cd ^g <i>c</i>	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	ⁱ	0,013
<i>s</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	0,002
Cu <i>c</i>	1,02 ^j	5,47	5,49	5,39	3,26 ^j	5,36	5,90	5,52	5,64
<i>s</i>	0,10	0,18	0,24	0,09	0,09	0,09	0,12	0,09	0,24
Zn <i>c</i>	10,4 ^j	12,0 ^j	12,9	12,8	11,9	12,4	12,8	12,3	12,5
<i>s</i>	0,62	0,42	0,88	0,55	0,65	0,45	0,85	0,40	0,3
Fe <i>c</i>	58,8	71,5	86,0	79,5	59,7 ^j	72,5 ^j	84,6	81,0	83
<i>s</i>	1,13	4,79	1,51	1,16	0,96	3,63	1,15	0,51	4,5
As ^h <i>c</i>	0,035	0,039	0,042	0,040	0,037	0,038	0,041	0,039	0,038
<i>s</i>	0,008	0,005	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,007
Se ^h <i>c</i>	0,040	0,047	0,047	0,048	0,046	0,048	0,045	0,047	0,050
<i>s</i>	0,012	0,010	0,006	0,008	0,009	0,008	0,010	0,006	0,009

^a *c* průměrná hodnota koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), *s* směrodatná odchylka ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), ^b A suchá mineralizace v zařízení Progmin, ^c B suchá mineralizace v zařízení Apion, ^d C mineralizace na mokré cestě, ^e D mikrovlnná mineralizace v zařízení UniClever, ^f CRM certifikované hodnoty referenčního materiálu NIST 1515 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), ^g pro měření použito zakoncentrovávací trubice ACT 80, ^h měření prováděno hydridovou technikou, ⁱ pod mezí stanovitelnosti, ^j hodnota nesplňuje podmínku (*I*)

Tabulka VI

Koncentrace některých analytů v certifikovaném referenčním materiálu GBW 07601 – Human Hair stanovené metodou atomové absorpční spektrometrie

Stanovovaný prvek ^a	Navážka $m \sim 0,5$ g				Navážka $m \sim 1$ g				CRM ^f
	A ^b	B ^c	C ^d	D ^e	A ^b	B ^c	C ^d	D ^e	
Pb ^g <i>c</i>	7,95	8,50	8,95	8,14	8,10	8,10	9,15	8,90	8,8
<i>s</i>	0,70	0,60	0,80	0,82	0,70	0,70	0,90	0,50	0,9
Cd ^g <i>c</i>	0,09	0,12	0,15 ⁱ	0,13	0,10	0,10	0,14	0,12	0,11
<i>s</i>	0,05	0,04	0,06	0,06	0,08	0,08	0,06	0,03	0,02
Cu <i>c</i>	5,95 ⁱ	9,90	12,9 ⁱ	10,7	6,46 ⁱ	6,46 ⁱ	9,64 ⁱ	9,97	10,6
<i>s</i>	0,28	0,49	0,30	0,19	0,20	0,20	0,36	0,30	0,36
Zn <i>c</i>	179 ⁱ	191	183	189	182	182	197	190	190
<i>s</i>	9,9	4	7,5	5,5	8	8	6,5	4	5
Fe <i>c</i>	40,4 ⁱ	55,7	65,5 ⁱ	52,3	30,2 ⁱ	30,2 ⁱ	58,3	53,5	54
<i>s</i>	0,41	0,68	2,64	0,89	0,20	0,20	2,26	0,20	6
As ^h <i>c</i>	0,22	0,25	0,29	0,26	0,25	0,25	0,30	0,29	0,28
<i>s</i>	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04
Se ^h <i>c</i>	0,48 ⁱ	0,57	0,60	0,56	0,55	0,55	0,61	0,61	0,60
<i>s</i>	0,07	0,03	0,08	0,05	0,06	0,06	0,08	0,02	0,03

^a *c* průměrná hodnota koncentrace ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), *s* směrodatná odchylka ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), ^b A suchá mineralizace v zařízení Progmin, ^c B suchá mineralizace v zařízení Apion, ^d C mineralizace na mokré cestě, ^e D mikrovlnná mineralizace v zařízení UniClever, ^f CRM certifikované hodnoty referenčního materiálu GBW 07601 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), ^g pro měření použito zakoncentrovávací trubice ACT 80, ^h měření prováděno hydridovou technikou, ⁱ hodnota nesplňuje podmínku (*I*)

tečné množství rozpouštědla oddestilováno v takovém množství, aby získaný objem nebyl větší než 3–5 cm³. Poté byl mineralizát zfiltrován do odměrné baňky.

Doplnění mineralizátů do objemu 10, 25 nebo 50 cm³ (podle stanovovaného analytu a navážky vzorku) bylo provedeno deionizovanou vodou.

Stanovení koncentrace některých prvků v mineralizátech metodou atomové absorpční spektrometrie

Atomovou absorpční spektrometrií byly ve zmineralizovaném certifikovaném referenčním materiálu stanovovány koncentrace mědi, zinku, železa, olova, kadmia, arsenu a selenu. Měření bylo prováděno metodou standardních přídávků. Podmínky měření jsou uvedeny v tabulce IV.

Výsledky a diskuse

Všechny výsledky byly zpracovány za použití statistického aparátu¹⁴. U souborů dat byly stanoveny průměrné hodnoty obsahu sledovaných analytů ve zmineralizovaných materiálech (odhad polohy) a směrodatná odchylka (odhad rozptylu).

Výsledky obsahu Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, As, Se v rostlinném a vlasovém certifikovaném referenčním materiálu jsou uvedeny v tabulce V a VI.

Správnost metod byla ověřena podle vztahu (I).

$$-2\sigma_D \leq x - \mu \leq 2\sigma_D \quad (I)$$

kde σ_D je certifikovaná hodnota směrodatné odchylky, μ je certifikovaná hodnota obsahu analytu v CRM a x je průměrná hodnota zjištěná výpočtem z provedených měření. Pokud je splněna podmínka (I), poskytuje metoda správné výsledky. V opačném případě jsou výsledky nesprávné¹⁵.

Získané výsledky jsou ovlivněny stupněm destrukce matrice certifikovaného materiálu. Jsou zřejmé rozdíly mezi zjištěnými výsledky jednotlivých navážek, ale i mezi použitými metodami.

Olovo a kadmium byly v obou zpracovávaných materiálech ve velmi nízké koncentraci. Tomu musely být upraveny podmínky měření. Kalibrační i vlastní roztoky byly měřeny za použití zakoncentrovávací trubice ACT 80. V rostlinném materiálu jsou však hodnoty kadmia pod mezí stanovitelnosti.

Při stanovení arsenu a selenu v lidských vlasech nastal opačný případ. Citlivost hydridové techniky si vyžádala vyšší zředění mineralizátu.

Porovnáním naměřených hodnot získaných u mineralizátů mikrovlnné mineralizace s hodnotami certifikovanými byla zjištěna velmi dobrá shoda u všech sledovaných analytů. Při tomto způsobu mineralizace byla velmi významným okamžikem rozkladu počáteční fáze mineralizace. Většinou se jedná o prudkou exotermní reakci, která při nesprávně nastavených parametrech může vést k reakci explozivní. Výhodou zařízení je sice automatické ukončení programu a chlazení při překročení nastavených parametrů, ovšem reakce je natolik exotermní, že i po přerušení mikrovlnného pole pokračuje dále a stává se nekontrolovatelnou. Výsledkem takového stavu může být porušení uzavřenosti systému a znehodnocení celého rozkladu. Tento problém počáteční fáze destrukce byl řešen prudkým chlazením, snížením množství oxidační směsi, ale především rozdělením do několika kroků této fáze.

Dobré shody hodnot bylo dosaženo u vzorků, jejichž úprava byla prováděna suchou mineralizací v automatickém mineralizátoru Dry Mineralizer Apion. Z tohoto hodnocení se vymykají stanovení mědi a železa, které poskytly hodnoty nižší, než jsou hodnoty certifikované.

Výsledky měření obsahu analytů v mineralizátech připravených spalováním v Progminu a mokrou mineralizací jsou vzhledem k certifikovaným hodnotám značně rozdílné a nelze k nim zaujmout jednoznačné stanovisko. V případě Progminu se tento problém týká nestejných mineralizačních podmínek v rozkladných nádobkách. Zvolené teploty spalování je dosaženo u dna křemenného kelímku, směrem vzhůru k víčku kelímku teplota klesá. Tento teplotní gradient mezi dnem kelímku a víčkem je větší u vyšších teplot. Z těchto důvodů lze předpokládat rozdílný stupeň destrukce organické matrice. U mokrého způsobu mineralizace sehrává roli množství přidávaných reagentů, častá manipulace se vzorkem a otevřenost systému.

