

# CYKLODEXTRÍNY AKO SUPRAMOLEKULOVÉ KOMPLEXANTY V ELEKTROANALYTICKEJ CHÉMII: PREHĽAD Z OBDOBIA ROKOV 1995–2001

ADRIANA FERANCOVÁ<sup>a</sup>, JÁN LABUDA<sup>a</sup>,  
JIŘÍ BAREK<sup>b</sup> a JIŘÍ ZIMA<sup>b</sup>

*Venované pamiatke profesora Jaroslava Heyrovského pri príležitosti 80. výročia objavu polarografie.*

<sup>a</sup>Katedra analytickej chémie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika,  
<sup>b</sup>UNESCO Laboratoľ elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2  
e-mail: feranec@cht.f.stuba.sk

Došlo dňa 28.III.2002

Kľúčové slová: cyklodextríny, supramolekulové komplexy, chemicky modifikované elektródy, voltampérometria

## Obsah

1. Úvod
2. Všeobecne o cyklodextrínoch (CD)
3. Cyklodextríny ako komplexanty v roztoku
4. Cyklodextríny ako chemické modifikátory elektród
  - 4.1. Adsorpcia cyklodextrínov a tvorba samovoľne organizovaných monovrstiev (SAM)
  - 4.2. Polymérne filmy obsahujúce cyklodextríny
  - 4.3. Lipofilné cyklodextríny v plastickej membráne
  - 4.4. Imobilizácia cyklodextrínov v kompozitných elektródach
5. Záver

## 1. Úvod

Chemicky modifikovaná elektróda je definovaná ako elektróda pripravená z vodivého alebo polovodivého materiálu, ktorý je pokrytý určitým monomolekulovým, multimolekulovým, iónovým alebo polymérnym filmom chemického modifikátora, ktorá prostredníctvom faradayickej reakcie (prenos náboja) alebo potenciálového rozdielu (bez prenosu náboja) vykazuje chemické, elektrochemické alebo optické vlastnosti tohto filmu<sup>1</sup>.

Zámerná úprava povrchu indikačnej voltampérometrickej elektródy vrstvou chemického modifikátora sa využíva na výrazné zvýšenie selektivity a tiež citlivosti elektrochemického stanovenia. Modifikáciou elektródového povrchu sa dosahuje zmena jeho elektrochemických vlastností. Manipulácia molekulovým zložením povrchu elektródy, resp. objemovej fázy kompozitnej elektródy, umožňuje „na mieru“ upraviť jej analytické vlastnosti. Cieľená modifikácia povrchu elektródy predstavuje veľmi sľubný prístup k problémom elektrochemic-

kej analýzy zložitých vzoriek environmentálneho a biologického pôvodu.

K moderným a významným chemickým modifikátorom elektród patria biomolekuly, s pomedzi ktorých sa popri enzýmoch a DNA širšie študovali tiež cyklodextríny. Tieto sa môžu v elektroanalýze uplatniť ako komplexanty vo fáze roztoku i ako modifikátory pracovnej elektródy.

## 2. Všeobecne o cyklodextrínoch (CD)

Cyklodextríny (CD) sú cyklické oligosacharidy zložené z niekoľkých D-glukózových jednotiek spojených do kruhu  $\alpha$ -1,4-glukozidickými väzbami. Počet glukózových jednotiek môže byť rôzny, CD obsahujúce 6, 7 a 8 týchto jednotiek sa označujú ako  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -cyklodextríny. Rozmiestnenie D-glukopyranózových jednotiek tvorí kónickú štruktúru, pričom ich uhlíkové atómy sú orientované dovnútra a hydroxylové skupiny sú orientované von. Preto je kavita CD relatívne hydrofóbná, kým vonkajšia časť je hydrofilná. Veľkosť dutiny cyklodextrínu závisí od počtu glukózových jednotiek a substituíovaných skupín. Hydroxylové skupiny na povrchu cyklodextrínu v polohách 2, 3 a 6 sa dajú modifikovať chemickou reakciou, čím možno získať cyklodextríny s rôznymi vlastnosťami. Vďaka prítomnosti asymetrických uhlíkov na glukózových jednotkách majú CD chirálne vlastnosti. V tabuľke I sú uvedené niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti cyklodextrínov<sup>2</sup>.

Chemickú štruktúru, fyzikálne vlastnosti v roztoku a v tuhom skupenstve, chemickú reaktivitu a biologické účinky cyklodextrínov popísali Szejtli a Osa v prehľadnom článku<sup>3</sup>. Za jednu z najdôležitejších vlastností cyklodextrínov sa považuje tvorba inklúzných komplexov s množstvom organických a anorganických iónov a molekúl vhodnej štruktúry a veľkosti (priemer od 0,5 po 0,8 nm) vo vodnom, nevodnom aj zmesnom prostredí (obr. 1a). Interakcia typu hosťiteľ–hosť (host–guest) vedie k pohlteniu malých častíc kavitou oligosacharidu bez tvorby chemických väzieb a bez zmeny ich štruktúry. Riadiacimi silami pre komplexáciu sú nekovalentné väzby: van der Waalove sily, vodíkové väzby, hydrofóbné interakcie a energetická stabilizácia založená na transformácii vysoko energetickej konformácie do nízko energetickej presunutím molekúl vody. Táto asociačná reakcia je v podstate sledom rovnováh vedúcich k vzniku inklúznej zlúčeniny viac či menej rozpustnej vo vode. Typická stechiometria inklúzných komplexov (host:guest) je 1:1 a 1:2 a asociačné konštanty majú hodnoty  $10\text{--}10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$  (cit.<sup>4</sup>).

Dnes sa „host–guest“ interakcie CD stále viac chápu zo širšieho hľadiska uvažujúc tvorbu supramolekulových komplexov hosťiteľskej a hosťujúcej molekuly, ktorej podstatou sú aj iné interakcie než inklúzia, pričom majú rovnako významné využitie (obr. 1b).

Tvorba inklúzných komplexov je zaujímavá hlavne z hľadiska:

- medzimolekulových interakcií,
- molekulového rozlíšenia (chirálné rozlíšenie),

Tabuľka I  
Niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti cyklodextrínov

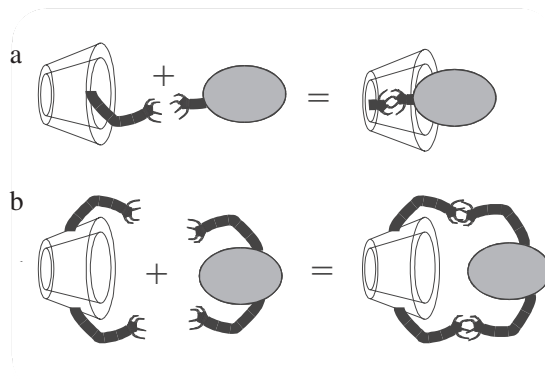
Vlastnosť	Cyklodextrín		
	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -
Počet glukózových jednotiek	6	7	8
Molekulová hmotnosť	972,86	1135,01	1297,15
Objem kavity [nm <sup>3</sup> ]	0,176	0,346	0,510
Rozsah pK <sub>a</sub> hodnôt skupín OH	12,1	–	12,6
Rozpustnosť vo vode pri 25°C [g/100 ml]	14,50	1,85	23,20
Počet molekúl vody pohltlených kavitou	6	11	17
Bod topenia [K]	551	572	540
Špecifická otáčavosť, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup>	150,5±0,5	162±0,5	177,4±0,5

- rozpustnosti lipofilných substrátov vo vodných roztokoch a stabilizácie citlivých látok, napr. elektrogenerovaných radikálov,
- modelovania katalytických (hydrolytických) enzýmov,
- aplikácie liečiv.

Široké uplatnenie cyklodextrínov v analytickej chémii dokazuje množstvo prehľadných článkov týkajúcich sa ich separačných aj neseperačných aplikácií<sup>5–8</sup>. V elektrochémii sa CD pridávajú do roztoku vzorky alebo naväzujú na povrch elektródy s cieľom využiť ich vlastnosti pri stereoselektívnej organickej elektrosyntéze a elektrokatalytických reakciách<sup>9–11</sup>. Aplikácie CD v elektroanalytickej chémii sú založené na tvorbe inklúzných komplexov a molekulovom rozlíšení analytu v roztoku<sup>12–15</sup> ako aj na selektívnej predkoncentracii analytu na povrchu elektrochemických senzorov<sup>16–18</sup>.

### 3. Cyklodextríny ako komplexanty v roztoku

Inklúzia hostujúcich látok do dutiny CD, resp. tvorba supramolekulových komplexov s CD, spôsobuje zmenu vlastností látok, vrátane elektrochemického správania sa, čo sa využíva pri štúdiu štruktúry, určení konštant stability inklúzných komplexov a mechanizmu inklúzie i pri analytickom stanovení látok<sup>19</sup>. Inklúzia biochemicky významných látok priťahuje veľkú pozornosť, nakoľko sa tak môže zvýšiť ich rozpustnosť vo vode. Rovnako sa môže zmeniť aj ich reaktivita či stabilita<sup>20</sup>. Tak napríklad, prostredníctvom tvorby inklúzných komplexov s CD sa študovala interakcia DNA s malými molekulami, ako metylénová modrá<sup>21</sup>. Údaje o tvorbe, správaní sa a vlastnostiach inklúzných komplexov liečiv s CD možno využiť napr. pri kontrolovanom uvoľňovaní liečiva<sup>19</sup>. Prídavok CD do roztoku sa využil pri selektívnej elektrosyntéze<sup>22,23</sup>. Tvorba inklúzneho komplexu kyseliny askorbovej a  $\beta$ -CD v roztoku má vplyv na elektrochemické správanie sa kyseliny askorbovej: sťažuje sa oxidácia kyseliny askorbovej a zvyšuje sa jej stabilita v prítomnosti oxidačných činidiel<sup>12,13</sup>. Tvorbou inklúzných komplexov s CD možno obísť problém rozpustnosti niektorých látok vo vodnej fáze. Napríklad fule-



Obr. 1. Tvorba inklúzneho komplexu (a), tvorba supramolekulového komplexu (b)

Tabuľka II  
Tvorba inklúzných komplexov CD v roztoku detegovaná elektrochemickými metódami

Hostujúca molekula	Derivát CD	Lit.
Antrachinón	$\beta$ -CD	25
Kyselina askorbová	$\beta$ -CD	12,13
Ión kobaltocénia a jeho karboxyderiváty	$\beta$ -CD	26
Komplexné zlúčeniny Cu <sup>2+</sup>	$\alpha$ -, $\beta$ - a $\gamma$ -CD	27
Deriváty difenylamínu	$\beta$ -CD	28
Dipyroly	$\beta$ -CD	29
Ferocén	$\beta$ -CD	30
Deriváty ferocénu	$\beta$ -CD	31
Fulerén	$\gamma$ -CD	32,33
Metylénová modrá	$\beta$ -CD	34
Makrocyclický komplex Ni <sup>2+</sup>	$\beta$ - a $\gamma$ -CD	35
Fenotiazínové farbivá	$\beta$ -CD	36
Dodecyl sulfát sodný	$\gamma$ -CD	37
Metylalkylviologény	$\alpha$ -, $\beta$ - a $\gamma$ -CD	38
Metylviologén	$\beta$ -CD a jeho deriváty	39
Vitamín K-3	$\beta$ -CD	40

rén C<sub>60</sub> je vo vode nerozpustný, zatiaľčo v podobe inklúzneho komplexu s  $\gamma$ -CD je vo vode rozpustný a jeho elektrochemické vlastnosti sa študovali cyklickou voltampérometriou na visiackej ortufovej kvapkovej elektróde (HMDE) (cit.<sup>24</sup>). Niektoré ďalšie príklady štúdia interakcií rôznych látok s CD v roztoku elektrochemickými metódami sú uvedené v tabuľke II. Tieto môžu byť východiskom pre prípravu a analytické využitie CD modifikovaných elektród.

### 4. Cyklodextríny ako chemické modifikátory elektród

Cyklodextríny na povrchu elektród slúžia ako efektívne a niekedy aj selektívne väzbové činidlá pre množstvo rôznych látok vhodnej štruktúry. To je veľmi zaujímavé aj pre elektrochémii, špeciálne pre elektroanalytickú chémiu. Kým staršia literatúra z tejto oblasti je spracovaná v prácach<sup>16–18</sup>, novšie

publikácie uvádza najmä práca<sup>41</sup>. CD sa môžu naviazať na pracovnú elektrodu metódami, ktoré sa bežne využívajú na prípravu chemicky modifikovaných elektród. Vznik inklúzičných či supramolekulových komplexov sa využíva na predkoncentráciu analytu, ktorá predchádza jeho vlastnému elektrochemickému stanoveniu, ako aj na imobilizáciu a stabilizáciu ďalších reagentov, ako sú napr. redoxné mediátory. V ďalšom rozoberieme možnosti prípravy a využitia cyklo-dextrínom modifikovaných voltampérometrických indikačných elektród.

#### 4.1. Adsorpcia cyklo-dextrínov a tvorba samovoľne organizovaných monovrstiev (SAM)

Fyzikálna adsorpcia stále predstavuje najjednoduchší spôsob modifikácie elektród. CD sa adsorbujú na povrchu ortuťových kvapkových elektród vo forme kompaktnej vrstvy<sup>42,43</sup>. Použitím CD modifikovanej ortuťovej elektródy sa vyšetrila komplexácia fenylglyoxalovej kyseliny a stereoselektivita jej redukcie<sup>42</sup>. HMDE sa modifikovala monovrstvou permetylovaných per-6-tiol- $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -CD a použila sa na štúdium anorganických iónov a hydrofóbných látok bez náboja, ako napr. adamantanol<sup>44</sup>.

Študovali sa pozoruhodné voltampérometrické a elektrokatalytické vlastnosti inklúzineho komplexu  $C_{60}$ : $\gamma$ -CD (1:1), ktorý sa imobilizoval odparením na povrchu elektródy zo sklovitého uhlíka. Pre zabránenie jeho desorpcii, povrch elektródy sa pokryl vrstvou Nafionu. Pomocou takto modifikovanej elektródy sa študovalo správanie sa hemoglobínu<sup>45-47</sup>, cytochrómu C (cit.<sup>48</sup>) a DNA (cit.<sup>49</sup>). Komplex  $C_{60}$ :CD je schopný sprostredkovať prenos elektrónov. Podobným spôsobom sa na povrchu elektródy imobilizovali aj komplexy  $C_{60}$ :dimetyl- $\beta$ -CD a  $C_{60}$ :[dimetyl- $\beta$ -CD]<sub>2</sub> (cit.<sup>50,51</sup>). Sledovalo sa elektrochemické správanie sa komplexov na elektróde a možnosť elektrokatalýzy redukcie kyseliny chlóractovej.

Najčastejšími spôsobmi prípravy tenkých vrstiev modifikátora sú technika Langmuira a Blodgetta (LB) a spontánna adsorpcia za vzniku samovoľne organizovaných monovrstiev (self-assembled monolayers, SAM). Úprava molekulového usporiadania na rozhraní elektróda-roztok je veľmi atraktívna z hľadiska prípravy elektrochemických senzorov. Vyplýva to hlavne z relatívne dobre definovanej štruktúry, ktorú tieto tenké vrstvy poskytujú. Tento prístup dovoľuje transformovať pomerne neselektívny proces prenosu elektrónu na proces so zvýšenou špecifitou založenou na náboji iónu, hydrofobicite či hydrofilite, veľkosti a identite elektroaktívnych častíc<sup>52</sup>.