Závěr

Na základě zjištěných hodnot koncentrace sledovaných analytů v mineralizátech certifikovaných referenčních materiálů můžeme učinit tyto závěry:

- Vhodné metody, které vedou k reprodukovatelným hodnotám, jsou mikrovlnná mineralizace a suchá mineralizace v automatickém mineralizátoru Dry Mineralizer Apion.
- Byly vypracovány a ověřeny metody pro navážku 1 g a 3 g rostlinného materiálu a pro navážku 0,5 g a 1 g vlasového materiálu.
- Vyšší navážky je možné mineralizovat fokusovaným mikrovlnným polem v uzavřeném systému pouze za použití větších objemů kyseliny dusičné a peroxidu vodíku; zmineralizovaný vzorek je nutno následně zakoncentrovat.
- V souvislosti s výše zmíněnými kroky mikrovlnné mineralizace se nabízejí další alternativy. Lze nejprve provést částečnou destrukci organické matrice kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku v otevřeném systému (zahřívání pod zpětným chladičem) s následným uzavřením reaktoru. Další způsob umožňuje provést částečnou destrukci přidáním výše zmíněných reagentů a ponecháním uzavřené kyvety po určitou dobu v klidu. Tím odpadá počáteční prudce exotermní fáze rozkladu. Následně je na vzorek opět aplikováno mikrovlnné pole.
- Při mineralizaci v Dry Mineralizer Apion je nutno věnovat pozornost správné funkci reaktoru, kde probíhá reakce amoniaku s kyslíkem za vzniku ozonu a oxidů dusíku; zejména snížená čistota amoniaku a jeho nevhodně volený tlak při vstupu do reaktoru mohou být zdrojem potíží.
- Obě výše zmíněné metody mineralizace jsou úsporné z hlediska spotřeby chemikálií, přičemž významně výhodnější z tohoto hlediska je mineralizace mikrovlnná. Ta, kromě nižší spotřeby chemikálií, umožňuje také časovou úsporu. S ohledem na zjištěné výsledky lze říci, že použití mikrovlnné techniky zajišťuje přesnější a ekonomicky méně náročnou analytickou práci.

Tato práce byla finančně podpořena grantem 0674/2001 Fondu rozvoje vysokých škol a výzkumným záměrem MŠMT J12/98:13430002.

LITERATURA

1. Pikhart J., Gasparič J.: Chem. Listy 87, 16 (1993).

2. Čurdová R., Koplík R.: *Anorganická analýza v životním prostředí*, str. 97. 2Theta, Český Těšín 1998.
3. Mader P., Čurdová, E.: Chem. Listy 91, 227 (1997).
4. Shamsipoor M., Wahdat F., Fresenius Z.: Anal. Chem. 288, 191 (1977).
5. Andersson A., Nilsson K. O., Swedisk J.: Agric. Rec. 6, 151 (1976).
6. Weitz A., Fuchs G., Fresenius Z.: Anal. Chem. 1982, 313.
7. Drbal K., Véber K.: Vod. hospodar. 12, 519 (1990).
8. Chreneková E., Rusinová N.: Chem. Listy 72, 990 (1978).
9. Biswas S. K., Ray M. N.: J. Indian Chem. Soc. 67, 1007 (1990).
10. Krečmar K.: *Dizertační práce*. VŠZ, Praha 1982.
11. Gamanina I. A., Zvjagincev A. M., Čujkov V. A.: Agrokhimiya 6, 112 (1985).
12. Bočarov V. A., Rossočanskaja V. L., Tilova N. P., Moroz N. V.: Chem. Technol. 1, 29, 115 (1986).
13. Kingston H. M., Haswell S. J.: *Microwave-Enhanced Chemistry*. American Chemical Society, Washington, D.C. 1984.
14. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice Plus, Praha 1994.
15. ISO Guide 33, ISO 1989. *Use of certified reference material*.

J. Rejnek (*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, Purkyně University, Ústí nad Labem*): **Mineralization of Biological Materials for Subsequent Determination of Metals by Atomic Absorption Spectrometry**

The conditions of decomposition by dry and wet mineralization were verified on certified reference materials of apple tree leaves (NIST 1515) and human hair (GBW 07601). In the mineralizates, Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Se and As were determined by AAS with flame atomization. The precision of the obtained results was tested by statistical methods. A good agreement of the measured with certified results was attained in microwave and dry mineralization in UniClever and Apion mineralizers, respectively.

DISKUSE

Je příprava učitelů chemie na pedagogických fakultách opravdu tak katastrofální?

Tento příspěvek je reakcí na článek M. Bílka „Učitelství chemie v kontextu akreditace učitelství studijních programů na pedagogických fakultách“ uveřejněný v Chemických listech (Chem. Listy 96, 716 (2002)). Uvedený článek je obsahovou kompilací výsledků akreditace studijních programů učitelství chemie na pedagogických fakultách v České republice, doplněnou názory autora na uvedenou problematiku. Diskusi na toto téma lze jen uvítat, neboť kvalitní vzdělávání budoucích učitelů chemie je nezbytnou podmínkou kvalitní výuky chemie na základních a středních školách, potažmo i žádoucího povědomí o chemii v laické veřejnosti.

Autor v článku (věrme, že neuvědoměle) spojuje výsledky akreditací s výší finanční dotace na jednotlivé studijní programy. Ve skutečnosti jsou obě problematiky nezávislé. Odbornou úroveň studijních programů se zabývá Akreditační komise, financování je věcí Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR; v celkové výši závisí na státním rozpočtu, v proporcích též na dohodě reprezentací vysokých škol, tj. Konference rektorů a Rady vysokých škol. Protože se necítím být povoláným k hodnocení finanční dotace učitelství studijních programů, nebudu se k ní vyjadřovat. Rovněž se nechci nebo nemohu vyjádřit k názorům a doporučením, které se týkají výhradně kompetencí odborných pracovních skupin Akreditační komise (srovnání výsledků akreditace chemických a jiných studijních programů), vysokých škol a jejich fakult (obnovit studentskou odbornou činnost, hledat možnosti k publikaci vědecko-výzkumných prací), nebo navíc i Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy jako rezortního ministerstva (vypracovat standard pro obor učitelství chemie jako všeobecně vzdělávacího předmětu na ZŠ a SŠ). Stranou rovněž ponechávám problematiku strukturovaného studia v učitelství studijních programech, kterou sice považuji za velmi důležitou, ale hodnou samostatné diskuse v odborné veřejnosti.

V úvodu svého článku se M. Bílek zmiňuje o časté akreditaci studijních programů na pedagogických fakultách. Tato frekvence má dva důvody. Prvním z nich je častá novelizace legislativy spojené s vysokoškolským vzděláváním (zákon č. 111/1998 Sb. a jeho novela zákonem č. 147/2001 Sb.) uzákoňující nové akreditace, druhým pak samotná úroveň studijních programů, vyžadující (alespoň zatím) vyšší periodicitu posuzování úrovně studijních programů Akreditační komisí. Závěry a doporučení Akreditační komise citované v článku jsou pro většinu pedagogických fakult podobné a dávají určitou výpověď o stavu těchto vysokoškolských pracovišť. V podobném duchu jsou nesena i rovněž citovaná doporučení přijatá na 2. zasedání Akreditační komise v roce 2001. Podle mého názoru fakulty uskutečňující učitelství studijní programy na tlak v podobě opakovaných akreditací reagují a vývoj lze označit za pozitivní.

Překvapující je poznámka M. Bílka týkající se chybějící „diskuse o rozdílech všeobecného a odborného vzdělávání“. Nakolik je výuka na základních a středních školách všeobecná

a nakolik odborná, je snad věcí osnov a diskuse odborné veřejnosti k nim, nikoliv však Akreditační komise. Při přípravě budoucích učitelů jde jednoznačně o přípravu odborníků, jejichž znalosti a dovednosti musejí být více než všeobecné ve smyslu rozsahu učiva všeobecných předmětů v osnovách základních a středních škol. Znalosti a dovednosti učitelů vysokých škol připravujících budoucí učitele nižších stupňů pak musejí být jistě rozsáhlejší, než odpovídá výuce předmětů zařazených do studijních plánů. Studijní programy na vysokých školách, a to včetně pedagogických fakult, tedy musejí být zajištěny učiteli s patřičnými znalostmi, schopnostmi a dovednostmi a patřičně materiálně zabezpečeny.

Vzdělávání v chemických a obecně ve všech experimentálních oborech je specifické tím, že kromě odpovídajícího personálního a běžného materiálního zabezpečení vyžaduje i na odpovídající úrovni vybavené laboratoře a knihovny. Tyto požadavky jsou přiměřeně kladeny i na učitelství studijní programy s chemickým zaměřením a lze konstatovat, že jsou na většině pedagogických fakult splněny pro vzdělávání budoucích učitelů chemie pro základní školy, zcela beze zbytku nikde pro školy střední. Výuku budoucích učitelů na pedagogických fakultách ve značné míře zajišťují vysokoškolské učitelé, kteří jsou absolventy opět pedagogických fakult. To je vzdělání jistě dobré pro vysokoškolské učitele oborových didaktik, pro vysokoškolské učitele odborných předmětů je však zřejmě nedostatečné. Vzhledem k rozsahu svého (obvykle dvouoborového) odborného vzdělání a časté absenci jakékoliv vědecké práce v oboru, s výjimkou didaktik, postupně ztrácejí odbornou způsobilost v chemii. Jejich znalostní báze postupně zastarává a předávané znalosti pak nutně nejsou na dostatečné úrovni. Odráží se to mimo jiné i v tématech a úrovni odborných diplomových prací jimi vedených. Nikdo od učitelů na pedagogických fakultách neočekává, že povedou špičkový výzkum v nějaké oblasti, rozumná forma spolupráce či kontakty s nějakým odborným pracovištěm s potřebným zázemím jsou však jistě možné, jak úspěšně dokladuje právě pracoviště autora (viz udělení odborné granty, ne však granty Fondu rozvoje). Výuka základních chemických disciplin (obecná chemie, anorganická chemie, organická chemie, analytická chemie, fyzikální chemie, biochemie), stejně tak jako výuka disciplin odborně-pedagogických (včetně oborových didaktik) by měla být zajištěna odborníky s odpovídajícím vzděláním v daném oboru. Jejich početní zastoupení v kolektivu pracoviště by mělo odrážet objem jimi zajišťované výuky. Co se týče materiálního zabezpečení, jsou mezi pedagogickými fakultami velké rozdíly. Opět nelze očekávat (a ani požadovat) vybavení špičkovými přístroji, ale vybavení pro základní chemické techniky umožňující pochopení chemických a fyzikálně-chemických dějů je nezbytné. Podobně nezbytné je i vybavení knihovny alespoň základními, všeobecnými chemickými periodiky a knihami. Uvedené požadavky naplňují obsah pojmu „minimální standardy“, v jejich duchu byly studijní programy na pedagogických fakultách Akreditační komisí hodnoceny a v jejich duchu byla vydána příslušná hodnocení, doporučení a rozhodnutí. Vzhledem k tomu, že úkolem Akreditační komise je pečovat o kvalitu vysokoškol-

ského vzdělávání, nelze na alespoň elementární požadavky rezignovat. Pochybnosti M. Bílka o odborné způsobilosti členů Pracovní skupiny pro chemické obory Akreditační komise (které jednoznačně odmítám) a např. jeho doporučení „prosadit do sekcí Akreditační komise odborníky schopné posoudit profesionalizační stránku učitelského studia – oborovou didaktiku“ na tom nic nezmění. Kvalitní vzdělávání je jistě důležitější, než partikulární zájmy některých škol, fakult, kateder či jednotlivců.

Didaktika chemie jako profesní specializace M. Bílka je bezesporu jedním z dominantních témat článku. Rozhodně nemohu souhlasit s tezí, že chemicko-didaktická část je „základní profesionalizační částí učitelské přípravy“. Pokud M. Bílek myslí svůj výrok vážně, pak jednostranně degraduje vysokoškolské vzdělávání budoucích učitelů. Nikdo jistě nepochybuje o tom, že oborové didaktiky jsou nezbytnou součástí vzdělávání budoucích učitelů, a to zejména pro základní školy. Podle mého názoru ale dobře učící odborník může napáchat větší škody, než špatně učící odborník, a to zejména na školách středních. Nechci hodnotit úroveň výuky chemie na základních a středních školách, byť vzhledem ke své dlouholeté angažovanosti v komisích Chemické olympiády a Středoškolské odborné činnosti mám o této oblasti jistý přehled. V článku citovaný zájem o studium chemie a přírodních věd obecně hovoří sám za sebe. V této souvislosti zmiňované „přeteoretizování“ výuky je podle mého soudu právě důsledkem neznalosti oboru, zejména jeho experimentální části, ale nepochybně i neovládání didaktiky oboru.

Autor dále poukazuje na to, že oborové didaktiky nebyly při akreditaci hodnoceny. Ani s tímto názorem nemohu souhlasit. Co se týče úrovně didaktiky chemie, je na pedagogických fakultách intenzivně rozvíjena, nové poznatky jsou diskutovány na odborných fórech a existuje řada publikačních výstupů. Za sebe ji hodnotím dobře, a nebylo proto nutné vydávat nějaké připomínky či doporučení ze strany Akreditační komise. Problém didaktiky chemie (ale zřejmě všech oborových didaktik) je jinde. Na oborové didaktiky se v praxi pohlíží jako na pomocný, spíše technický (ve smyslu využívání poznatků a dovedností), než vědecký (ve smyslu objevení něčeho zásadně nového) obor. Tím v žádném případě nechci říci, že se jedná o obor méněcenný. V oboru didaktiky chemie v současné době neexistuje možnost doktorského studia, odborníci působící v této sféře nemají možnost žádat o habilitační a profesorská řízení, neboť je žádná vysoká škola v České republice nemá akreditována. Řešení této situace v podobě habilitačních a profesorských řízení ve Slovenské republice nepovažuji v žádném případě za optimální. Pracovní skupina pro chemické obory Akreditační komise se tímto problémem již několikrát zabývala a učinila první kroky k řešení tohoto problému. Jistě se v dalším obrátí i na další zainteresované (a objektivní) odborníky z vysokých škol.

Nevim, nakolik jsem ve svém příspěvku odpověděl na otázku formulovanou jako název tohoto článku a nakolik jsem

některé aspekty této otázky opominul. V každém případě jsem se vyjádřil pouze k tomu, k čemu se cítím kompetentní a k čemu jsem považoval za nutné zaujmout stanovisko.

Oldřich Pytela

Autor je členem Akreditační komise a předsedou její pracovní skupiny pro chemické obory.

Poznámka o kovové rtuťi

Diskusnímu příspěvku prof. P. Nováka¹ jistě neubere na kráse stručná poznámka o biologických účincích kovové rtuťi. V televizních pořadech, jako hlas odborníka uvádějícího aktivistu hnutí Greenpeace, byla jedovatost kovové rtuťi hlavním děsem sršícím z obrazovky.

V Marholdově „Průmyslové toxikologii“² je prosté konstatování, že kovová rtuť je mnohem méně jedovatá než její sloučeniny, doloženo citací o pokusu o sebevraždu zdravotní pracovníce, která si vstříkla nitrožilně 27 g (tj. 2 ml) kovové rtuťi. Přežila to bez újmy na zdraví a na rentgenu bylo možno pozorovat rtuťové „jezírko“ v jedné ze srdečních komor. Dotyčná osoba zemřela mnohem později na tuberkulózu, asi nejpravděpodobnější motiv sebevražedného pokusu.

Prof. J. Křepelka, tehdy ředitel Ústavu pro chemii anorganickou a soudní Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a známý soudní znalec, uváděl ve své přednášce z toxikologie (asi v roce 1947) téměř anekdotický případ perorální aplikace kovové rtuťi. Na maškarní ples do Pražského obecního domu přišla jako „pralinka“ dáma v šatech ověšených skutečnými pralinkami s upozorněním, že jsou jedovaté. Přes toto varování byla v mžiku orvána a poté opustila sál. Po asi půl hodině došlo u konzumentů pralinek k synchronizovanému průjmu, na který hygienická zařízení celé budovy nestačila. Policii, která případ vyšetřovala, se podařilo poslat k analýze několik rozšlápnutých pralinek. Analýza ukázala, že do každé byla vpravena injekční jehlou kapička rtuťi.

Usilovným třením bylo možno vpravit kovovou rtuť do masťového základu, a tak vzniklá „šedá“ mast se užívala k potírání cizopasníků.

V literatuře o chorobách z povolání se lze dočíst o účincích vdechnutých par kovové rtuťi (obyčejně v dolech z impregnace výdřevy). Případy byly celkem vzácné, i když hlavní symptom – nechuť k práci – zase tak vzácný není.

Co se týče rtuťi, může Spolana zřejmě klidně spát, vzdor rušivým vlivům hnutí Greenpeace.

Lubor Jenšovský

LITERATURA

1. Novák P.: Chem. Listy 96, 823 (2002).
2. Marhold J., v knize: *Přehled průmyslové toxikologie. Anorganické látky*, str. 115. Avicenum, Praha 1980.