Deriváty CD obsahujúce organosírne skupiny sú známe chemisorpciou na zlatom povrchu a tvorbou vysoko organizovaných monovrstiev. Tieto monovrstvy sú vhodné na štúdium vzťahov medzi molekulovou štruktúrou a molekulovo rozlišujúcimi vlastnosťami CD. Na molekulové usporiadanie monovrstiev má veľký vplyv chemická štruktúra CD derivátov. Toto sa stalo základom pre tvorbu vrstiev s funkčnými subjektami receptora<sup>53</sup>. Konverzia všetkých siedmich primárnych -OH skupín  $\beta$ -CD na skupiny -SH vedie k vzniku monovrstvy s podstatne porušenou štruktúrou v dôsledku nedostatku vhodných postranných interakcií medzi molekulami CD (cit.<sup>54</sup>). Aby sa „zaplátali“ vzniknuté medzery, navrhlo sa použitie zmiešanej monovrstvy tiolovaného  $\beta$ -CD a pentántiolu. Väzbové konštanty ferocénu ako hosťujúcej molekuly

mali potom hodnotu  $3,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , čo je asi o poriadok viac než v homogénnom roztoku.

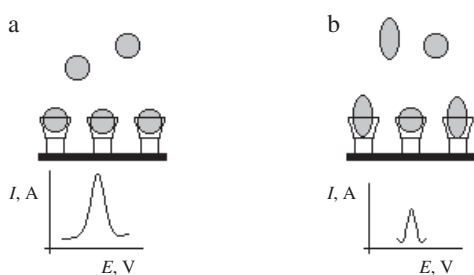
Dĺžka reťazca medzi tiolovou skupinou a kavitou CD ako aj počet tiolových skupín vplyva na štruktúru a molekulové usporiadanie výsledného filmu<sup>55</sup>. Deriváty CD sa chemisorbovali na čerstvo odparenom zlatom filme na sklenenom nosiči. Na kvalitatívnu charakterizáciu hustoty alebo permeability CD filmov pre redox reakcie iónov ferikyanidu v roztoku sa použila cyklická voltampérometria. Film monotiolovaných CD sa ukázal ako menej permeabilný v porovnaní s filmami multitiolovaných CD. Rýchlosť adsorpcie cyklo-dextrínov je tiež ovplyvnená ich štruktúrou a možno ju popísať trojstupňovým procesom: proces fyzikálnej adsorpcie, proces viazania a orientácie, tvorba ďalšej vrstvy<sup>56</sup>.

Interakcie „host-guest“ takto imobilizovaných CD sa študovali s využitím kyseliny ferocénkarboxylovej, 4-*terc*.butylbenzoovej, cyklohexanolu a metyloranže<sup>57</sup>. Vyšetřila sa regio- a stereoselektívna komplexácia chirálnych fenylazobenzoátov s tiol- $\alpha$ -CD/SAM na zlatej elektróde<sup>58</sup>. Použitím *p*-hydrochinónu ako markera sa pozorovali významné rozdiely v asociačných konštantách *o*- a *p*-izomérov a *R*- a *S*-enantiomérov *o*-izoméru. S použitím tohto markera sa popísala tiež inklúzia esteru kyseliny ftalovej do SAM tiol- $\alpha$ -CD na zlatej elektróde<sup>59</sup>. Stanovili sa asociačné konštanty esterov s imobilizovaným CD a termodynamické parametre naznačili, že inklúzia v systéme SAM sa na rozdiel od voľného CD riadi entropiou. Porovnaním vlastností SAM v prípadoch CD derivátov sulfidu, alkántiolov a amidov na zlatom povrchu sa zistilo, že sulfidy sú efektívnejšie než tioly, pretože majú viac väzbových miest<sup>60</sup>.

Pripravili sa a charakterizovali monovrstvy CD obsahujúce lipoylamidové zvyšky na primárnych hydroxylových skupinách, ktoré sa chemisorbovali na povrchu zlatej elektródy<sup>61,62</sup>. Výsledné monovrstvy obsahovali súbor CD kavit s rôznou veľkosťou, vykazujúcich rôznu schopnosť molekulového rozlíšenia. Voltampérometrický senzor pripravený modifikáciou zlatej elektródy SAM derivátov lipoyl- $\beta$ -CD sa použil na detekciu elektroinaktívnych organických látok<sup>63</sup>. Ako elektroaktívny marker sa využila kyselina ferocénkarboxylová. Získali sa asociačné konštanty pre sedem organických látok s derivátom CD. Smernice kalibračných závislostí a detekčné limity boli úmerné zisteným asociačným konštantám. Senzor sa uplatnil pri detekcii žľočových kyselín po separácii kapilárnou elektroforézou.

Amfifilné  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -CD receptory s pozitívne nabitými aminoskupinami sa zhľukujú na povrchu nemodifikovanej a modifikovanej zlatej elektródy<sup>64</sup>. Kým na nemodifikovanom povrchu elektródy vzniká vysoko neorganizovaná multivrstva s chaotickou orientáciou adsorbovaných molekúl CD, modifikácia zlatého povrchu merkaptokarboxylovou kyselinou poskytuje podmienky pre tvorbu organizovanej vrstvy ako aj vhodný templát pre usporiadanie molekúl CD, čo je dôležité pri modifikácii elektród s molekulovo-rozlišujúcimi vlastnosťami.

Popísala sa tiež SAM pre  $\beta$ -amino-CD na zlatej elektróde, ktorá sa použila ako aktívny prevodník signálov zaznamenaných diódou s fotoizomerizovaným elektroaktívnym derivátom bipyridinium-azobenzénu na ampérometrický a mikrogravimetrický signál<sup>65</sup>. Uvedené fotoizoméry vykazovali rôznu afinitu k CD receptorom. Elektrostatická imobilizácia kladne nabitého  $\beta$ -amino-CD ako ďalšej vrstvy na SAM tvorenej kyselinou tioktánovou na zlatej elektróde poslúžila pre



Obr. 2. Princíp CD kanálového senzora v roztoku samotného markera (a) a zmesi analytu a markera (b); ○ marker, ◐ analyt

štúdium väzbových vlastností  $\beta$ -amino-CD (cit. <sup>66</sup>). CD netvorili kompaktnú monovrstvu v dôsledku repulzných coulombických interakcií medzi susednými CD receptormi. V roztoku bez CD sa pozorovalo pomalé rozpúšťanie hostiteľských molekúl z elektródového povrchu. Podobne ako v práci<sup>54</sup> väzbové konštanty heterogénnej komplexácie ferocénkarboxylátov s imobilizovaným CD boli vyššie než obdobné konštanty získané v homogénnom roztoku.

CD sa môžu ďalej využiť ako vnútramolekulové kanály v tzv. kanálových senzoch, kde všetky kavity CD umožňujú transport elektroaktívneho markera v prípade, ak v roztoku nie je prítomný analyt (obr. 2a). V prítomnosti analytu dochádza k vzniku inklúzných komplexov CD–analyt a prístup markera je obmedzený (obr. 2b). Takýto kanálový senzor sa pripravil modifikáciou zlatej elektródy so SAM tvorenou *per*-6-tio- $\beta$ -CD derivátom, a to ponorením čistej elektródy na noc do milimolárneho roztoku modifikátora<sup>67</sup>. Poruchy SAM sa odstránili elektropolymerizáciou kyseliny 5-hydroxy-3-indolctovej, pričom kavity CD zostávali voľné. Kyselina ferocénkarboxylátová a hydrochinón slúžili ako elektroaktívne markery a analytmi boli octan cetyltrimetylamonia a kyselina deoxycholová.

Strieborná elektróda modifikovaná polytiokarbamátom  $\beta$ -CD sa aplikovala na rozlíšenie polohových izomérov nitrobenzoátového aniónu a nitrofenolu<sup>68</sup>. Kým *o*-izomér nevykazoval žiaden redukčný pík, *m*- a *p*-izoméry boli rozlíšené.

#### 4.2. Polymérne filmy obsahujúce cyklodextríny

Schopnosť CD tvoriť inklúzne komplexy je obvyčajne rovnaká alebo dokonca vyššia, keď je CD viazaný vo forme polyméru. V posledných rokoch vzrástol záujem o elektródy modifikované filmom kondenzovaného polyméru cyklodextrínu (CDP) zosieťovaného glutaraldehydom (GD). Tieto filmy sa môžu pripraviť na povrchu elektródy zo sklovitého uhlíka, Pt alebo Au elektródy. V prípade, že film CDP je správne zosieťovaný, jeho štruktúra je relatívne otvorená a permeabilná pre malé molekuly<sup>69,70</sup>. Takéto filmy sú stabilné vo vodnom aj v nevodnom prostredí a navyše, ak sa skladujú v prostredí s vysokou vlhkosťou, sú stále aj niekoľko mesiacov. Sú odolné voči rozpúšťadlám, ktoré neštiepia acetylové väzby, a dobre znášajú pH v rozsahu 2–12. Optimálny hmotnostný pomer GD ku CDP je 1:10. Nezreagované aldehydické skupiny GD je možné chemicky zredukovať na hydroxylové skupiny<sup>70</sup>. Tieto sú potom jedinými funkčnými skupinami v poly-

mére a dajú sa využiť pre kovalentné viazanie látok, ktoré chceme včleniť do filmu<sup>71</sup>.

Technikou EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) kombinovanou s meraním cyklickou voltampérometriou sa študovala schopnosť kondenzovaného filmu  $\beta$ -CDP a karboxymetyl- $\beta$ -CDP ( $\beta$ -CDPA), pripraveného pomocou GD na povrchu piezoelektrických kryštálov, viazať azepínové a fenotiazínové liečivá<sup>72</sup>. Akumulácia protonizovaných molekúl liečiv bola oveľa vyššia v prípade anionického  $\beta$ -CDPA filmu, kde dochádzalo ku kombinácii tvorby komplexu a iónovej výmeny. Oba typy polymérnych filmov sa použili pri modifikácii elektród pripravených sieťotlačou („screen-printed“ elektród, SPE) aplikovaných pre stanovenie antidepressív<sup>73</sup>. Elektróda modifikovaná  $\beta$ -CDPA filmom sa využila aj pri stanovení liečiv v sére.

Porfyríny kobaltu sú známe ako účinné katalyzátory pre elektroredukciiu kyslíka a s CD tvoria supramolekulové komplexy<sup>74</sup>. Príprava elektród pokrytých polymérnym filmom  $\beta$ -CDP a  $\beta$ -CDPA, obsahujúcim porfyríny kobaltu, je jednoduchou jedноступnovou procedúrou<sup>75,76</sup>. Filmy sa pripravujú z vodného roztoku obsahujúceho príslušný polymér, redoxný mediátor a GD, čím vznikne otvorená štruktúra permeabilná pre molekuly kyslíka. Katalyzátor je molekulovo dispergovaný v polymérnej matici a jeho imobilizácia je ireverzibilná vo vodných roztokoch. Senzor je stabilný niekoľko dní, ak sa skladuje v atmosfére s vysokou vlhkosťou.

Cyklodextríny tvoria jedinečné prostredie pre imobilizáciu redoxných mediátorov a enzýmov. Takto sa glukózooxidáza (GOD) kovalentne naviazala na skelet  $\beta$ -CD polyméru, zatiaľčo redoxný mediátor, tetraiafulvalén (TTF), sa imobilizoval v kavitách  $\beta$ -CDP (cit. <sup>71</sup>). To umožnilo prenos náboja k a od enzýmu „akoby“ difúziou. Ukázalo sa, že inklúzne a iónovými miestami v polymére obsahujú obe, oxidované aj redukované, formy mediátora. Účinok TTF sa podstatne zvýšil pri použití filmu  $\beta$ -CDPA, ktorý umožnil viazanie mediátorového páru na základe inklúzie aj iónovej výmeny. V tomto prípade bol detekčný limit glukózy  $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a doba odozvy 25,5 s. Vzhľadom na vlastnosti membrány je senzor selektívny pre glukózu v prítomnosti bežných interferujúcich látok. Imobilizáciou GOD,  $\beta$ -galaktooxidázy, mutarotázy a ferocénu (Fc) v  $\beta$ -CD polyméru na povrchu elektródy zo sklovitého uhlíka sa pripravil ampérometrický biosenzor pre stanovenie glukózy a laktózy<sup>77</sup>. Polymérny film, obsahujúci inklúzny komplex Fc- $\beta$ -CD a GOD, sa pripravil aj na povrchu platínovej pracovnej elektródy, ktorá bola súčasťou mikročipu<sup>78</sup>. Takýto glukózový senzor sa potom použil pre stanovenie glukózy v krvnom sére. Senzor pre stanovenie peroxidu vodíka sa získal imobilizáciou peroxidázy a redoxného mediátora v  $\beta$ -CD polyméru<sup>79</sup>.

Elektróda zo sklovitého uhlíka modifikovaná  $\beta$ -CD-poly-*N*-acetylanilínovým filmom sa použila pre stanovenie kyseliny močovej<sup>80</sup>. Stanovenie bolo selektívne v prítomnosti kyseliny askorbovej aj dopamínu. Pre imobilizáciu CD možno využiť tiež jeho elektrostatické včlenenie do polymérneho filmu. Neutrálny *N*-metylfenotiazín sa zachytil vo filme Ppy<sup>+</sup>/ $\beta$ -CDSO<sub>3</sub><sup>-</sup> a elektrochemické cyklovanie s takouto elektródou predstavuje spôsob pre elektrochemicky kontrolované uvoľňovanie liečiva<sup>81</sup>.

Nový chemický senzor založený na „molekulovej filtrácii“ sa pripravil pokrytím zlatej elektródy filmom vysokorozvetvenej kyseliny polyakrylovej obsahujúcej  $\beta$ -CD ako re-

ceptor a ďalej tenkou vrstvou polyamínu, ktorá má funkciu citlivého pH molekulového filtra<sup>82</sup>. Funkcia molekulového filtra pri rôznych hodnotách pH sa sledovala použitím benzylviologénu (BV) a antrachinón-2-sulfonátu (AQS) ako elektroaktívnych sond. Prítomnosť filmu kyseliny polyakrylovej a  $\beta$ -CD spôsobila posun katodického píku BV smerom k pozitívnejším hodnotám potenciálu a negatívny posun píku AQS.

Vyvinuli sa aj „molecular imprinted“  $\beta$ -CD/polyméry, ktoré sa použili ako selektívne receptory pre stanovenie steroidov, ako je cholesterol a stigmasterol<sup>83</sup>. Ďalej sa elektropolymerizovali ditiofény vo vodnom roztoku s  $\beta$ -CD v pomere 1:1 (cit.<sup>84</sup>). Predpokladá sa, že k polymerizácii dochádza mimo kavity CD.

#### 4.3. Lipofilné CD v plastickej membráne

Alkyláciou hydroxylových skupín v polohách 2, 3 a 6 sa CD stávajú lipofilnými. Potom ich možno včleniť do plastickej elektroaktívnej membrány a využiť ako ionofóry v iónovo-selektívnych elektródach na detekciu širokého spektra alkyl- a aryl-amóniových iónov (tetraalkylamóniové ióny, kationy povrchovo aktívnych látok, ióny acetylcholínu, catecholamínov, guanidínu) ako aj v enantioselektívnych senzoch<sup>85,86</sup>. Typické detekčné limity sú na úrovni  $10^{-6}$  mol.dm<sup>-3</sup> a zistili sa len slabé interferencie spôsobené iónmi sodíka, draslíka, vápnika a organickými kationmi<sup>87</sup>.

Amperometrické senzory pre stanovenie tricyklických antidepresív sa pripravili imobilizáciou alkylovaných CD v plastickej polymérnej matici s lipofilnými aniónmi na povrchu „screen-printed“ elektród<sup>88</sup>. Tvorba inklúzných komplexov závisí od zložiek základného elektrolytu. Potenciálovo kontrolovaná akumulácia počas 45 min umožnila detekciu analytu na sub-nanomolárnej úrovni použitím „square-wave“ voltampérometrie.

„Screen-printed“ elektróda s vrstvou ferocénu ako redoxného mediátora, enzýmu (peroxidáza, cholinoxidáza a acetylcholin esteráza) a alkylovaného  $\beta$ -CD v plastickej polyuretánovej membráne umožnila detekciu acetylcholínu na sub-pikomolárnej úrovni bez nežiadúcich interferencií kyseliny askorbovej, dopamínu a atropínu<sup>16,89</sup>. Včlenením poly- $O$ -oktyl- $\alpha$ -CD do plastickej PVC membrány sa pripravila ión-selektívna elektróda, ktorá vykazovala enantioselektivitu voči enantiómerom a diastereoizomérom efedrínu<sup>90</sup>. Na zistenie celkovej koncentrácie efedrínu bolo treba použiť achirálny alebo neselektívny ionofór. Lipofilný  $\beta$ -CD sa použil pri príprave potenciometrickej ión-selektívnej elektródy vhodnej pre prietokovú analýzu lokálnych anestetík v prítomnosti albumínu, endogénnych kationov a iných látok vyskytujúcich sa v sére<sup>91</sup>.

$\beta$ -CD sa použil ako ionofór pri príprave ión-selektívnej elektródy pre stanovenie dopamínu vo farmaceutických produktoch<sup>92</sup>. Elektródy vykazovali vysokú citlivosť a selektivitu. 2-Hydroxy-3-trimethylamoniopropyl- $\beta$ -CD sa zachytil v plastickej membráne potenciometrickej enantioselektívnej elektródy<sup>93</sup>. Elektróda bola selektívna pre stanovenie *S*-captoprilu v prítomnosti *R*-captoprilu a *D*-prolinu.

Lipofilné typy elektródových modifikátorov sa použili tiež pri voltampérometrických meraniach. Oxidácia dopamínu sa sledovala na SPE pokrytých 2,3,6-tri-*O*-etyl- $\beta$ -CD (cit.<sup>94</sup>). Detekčný limit bol na úrovni  $10^{-11}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Nízke detekčné

limity možno tiež dosiahnuť použitím predkoncentračných techník, ako je mikrodialýza<sup>95</sup> a separácia HPLC (cit.<sup>96</sup>).

Napriek tomu, že lipofilné CD sú veľmi atraktívne ionofóry pre citlivú detekciu rozsiahlej škály kationov s rôznym nábojom a veľkosťou, ich špecifickosť môže byť problémom pri environmentálnych či klinických aplikáciách. V spojení s vhodným enzýmom sa však môže dosiahnuť vysoká špecifickosť s veľmi nízkymi detekčnými limitmi.

#### 4.4. Imobilizácia CD v kompozitných elektródach

Uhlíkové pastové elektródy (CPE) sú vďaka jednoduchej príprave, rýchlej odozve a možnosti jednoduchej mechanickej obnovy pracovného povrchu veľmi populárne, avšak zatiaľ sa málo využívajú ako substrát pre modifikáciu cyklodextrínom. Voltampérometricky sa stanovili fenol a *o*-, *m*- a *p*-krezol takouto elektródou, pripravenou z grafitového prášku, Nujolového oleja a  $\beta$ -CD (60 % w/w) (cit.<sup>97</sup>). Deriváty krezolu sa nahromaďovali na povrchu elektródy prostredníctvom tvorby komplexu s  $\beta$ -CD. Celkový obsah krezolov vo vodnom roztoku vzorky možno stanoviť s detekčným limitom  $5 \cdot 10^{-7}$  mol.dm<sup>-3</sup> po 25 min akumulácii, pričom elektródu bolo možné rýchlo (5 s) regenerovať v 1 mol.dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Tvorbou inklúzneho komplexu s CD možno dosiahnuť aj zníženie rozpustnosti redoxného mediátora. To sa využilo pri príprave ferocén- $\beta$ -CD modifikovanej CPE pre stanovenie kyseliny askorbovej<sup>98</sup>. Elektróda sa úspešne použila pri stanovení kyseliny askorbovej v ovocných džúsoch.

CPE modifikovaná jednoduchým monomérnym  $\beta$ -CD sa použila pre voltampérometrické stanovenie tricyklických antidepresív<sup>99</sup>. Po 120 s akumulácii sa dosiahli medze stanovenia na nanomolárnej úrovni. Elektróda sa aplikovala aj pre stanovenie imipramínu a tioridazínu vo farmaceutických produktoch.

## 5. Záver

Cyklodextríny sú účinnými a niekedy aj selektívnymi väzbovými činidlami. Ich jedinečné vlastnosti sa dajú s úspechom využiť pre elektrochemickú analýzu, pričom samotný CD môže byť v roztoku alebo na povrchu elektródy. Cyklodextríny možno pomerne jednoducho imobilizovať na povrchu indikačnej elektródy metódami, ktoré sú bežné pre prípravu chemicky modifikovaných elektród. Tvorba inklúzných komplexov je dôležitá z hľadiska predkoncentrácie stopových množstiev analytov, ako aj z hľadiska imobilizácie a zvýšenia selektivity ďalších reagentov, akými sú redoxné mediátory, enzýmy a ďalšie.

Ako pri iných typoch biokomplexantov, aj v prípade CD je selektivita interakcie hosťiteľ–hosť limitovaná na skupiny štruktúrne podobných látok. S ohľadom na rozdielnosť funkčných princípov separácie látok pri použití CD modifikovaných elektród a obvyklých analytických separačných techník využívajúcich CD, sa doteraz nepodarilo dosiahnuť značné zvýšenie selektivity elektrochemického stanovenia. Napriek tomu CD zohrávajú dôležitú úlohu ako modifikátory elektród a úspešne sa použili pri riešení mnohých špecifických elektrochemických a elektroanalytických problémov.

Vzhľadom na úspešné využitie vlastností CD pri molekulu-

lovom rozlíšení chirálnych analytov možno v budúcnosti očakávať viac príkladov regio- a stereoselektívnej komplexácie na povrchu CD modifikovaných elektród. Jednu zo sľubných ciest predstavuje príprava filmov „molecular imprinted“ obsahujúcich CD. Modifikované elektródy budú schopné splniť analytické požiadavky kladené ako na konvenčné, tak aj na špeciálne mikrosenzory.

*Táto práca vznikla za podpory grantu č. 1/9253/02 VE-GA (SR), č. 232/2002/B-CH/PrF (GA UK) a č. 203/01/1609 (GA ČR).*

## LITERATÚRA

- Durst R. A., Bäumner A. J., Murray R. W., Buck R. P., Andrieux C. P.: *Pure Appl. Chem.* **69**, 1317 (1997).
- Berenter T. L.: *LC-GC Int.* **7**, 78 (1994).
- Szejtli L., Osa T.: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, sv. 3. Elsevier, Oxford 1996.
- Bersier P. M., Bersier J., Klingert B.: *Electroanalysis (N.Y.)* **3**, 443 (1991).
- Zhu L., Qi W.: *Huaxue Shiji* **13**, 156 (1991); *Chem. Abstr.* **115**, 125685 (1991).
- Li S., Purdy W. C.: *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **92**, 1457 (1992).
- Snopek J., Smolková-Keulemansová E., Cserhati T., Gahun K. H., Stalcup A.: *Compr. Supramol. Chem.* **3**, 515 (1996).
- Szente L., Szejtli J.: *Analyst* **123**, 735 (1998).
- Matsue T., Fujihira M., Osa T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3692 (1979).
- Matsue T., Tasaki C., Fujihira M., Osa T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 1305 (1983).
- Wan Yunus W. M. Z., Taylor J., Bloor D. M., Hall D. G., Wyn-Jones E.: *J. Phys. Chem.* **96**, 8979 (1992).
- Manzanares N. I., Solis V., de Rossi R. H.: *J. Electroanal. Chem.* **407**, 141 (1996).
- Manzanares N. I., Solis V., de Rossi R. H.: *J. Electroanal. Chem.* **430**, 163 (1997).
- Matsue T., Fujihira M., Osa T.: *Anal. Chem.* **53**, 722 (1981).
- Matsue T., Akiba U., Osa T.: *Anal. Chem.* **58**, 2096 (1986).
- Liu S., Liu Z., Pan J.: *Dianhuaxue* **2**, 430 (1996); *Chem. Abstr.* **127**, 50872 (1997).
- Parker D., Katakly R.: *Chem. Commun.* **1997**, 141.
- Bühlmann P., Aoki H., Xiao K. P., Amemiya S., Tohda K., Umezawa Y.: *Electroanalysis (N.Y.)* **10**, 1149 (1998).
- Wang X. P., Pan J. H., Li W. H., Zhang Y.: *Talanta* **54**, 805 (2001).
- Pospíšil L., Sokolová R., Hromadová M., Giannarelli S., Fuoco R., Colombini M. P.: *J. Electroanal. Chem.* **517**, 28 (2001).
- Zhao G. C., Zhu J. J., Zhang J. J., Chen H. Y.: *Anal. Chim. Acta* **394**, 337 (1999).
- Lagrost C., Tanguy J., Aeiyaich S., Lacroix J. C., Jouini M., Chane-Ching K. I., Lacaze P. C.: *J. Electroanal. Chem.* **476**, 1 (1999).
- Lagrost C., Jouini M., Tanguy J., Aeiyaich S., Lacroix J. C., Chane-Ching K. I., Lacaze P. C.: *Electrochim. Acta* **46**, 3985 (2001).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Electrochim. Acta* **41**, 2897 (1996).
- Dang X. J., Tong J., Li H. J.: *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **24**, 275 (1996).
- Wang Y., Mendoza S., Kaifer A. E.: *Inorg. Chem.* **37**, 317 (1998).
- Usha S., Palaniandavar M.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2609.
- Bergamini J. F., Belalbas M., Jounini M., Aeiyaich S., Lacroix J. C., Chane-Ching K. I., Lacaze P. C.: *J. Electroanal. Chem.* **482**, 156 (2000).
- Chane-Ching K. I., Lacroix J. C., Jounini M., Lacaze P. C.: *J. Water Chem.* **9**, 1065 (1999).
- Tian M., Dong S.: *Electroanalysis (N.Y.)* **7**, 1063 (1995).
- Coutouli-Argyropoulou E., Kelaidapoulou A., Sideris C., Kokkinidis G.: *J. Electroanal. Chem.* **477**, 130 (2000).
- Feng W. J., Miller B.: *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2625 (2000).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Electroanalysis (N.Y.)* **9**, 490 (1997).
- Zhao G. C., Zhu J. J., Zhang J. J., Chen H. Y.: *Anal. Chim. Acta* **394**, 337 (1999).
- Raj C. R., Ramaraj R.: *Electrochim. Acta* **44**, 2685 (1999).
- Raj C. R., Ramaraj R.: *J. Electroanal. Chem.* **405**, 141 (1996).
- Raj C. R., Ramaraj R.: *Electrochim. Acta* **44**, 279 (1998).
- Lee C., Lee Y. K., Lee Y., Cheol J. I. C.: *J. Electroanal. Chem.* **463**, 224 (1999).
- Park J. W., Choi M. H., Park K. K.: *Tetrahedron Lett.* **36**, 2637 (1995).
- Gong X., Li H. L.: *Pol. J. Chem.* **73**, 501 (1999).
- Ferancová A., Labuda J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **370**, 1 (2001).
- Prime R., Martre A. M., Mousset G., Pouillen P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, 18.
- Pospíšil L., Švestka M.: *J. Electroanal. Chem.* **366**, 295 (1994).
- Chamberlain R. V., Slowinska K., Majda M., Bühlmann P., Aoki H., Umezawa Y.: *Langmuir* **16**, 1388 (2000).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Anal. Chim. Acta* **356**, 225 (1997).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Electroanalysis (N.Y.)* **9**, 873 (1997).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Electroanalysis (N.Y.)* **10**, 1057 (1998).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Talanta* **46**, 993 (1998).
- Li M. X., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H., Sun Y. L., Wu Y. Q.: *Microchem. J.* **61**, 32 (1999).
- Wei M., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H.: *Electrochim. Acta* **45**, 4441 (2000).
- Wei M., Li N. Q., Gu Z. N., Zhou X. H.: *Talanta* **53**, 1045 (2001).
- Zhong C. J., Porter M. D.: *Anal. Chem.* **67**, 709A (1995).
- Kaifer A. E.: *Isr. J. Chem.* **36**, 389 (1996).
- Rojas M. T., Königer R., Stoddart J. F., Kaifer A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 336 (1995).
- Nelles G., Weisser M., Back R., Wohlfart P., Wenz G., Mittler-Neher S.: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5039 (1996).
- Weisser M., Nelles G., Wohlfart P., Wenz G., Mittler-Neher S.: *J. Phys. Chem.* **100**, 17893 (1996).