ODBORNÁ SETKÁNÍ

33. Zasedání Divize analytické chemie Federace evropských chemických společností (Division of Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies – DAC FECS)

33. výroční zasedání DAC FECS proběhlo 8. září 2002 v Dortmundu v návaznosti na konferenci EUROANALYSIS XII. Zasedání se zúčastnili zástupci 17 evropských chemických společností z 15 evropských zemí. Zasedání se tentokrát zaměřilo na formulaci cílů a strategie DAC FECS pro nejbližší období a na přípravu konference EUROANALYSIS XIII v roce 2004 ve španělské Salamance. Detailně byla diskutována otázka budoucnosti série konferencí EUROANALYSIS a převládá názor, že tato série je užitečná a měla by být zachována i do budoucna. Dále byly projednány materiály připravené jednotlivými pracovními skupinami (Education in Analytical Chemistry, History of Analytical Chemistry, Quality Assurance and Accreditation, Inventory of Analytical Terms) a byla schválena jak dosavadní činnost těchto pracovních skupin, tak i jejich další zaměření. Zejména užitečný je materiál „Inventory of Analytical Terms“, což je přehled dokumentů obsahujících přijaté a používané definice v různých oblastech analytické chemie. Byl projednán materiál týkající se dalšího rozvoje a upřesňování Eurocurricula analytické chemie a na něj navazující učebnice prof. Kelnera, jejíž nové, modernizované vydání bude koordinovat předseda DAC FECS prof. Valcarcel ze Španělska. Závěrem byl schválen seznam mezinárodních analytických konferencí pořádaných ve spolupráci s DAC FECS v nadcházejícím období. Účast zástupce České společnosti chemické na práci DAC FECS byla umožněna jednak grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu INGO LA 034(2002) (Reprezentace české analytické chemie ve Federaci evropských chemických společností) a jednak laskavou podporou firem Merck s.r.o. Praha, Janssen-Cilag ČR, Polarosensors s.r.o. Praha a ChromSpec Praha. Je milou povinností autora poděkovat výše uvedeným firmám za jejich pochopení a podporu aktivit České společnosti chemické a odborné skupiny analytické chemie. Všechny materiály související s činností DAC FECS jsou k dispozici na adrese: Katedra analytické chemie PŘF UK, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 224, e-mail: Berek@natur.cuni.cz.

Jiří Berek
zástupce České společnosti chemické v DAC FECS

6. Škola hmotnostní spektrometrie

Ve dnech 14.–18.10.2002 uspořádal Mikrobiologický ústav AV ČR v Praze v součinnosti se Spektroskopickou společností Jana Marka Marci již šesté edukační setkání hmotnostních spektrometrů, které se tentokrát konalo na Červenohorském sedle v nádherné části Jeseníků.

6. Školy se zúčastnilo téměř 150 frekventantů, kteří vyslechli více než 20 hodin přednášek ze základů hmotnostní spektrometrie. Největší podíl přednášek ležel na bedrech těchto lektorů:

Dr. Miroslav Ryska (Quinta Analytika Praha): Z historie MS,

Chemická ionizace, Záporně nabití ionty, Sektorové spektrometry, Tandemové techniky, Kvantitativní MS

Dr. Jan Preisler (Masarykova Univerzita Brno): Desorpce laserem za přítomnosti matrice, TOF, PSD, Spojení separací s MALDI a technika TOF-TOF

Prof. Zdeněk Herman (Ústav fyzikální chemie AV ČR): Elektronová ionizace, Chemické reakce iontů

Dr. Vladimír Havlíček (Mikrobiologický ústav AV ČR): Ionizace rychlými atomy, Desorpce polem, Kvadrupóly a iontová past

Dr. Miroslav Polášek (Ústav fyzikální chemie AV ČR): Fragmentační mechanismy, Neutralizace a reionizace

Dr. Zbyněk Zdráhal (Masarykova Univerzita Brno): Interpretace EI spekter (přednášky/cvičení)

Doc. Karel Lemr (Univerzita Palackého Olomouc): Elektrosprej, interpretace–cvičení

Dr. Michal Holčápek (Univerzita Pardubice): Separční techniky, interpretace–cvičení.

Protože program Školy byl opravdu náročný (každý večer probíhala prezentace jedné ze sponzorujících hmotnostně-spektrometrických firem, a to dlouho do noci), zařadili organizátoři na třetí (tzv. kritický) den exkurzi do přečerpávací elektrárny Dlouhé stráně. Zajímavý výlet pokračoval orientačním závodem v mlze a byl zakončen výstupem na Praděd a přechodem hřebenu zpět do Červenohorského sedla. Přestože poslední závodníci dorazili zpět do hotelu až za tmy, celá sportovní akce byla hodnocena velmi kladně a svým regenerujícím účinkem měla mj. za následek, že i ve druhé polovině Školy účast frekventantů na přednáškách neklesala pod 80–90 %.

V závěru konference proběhla anketa, ve které účastníci Školy jednak hádali, kteří plenární přednášející jsou na starších fotografiích vystavených na konferenční nástěnce, ale především odpovídali na řadu všetečných otázek pořadatelů. Byla zvolena nejlepší přednáška (Kvadrupóly a iontová past), budoucí vedoucí odborné skupiny hmotnostní spektrometrie (Dr. Michal Holčápek) a posbírány náměty pro příští akci skupiny, která proběhne v září 2003 na FCHT Pardubice (2. LC/MS kurs). Z některých dotazů ankety a odpovědí vyjímáme: *Co vás na Škole nejvíce potěšilo?*: „noční orienták“, „že jsem něco málo pochopila“, „potkávání“, „taneční večírek“, „velká účast na přednáškách“, „skvělí přednášející“, „luštění spekter“, „poznání“.

Co vás na Škole nejvíce rozladilo?: „nejsem rozladěná“, „nedostatek spánku“, „počasí“, „vlastní znalosti“, „asi přiběru“, „že už Škola končí“.

Všechny odevzdané anketní lístky byly na závěr slosovány a pět účastníků pak obdrželo zajímavé ceny. Cenu získali rovněž ti, kteří odevzdali ke kontrole jakkoli vyplněný domácí úkol z interpretace EI hmotnostních spekter.

6. Škola hmotnostní spektrometrie se vyznačovala nevídanou semknutostí účastníků. K vynikající náladě panující na Škole výrazně přispěly sponzorující firmy, díky kterým mohla být řada služeb tříhvězdičkového hotelu Červenohorské sedlo poskytována účastníkům zcela zdarma.

Vladimír Havlíček

OSOBNÍ ZPRÁVY

K jubileu Eduarda Knoblocha

Přední český odborník na chemii vitaminů, RNDr. Eduard Knobloch, DrSc., se dne 7. prosince t.r. dožívá úctyhodného věku 95 let. V jeho rozsáhlé vědecké činnosti se uplatňují hlediska biochemická, farmaceutická, fyzikálně-chemická a analytická.

Po absolvování Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy doktorátem v r. 1933 odchází Eduard Knobloch dočasně učit chemii na pražská gymnázia a současně zahajuje svou výzkumnou činnost v laboratořích Radiologického ústavu v nemocnici v Praze Na Bulovce. Zde navazuje v prvních letech války spolupráci a přátelství s Rudolfem Brdičkou. Jejich společná významná publikace o polarografickém chování riboflavinu předznamenává celou řadu samostatných Knoblochových prací o využití polarografie ve vitaminové chemii a farmacii. Z této oblasti představuje trvalý přínos pro elektrochemii na rtuťových elektrodách Knoblochův objev katalytického vylučování vodíku při redukci organických molekul obsahujících heterogenní dusík.

Z Bulovky odchází Dr. Knobloch zavádět fyzikálně-chemické metody do farmaceutického výzkumu, který se nakonec soustřeďuje ve známém Výzkumném ústavu pro farmacii a biochemii (VÚFB) v Praze na Vinohradech. Zde Dr. Kno-

bloch vedle zavádění přejatých metod do provozu vypracovává sám nové metody ke stanovení vitaminů, založené na výsledcích vlastních výzkumů, na poznacích získaných při stipendijních pobytech v zahraničí, na mnohých odborných domácích i mezinárodních konferencích i při četných návštěvách zahraničních hostů ve své laboratoři. Mnohostranná činnost Dr. Knoblocha v jeho oboru je zachycena ve stovce publikací – v původních pracích, přehledných člancích i patentech, a v několika knihách. Jeho monografie *Fyzikálně-chemické metody stanovení vitaminů*, do které uložil i své vlastní bohaté zkušenosti, vyšla pro úspěch také v německém překladu, stejně tak kniha *Vitamíny, jejich chemie a biochemie*, jejímž byl spoluautorem. Vyžádanou původní monografii *Fodder Biofactors, their Methods of Determination* vydalo nakladatelství Academia přímo v anglické verzi. Tuto publikaci připravoval Dr. Knobloch již po svém odchodu do důchodu. Při své příslovečné práci pokračoval Dr. Knobloch i pak v odborné činnosti v biochemické laboratoři pražského Ústavu pro matku a dítě.

Česká chemická obec je právem hrdá na bohatou celoživotní aktivitu svého dlouholetého člena a přeje mu k současnému životnímu jubileu nadále dobré zdraví a zasloužené uspokojení z úspěšné práce na poli chemickém.

Jitka Černá, Michael Heyrovský

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ
CZECH CHEMICAL SOCIETY

vydává ve spolupráci

s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky

published in cooperation

with Institute of Chemical Technology in Prague, Czech Society of Industrial Chemistry, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic with financial assistance of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 96, 1 – 584 (2002)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. GUT[†], J. HETFLEJŠ, P. HOLÝ, P. CHUCHVALEC,
J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), L. OPLETAL (Hradec Králové)

Redakční rada

Advisory Board

E. BORSIG, M. ČERNÁ, L. ČERVENÝ, E. DIBUSZOVÁ, M. DRDÁK[†], J. HANIKA, J. CHURÁČEK,
Č. JECH[†], I. KADLECOVÁ, J. KÁŠ, J. KOUBEK, T. MÍŠEK, J. PACÁK, V. PAČES,
O. PALETA, V. RŮŽIČKA, I. STIBOR, V. ŠIMÁNEK, R. ZAHRADNÍK

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

M. SETNIČKOVÁ

Ročník 96 (2002)

Volume 96 (2002)

Listy chemické, ročník 126 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 112

Str. 1 – 584

ISSN 0009-2770

Úvodníky

Editorials

Attila Pavlath navrhuje mezinárodní akci k překonání negativního pohledu veřejnosti na chemii (<i>A. Pavlath</i>)	1
80 let polarografie (<i>M. Heyrovský a J. Volke</i>)	77
Jaký je současný zájem mladých lidí o studium chemie? (<i>P. Koloros</i>)	125
Chemie – věda pochybná? (<i>J. Gut</i>)	173
Vážení čtenáři (<i>V. Růžička</i>)	269
Motto: „Chemie nových materiálů pro 21. století“ (<i>J. Koča</i>)	351
Několik vět úvodem (<i>B. Kratochvíl</i>)	585
Úloha chemických látek v zemědělství (<i>S. Kozák</i>)	585
Co je dnes pro potravináře aktuální (<i>J. Pokorný</i>)	586
Ke vztahu mezi akademií věd a vysokými školami (<i>J. Podešva</i>)	671
Zapojování Akademie věd ČR do mezinárodních struktur (<i>K. Aim</i>)	723
Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (<i>K. Bláha</i>)	773
Návrh nového zákona o chemických látkách a přípravcích (<i>D. Bittnerová</i>)	774
Červinkovy Liblice (<i>P. Drašar</i>)	855
Pár slov ke konci 96. ročníku Chemických listů (<i>B. Kratochvíl</i>)	964
Vážení čtenáři (<i>P. Mikulášek</i>)	965

Referáty

Review Articles

<i>M. Šlouf</i> : Experimentální určování atomových nábojů a nábojových hustot pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalů	3
<i>V. Svoboda a B. Koutek</i> : Stanovení tlaků nasycených par a výparných tepel z retenčních časů v plynové chromatografii	10
<i>K. Walachová, L. Bačáková, B. Dvořánková a V. Švorčík</i> : Biokompatibilita polymerů modifikovaných vysoce energetickými ionty	19
<i>K. Zdeňková, J. Pazlarová, M. Macková a K. Demnerová</i> : Přehled metod detekce geneticky modifikovaných organismů v potravinách a potravinářských surovinách	25
<i>R. Kalvoda</i> : Od oscilografické polarografie střídavým proudem k chronopotenciometrické rozpouštěcí analýze	78
<i>E. Korenková, E. Matisová a J. Slobodník</i> : Dávkovanie veľkých objemov v kapilárnej plynovej chromatografii s injektorom s programovateľnou teplotou odparovania	82
<i>J. Čepička a M. Karabín</i> : Polyfenolové látky piva – přirozené antioxidanty	90
<i>P. Pavlát, J. Hlaváč a V. Bekárek</i> : Poznámka k hodnocení vlivu bazických rozpouštědel	96
<i>O. J. Mika a I. Mašek</i> : Teritoriální přehled nebezpečných chemických látek a chemických přípravků v České republice	99
<i>Z. Glatz</i> : Využití heterobifunkčních ligandů v afinní chromatografii	127
<i>L. Rulíšek</i> : Teoretické studium interakcí přechodných kovů s biomolekulami	132

<i>S. Uldrijan, V. Kotala a B. Vojtěšek: Regulace stability a aktivity nádorového supresoru p53</i>	145
<i>P. Matušík a J. Kubová: Špeciácia hliníka vo vodách a pôdnych roztokoch</i>	174
<i>I. Murová, M. Hájek a M. Lovás: Využitie mikrovlnnej energie pri interakcii s anorganickými zlúčeninami a nerastnými surovinami</i>	182
<i>P. Pitter: Chemie křemíku ve vodách</i>	188
<i>Cena za farmacii (2001) Aventis Pharma</i>	194
<i>I. Vavruch: Conceptual Problems of Modern Irreversible Thermodynamics</i>	271
<i>I. Linhart a J. Novák: Deriváty purinových bází jako indikátory poškození DNA</i>	276
<i>J. Moravcová a T. Kleinová: Fytoestrogeny ve výživě – přinášejí užitek nebo riziko?</i>	282
<i>V. Růžička, K. Růžička a M. Zábranský: Měření a systematické zpracování některých fyzikálně-chemických vlastností organických polutantů</i>	290
<i>J. Brožek, I. Prokopová a J. Roda: Polymerizace a kopolymerizace hexano-6-laktamu</i>	296
<i>M. Urbanová, V. Setnička a K. Volka: Spektroskopie vibračního cirkulárního dichroismu jako nový nástroj strukturní analýzy</i>	301
<i>L. Čurda, O. Kukačková a M. Novotná: NIR spektroskopie a její využití při analýze mléka a mléčných výrobků</i>	305
<i>J. Stejskal a J. Leitner: Nitridy hliníku, gallia a india jako perspektivní materiály v elektronice</i>	311
<i>J. Strnad, A. Skrčená, J. Protivínský a A. Helebrant: Interakce biomateriálů se simulovaným tělním prostředím</i>	321
<i>Z. Bělohav, D. Pavlík, T. Herink, P. Svoboda, P. Zámstný a J. Marek: Využití pyrolýzní plynové chromatografie k hodnocení benzinových surovin ethylenové pyrolýzy</i>	325
<i>B. Kratochvíl, M. Hušák a A. Jegerov: Polymorfie a solvatomorfie pevných substancí ve farmacii</i>	330
<i>J. Hajšlová: Stopová analýza organických kontaminantů – příklady aplikace moderních instrumentálních technik v oblasti potravin a biotické složky životního prostředí</i>	336
<i>E. Černá: Nový systém bezpečnosti potravin v Evropské unii a České republice</i>	587
<i>L. Kolář, S. Kužel a J. Gergel: Perspektivy českého zemědělství v oblastech s nižší produktivností a spolupráce zemědělství s chemickým výzkumem a průmyslem</i>	591
<i>H. Uhlířová, V. Fadrhonsová, M. Bíba a V. Lochman: Depozice a pohyb vybraných látek v lesních ekosystémech s vazbou na potravní řetězec</i>	598
<i>M. Žabka a A. Jegerov: Návrat houby, jež dala vzniknout jménu trichotheceny</i>	607
<i>Z. Kafka a J. Punčochářová: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita</i>	611
<i>V. Kadlčík, M. Kodíček a M. Hassman: Využití hmotnostní spektrometrie na principu MALDI-TOF pro studium prostorové struktury proteinů</i>	618
<i>S. Hrouzková, M. Šimeková, E. Matisová a P. Korytár: Súčasný trendy v analýze zmesí organických látok rýchlou plynovou chromatografiou</i>	673
<i>J. Obermajer a B. Dvořák: Katalyzátory pro konverzi syntézního plynu</i>	685
<i>P. Mikuš, R. Šebesta, D. Kaniansky a M. Sališová: Cyklodextríny a ich komplexy – štruktúra a interakcie</i>	693
<i>K. Huml, L. Klasová a J. Barthová: Interakce inzulínu s inzulínovým receptorem</i>	698
<i>J. Pacák a M. Černý: Deoxyfluorglukosa, mezník ve vývoji pozitronové emisní tomografie (historie jednoho výzkumu)</i>	704
<i>R. Zahradník: Chemie 2002</i>	725
<i>K. Románová a M. Hutta: Prehľad analýzy pyrethroidov metódou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie</i>	738