57. Weisser M., Nelles G., Wenz G., Mittler-Neher S.: *Sens. Actuators, B* 38–39, 58 (1997).
58. Maeda Y., Fukuda T., Yamamoto H., Kitano H.: *Langmuir* 13, 4187 (1997).
59. Kitano H., Taira Y., Yamamoto H.: *Anal. Chem.* 72, 2976 (2000).
60. Beulen M. W. J., Bugler J., Lammerink B., Geurts F. A. J., Biemond E. M. E. F., van Leerdam K. G. C., van Veggel F. C. J. M., Engbersen J. F. J., Reinhoudt D. N.: *Langmuir* 14, 6424 (1998).
61. Suzuki I., Murakami K., Anzai J., Osa T., He P., Fang Y.: *Mater. Sci. Eng., C* 6, 19 (1998).
62. Suzuki I., Murakami K., Anzai J.: *Mater. Sci. Eng., C* 17, 143 (2001).
63. He P., Ye J., Fang Y., Suzuki I., Osa T.: *Anal. Chim. Acta* 337, 217 (1997).
64. Godinez L. A., Lin J., Munoz M., Coleman A. W., Rubin S., Parikh A., Zawodzinski T. A., Loveday D., Ferraris J. P., Kaifer A. E.: *Langmuir* 14, 137 (1998).
65. Lahav M., Ranjit K. T., Katz E., Willner I.: *Chem. Commun.* 1997, 259.
66. Wang Y., Kaifer A. E.: *J. Phys. Chem., B* 102, 9922 (1998).
67. D'Annibale A., Regoli R., Sangiorgio P., Ferri T.: *Electroanalysis (N.Y.)* 11, 505 (1999).
68. Almirall E., Fragoso A., Cao R.: *Electrochem. Commun.* 1, 10 (1999).
69. Koradecki D., Kutner W.: *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* 10, 79 (1991).
70. Kutner W., Strock W., Doblhofer K.: *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* 13, 257 (1992).
71. Chen Q., Pamidi P. V. A., Wang J., Kutner W.: *Anal. Chim. Acta* 306, 201 (1995).
72. Ferancová A., Labuda J., Kutner W.: *Electroanalysis (N.Y.)* 13, 1417 (2001).
73. Ferancová A., Korgová E., Buzinkaiová T., Kutner W., Štěpánek I., Labuda J.: *Anal. Chim. Acta* 447, 47 (2001).
74. Venema F., Rowan A. E., Nolte R. J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 257 (1996).
75. D'Souza F., Hsieh Y. Y., Wickman H., Kutner W.: *Chem. Commun.* 1997, 1191.
76. D'Souza F., Hsieh Y. Y., Wickman H., Kutner W.: *Electroanalysis (N.Y.)* 9, 1093 (1997).
77. Liu H., Li H., Ying T., Sun K., Qin Y., Qi D.: *Anal. Chim. Acta* 358, 137 (1998).
78. Zhu J. Z., Xie J. F., Lu D. R., Zhang G. X., Zhang Z. R.: *Sens. Actuators, B* 65, 157 (2000).
79. Zhu M., Han S. B., Yuan Z. B.: *J. Electroanal. Chem.* 480, 255 (2000).
80. Zheng L., Wu S., Lin X., Nie L., Rui L.: *Electroanalysis (N.Y.)* 16, 1351 (2001).
81. Bidan G., Lopez C., Mendes-Viegas F., Vieil E.: *Biosens. Bioelectron.* 9, 219 (1995).
82. Dermody D. L., Peez R. F., Bergbreiter D. E., Crooks R. M.: *Langmuir* 15, 885 (1999).
83. Hishiya T., Shibata M., Kakazu M., Asanuma H., Komiyama M.: *Macromolecules* 32, 2265 (1999).
84. Lagrost C., Tanguy J., Aeiyaeh S., Lacroix J. C., Jounini M., Chane-Ching K. I., Lacaze P. C.: *J. Electroanal. Chem.* 476, 1 (2000).
85. Gafni A., Cohen Y., Kataký R., Palmer S., Parker D.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1998, 19.
86. Kelly P. M., Kataký R., Parker D., Patti A. F.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1995, 1955.
87. Kataký R., Palmer S.: *Electroanalysis (N.Y.)* 8, 585 (1996).
88. Kataký R., Palmer S., Parker D., Spurling D.: *Electroanalysis (N.Y.)* 9, 1267 (1997).
89. Kataký R., Parker D.: *Analyst* 121, 1829 (1996).
90. Kataký R., Parker D., Kelly P. M.: *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 55, 409 (1995).
91. Kataký R., Toth K., Palmer S., Feher Z.: *Talanta* 50, 939 (1999).
92. Lima J. L. F. C., Montenegro M. C. B. S. M.: *Mikrochim. Acta* 131, 187 (1999).
93. Stefan R. I., van Staden J. F., Aboul-Enein H. Y.: *Talanta* 48, 1139 (1999).
94. Parker D., Kataký R., Kelly P. M., Palmer S.: *Pure Appl. Chem.* 68, 1219 (1996).
95. Albery W. J., Boutelle M. G., Durrant S. L. T., Fillenz M., Hopkins A. R., Mangold B. P.: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 333, 49 (1990).
96. Webb L. E., Johnston R. C.: *Clin. Biochem.* 19, 212 (1986).
97. Kim S. H., Won M. S., Shim Y. B.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 17, 342 (1996).
98. Zhang G. R., Wang X. L., Shi X. W., Sun T. L.: *Talanta* 51, 1019 (2000).
99. Ferancová A., Korgová E., Mikó R., Labuda J.: *J. Electroanal. Chem.* 492, 74 (2000).

**A. Ferancová<sup>a</sup>, J. Labuda<sup>a</sup>, J. Barek<sup>b</sup>, and J. Zima<sup>b</sup>**  
<sup>(<sup>a</sup>Department of Analytical Chemistry, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic, <sup>b</sup>UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague):</sup> **Cyclodextrins as Supramolecular Complex Agents in Electroanalytical Chemistry: Review 1995–2001**

The article reviews the potentials of utilization of cyclodextrins in electroanalytical chemistry. Investigations of their interactions in solution are described and various methods of the preparation of cyclodextrin-modified electrodes and their applications as sensors are discussed.

# DIOXINY JAKO ZDROJ OHROŽENÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A ZDRAVÍ

JOSEF HORÁK

Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: josef.horak@vscht.cz

Došlo dne 3.X.2002

Klíčová slova: dioxiny, chlorované bifenyle, perzistentní organické polutanty, potravní řetězec

## Obsah

1. Význam termínu dioxiny
2. Historie zjišťování škodlivých účinků dioxinů
  - 2.1. Postřik silnic znečištěnými oleji v USA
  - 2.2. Použití defoliantů ve válce ve Vietnamu
  - 2.3. Účinky dioxinů na uživatele herbicidů
  - 2.4. Účinky dioxinů na zaměstnance v průmyslových výrobnách
  - 2.5. Havárie v Sevesu
  - 2.6. Jiné zdroje vzniku dioxinů
3. POPs – Stabilní organické polutanty
  - 3.1. Obsah pojmu POPs
  - 3.2. Vstup látek do potravního řetězce
4. PCB – polychlorované bifenyle
  - 4.1. Význam termínu PCB
  - 4.2. Průmyslová nehoda v Japonsku
  - 4.3. Omezení použití a výroby PCB
  - 4.4. PCB jako potenciální zdroj dioxinů
    - 4.4.1. Požáry transformačních stanic
    - 4.4.2. Vznik dioxinů při likvidaci PCB
5. Perspektivy řešení
  - 5.1. Staré ekologické zátěže
  - 5.2. Zneškodnění starých ekologických zátěží
6. Závěr

## 1. Význam termínu dioxiny

Tento zjednodušený termín byl zaveden pro souborné označení skupiny chlorderivátů odvozených od dibenzodioxinu a dibenzofuranu. Pro sloučeniny první skupiny je v odborných textech používána zkratka PCDD (Polychlorodibenzodioxins), pro sloučeniny skupiny druhé zkratka PCDF (Polychlorodibenzofurans). Příkladem sloučenin uvedených skupin jsou 2,3,7,8-tetrachlordibenzo[1,4]dioxin (I) a 2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran (II).

Pojem dioxiny je běžně používán v odborné praxi i organizacemi zaměřenými na ochranu životního prostředí. Je používán i v textech určených pro širokou veřejnost, pro kterou je chemická struktura sloučenin problémem neprůhledným. Uvedené sloučeniny tvoří skupinu zahrnující více než 100

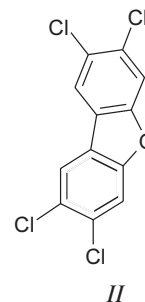
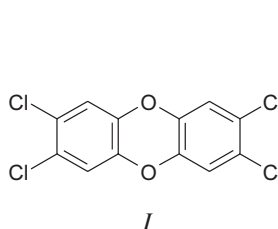
sloučenin. Mohou to být sloučeniny vysoce toxické; toxicita jednotlivých sloučenin závisí na počtu atomů chloru v molekule a na jejich poloze v molekule. Nejvyšší toxicitu má zejména sloučenina označovaná zkratkou TCDD (tetrachlorodibenzoparadioxin). U této sloučeniny bylo pokusy na laboratorních zvířatech prokázáno, že již v extrémně nízkých koncentracích působí rakovinu jater, poškození plodu a uhybnutí laboratorních zvířat.

Dioxiny jsou pokládány za jedny z nejjedovatějších známých sloučenin, případy smrtelných otrav těmito sloučeninami nejsou však známy. Je to proto, že uvedené sloučeniny nejsou vyráběny jako průmyslové produkty, ale vznikají ve velmi nízkých koncentracích jen jako vedlejší produkty při výrobách některých sloučenin obsahujících chlor, zejména při výrobě chlorderivátů fenolu, které byly v minulosti základní složkou herbicidů, tj. látek používaných k hubení plevelů. Dioxiny mohou také vznikat v malých množstvích i při jiných průmyslových procesech a při neodborné likvidaci některých odpadů. Koncentrace těchto vedlejších produktů jsou tak nízké, že v minulosti nebyly často dostupnými analytickými metodami postižitelné.

## 2. Historie zjišťování škodlivých účinků dioxinů<sup>1</sup>

### 2.1. Postřik silnic znečištěnými oleji v USA

První případy rozsáhlého znečištění životního prostředí dioxiny byly zaznamenány v USA. V roce 1971 jedna společnost použila odpadní automobilové oleje jako postřikový materiál pro snížení prašnosti silnic v okolí St. Louis – předměstí Times Beach, Missouri. Postřik silnic oleji byl v USA běžně využíván. Den po postřiku našel jeden farmář ve stodole blízké silnici několik mrtvých ptáků. Většina psů a koček na ranči zhubla a byla dehydratována, opadávala jim srst a zvířata uhynula do měsíce po postřiku. Během jednoho roku po postřiku uhynulo 43 koní, kteří byli pravidelně cvičeni v objektu blízko silnice a většina březostí klisen vedla k předčasnému potratu hříbat. Většina hříbat narozených v té době, až na jedno, uhynula během prvního roku života. Jeden majitel ranče trpěl bolestmi hlavy, bolestmi hrudníku a průjmami. Jedna z jeho dcer trpěla prudkými bolestmi hlavy, druhá musela být hospitalizována pro akutní vnitřní krvácení.





O několik let později provedené analýzy použitého odpadního oleje prokázaly, že olej byl znečištěn vysoce toxickými sloučeninami chloru, včetně dioxinů. Při vyšetřování tohoto případu vyšlo najevo, že společnost, která postřiky prováděla, odkoupila odpadní oleje s tím, že budou rafinovány a vráceny k opětovnému využití. Místo rafinace použila oleje k postřiku silnic. Od firmy, která použila nečištěné oleje k postřiku, obdrželo 128 obyvatel odškodnění ve výši 19 milionů USD. Lékařské vyšetřování zdravotního stavu 154 obyvatel Times Beach, kteří byli vystaveni působení kontaminované půdy o koncentraci nejméně 2200 ppb TCDD, prokázalo jisté poškození imunitního systému spolu se slabým poškozením jater.

V souvislosti s uvedeným případem bylo zjištěno, že půda v některých předměstích města Times Beach byla natolik kontaminována, že v roce 1983 EPA (Environmental Protection Agency USA) odkoupila pozemek v ceně 37 milionů USD a přemístila 2200 obyvatel na jiné místo. Ve státě Missouri bylo zjištěno 26 oblastí kontaminovaných dioxiny, dalších 75 oblastí bylo zařazeno do kategorie oblastí podezřelých. Významné koncentrace dioxinů byly zjištěny i ve vodě řeky Michigan a v mase ryb z Velkých jezer.

## 2.2. Použití defoliantů ve válce ve Vietnamu

Spory o možném toxickém účinku dioxinů byly v USA vedeny i v souvislosti s válkou ve Vietnamu. V této válce použila americká armáda ohromná množství defoliantů (prostředků působících opadání listů) odvozených od dichlor- a trichlorfenolu (obchodní značky Silvex, 2,4,5-T, 2,4-D a Agent Orange). Stopovou přísadou těchto výrobků byly i dioxiny. Postřik byl aplikován na močály a džungli, aby bylo snazší odhalit nepřátelské jednotky a partyzány a aby byl znesnadněn přechod nepřátelských jednotek demilitarizovanou zónou; dále byl aplikován i na zemědělskou půdu, aby bylo znesnadněno zásobování nepřátelské armády. Postřiky byly aplikovány i v bezprostřední blízkosti táborů americké armády, aby byla zajištěna jejich bezpečnost. Byly zdevastovány rozsáhlé oblasti zemědělské půdy, více než polovina rozlohy mangrového pralesa a bylo zničeno asi 5 % pralesa se zásobou dřeva v ceně 500 milionů USD, která by zemí pokryla spotřebu 30 let.

V letech 1965 a 1966 byly provedeny toxikologické studie zaměřené na účinky trichlorfenolu, který je složkou postřiků, a bylo zjištěno, že sloučeniny použité k postřiku zvyšovaly u laboratorních zvířat podíl defektních mláďat. Výsledky výzkumu naznačují, že příčinou mohla být přítomnost stop dioxinů. Tyto výsledky však byly publikovány až v roce 1969. V důsledku tlaku organizací na ochranu životního prostředí i tlaku zdravotních organizací bylo použití defoliantů v roce 1970 zastaveno.

Na konci sedmdesátých let se u 40 000 veteránů vietnamské války, dosud zdravých, počaly projevovat různé zdravotní obtíže, jako jsou závratě, poruchy zraku, nespavost, záchvaty nekontrolovatelného vzteku, nechutenství nebo bolestivé vyrážky. Neobvykle vysoké procento dětí těchto veteránů se narodilo předčasně, zvýšený byl i počet dětí, které se narodily mrtvé, a počet dětí s defekty. U jiných veteránů byl pozorován neobvykle vysoký výskyt leukemie a některých málo běžných typů rakoviny. V roce 1980 více než 1200 veteránů podalo organizaci Veterans Administration žádost o odškodnění spo-

lu s prohlášením o potížích, kterými trpěli v důsledku vystavení vlivu postřiků. Jak organizace Veterans Administration, tak společnost vyrábějící postřiky však odmítly uznat souvislost potíží s vystavením vlivu postřiků a potíže přisoudily vlivu tzv. stresového poválečného syndromu. Nicméně společnost se vyrovnala s veterány mimosoudně, aniž by přiznala vztah mezi použitím postřiku a obtížemi veteránů.

## 2.3. Účinky dioxinů na uživatele herbicidů

V roce 1986 provedl National Cancer Institute statistickou studii, která prokázala, že u farmářů a zahrádkářů, kteří používali herbicidy odvozené od dichlorfenolu, je častější výskyt některých méně běžných druhů rakoviny. Výzkum s podobnými závěry byl proveden i ve Švédsku.

## 2.4. Účinky dioxinů na zaměstnance v průmyslových výrobnách

Dělníci a zaměstnanci chemických závodů vystavení účinkům dioxinů při průmyslových haváriích trpěli bolestmi hlavy, ztraceli váhu, vypadávaly jim vlasy, trpěli podrážděností, nespavostí, poškozením nervového systému rukou a nohou, různými bolestmi, poklesem sexuální aktivity a bolestivými vyrážkami.

## 2.5. Havárie v Sevesu

Zájem veřejnosti o dioxiny v Evropě se dramaticky zvýšil po havárii v chemickém závodě vyrábějícím prostředky na ochranu rostlin v italském Sevesu. Ve výrobě trichlorfenolu selhalo řízení teploty v reaktoru, obsah reaktoru se přehřál a vyvařil se do ovzduší. Příčinou byla chyba obsluhy<sup>4</sup>. Odhaduje se, že při havárii vzniklo asi půl kilogramu dioxinu. Nehoda neměla za následek otravu lidí, ale uhynula některá drobná domácí zvířata. Nicméně havárie vyvolala bouřlivou až hysterickou reakci evropské veřejnosti, protože podrobnější prošetřování prokázalo, že v Evropě jsou přepravovány a likvidovány, někdy patrně i nezákonným způsobem, odpady obsahující stopy dioxinů. O intenzitě reakce na tuto havárii svědčí skutečnost, že závod v Sevesu byl zrušen, a že direktivy Evropské unie zaměřené na zábranu vážných havárií v chemickém průmyslu, které byly po havárii přijaty, se běžně označují zkráceným názvem Seveso I. Současně platící inovovaná verze je označována názvem Seveso II. Od těchto direktiv je také odvozen zákon „O předcházení vážným průmyslovým haváriím s účastí chemických látek“ přijatý v České republice.