<i>M. Hartman, K. Svoboda, O. Trnka a V. Veselý: Reakce vápenatých a hořečnatých materiálů při vysokoteplotním odsířování spalin a energetického plynu</i>	777
<i>M. Stiborová: Aromatické nitrosloucheniny: Kontaminanty životního prostředí a potenciální karcinogeny pro člověka</i>	784
<i>K. Bezděková a M. Veselý: Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace</i>	792
<i>Z. Kafka a J. Punčochářová: Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů</i>	800
<i>A. Ferancová, J. Labuda, J. Barek a J. Zima: Cyklodextríny jako supramolekulové komplexanty v elektroanalytické chemii: Přehled z období roků 1995–2001</i>	856
<i>J. Horák: Dioxiny jako zdroj ohrožení životního prostředí a zdraví</i>	863
<i>M. Davidová a P. Nachtigall: Možnosti moderní počítačové chemie pro popis vlastností přechodných kovů v zeolitech</i>	870
<i>P. Kubánek a B. Wichterlová: Hydroxylace benzenu na fenol pomocí N₂O</i>	876
<i>P. Lošťák, J. Navrátil a P. Švanda: Krystaly tetradymitového typu</i>	967
<i>A. Kalendová, P. Kalenda a J. Šňupárek: Působení neizometrických pigmentů v nátěrových hmotách pro těžkou korozní ochranu</i>	974
<i>P. Mikulášek, P. Doleček, J. Cakl, P. Pospíšil a D. Šmídová: Vliv parametrů procesu na „cross-flow“ mikrofiltraci disperzních systémů</i>	982
<i>K. Ventura, A. Eisner, K. Kurečková a L. Khailová: Určení rozdělovacích koeficientů pomocí headspace-GC/MS</i>	990
<i>P. Lošťák: Informace o možnostech studia na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice v akademickém roce 2003/2004</i>	994
<i>V. Karpenko and J. A. Norris: Vitriol in the History of Chemistry</i>	997
• Sigma-Aldrich konference mladých chemiků, biochemiků a molekulárních biologů (Amerika – Velké Meziříčí – 22.–25.2.2002)	207
• 54. sjezd chemických společností (Brno – 30.6.–4.7.2002)	349
• Dodatek sborníku 54. sjezdu chemických společností	904
• Liblice '2002 (Nymburk 22.–24.11.2002)	909

Nomenklatura a terminologie

Nomenclature and Terminology

Doporučení IUPAC. Thermochemistry of Chemical Reactions: Terminology, Symbols and Experimental Methods for the Determination of Bond Energies (<i>J. Kahovec</i>)	624
Doporučení IUPAC. Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials (<i>J. Kahovec</i>)	885

Laboratorní přístroje a postupy

Laboratory Equipment and Methods

<i>J. Cvačka, G. M. Swain, J. Barek a J. Zima: Stanovení aminonafthalenů a aminobifenyľů kapalinovou chromatografií s amperometrickou detekcí na diamantové filmové elektrodě</i>	33
<i>J. Vlček, B. Klejdus a V. Kubáň: Stanovení fenolických látek v rostlinném materiálu kapilární elektroforézou a kapalinovou chromatografií</i>	39

<i>P. Janderka, E. Drbálková a J. Vřešťál: Využití membránového vstupu hmotnostního spektrometru v elektrochemii</i>	103
<i>T. Navrátil a M. Kopanica: Stanovení olova na stříbrných kompozitních elektrodách s využitím efektu „underpotential deposition“</i>	111
<i>V. Štefanidesová, J. Seidlerová a P. Dvorská: Stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti metodou AAS</i>	117
<i>L. Čutová a B. Dvořák: Zařízení a metodika měření vybraných sorpčních charakteristik tuhých sorbentů a katalyzátorů chromatografickou technikou</i>	150
<i>V. Smetková, B. Dočekal, J. Suchý a H. Dočekalová: Stanovení kadmia, olova a rtuti v krevní plazmě kočky domácí</i>	156
<i>M. Vítková, L. Fukal, G. Brett a P. Rauch: Enzymová imunoanalýza některých hořkých peptidů z kaseinu</i>	198
<i>D. Štěrbová, B. Klejduš, E. Kramářová a V. Kubáň: Stanovení hypericinu in vitro v tkáňových kulturách <i>Hypericum perforatum</i> pomocí vysokoučinné kapalinové chromatografie</i>	202
<i>Z. Bubník a P. Kadlec: Vyhodnocení kvality cukrovky pomocí krystalizačních testů s těžkou štávkou</i>	625
<i>M. Douša: Optimalizace metody stanovení trimethoprimu v premixech doplňkových látek a medikovaných krmivech pomocí HPLC</i>	631
<i>N. Vrchotová, S. Kužel, J. Tríska, L. Kolář a J. Totušek: Extrakce a analýza fenolických látek z třapatky nachové (<i>Echinacea purpurea</i> (L.) Moench)</i>	636
<i>D. Milde, M. Šobrová, J. Macháček a V. Stučka: Optimalizace podmínek stanovení selenu v krevním séru atomovou absorpční spektrometrií</i>	708
<i>P. Mikuška a Z. Večeřa: Chemiluminiscenční průtokové stanovení dusičnanů ve vodě</i>	748
<i>L. Dudíková, D. Nenáhlová, A. Breburdová a M. Douša: Optimalizace metody HPLC pro stanovení amprolia v krmivech pro obsahy menší než 5 mg.kg⁻¹ s postkolonovou derivatizací</i>	751
<i>B. Yosypchuk a L. Novotný: Voltametrické stanovení Cu, Pb, Cd, Zn a Tl pomocí stříbrné pevné amalgamové elektrody</i>	756
<i>A. Luptáková a J. Kaduková: Možnosti biologického odstraňování medi z odpadných vod</i>	805
<i>R. Grabic, Š. Crhová, M. Šebestová a V. Pacáková: Stanovení polybromovaných difenyletherů metodou GC-MS/MS</i>	809
<i>J. Maršák a S. Skoblja: Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy</i>	813
<i>B. Yosypchuk a L. Novotný: Uspořádání kombinovaného voltametricko-potenciometrického senzoru s můstkem ze stříbrného pevného amalgámu</i>	886
<i>J. Chýlková, G. Svobodová, J. Krista a J. Michálková: Voltametrické stanovení thallia ve vybraných vzorcích životního prostředí</i>	889
<i>J. Prousek a S. Priesolová: Praktické použití kovového železa ve Fentonově reakci na čištění barevných odpadních vod</i>	893
<i>V. Habrdová a M. Balíková: Optimalizace metody pro analýzy opiátů v moči pomocí GC-MS</i>	1006
<i>J. Rejnek: Mineralizace biologických materiálů pro následné stanovení kovů metodou atomové absorpční spektrometrie</i>	1010

Recenze

Book Reviews

Hyman D. Gesser: Applied Chemistry. A Textbook for Engineers and Technologists (<i>L. Červený</i>)	206
--	-----

B. Zilynská, P. Svobodný: Česká věda a Pražské jaro (1963–1970). Práce z dějin vědy (<i>J. Jindra</i>)	344
J. Šilhánek: Chemická informatika (<i>B. Kratochvíl</i>)	821
R. P. Pohanish a M. Sittig: Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (<i>P. Drašar</i>)	821
P. Potier a F. Chast: Le magasin du Bon Dieu. Les extraordinaires richesses thérapeutiques des plantes et des animaux (<i>K. Valentová</i>)	822
Kolektiv: Technický slovník naučný (<i>P. Chuchvalec</i>)	897

Diskuse

Discussion

Názor: Srpnová povodeň a Spolana Neratovice (<i>P. Novák</i>)	823
Je příprava učitelů chemie na pedagogických fakultách opravdu tak katastrofální? (<i>O. Pytela</i>)	1015
Poznámka o kovové rtuti (<i>L. Jenšovský</i>)	1016

Odborná setkání

Meetings

Education in Analytical Chemistry (<i>J. Barek</i>)	45
Kurz „Spojení vysokoučinné kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC/MS)“ (<i>M. Holčapek</i>)	123
Konference hmotnostní spektrometrie (<i>V. Havlíček</i>)	713
Setkání odborníků a.s. Kaučuk a VŠCHT Praha (<i>K. Ciahotný, M. Černáček</i>)	714
12. Brdičkova přednáška v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR (<i>S. Černý</i>)	714
33. Zasedání Divize analytické chemie Federace evropských chemických společností (Division on Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies – DAC FECS) (<i>J. Barek</i>)	1017
6. Škola hmotnostní spektrometrie (<i>V. Havlíček</i>)	1017