## 2.6. Jiné zdroje vzniku dioxinů

Zde je třeba upozornit na to, že sledování zdrojů dioxinů a sledování pohybu dioxinů v životním prostředí v minulosti nebylo možné. Bylo umožněno až vývojem nových vysoce citlivých analytických metod, jimiž je možné stanovit velmi nízké koncentrace dioxinů ve vzduchu, ve vodě i v tuhých materiálech. Tato stanovení jsou ovšem velmi náročná a velmi drahá (jedno stanovení může stát až několik desítek tisíc korun). Stanovení mohou provádět jen dobře vybavené laboratoře s pracovníky s vysokou kvalifikací. Proto jsou metody

sledování dioxinů zaváděny nejprve v zemích s nejvyšší technickou úrovní a postupně pak i v zemích s technickou úrovní nižší.

Zvýšený zájem o zdroje vzniku dioxinů spolu s vývojem dokonalejších analytických metod pak vedly k objevení těchto zdrojů:

- dioxiny vznikají ve stopových množstvích např. ve výrobnách chloru a louhu reakcí chloru s grafitovými elektrodami<sup>2</sup>,
- dioxiny vznikají ve stopových množstvích při výrobě komponent benzinů v rafineriích ropy při použití katalyzátorů, které jsou aktivovány malými množstvými chlorderivátů uhlovodíků<sup>3</sup>,
- dioxiny mohou vznikat z organických sloučenin obsahujících chlor, např. chlorovaných bifenyly v procesu spalování (problém bude diskutován dále). Patrně by mohly vznikat i při neodborném spalování uhlí, ve kterém jsou přimíšeny odpady organických materiálů obsahujících chlor, např. odpadní předměty z polyvinylchloridu. Vznik je umožněn jejich mimořádnou termodynamickou stabilitou i při vysokých teplotách.

### 3. POPs – Stabilní organické polutantů

#### 3.1. Obsah pojmu POPs

Dioxiny patří do skupiny sloučenin označovaných v oborech zaměřených na ochranu životního prostředí zkratkou POPs. Tato zkratka je odvozena od anglického označení Persistent Organic Pollutants a označuje uměle vyrobené chemické sloučeniny, jejichž stabilita je tak vysoká, že v životním prostředí setrvávají desítky až stovky let. Sloučeniny této skupiny jsou zpravidla málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v tucích. Tato jejich vlastnost, spolu s vysokou stabilitou, je rozhodující pro jejich nebezpečnost. Sloučeniny této skupiny, díky rozpustnosti v tucích, vstupují do potravního řetězce a mohou být akumulovány v tucích živých organismů a působit chronické obtíže. Skupina sloučenin POPs je v současné době v popředí pozornosti profesionálních výzkumných institucí i občanských organizací zaměřených na ochranu životního prostředí před důsledky výroby syntetických chemických produktů.

V souvislosti s ochranou životního prostředí je nutné si uvědomit, že představy o tom, které sloučeniny jsou nebezpečné pro životní prostředí a zdraví, jsou závislé na stupni poznání v biologii, medicíně i jiných vědních oborech a dále na možnostech analytické chemie sledovat přítomnost sloučenin a pohyb sloučenin v životním prostředí a v organismech. Ochota společnosti respektovat informace o nebezpečnosti sloučenin je navíc závislá na ekonomických možnostech společnosti. Proto byly v minulosti v ohromných množstvích vyráběny a používány i sloučeniny, které pokládáme za současného stavu znalostí za škodlivé pro životní prostředí i zdraví, které se však v době jejich masového používání jevíly jako zcela bezpečné. Ale i po rozpoznání rizika byly z ekonomických důvodů některé sloučeniny po jistou dobu dále vyráběny a používány. To se týká i sloučenin skupiny POPs. Klasickým příkladem je látka pro hubení hmyzu označovaná jako DDT (*p*-dichlordifenyltrichlorethan). Tato sloučenina zřejmě umožnila zachránit nejvíce lidských životů (několik desítek mi-

lionů) ze všech synteticky vyráběných sloučenin. Umožnila to tím, že byla použita ve druhé světové válce k hubení cizopasnůků, např. vší přenášejících skvrnitý tyfus, a také tím, že byla použita k hubení komárů přenášejících malárii. Tato sloučenina se tehdy zdála být naprosto bezpečná a netoxická. Bylo jí vyrobeno a použito ohromné množství, dokud se neukázalo, že setrvává v životním prostředí a vstupuje do potravního řetězce.

#### 3.2. Vstup látek do potravního řetězce

Ve světových oceánech jsou koncentrace perzistentních organických znečišťujících látek velmi nízké, v rozsahu part per trilion, což je koncentrace, která odpovídá přidavku sloučeniny v množství 1 g do rybníka hloubky 1 m a plochy 1 km<sup>2</sup>. V oceánech však organická hmota cirkuluje a jak živé, tak uhynulé organismy i exkrementy organismů jsou opakovaně využívány v potravním řetězci fytoplankton–zooplankton–měkkýši–korýši–ryby–ptáci–savci–člověk. Cirkulací se mohou škodlivé sloučeniny koncentrovat v tukových tkáních až milionkrát. Tak se např. prokázalo, že eskymáci, kteří se živí masem tuleňů, jsou ohroženi DDT, které cirkuluje ve světových oceánech. Někdy je právě přítomností této skupiny sloučenin v mase ryb vysvětlována neplodnost některých mořských dravých ptáků. Sloučeniny skupiny POPs mohou vstupovat do potravních řetězců i na pevnině a přecházet do mléka a tuků zvířat a lidí.

Dioxiny patří do skupiny POPs, mohou tedy cirkulovat v oceánech podobně jako jiné sloučeniny, mohou i vstupovat do potravních řetězců na pevnině. Na rozdíl od jiných látek této skupiny nebyly dioxiny nikdy vyráběny ve velkých množstvích, na straně druhé jsou však v porovnání s jinými sloučeninami extrémně toxické. V tom je jejich nebezpečnost. Měření obsahu dioxinů v tkáních obyvatel USA a Kanady vedly k závěru, že obsah dioxinu v tukových tkáních se pohybuje v rozsahu 5 až 10 ppt (part per trilion). Účinek tak nízkých koncentrací na zdraví, pokud je vůbec zjištěný, není však zatím znám. V roce 1986 bylo zjištěno, že kojenci vyživovaní mateřským mlékem mohou být vystaveni hladině dioxinů, která převyšuje 1300 krát doporučené denní maximum. U.S.Centres for Disease Control pokládá pro obytné oblasti již koncentraci TCDD v půdě 1 ppb za potenciálně nebezpečnou.

### 4. PCB – polychlorované bifenyly

#### 4.1. Význam termínu PCB

Z hlediska rizik, která představují dioxiny, je významná i další skupina sloučenin, které spadají do kategorie POPs, a to polychlorované bifenyly. Tyto deriváty tvoří skupinu více než 70 sloučenin. PCB se zdály být velice bezpečnými chemickými produkty, protože jsou prakticky netoxické, netěkavé, bez zápachu, stabilní a nekorozivní. Byly vyráběny po dlouhou dobu a bylo jich vyrobeno ohromné množství, velký podíl tohoto množství je stále funkční v transformátorech a jiných zařízeních. PCB byly používány jako přenašeče tepla v průmyslových zařízeních vyžadujících ohřev na vysoké teploty, dále pak jako chladicí oleje v transformátorech napětí a jiných elektrických zařízeních, kde se uplatňují jejich výbor-

né izolační vlastnosti a vysoká stabilita. Vedle použití v uzavřených systémech však byly PCB používány i jako spotřební materiál, jako plastifikátory polymerů, přísada do barev, nátěrových hmot a tiskařských barev, jako součást prostředků na ochranu rostlin i pro jiné účely. Byly složkou nátěrů v zemědělství, které tak představují jeden ze zdrojů PCB; ty pak přecházejí do mléka nebo tuku jatečných zvířat. Pokrok v poznání umožněný vývojem citlivých analytických metod prokázal, že tyto sloučeniny vstupují do potravního řetězce a kumulují se v tukových tkáních, a že patří do skupiny sloučenin POPs.

Chlorované bifenyle, které vstupují do organismu pokožkou, dýchacím systémem a zažívacím traktem, se podobně jako ostatní sloučeniny skupiny POPs ukládají do tukových tkání. Testy na laboratorních zvířatech prokázaly, že polychlorované bifenyle mohou působit poškození jater a ledvin, zažívací potíže, potíže rozmnožování, vyrážky a nádory. Důsledky dlouhodobého vystavení účinku malých množství těchto sloučenin nejsou však zatím známy.

#### 4.2. Průmyslová nehoda v Japonsku

Chlorované bifenyle byly pokládány za relativně neškodné sloučeniny až do roku 1968, kdy se PCB dostaly do potravinářského oleje při jeho zpracování netěsností teplosměnného systému, v němž byly PCB používány jako přenašeč tepla. Po nehodě se u 1300 Japonců, kteří jedli znečištěný potravinový olej, objevily bolestivé vyrážky a poškození ledvin a jater. Statistické zpracování údajů o obětech této průmyslové havárie vedlo k závěru, že u obětí nehody byl výskyt rakoviny žaludku a jater vyšší než u srovnávacího vzorku obyvatel. V důsledku této nehody byla výroba PCB v Japonsku zakázána.

#### 4.3. Omezení použití a výroby PCB

V USA výrobci chemických výrobků dobrovolně uzavřeli výrobu chlorovaných bifenylů pro jiné účely než pro uzavřené systémy (transformátory napětí) již v roce 1974. V roce 1976 kongres USA zakázal výrobu a použití této skupiny sloučenin i v uzavřených systémech, s výjimkou použití v již existujících zařízeních. Vývoj v ostatních zemích postupně následoval tento trend a výroba PCB byla postupně ukončována. Před tímto zákazem EPA (Environmental Protection Agency – USA) zveřejnila odhad, že do životního prostředí bylo vnášeno 75 000 t PCB jako důsledek nekontrolovatelného ukládání na skládky, vypouštění do kanalizace, aplikace na silnice a jiných použití. Stopy PCB byly zjištěny na všech místech světa v půdě, v povrchové a spodní vodě, v rybách, mateřském mléku, a dokonce i v arktickém sněhu. Od roku 1980 je v USA příkázáno, že všechny materiály obsahující PCB musí být jasně označeny a že tyto materiály musí být likvidovány předepsaným způsobem, uloženy na řízené skládce nebo spalovány ve vysokoteplotním spalovacím zařízení s řízeným a kontrolovaným režimem. Ostatní země tento trend postupně následovaly. Po zastavení výroby, které postupně akceptovaly i další státy, jsou úniky PCB do životního prostředí určeny úniky netěsnostmi ze stávajících zařízení a úniky z likvidovaných zařízení, v nichž jsou PCB použity jako chladicí oleje. Úniky při likvidaci zařízení obvykle souvisejí s nesprávným postupem likvidace.

#### 4.4. PCB jako potenciální zdroj dioxinů

##### 4.4.1. Požáry transformačních stanic

V souvislosti s ohrožením dioxiny se ukázaly jako významný zdroj rizika požáry objektů, v nichž jsou instalovány transformační stanice používající jako chladicí olej PCB, a to zejména požáry veřejných budov, stanic podzemní dráhy a nákupních středisek. Odhaduje se, že v těchto veřejných objektech je v USA asi 80 000 transformačních stanic naplněných PCB. Při požárech vznikají z PCB toxické produkty obsahující i dioxiny. Tyto toxické produkty pronikají do budovy, jsou adsorbovány ve stěnách budovy a hasicí vodou jsou přenášeny i do kanalizace systému. Při požáru transformační stanice v osmnáctipodlažní úřední budově v New Yorku se rozšířily PCB a toxické produkty jejich oxidace ventilačním systémem do celé budovy. Náklady na dekontaminaci budovy, jejíž stavební náklady byly 20 milionů USD, byly 30 milionů USD.

##### 4.4.2. Vznik dioxinů při likvidaci PCB

Chemikovi není nutné vysvětlovat skutečnost, že za podmínek spalování mohou z chlorovaných bifenylů vznikat polychlordibenzodioxiny a polychlordibenzofurany, protože struktury sloučenin jsou velmi podobné a dioxiny jsou velice stále sloučeniny. Bohužel, při likvidaci náplní elektrických zařízení není možné vyloučit ani nevhodnou a škodlivou iniciativu osob bez chemického vzdělání. Není-li režim spalování pečlivě řízen, mohou při něm vznikat i dioxiny. Významným rizikem vzniku dioxinů je tedy neodborná likvidace náplní transformátorů a jiných zařízení neodborným spalováním. Stopy dioxinů mohou vznikat např. při spalování petroleje nebo topných olejů, jimiž byla promývána likvidovaná elektrická zařízení původně naplněná PCB. Bezpečná standardní likvidace náplní odstavovaných elektrických zařízení naplněných chlorovanými bifenyle není stále ještě zcela dořešena a je velmi nákladná.

### 5. Perspektivy řešení

Technické řešení problému dioxinů bude patrně obdobně řešením jiných problémů, které se objevily, když bylo prokázáno, že některý výrobek chemického průmyslu, který se zdál být bezpečný a jehož výroba byla žádána a tolerována, je při dlouhodobém požívání nebezpečný. Výrobky, které se prokázaly jako nebezpečné, byly postupně nahrazeny výrobky jinými a výroba nebezpečného výrobku pak byla nejprve omezena a později zpravidla zakázána. Pro řešení problému dioxinů to znamená postupně zastavit výrobu všech sloučenin, při jejichž výrobě dioxiny vznikají jako vedlejší produkt, a zastavit výrobu produktů, z nichž mohou dioxiny vznikat například v případě požáru. Hlavním problémem pak zůstává tzv. stará ekologická zátěž.

#### 5.1. Staré ekologické zátěže

Pod pojmem „staré ekologické zátěže“ se rozumějí ohrožení životního prostředí, která jsou důsledkem dlouhodobé výroby a používání chemických látek v minulosti, kdy byla ochrana životního prostředí věnována mnohem menší pozorností.

nost a kdy úroveň znalostí o potenciální nebezpečnosti chemických výrobků byla nižší.

Z hlediska ohrožení životního prostředí dioxiny je účelné rozdělit staré ekologické zátěže do čtyř skupin:

Dioxiny adsorbované v půdě zemědělských pozemků

Prostředky na ochranu rostlin, v nichž mohly být ve stopových množstvích přítomny i dioxiny, byly používány i v České republice. Proto je pravděpodobné, že v půdě některých oblastí jsou adsorbovány i stopy dioxinů, které mohou přecházet do potravního řetězce a do povrchové či spodní vody. Tuto historickou zátěž není možné jednoduše odstranit, ochranou před ní je kontrola obsahu dioxinů (a jiných nebezpečných sloučenin) v mléce a mase jatečných zvířat.

Historické skládky chemických odpadů

V minulosti nebylo ukládání na skládky řízeno zákony, které jsou platné nyní. Na skládky byly ukládány odpadní produkty, produkty nevyhovující kvality, poškozená zařízení, materiál z demolic a jiné odpady, v nichž mohou být i dioxiny. Obsah dioxinů však není hlavním problémem těchto skládek.

Sklady likvidovaných elektrotechnických zařízení

V těchto skladech mohou být uložena zařízení naplněná PCB určená k likvidaci, případně i nádoby s vypuštěnou náplní těchto zařízení či rozpouštědly použitými k promytí odstaveného zařízení. Hlavní riziko této staré ekologické zátěže je v tom, že se někdo může pokusit PCB likvidovat nelegálním nebo neodborným způsobem. Při neodborném spalování mohou vznikat toxické sloučeniny, včetně dioxinů. Pro bezpečnou likvidaci PCB bude nutné vytvořit podmínky pro standardní odborné řešení, pro koncentrované směsi patrně uložení na řízenou skládku a pro znečištěná rozpouštědla pak řízené spalování.

Budovy zrušených výroben a pozemky v jejich okolí

Zdivo budov výroben a zemina pozemků v jejich okolí jsou vždy znečištěny chemickými látkami, které jsou ve výrobně vyráběny. Ve výrobnách, kde se vyráběly po dlouhou dobu chlorderiváty fenolů, nebo kde se vyráběl po dlouhou dobu chlor elektrolýzou, mohou být součástí znečišťujících látek i dioxiny, provázené dalšími sloučeninami. Zásadní vliv na řešení má rozhodnutí, zda může být daný objekt a pozemek zakonzervován, nebo zda má být znovu nějak využit. Budovy kontaminované dioxiny (a provázejícími sloučeninami) nemohou být přímo využity jako pracoviště pro jinou výrobu s celodenním pobytům zaměstnanců, protože pobyt v těchto budovách může být zdraví škodlivý. Při řešení je nutné přihlížet jak k ekonomické, tak i k ekologické stránce řešení.

## 5.2. Zneškodnění starých ekologických zátěží

Ozdravení budov na bezpečnou úroveň je zpravidla nákladné; výhodnější bývá existující stavby odstranit i se znečištěnou zeminou. Demolice, doprava sutí a její uložení na skládku jsou také spojeny s náklady a s rizikem úniku škodlivých sloučenin do okolí. Situaci je nutné radikálně řešit i v případě, kdy je chemický závod rušen a pozemek má být využit

pro bytovou výstavbu, pro rekreační prostory nebo pro zemědělské účely. Zkušenosti s likvidací těchto starých ekologických zátěží ve světě ukazují, že prvním krokem musí být podrobný průzkum budov a pozemku, jehož výsledkem je zmapování obsahu škodlivých sloučenin v jednotlivých jeho částech, aby bylo možné materiál z demolic a skryvek třídit podle stupně znečištění, aby množství silně kontaminovaného materiálu ukládaného na skládky bylo co nejmenší.

Zakonzervování objektu je spojeno s náklady na konzervaci a s rizikem, že škodlivé sloučeniny zůstávají v daném objektu. Pokud je objekt uvnitř chemického závodu, nemusí to představovat významné riziko pro veřejnost, protože konzervovaný objekt je pod kontrolou. Budova i pozemek jsou ovšem ztraceny pro další využití.

Diskutovanou otázkou současné doby je, zda historické budovy znečištěné dioxiny a provázejícími sloučeninami nepředstavují vážné ohrožení pro obyvatele okolí. Dioxiny jsou málo těkavé, není tedy nebezpečí, že by mohly vytvořit toxický oblak s akutním účinkem. Dále jsou málo rozpustné ve vodě, proto nebezpečí, že by přecházely snadno do spodní vody, je malé. Případné únosy stop dioxinů větrem se nesoustřeďují na jediné místo a rozptylují unikající látky, takže lokální koncentrace jsou velmi nízké. V historickém objektu jsou škodlivé sloučeniny adsorbovány na stavební materiály a půdu. V roce 1986 bylo měřeními v USA zjištěno, že se dioxiny v půdě pohybují jen velmi pomalu, patrně rychlostí 1 cm za 400 až 5000 let; uvedené úvahy nemusí ovšem platit pro doprovodné sloučeniny.

## 6. Závěr

Dioxiny představují bezesporu nebezpečnou skupinu sloučenin. Zjištění přítomnosti dioxinů a sledování pohybu dioxinů v životním prostředí bylo umožněno až vývojem vysoce citlivých analytických metod. Problém dioxinů by měl být sledován a řešen jako jeden z problémů ochrany životního prostředí. Z pojmu „dioxiny“ se však stal symbol, symbol ohrožení, které představuje chemický průmysl pro zdraví obyvatel a životní prostředí, symbol, který je někdy využíván k působení na city obyvatel a vyvolávání pocitu ohrožení existencí chemického podniku v blízkosti bydliště.

Kladení příliš velké váhy na problém dioxinů a na problém starých ekologických zátěží však není účelné, protože odvádí pozornost od vyváženého přístupu k ochraně životního prostředí. Představy o tom, který výrobek je nebezpečný, se vyvíjejí a chemický průmysl musel a bude muset na tyto představy reagovat. Není to například tak dávno, co bylo prakticky veškeré obilí k setbě ošetřováno mořidly proti plísním obsahujícím organicky vázanou rtuť. Ještě nedávno byla používána průmyslová hnojiva se stopami kadmia, teprve nedávno byl z prodeje vyňat benzin se sloučeninami olova. Ke zlepšení ochrany životního prostředí nepřispívá, když se z některého problému vytvoří symbol nebezpečnosti chemických výrob. A to je i případ dioxinů.

Představy o tom, které chemické produkty jsou bezpečné a které nikoliv, jsou závislé na úrovni vědeckých znalostí a úrovni techniky. Chemie je jedním z oborů, který na straně jedné vyrábí chemické produkty, a na straně druhé umožňuje sledovat pohyb těchto produktů v životním prostředí. Je ale i oborem, který vyhledává bezpečnější náhrady nezbytných

produktů. Je samozřejmé, že v budoucnosti, kratší i vzdálenější, může vývoj vědy a techniky prokázat, že i nová, bezpečnější řešení mají svá úskalí, a že i nová řešení, která se zdála být bezpečná, zcela bezpečná nejsou.

V současné době je aktuální i otázka rizik, která představují staré ekologické zátěže při povodních. Podle mého názoru, budovy a pozemky kontaminované dioxiny zásadní riziko nepředstavují. Škodlivé sloučeniny jsou v nich adsorbovány na tuhém materiálu, pokud je materiál odplaven, je odplaven velkým přebytkem vody do řek či moří, kde se pak uloží do sedimentů a připojí se k již existující zadržím jiných sloučenin typu POPs. Je možné, že významnějším důsledkem povodní z hlediska ochrany životního prostředí je skutečnost, že je na delší dobu přerušena výroba čistíren odpadních vod.

#### LITERATURA

1. Miller G. T.: *Living in the Environment*. Wadsworth Publishing Company, Belmont 1988.

2. *Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries*. European IPPC Bureau, 2001.
3. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. European IPPC Bureau, 2000.
4. Horák J.: Chem. Prum. 39, 499 (1989).

**J. Horák** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Dioxins as a Source of Hazard for the Environment and Health**

The terms dioxins, PCB and POPs are explained and environmental risks connected with production and formation of these classes of compounds are discussed. Examples of intoxication by these compounds in industrial accidents and in the Vietnam war are reviewed. Reduction of environmental hazard is discussed.

---

Česká společnost chemická, Odborná skupina analytické chemie, ve spolupráci se Spektroskopickou společností Jana Marka Marci, firmou Merck, s.r.o. Praha a Katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice

pořádají ve dnech

28.–29. ledna 2003

### 6. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie o cenu firmy Merck



PARDUBICE 2003

Kontaktní adresa: Doc. Ing. Karel Ventura, CSc.,  
Univerzita Pardubice, FChT/KACh, nám. Čs. legií 565,  
532 10 Pardubice  
Telefon: 466 037 088, e-mail: Karel.Ventura@upce.cz

# MOŽNOSTI MODERNÍ POČÍTAČOVÉ CHEMIE PRO POPIS VLASTNOSTÍ PŘECHODNÝCH KOVŮ V ZEOLITECH\*

MARKÉTA DAVIDOVÁ A PETR NACHTIGALL

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky a Centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
e-mail: marketa.davidova@jh-inst.cas.cz, petr.nachtigall@jh-inst.cas.cz

Došlo dne 24.I.2002

Klíčová slova: zeolity, ZSM-5, MFI, FER, DFT, B3LYP, molekulová mechanika, přechodné kovy

## Obsah

1. Úvod
2. Modelování vlastností přechodných kovů v zeolitech
3. Aplikace
  - 3.1. Struktura a koordinace iontů mědi v zeolitech
  - 3.2. Interakce molekul CO a NO s ionty  $\text{Cu}^+$  vázanými v zeolitech
4. Závěr

## 1. Úvod

Vzhledem k rychlému rozvoji počítačové techniky v posledních deseti letech je možné teoreticky studovat mnohem větší a složitější molekulové systémy než jen malé molekuly v plynné fázi. V dnešní době je možné studovat interakce a chemické reakce v komplexních systémech, jako jsou například krystaly, fázová rozhraní, roztoky nebo biomolekuly. Jedním z komplexních systémů velice náročných na teoretický popis je systém přechodný kov/zeolit (TMI/zeolit). Komplikace způsobují zejména nároky na popis *d*-elektronů v přechodných kovech, popis relaxace zeolitické mřížky a v neposlední řadě nutnost zahrnutí meziatomových interakcí na velkou vzdálenost. Pro teoretické studium vlastností systémů TMI/zeolit je možné použít celé řady více či méně spolehlivých modelů a metod. Vhodnost jednotlivých přístupů závisí na konkrétní aplikaci. Donedávna se často používaly příliš malé modely, které neumožňovaly popsat rozdíly ve vlastnostech TMI v různých zeolitických maticích a někdy ani rozdíly mezi různými centry kationtů v jednom typu zeolitu.

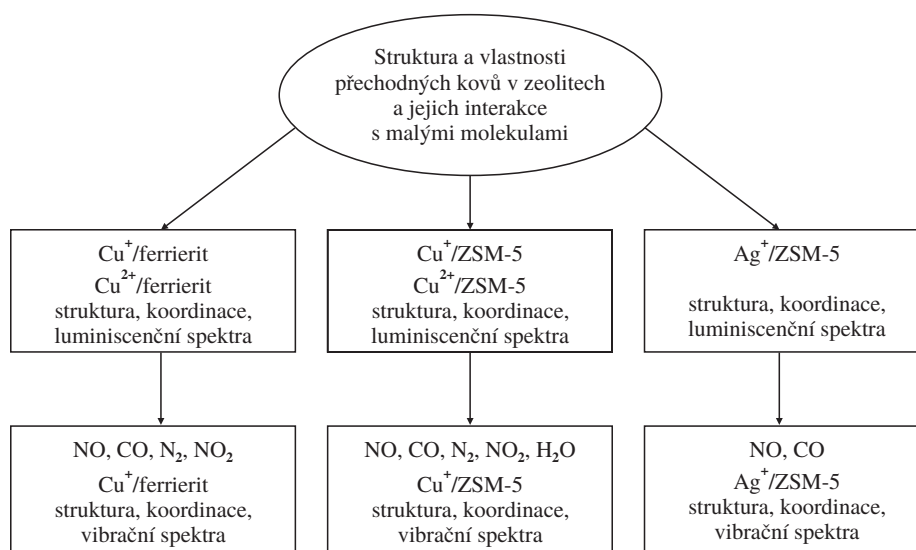
Zeolity jsou hliníkokřemičitany, které mají trojrozměrnou mřížku tvořenou tetraedry  $\text{TO}_4$  (T značí atomy křemíku nebo hliníku)<sup>1</sup>. Záporný náboj mřížky (v důsledku přítomnosti atomů Al) je kompenzován kationty, například protony, alkalickými nebo přechodnými kovy. Jednotlivé tetraedry jsou pospojovány do čtyř-, pěti- a šestičlenných kruhů, které vytvářejí

systém kanálů a dutin. Jednotlivé typy zeolitů se od sebe liší velikostí a tvarem kanálů a jejich propojením (atlas zeolitických struktur je přístupný na internetu<sup>2</sup>). Vzhledem k dostupnosti zeolitů, jejich nízké ceně a vzhledem k možnosti vyvíjet a zlepšovat vlastnosti těchto materiálů se zeolity používají v průmyslu jako iontoměniče, molekulová síta a katalyzátory. Znalost souvislostí mezi adsorpčními a katalytickými vlastnostmi zeolitu a strukturou zeolitu je klíčová pro efektivní využívání zeolitických materiálů. Největší pozornost byla věnována „protonované“ formě zeolitů v souvislosti s využitím těchto forem zeolitů v celé řadě reakcí a průmyslových procesů<sup>3,4</sup>. Komplikovanější a méně prozkoumaná je situace u systémů TMI/zeolit. Složitá struktura zeolitických matic v principu nabízí celou řadu vazebných pozic pro kationty kovů. Pouze určitá centra mohou hrát významnou úlohu při chemických reakcích. Je známo, že struktura zeolitické mřížky má vliv na katalytickou aktivitu systému<sup>5</sup>. Systematickému experimentálnímu studiu systémů TMI/zeolit byla v poslední době věnována mimořádná pozornost<sup>6,7</sup>.

Jedním ze studovaných procesů probíhajících v systémech TMI/zeolit je katalytické odstranění oxidů dusíku ( $\text{deNO}_x$ ). Kationty přechodných kovů ve vysokosilikátových zeolitech poskytují vysokou katalytickou aktivitu a selektivitu pro tvorbu molekulárního dusíku při přímém rozkladu oxidu dusnatého<sup>8</sup> a při selektivní katalytické redukci oxidů dusíku lehkými uhlovodíky<sup>9</sup>. V případě přímého rozkladu oxidu dusnatého byla roku 1986 objevena Iwamotoem a spolupracovníky neobvykle vysoká katalytická aktivita katalyzátoru Cu/ZSM-5 (cit.<sup>8</sup>). Ionty mědi vázané v jiných maticích (ferrierit, mordeinit) mají nižší katalytickou aktivitu<sup>5</sup>. Takto vysoká aktivita nebyla zjištěna u tradičních materiálů, jako jsou oxidy kovů nanesené na anorganických oxidech (oxid křemičitý, hlinitý atd.)<sup>10</sup>. Je zřejmé, že v případě zeolitických katalyzátorů je kationt přechodného kovu aktivován interakcí s mřížkovými atomy zeolitu.

Cílem tohoto příspěvku je ukázat možnosti moderní počítačové chemie při teoretickém modelování struktury a vlastností přechodných kovů v zeolitech. Hlavní pozornost bude věnována metodám umožňujícím popis systému na relativně spolehlivé kvantově-chemické úrovni. Metody molekulové dynamiky vyžadující znalost empirických potenciálů zde nebudou diskutovány. V naší laboratoři se studiem systémů TMI/zeolit pomocí metod teoretické chemie zabýváme již několik let<sup>11–17</sup> (přehled na obr. 1). Největší pozornost byla věnována systému Cu/ZSM-5, který je i experimentálně nejvíce prostudován. V tomto článku ukážeme několik počítačových přístupů pro popis vlastností systémů TMI/zeolit. Přehledu modelů a metod a jejich porovnání (ukázané na příkladu modelování struktury a koordinace iontů mědi v zeolitech) bude věnována kapitola 2. Aplikace relativně nového přístupu – kombinované kvantově-mechanické / molekulově-mechanické metody – na studium vlastností systémů Cu/ZSM-5 a Cu/ferrierit bude ukázána v kapitole 3.

\* Práce byla oceněna Odbornou skupinou katalýzy České společnosti chemické 1. místem v soutěži o nejlepší studii v rámci doktorandského studia.