Osobní zprávy

Personal News

K sedmdesátinám prof. Ing. Jaroslava Palečka, CSc. (<i>J. Svoboda</i>)	120
K sedmdesátým pátým narozeninám prof. Ing. Dr. Jaromíra Horáka, Dr.Sc. (<i>P. Lošťák</i>)	120
K šedesátinám prof. Dr. Václava Pačesa (<i>R. Zahradník</i>)	121
80 let prof. Dr. Ing. Jiřího Klikorky, Dr.Sc. (<i>M. Frumar</i>)	168
Guru české chemické informatiky slaví životní jubileum... (<i>L. Zetková, J. Kadleček</i>)	169
Sedmdesátiny docenta Karla Komerse (<i>J. Tichý</i>)	169
Prof. Ing. Juliu Pouchlému, Dr.Sc., k pětasedmdesátinám (22.8.1927) (<i>Přátelé</i>)	715
Dr. Ing. Jiří Gut, Dr.Sc., zemřel (<i>B. Kratochvíl</i>)	771
Za panem doktorem Gutem (<i>A. Pískala</i>)	771
Dr. Jiří Gut a Semafor (<i>A. Kasal</i>)	772
Odešel Franta Štrup (<i>L. Jenšovský</i>)	825
Odešel J. V. A. Novák (<i>M. Heyrovský</i>)	825

Na rozloučenou s doc. RNDr. Čestmírem Jechem, CSc. (22.11.1925–9.9.2002) (<i>Z. Knor</i>)	898
Vzpomínka na prof. Ing. Milana Drdáka, DrSc. (1949–2002) (<i>J. Fiala</i>)	898
K jubileu Eduarda Knoblocha (<i>J. Černá, M. Heyrovský</i>)	1018

Výuka chemie

Education in Chemistry

Kritéria použitia aproximativných vzťahov pri výpočte jednoduchých protolytických rovnováh v analytickej chémii (<i>P. Tomčík, M. Bučková a D. Bustin</i>)	162
Učiteľství chemie v kontextu akreditace učitelství na pedagogických fakultách (<i>M. Bílek</i>)	716
Využití mikrovlnného ohřevu v laboratorních cvičeních studentů a pro demonstrační pokusy (<i>J. Šauliová</i>)	761
Biogénne prvky vo vyučovaní chémie (<i>D. Melicherčíková a M. Melicherčík</i>)	900

Zprávy

News

Impaktový faktor Chemických listů se opět zvýšil! (<i>redakce</i>)	640
--	-----

Bulletin Asociace českých chemických společností

Bulletin of the Association of the Czech Chemical Societies

Česká společnost chemická ve volebním období 1997–2001 (<i>V. Šimánek</i>)	49
AllChemE o vědě a společnosti (<i>P. Drašar, V. Šimánek</i>)	246
Diskuze učitele, přednášejícího „reakční mechanismy“ k příručce „Slovník pojmů z fyzikální organické chemie“ (<i>O. Paleta</i>)	643
Mikroextrakce na tuhou fázi a stanovení obsahu analytů (<i>D. Procházková</i>)	829
Markushovy strukturní vzorce (Markush Structures) (<i>P. Drašar</i>)	833

Ze života chemických společností	50, 246, 648, 833
--	-------------------

Členská oznámení a služby	57, 250, 650, 836
-------------------------------------	-------------------

Chemik na studích, cestách	837
--------------------------------------	-----

Z vědeckých, odborných a zahraničních společností	57, 250, 650, 838
---	-------------------

Evropský koutek	59, 250, 838
---------------------------	--------------

Výuka chemie	653
------------------------	-----

Osobní zprávy	60, 251, 655, 842
Střípky a klípky o světových chemících (<i>M. Ferles</i>)	64, 253, 657, 844
Technické zajímavosti a služby	65, 255, 657, 844
Zákony, které ovlivní život chemiků	68, 257, 659, 845
Knihy, literatura, informace a web	69, 258, 660, 846
Poezie	70, 259, 661
Zajímavosti ze světa vědy a techniky	70, 260, 661
Aprílový klub	71, 260, 661, 848
Odborná setkání	72, 261, 662, 849
Akce v ČR a v zahraničí (<i>L. Drašar</i>)	72, 263, 664, 849
Zprávy z redakce a dopisy redakci	264, 666, 850, 852
Bulletin představuje	265
Volná místa	265, 667
Možnosti spolupráce/práci hledají	265, 852
Nabídka přístroje	266
Noví členové ČSCH	73, 667
Výročí a jubilea	74, 266, 668, 852

Autorský rejstřík 96 (2002)

Author Index 96 (2002)

(úv) úvodník, (ref) přehledný referát, (nt) nomenklatura a terminologie, (l) laboratorní přístroje a postupy, (rec) recenze, (d) diskuse, (os.zp.) osobní zprávy, (s) odborná setkání, (v.ch.) výuka chemie, (z) zprávy, (b) bulletin

- Aim K.: (úv) 723
Appl L.: (b) 661
- Bačáková L.: (ref) 19
Balíková M.: (l) 1006
Bardoděj Z.: (b) 249
Barek J.: (l) 33, (s) 45, 1017,
(b) 59, 248, 260, 261, 664,
(ref) 856
Barthová J.: (ref) 698
Bekárek V.: (ref) 96
Bělohav Z.: (ref) 325
Bezděková K.: (ref) 792
Bíba M.: (ref) 598
Bílek M.: (v.ch.) 716
Bittnerová D.: (úv) 774
Bláha K.: (úv) 773
Breburdová A.: (l) 751
Brett G.: (l) 198
Brožek J.: (ref) 296
Buben I.: (b) 666
Bubník Z.: (l) 625
Bučková M.: (v.ch.) 162
Bustin D.: (v.ch.) 162
- Cakl J.: (ref) 982
Ciahotný K.: (s) 714
Crhová Š.: (l) 809
Cvačka J.: (l) 33
- Čársky J.: (b) 51
Čepička J.: (ref) 90
Černá E.: (ref) 587
Černá J.: (os.zp.) 1018
Černáč M.: (s) 714
Černý M.: (ref) 704
Černý S.: (s) 714
Červený L.: (rec) 206
Červinka O.: (b) 62, 70
Čurda L.: (ref) 305
Čurdová E.: (b) 248
Čutová L.: (l) 150
- Davídek J.: (b) 50
Davidová M.: (ref) 870
Demnerová K.: (ref) 25
Dočekal B.: (l) 156
Dočekalová H.: (l) 156
Doleček P.: (ref) 982
Dostál J.: (b) 843
Douša M.: (l) 631, 751
Drašar L.: (b) 72, 263, 664, 849
Drašar P.: (b) 246, 664, (rec) 821,
(úv) 855
Drbálková E.: (l) 103
Dudíková L.: (l) 751
Dugan A.: (b) 250
Dvorská P.: (l) 117
Dvořák B.: (l) 150, (ref) 685
Dvořánková B.: (ref) 19
- Řulová-Richterová V.: (b) 666
- Eisner A.: (ref) 990
- Fadrhonsová V.: (ref) 598
Ferancová A.: (ref) 856
Ferles M.: (b) 64, 253, 657, 842
Fiala J.: (os.zp.) 898
Frumar M.: (os.zp.) 168
Fukal L.: (l) 198
Fusek M.: (b) 65, 67, 658, 662, 849
- Gergel J.: (ref) 591
Glatz Z.: (ref) 127
Grabic R.: (l) 809
Gut J.: (b) 50, (úv) 173
- Habrdová V.: (l) 1006
Hájek M.: (ref) 182
Hajšlová J.: (ref) 336
Hanika J.: (b) 69, 648
Harnová M.: (b) 652
Hartman M.: (ref) 777
Hassman M.: (ref) 618
- Havlas Z.: (b) 656
Havlíček V.: (s) 713, 1017
Helebrant A.: (ref) 321
Herink T.: (ref) 325
Heyrovský M.: (úv) 77, (os.zp.)
825, 1018
Hlaváč J.: (ref) 96
Holčapek M.: (s) 123
Holeček J.: (b) 60
Holík M.: (b) 50, 850
Horák J.: (ref) 863
Hrdý I.: (b) 656
Hrouzková S.: (ref) 673
Huml K.: (ref) 698
Hušák M.: (ref) 330
Hutta M.: (ref) 738
- Chuchvalec P.: (rec) 897
Chýlková J.: (l) 889
- Jandera P.: (b) 56, 72
Janderka P.: (l) 103
Janků J.: (b) 55, 58
Jegorov A.: (ref) 330, 607
Jenšovský L.: (os.zp.) 825, (d) 1016
Ješínová M.: (b) 849
Jindra J.: (rec) 344
John J.: (b) 663
- Kadlčík V.: (ref) 618
Kadlec P.: (l) 625
Kadlecová I.: (b) 260
Kadleček J.: (os.zp.) 169
Kaduková J.: (l) 805
Kafka Z.: (ref) 611, 800
Kahovec J.: (nt) 624, 885
Kalenda P.: (ref) 974
Kalendová A.: (ref) 974
Kalvoda R.: (ref) 78
Kaniánský D.: (ref) 693
Kasal A.: (os.zp.) 772
Karabín M.: (ref) 90

Karpenko V.: (ref) 997
 Khailová L.: (ref) 990
 Klasová L.: (ref) 698
 Kleinová T.: (ref) 282
 Klejdus B.: (l) 39, 202
 Kloubek J.: (b) 843
 Kmuníček J.: (b) 833
 Knor Z.: (os.zp.) 898
 Koča J.: (b) 247, 833, (úv) 351
 Kodíček M.: (ref) 618
 Kolář L.: (ref) 591, (l) 636
 Koloros P.: (úv) 125
 Kopanica M.: (l) 111
 Korenková E.: (ref) 82
 Korytár P.: (ref) 673
 Kotala V.: (ref) 145
 Koutek B.: (ref) 10
 Kozák S.: (úv) 585
 Kramářová E.: (l) 202
 Kratochvíl B.: (ref) 330, (úv) 585,
 964, (os.zp.) 771, (rec) 821
 Krista J.: (l) 889
 Kroček L.: (b) 650
 Kříž J.: (b) 60
 Kubáň V.: (l) 39, 202
 Kubánek P.: (ref) 876
 Kubová J.: (ref) 174
 Kukačková O.: (ref) 305
 Kurečková K.: (ref) 990
 Kužel S.: (ref) 591, (l) 636

Labuda J.: (ref) 856
 Leitner J.: (ref) 311
 Linhart I.: (ref) 276
 Liška F.: (b) 63, 842
 Lochman V.: (ref) 598
 Lošťák P.: (os.zp.) 120, (ref) 967,
 994
 Lovás M.: (ref) 182
 Luptáková A.: (l) 805

Macková M.: (ref) 25
 Macháček J.: (l) 708
 Marek J.: (ref) 325
 Maršák J.: (l) 813
 Mašek I.: (ref) 99
 Matisová E.: (ref) 82, 673
 Matůš P.: (ref) 174

Melicherčík M.: (v.ch.) 900
 Melicherčíková D.: (v.ch.) 900
 Metelka R.: (b) 846
 Michálková J.: (l) 889
 Mika O. J.: (ref) 99
 Mikulášek P.: (úv) 965, (ref) 982
 Mikuš P.: (ref) 693
 Mikuška P.: (l) 748
 Milde D.: (l) 708
 Moravcová J.: (ref) 282
 Murová I.: (ref) 182

Nachtigall P.: (ref) 870
 Navrátil J.: (ref) 967
 Navrátil T.: (l) 111
 Němcová I.: (b) 61
 Nenáhlová D.: (l) 751
 Norris J. A.: (ref) 997
 Novák J.: (ref) 276
 Novák P.: (d) 823
 Novotná M.: (ref) 305
 Novotný L.: (l) 756, 886

Obermajer J.: (ref) 685

Pacák J.: (ref) 704
 Pacáková V.: (l) 809
 Paleta O.: (b) 54, 643
 Pašek J.: (b) 655
 Patočka J.: (b) 71
 Pavlát P.: (ref) 96
 Pavlath A.: (úv) 1
 Pavlík D.: (ref) 325
 Pazlarová J.: (ref) 25
 Pecka J.: (b) 53
 Pískala A.: (os.zp.) 771
 Pitter P.: (ref) 188
 Plešek J.: (b) 70, 259
 Podešva J.: (úv) 671
 Pokorný J.: (úv) 586
 Polívka J.: (b) 661
 Pospíšil P.: (ref) 982
 Potáček M.: (b) 250
 Priesolová S.: (l) 893
 Procházková D.: (b) 829
 Prokopová I.: (ref) 296
 Protivínský J.: (ref) 321
 Prousek J.: (l) 893

Přátel: (os.zp.) 715
 Punčochářová J.: (ref) 611, 800
 Pytela O.: (d) 1015

Radimecký J.: (b) 651
 Rauch P.: (l) 198, (b) 252, 655
 redakce: (z) 640
 Rejnek J.: (l) 1010
 Roda J.: (ref) 296
 Rolčík J.: (b) 848
 Románová K.: (ref) 738
 Rulíšek L.: (ref) 132
 Růžička K.: (ref) 290
 Růžička V.: (úv) 269, (ref) 290

Sališová M.: (b) 51, (ref) 693
 Seidlerová J.: (l) 117
 Sejbal J.: (b) 57
 Setnička V.: (ref) 301
 Schetters H.: (b) 666
 Skoblja S.: (l) 813
 Skrčená A.: (ref) 321
 Slobodník J.: (ref) 82
 Smetková V.: (l) 156
 Stejskal J.: (ref) 311
 Stiborová M.: (ref) 784
 Strauch B.: (b) 262
 Strnad J.: (ref) 321
 Stuzka V.: (l) 708
 Suchý J.: (l) 156
 Svatoš Z.: (b) 260, 848
 Svoboda J.: (os.zp.) 120
 Svoboda K.: (ref) 777
 Svoboda P.: (ref) 325
 Svoboda V.: (ref) 10
 Svobodová G.: (l) 889
 Swain G. M.: (l) 33

Šauliová J.: (v.ch.) 761
 Šebesta R.: (ref) 693
 Šebestová M.: (l) 809
 Šimánek J.: (b) 663
 Šimánek V.: (b) 49, 51, 246, 835,
 836
 Šimeková M.: (ref) 673
 Šlouf M.: (ref) 3
 Šmídová D.: (ref) 982
 Šňupárek J.: (ref) 974

Šobrová M.: (l) 708
Štefanidesová V.: (l) 117
Štěrbová D.: (l) 202
Štulík K.: (b) 61
Šuba J.: (b) 261
Švanda P.: (ref) 967
Švorčík V.: (ref) 19

Tesařík B.: (b) 254, 259, 847
Tichý J.: (os.zp.) 169
Tichý M.: (b) 57, 649
Točík Z.: (b) 656
Tomčík P.: (v.ch.) 162
Totušek J.: (l) 636
Trnka O.: (ref) 777
Trnka T.: (b) 661
Tříška J.: (l) 636
Tsaparlis G.: (b) 59

Uhlířová H.: (ref) 598
Uldrijan S.: (ref) 145
Urbanová M.: (ref) 301

Valentová K.: (rec) 822
Vašák J.: (b) 651
Vavruch I.: (ref) 271
Večeřa Z.: (l) 748
Ventura K.: (b) 53, 57, 248,
(ref) 990
Veselý M.: (ref) 792
Veselý V.: (ref) 777
Vít V.: (b) 248
Vítková M.: (l) 198
Vláčil F.: (b) 251
Vlček J.: (l) 39
Vojtěšek B.: (ref) 145
Vojtíšek M.: (b) 252
Volka K.: (ref) 301

Volke J.: (úv) 77
Vrchotová N.: (l) 636
Vrkoč J.: (b) 656
Vřešťál J.: (l) 103

Walachová K.: (ref) 19
Wichterlová B.: (ref) 876

Yosypchuk B.: (l) 756, 886

Zábranský M.: (ref) 290, (b) 653
Zahradník R.: (os.zp.) 121,
(ref) 725
Zámostný P.: (ref) 325
Zdeňková K.: (ref) 25
Zetková L.: (os.zp.) 169
Zima J.: (l) 33, (ref) 856

Žabka M.: (ref) 607

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ
CZECH CHEMICAL SOCIETY

vydává ve spolupráci
s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky

published in cooperation
with Institute of Chemical Technology in Prague, Czech Society of Industrial Chemistry, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic with financial assistance of Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC 96, 585 – 1019 (2002)

Vedoucí redaktor

Editor

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh

Editorial Board

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. GUT[†], J. HETFLEJŠ, P. HOLÝ, P. CHUCHVALEC,
J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktori

Foreign and Regional Editors

F. ŠVEC (USA), L. OPLETAL (Hradec Králové)

Redakční rada

Advisory Board

E. BORSIG, M. ČERNÁ, L. ČERVENÝ, E. DIBUSZOVÁ, M. DRDÁK[†], J. HANIKA, J. CHURÁČEK,
Č. JECH[†], I. KADLECOVÁ, J. KÁŠ, J. KOUBEK, T. MÍŠEK, J. PACÁK, V. PAČES,
O. PALETA, V. RŮŽIČKA, I. STIBOR, V. ŠIMÁNEK, R. ZAHRADNÍK

Výkonná redaktorka

Editorial Assistant

M. SETNIČKOVÁ

Ročník 96 (2002)

Volume 96 (2002)

Listy chemické, ročník 126 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 112

Str. 585 – 1019

ISSN 0009-2770