Obr. 1. Přehled systémů studovaných s využitím hybridního modelu a metody QM-Pot; porovnáním výsledků pro systémy Cu/ZSM-5 a Cu/ferrierit byl zkoumán vliv rozdílné zeolitické matrice na strukturu a vlastnosti iontů mědi; struktura a koordinace iontů přechodných kovů v zeolitech závisí na typu iontu, proto byl studován systém Ag/ZSM-5

## 2. Modelování vlastností přechodných kovů v zeolitech

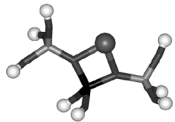
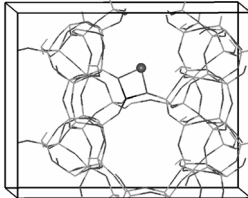
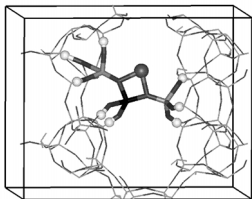
Jak bylo sděleno v úvodní části, teoretický popis systémů TMI/zeolit je velmi náročný a výběr vhodného modelu a metody závisí na povaze konkrétního studovaného problému. Lze využít celé řady metod, které se liší svojí spolehlivostí, ale také počítačovou náročností: tradiční metody *ab initio*, metody funkcionálu hustoty (DFT) a empirické potenciály (IPF). Popis meziatomových interakcí pomocí empirických potenciálů není vhodný pro popis chemické reaktivity. Obr. 2 ukazuje přehled modelů používaných pro studium vlastností přechodných kovů v zeolitech. Na obrázku jsou uvedeny stručné definice modelů, jejich výhody a nevýhody. Vzhledem k velikosti „konečných“ klastrových modelů lze pro popis meziatomových interakcí využít metody *ab initio*. V případě „nekonečných“ velkých periodických modelů je použití metod *ab initio* a DFT výpočetně náročné a obvykle je nutné použít výpočetně méně náročné, a tedy i méně spolehlivé empirické potenciály.

V poslední době se pro modelování vlastností systémů TMI/zeolit začínají stále více uplatňovat hybridní (kombinované) modely, které využívají předností obou zmíněných tradičních modelů. V rámci hybridního modelu je studovaný systém rozdělen na dvě (popřípadě více) části, které jsou popisovány na různé kvalitativní úrovni. Podle typu studovaného systému a studovaných vlastností je třeba zvolit odpovídající metody pro popis interakcí v jednotlivých částech hybridního modelu. Hybridní model vhodný pro studium vlastností přechodných kovů v zeolitech je znázorněn v dolní části obr. 2. Vnitřní část hybridního modelu tvoří klastr, který zahrnuje ion přechodného kovu a část mřížky zeolitu (nejbližší okolí iontu kovu). Velikost klastru závisí na koordinaci iontu kovu v zeolitu. Okrajové podmínky vnitřní části modelu lze

řešit navázáním například vodíkových atomů na volné valence terminálních kyslíkových atomů. Interakce mezi atomy v takto definovaném klastru je možné popsat na kvantově-chemické úrovni (QM). Vnější část hybridního modelu, reprezentující periodickou mřížku krystalu, může být popsána na kvalitativně nižší úrovni například pomocí empirických potenciálů (Pot). Takto definovaná počítačová metoda se nazývá kombinovaná (nebo hybridní) kvantově-mechanická/molekulově-mechanická metoda (QM/MM nebo QM-Pot)<sup>18</sup>. Popsaný hybridní model představuje pouze jednu z řady možností. V posledních letech se objevilo několik různých implementací hybridního modelu. Pro popis systémů TMI/zeolit byl použit hybridní model, ve kterém byl klastr vložen do pole bodových nábojů reprezentujících elektrostatické pole zeolitické mřížky<sup>19</sup>.

Vhodnost a spolehlivost klastrových, periodických a hybridních modelů pro studium systémů TMI/zeolit ukážeme na příkladu studia struktury a koordinace iontů mědi v zeolitu ZSM-5. Z experimentů EXAFS je známo, že v tomto systému jsou průměrné délky vazeb Cu<sup>+</sup>-O a Cu<sup>2+</sup>-O 2,00±0,02 Å. Průměrné koordinační číslo k mřížkovým kyslíkům je 2,5±0,3 pro ion Cu<sup>+</sup> a 4,2 pro ion Cu<sup>2+</sup> (cit. 7,20).

Interakce iontů mědi se ZSM-5 byla studována pomocí mnoha různých klastrových modelů. Klastry o velikosti 3-T (klastr obsahující 3 tetraedry TO<sub>4</sub> se sumárním vzorcem Si<sub>2</sub>AlO<sub>10</sub>H<sub>8</sub>; klastr 3-T představuje vnitřní část kombinovaného modelu znázorněného v dolní části obr. 2) a menší mohou být použity pouze k popisu interakčních poloh, ve kterých je kation koordinován ke kyslíkovým atomům jediného tetraedru. Naproti tomu klastry 5-T<sub>R</sub> nebo 6-T<sub>R</sub> (cyklické klastry tvořené pěti nebo šesti jednotkami TO<sub>4</sub> reprezentující pěti- nebo šestičlenný kruh na stěně kanálu) umožňují i popis interakčních poloh, ve kterých je kation koordinován ke kyslíkovým atomům z různých tetraedrů TO<sub>4</sub>. Modelování interakce iontů Cu<sup>+</sup> se ZSM-5 pomocí klastrů 3-T ukazuje, že ion je vždy koordinován ke dvěma mřížkovým kyslíkům a délka

Model	Výhody	Nevýhody
<p><b>Klastrový</b> malé fragmenty struktury krystalu</p> 	<p>pro popis interakcí mezi atomy lze použít přesné metody <i>ab initio</i></p> <p>ověření spolehlivosti méně přesných metod (DFT, empirické potenciály)</p>	<p>optimalizované geometrie klastrů nemusí odpovídat struktuře krystalů</p> <p>relaxace mřížky není zahrnuta</p> <p>zanedbání popisu interakcí na větší vzdálenost</p> <p>volba okrajových podmínek (ukončení klastru) tak, aby došlo pouze k co nejmenšímu porušení vlnové funkce</p>
<p><b>Periodický</b> základní buňka, která se periodicky opakuje v prostoru</p> 	<p>popis relaxace mřížky</p> <p>interakce na větší vzdálenosti jsou zahrnuty</p> <p>v případě malé jednotkové cely lze využít pro popis metod funkcionálu hustoty</p>	<p>v případě velké jednotkové cely je nutné použít párových potenciálových funkcí</p> <p>spolehlivost IPF závisí na parametrech potenciálů</p>
<p><b>Hybridní (kombinovaný)</b> spojení klastrového a periodického modelu</p> 	<p>popis relaxace mřížky</p> <p>pouze interakce na větší vzdálenosti jsou zahrnuty</p> <p>pokud je vnitřní část systému popsána na úrovni <i>ab initio</i>, je možné studovat tranzitní struktury, elektronicky excitované stavy apod.</p>	<p>volba okrajových podmínek (ukončení klastru) tak, aby došlo k co nejmenšímu porušení vlnové funkce</p>

Obr. 2. Přehled modelů používaných pro teoretický popis vlastností systémů TMI/zeolit: jsou uvedeny tři typy modelů spolu s jejich stručnými definicemi a jejich výhodami a nevýhodami; vnitřní část hybridního modelu (klastr) může být popsána na kvantově-mechanické úrovni (QM), vnější část (periodická mřížka krystalu) může být popsána například pomocí empirických potenciálů (IPF nebo MM)

vazby Cu–O je v rozmezí 1,9–2,1 Å v závislosti na metodě použité k popisu systému, například cit.<sup>21–23</sup>. Kvalitativně rozdílné výsledky byly získány s cyklickými klastrovými modely<sup>24</sup>. S modelem 5-T<sub>R</sub> bylo zjištěno, že ion Cu<sup>2+</sup> je koordinován ke čtyřem mřížkovým kyslíkům se vzdálenostmi Cu–O v rozmezí 2,1–2,4 Å (cit.<sup>22</sup>). Naproti tomu model 6-T<sub>R</sub> může poskytovat kvalitativně nesprávné výsledky: ion Cu<sup>2+</sup> je koordinován pouze ke dvěma mřížkovým atomům kyslíku<sup>22</sup>. Z uvedených příkladů je patrné, že výsledky závisí na velikosti klastrového modelu. Pomocí klastrových modelů rovněž nelze srovnávat rozdíly v koordinaci kationtů v různých zeolitických maticích.

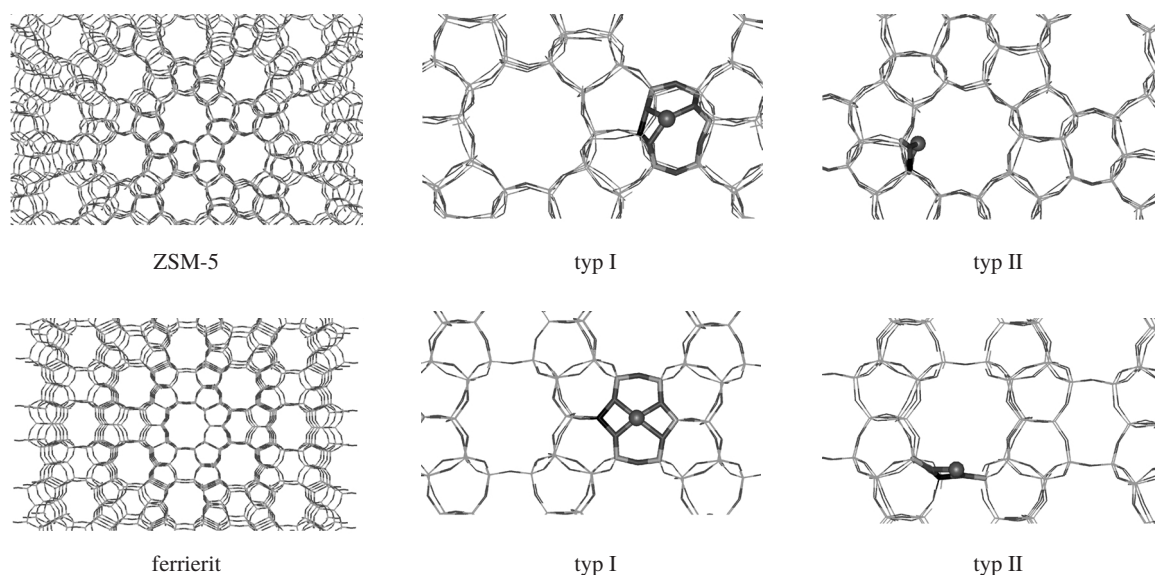
Vzhledem k velikosti základní strukturální buňky zeolitu ZSM-5 byly při studiu interakce iontů mědi se ZSM-5 použity periodické modely pouze v kombinaci s empirickými potenciály. S použitím IPF odvozeného Baetzoldem<sup>25</sup> byly získány vzdálenosti Cu<sup>+</sup>–O 2,4 Å a pozice mědi výhradně s koordinacním číslem 2 (cit.<sup>26</sup>). S potenciálem odvozeným Saylem<sup>27</sup>

byly získány průměrné vzdálenosti Cu<sup>+</sup>–O 2,09 Å a průměrné koordinační číslo Cu<sup>+</sup> 3,5.

Interakce iontů mědi se ZSM-5 byla rovněž studována s využitím hybridního modelu definovaného v předešlé části. Získané výsledky jsou v dobré shodě s experimentálními daty a jsou podrobněji popsány v části 3.1. V systému Cu<sup>+</sup>/ZSM-5 byly nalezeny struktury s koordinačními čísly 2–4 a s převahou dvoukoordinovaných struktur<sup>12</sup>. Ionty Cu<sup>2+</sup> preferují koordinaci ke 4 mřížkovým kyslíkům šestičlenných kruhů v ZSM-5 (cit.<sup>13</sup>). Bylo ukázáno, že výsledky nezávisí na velikosti klastru reprezentujícího vnitřní část modelu<sup>28</sup>.

Výsledky získané pomocí různých modelů pro systém Cu/ZSM-5 lze zobecnit i pro ostatní kovové kationty a zeolitické struktury. Spolehlivost periodických modelů závisí na kvalitě použitých empirických potenciálů. Klastrové modely neumožňují srovnávat jednotlivé typy zeolitů a mohou poskytovat kvalitativně nesprávné výsledky. Hybridní modely jsou pro studium vlastností přechodných kovů v zeolitech nejvhod-





Obr. 3. **Struktura zeolitů ZSM-5 a ferrierit. Hlavní typy koordinace iontů  $\text{Cu}^+$  v zeolitech ZSM-5 a ferrierit;** zeolity ZSM-5 (horní část obrázku) a ferrierit (dolní část) mají dva typy na sebe kolmých kanálů, které se liší tvarem a velikostí; na všech obrázcích je vidět pohled podél hlavního kanálu; pozice iontů vázaných na stěně kanálu jsou značeny jako typ I a pozice iontů vázaných na intersekcí dvou kanálů jsou značeny jako typ II

nější. Z hlediska počítačové náročnosti jsou hybridní modely srovnatelné s klastrovými, nároky na počítačový čas jsou určeny velikostí a kvalitou popisu klastru reprezentujícího vnitřní část kombinovaného modelu.

### 3. Aplikace

Veškeré výsledky uvedené v této kapitole byly získány pomocí hybridního modelu a metody QM-Pot (cit.<sup>18,29,30</sup>). Vnitřní část hybridního modelu je tvořena klastry o velikostech od  $\text{CuT}_3\text{O}_2(\text{OH})_8$  do  $\text{CuT}_9\text{O}_{11}(\text{OH})_{14}$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ). Také molekuly CO a NO jsou součástí vnitřní části modelu. Terminální vazby vnitřní části (vazby atomů kyslíku) jsou saturovány atomy vodíku. Interakce ve vnitřní části systému jsou popsány na úrovni DFT pomocí funkcionálu B3LYP (cit.<sup>31,32</sup>). Pro atomy Si, Al, H, Cu byla použita báze „double- $\zeta$ “ a pro atomy O, N a C byla použita báze „triple- $\zeta$ “, obě jsou rozšířeny o polarizační funkce<sup>33</sup>. V případě popisu interakce iontů mědi s okolím zeolitu typu ZSM-5 obsahovala základní buňka 96 tetraedrů  $\text{TO}_4$ , tedy 96 T-atomů a 192 atomů kyslíku. Základní buňka ferrieritu obsahovala 72 tetraedrů  $\text{TO}_4$  (72 T-atomů a 144 atomů kyslíku). Interakce ve vnější části systému a interakce mezi atomy z vnitřní a vnější části byly popsány pomocí IPF (cit.<sup>12,30</sup>). Interakce CO a NO s ostatními atomy mřížky zeolitu (s vnější částí modelu) byla popsána pomocí potenciálu UFF (universal force field)<sup>34</sup>. Detailní popis použití modelu je možno nalézt v práci<sup>12</sup>.

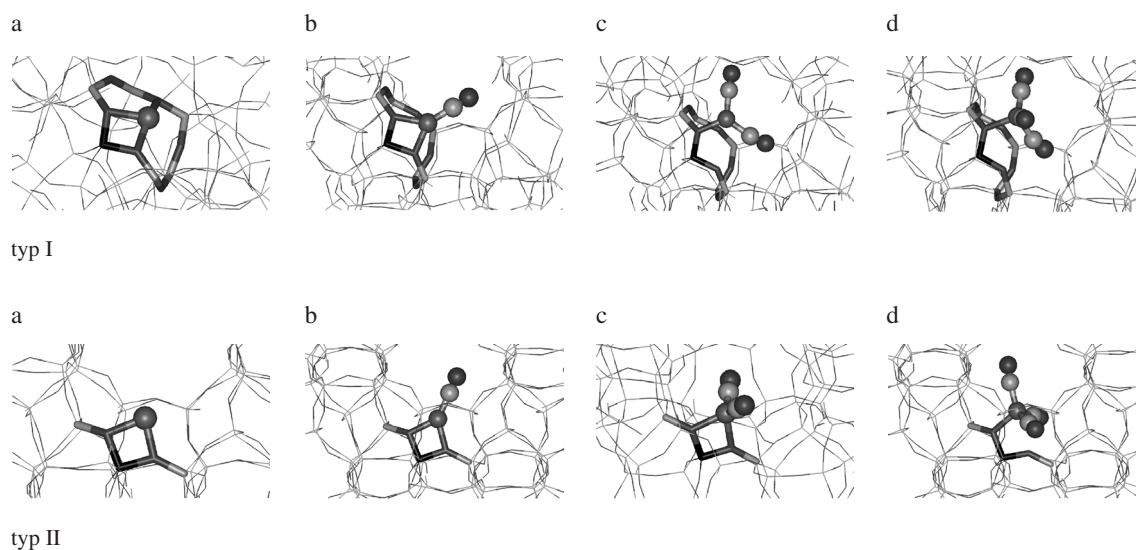
Výpočty byly provedeny pomocí programu QMPOT (cit.<sup>29</sup>). Program QMPOT využívá existujících kódů pro kvantově-mechanické a molekulově-mechanické části výpočtu. Pro popis struktury a vlastností zeolitů byly využity programy TURBODFT (cit.<sup>35</sup>) pro kvantově-mechanickou část a GULP (cit.<sup>36</sup>) pro molekulově-mechanickou část.

#### 3.1. Struktura a koordinace iontů mědi v zeolitech

Struktury vysokosilikátových zeolitů ZSM-5 a ferrieritu (FER) jsou znázorněny na obr. 3. Distribuce atomů Al ve vysokosilikátových zeolitech není dostupná z experimentálních měření.

Ve studovaných zeolitech ZSM-5 a ferrierit bylo nalezeno několik různých strukturních typů iontů mědi lišících se koordinací, lokalizací v mřížce a relativní stabilitou. Bylo zjištěno, že relativní stabilita jednotlivých poloh závisí na pozici atomu hliníku v mřížce zeolitu. Pokud je hliníkový atom na stěně jednoho z kanálů,  $\text{Cu}^+$  je koordinován ke třem nebo čtyřem mřížkovým kyslíkům šestičlenného kruhu a tyto pozice byly označeny jako typ I. Je-li atom hliníku na intersekcí zeolitických kanálů,  $\text{Cu}^+$  je koordinován ke dvěma kyslíkům hliníkového tetraedru (typ II). Typ I a II představují hlavní typy koordinace a lokalizace iontů  $\text{Cu}^+$  v zeolitech ZSM-5 a ferrierit (obr. 3). Ačkoliv struktura a koordinace iontů  $\text{Cu}^+$  nalezených v ZSM-5 a ferrieritu jsou velmi podobné, relativní stabilita jednotlivých typů center  $\text{Cu}^+$  je pro oba zeolity rozdílná. Zatímco ve ferrieritu jsou pozice na stěnách jednoho z kanálů stabilnější než pozice na intersekcí dvou kanálů, v případě ZSM-5 závisí relativní energie pozic typu I a II na poloze hliníku v mřížce. Pro většinu poloh hliníku v ZSM-5 jsou nejstabilnější pozice  $\text{Cu}^+$  na intersekcí dvou kanálů. Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že pro ionty  $\text{Cu}^+$  jsou pozice typu II více populovány v zeolitu ZSM-5 než ve ferrieritu. Rozdílnou populaci může být vysvětlena rozdílná katalytická aktivita obou zeolitů.

Ionty  $\text{Cu}^{2+}$  silně preferují lokalizaci v blízkosti dvou tetraedrů  $\text{AlO}_4$  (tyto pozice jsou stabilnější o 30  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  než pozice  $\text{Cu}^{2+}$  v sousedství jediného Al). Způsob koordinace  $\text{Cu}^{2+}$  v šestičlenném kruhu obsahujícím dva atomy Al je dán



Obr. 4. Molekuly CO adsorbované na ionty  $\text{Cu}^+$  typu I a II v zeolitu ZSM-5; obrázky ukazují ionty  $\text{Cu}^+$  typu I a II před adsorpcí molekuly CO (a), postupné změny koordinace iontů mědi po adsorpci jedné (b), dvou (c) a tří (d) molekul CO jsou znázorněny pro oba typy pozic iontů  $\text{Cu}^+$

vzájemnou polohou hliníkových atomů v kruhu. Energeticky výhodnější je sekvence Al–Si–Si–Al než Al–Si–Al. V případě sekvence Al–Si–Si–Al je pro vazbu  $\text{Cu}^{2+}$  v šestičlenném kruhu nejvýhodnější taková pozice, ve které může  $\text{Cu}^{2+}$  vytvořit 4 vazby ke kyslíkům šestičlenného kruhu symetrickým způsobem se zachováním lokální symetrie ( $\text{C}_{2v}$ ).

### 3.2. Interakce molekul CO a NO s ionty $\text{Cu}^+$ vázanými v zeolitech

Interakce molekul CO a NO s ionty  $\text{Cu}^+$  vázanými v pozicích typu I a II byla studována v zeolitech ZSM-5 a ferrierit. Byly získány kvalitativně podobné výsledky pro molekuly CO i NO adsorbované v obou zeolitech: molekuly se snaží zaujmout polohu ve volném prostoru na intersekcii dvou kanálů (nejmenší repulzní interakce). Výrazné rozdíly byly nalezeny pro interakci molekuly s iontem  $\text{Cu}^+$  v pozicích typu I a II. Ion  $\text{Cu}^+$  vázaný v pozici typu I (na stěně kanálu) ztrácí adsorpci jedné molekuly CO nebo NO koordinaci ke všem mřížkovým kyslíkovým atomům s výjimkou dvou kyslíkových atomů  $\text{AlO}_4$  tetraedru. Tato částečná ztráta koordinace iontu  $\text{Cu}^+$  se zeolitickou mříží je způsobena snahou adsorbované molekuly zaujmout polohu na intersekcii dvou kanálů. Naproti tomu ion  $\text{Cu}^+$  vázaný v pozici typu II (na intersekcii dvou kanálů) je koordinován právě ke dvěma kyslíkovým atomům tetraedru  $\text{AlO}_4$  již před interakcí s molekulou. Interakce molekuly s iontem  $\text{Cu}^+$  v této pozici nevede ke změně koordinace mědi k zeolitické mříži. Rozdílná změna koordinace iontů  $\text{Cu}^+$  vázaných v pozicích typu I a II způsobuje rozdíly ve vazebných energiích molekul pro jednotlivé typy pozic. Menší interakční energie nalezená pro molekuly interagující s  $\text{Cu}^+$  v pozicích typu I je způsobena ztrátou koordinace iontů mědi k zeolitické mříži. Popsané změny jsou znázorněny na obr. 4a a 4b pro systém CO/ $\text{Cu}^+$ /ZSM-5. Obdobné změny byly zjištěny i pro systémy CO/ $\text{Cu}^+$ /ferrierit, NO/ $\text{Cu}^+$ /ZSM-5 a NO/ $\text{Cu}^+$ /ferrierit. Rozdíly mezi adsorpcí molekul CO a NO jsou pouze v geo-

metrii. V důsledku hybridizace a elektronové populace je struktura  $\text{Cu}^+$ –CO lineární, zatímco struktura  $\text{Cu}^+$ –NO je lomená. Pozice na intersekcii (typ II) jsou v obou studovaných zeolitech podobné a také interakční energie pro pozice typu II jsou shodné. Určité rozdíly byly nalezeny mezi zeolity ZSM-5 a ferrierit pro hodnoty vazebných energií molekul k  $\text{Cu}^+$  v pozicích typu I. Ztráta koordinace je energeticky významnější v ferrieritu než v ZSM-5.

Adsorpce dvou a tří molekul CO byla studována na systémech  $\text{Cu}^+$ /ZSM-5 a  $\text{Cu}^+$ /ferrierit. Postupné změny v koordinačním okolí iontu  $\text{Cu}^+$  k zeolitu závisí na počtu adsorbovaných molekul CO a také na typu pozice mědi (obr. 4). Koordinační změny jsou výraznější u iontů typu I než u typu II. Stejně výsledky byly získány pro CO/ $\text{Cu}^+$ /ZSM-5 a CO/ $\text{Cu}^+$ /ferrierit. Vazebné energie druhé a třetí molekuly CO k  $\text{Cu}^+$  jsou výrazně nižší než vazebná energie první molekuly CO k  $\text{Cu}^+$  v zeolitu pro oba typy pozic mědi.

Interakce molekuly CO s iontem  $\text{Cu}^+$  v pozici I byla rovněž studována pro  $\text{Cu}^+$  v sousedství dvou mřížkových atomů Al. Koordinační změny v okolí iontu  $\text{Cu}^+$  v blízkosti dvou  $\text{AlO}_4$  jsou stejné jako koordinační změny nalezené pro  $\text{Cu}^+$  v blízkosti jediného hliníkového tetraedru (obr. 4a–d). Na druhé straně počet atomů hliníku v blízkosti iontu  $\text{Cu}^+$  ovlivňuje hodnotu vazebné energie mezi molekulou CO a systémem Cu/zeolit. Vazebné energie jsou vyšší pro molekulu CO adsorbovanou na ion  $\text{Cu}^+$  vázaný v blízkosti jediného  $\text{AlO}_4$ .

## 4. Závěr

V příspěvku je uveden přehled modelů a metod používaných pro teoretické studium struktury a vlastností přechodných kovů v zeolitech, přičemž jednotlivé přístupy jsou porovnány. Klastrové modely jsou vhodné pro ověření spolehlivosti méně přesných metod, ale neumožňují popsat vlastnosti přechodných kovů v různých zeolitických maticích. Periodické

modely reprezentují strukturu zeolitu a zahrnují interakce se zeolitickou mříží, avšak jejich spolehlivost závisí na kvalitě empirického potenciálu. Hybridní modely jsou pro studium vlastností přechodných kovů v zeolitech nevhodnější.

Hybridní model QM-Pot byl použit pro studium vlastností iontů mědi v zeolitech ZSM-5 a ferrierit a studium interakce molekul CO a NO s ionty mědi v obou zeolitech. Získané výsledky přispívají k interpretaci experimentálních dat na atomární úrovni.

*Tato práce byla podpořena grantem Ministerstva školství České republiky LN00A032.*

## LITERATURA

- Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
- Meier W. M., Olson D. H.: *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworth-Heinemann, London 1992; <http://www.iza-structure.org/>.
- Farneth W. E., Gorte R. J.: Chem. Rev. (Washington, D.C.) 95, 615 (1995).
- van Santen R. A., Kramer G. J.: Chem. Rev. (Washington, D.C.) 95, 637 (1995).
- Iwamoto M., v knize: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, sv. 84, *Zeolites in Environmental Catalysis*, (Weikamp J., Karge H. G., Pfeifer H., Hölderich W., ed.) Elsevier Sciences, New York 1994.
- Wichterlová B., Sobalík Z., Dědeček J.: Catal. Today 38, 199 (1997).
- Lamberti C., Bordiga S., Salvalaggio M., Spoto G., Zecchina A., Geobaldo F., Vlaic G., Bellatreccia M.: J. Phys. Chem. B 101, 344 (1997).
- Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikiyama S. I., Kagawa S.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1272.
- Shelef M.: Chem. Rev. (Washington, D.C.) 95, 209 (1995).
- Shimada H., Miyama S., Kuroda H.: Chem. Lett. 1988, 1797.
- Nachtigallová D., Davidová M., Nachtigall P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 63, 1202 (1998).
- Nachtigallová D., Nachtigall P., Sierka M., Sauer J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 2019 (1999).
- Nachtigallová D., Nachtigall P., Sauer J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 1552 (2001).
- Nachtigall P., Nachtigallová D., Sauer J.: J. Phys. Chem. B 104, 1738 (2000).
- Nachtigall P., Davidová M., Nachtigallová D.: J. Phys. Chem. B 105, 3510 (2001).
- Nachtigall P., Davidová M., Šilhan M., Nachtigallová D.: *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Zeolite Conference Montpellier 2001* (Galarneau A., Di Renzo F., Faujula F., Védrine J., ed.), 14-O-04.
- Šilhan M., Nachtigallová D., Nachtigall P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 4791 (2001).
- Sauer J., Sierka M.: J. Comput. Chem. 21, 1470 (2000).
- Treesukul P., Limtrakul J., Truong T. N.: J. Phys. Chem. B 105, 2421 (2001).
- Yamashita H., Matsuoka M., Tsuji K., Shioya Y., Anpo M., Che M.: J. Phys. Chem. 100, 397 (1996).
- Hass K. C., Schneider W. F.: Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 639 (1999).
- Trout B. L., Chakraborty A. K., Bell A. T.: J. Phys. Chem. 100, 4173 (1996).
- Blint R. J.: J. Phys. Chem. 100, 19 518 (1996).
- Broclawik E., Datka J., Gil B., Kozyra P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 401 (2000).
- Baetzold R. C.: J. Am. Ceram. Soc. 73, 3185 (1990).
- Sayle D. C., Perrin M. A., Nortier P., Catlow C. R. A.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 945.
- Sayle D. C., Catlow C. R. A., Gale J. D., Perrin M. A., Nortier P.: J. Phys. Chem. A 101, 3331 (1997).
- Sauer J., Nachtigallová D., Nachtigall P., v knize: *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices*, sv. 13, *From Science to Application* (Centi G., Wichterlová B., Bell A. T., ed.), str. 221. Kluwer, Dordrecht 2001.
- Sierka M., Sauer J.: J. Chem. Phys. 112, 6983 (2000).
- Sierka M., Sauer J.: Faraday Discuss. Chem. Soc. 1997, 41.
- Becke A. D.: J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- Lee C., Yang W., Parr F. G.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 37, 785 (1988).
- Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.: J. Chem. Phys. 97, 2571 (1992).
- Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard W. A., Skiff W. M.: J. Am. Chem. Soc. 114, 10024 (1992).
- Treutler O., Ahlrichs R.: J. Chem. Phys. 102, 346 (1995).
- Gale J. D.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93, 629 (1997).

**M. Davidová and P. Nachtigall** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and Center for Complex Molecular Systems and Biomolecules, Prague*): **Suitability of Computational Chemistry Methods for the Description of Properties of Transition Metals in Zeolites**

Several models (cluster, periodic, and hybrid) and methods of the description of properties of transition metal ions in zeolites are reviewed and their reliability is discussed. It is concluded that the combined quantum mechanics / interatomic potential function (QM-Pot) technique is a suitable approach to the description of transition metal/zeolite systems. This method was used for the study of properties of copper ions in ZSM-5 and ferrierite matrices. The interactions of CO and NO with copper ions in both zeolites were investigated. The computational results offer interpretation of some experimental data at the atomic scale level.

HYDROXYLACE BENZENU NA FENOL POMOCÍ N<sub>2</sub>O\*

PETR KUBÁNEK a BLANKA WICHTERLOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
e-mail: wichterl@jh-inst.cas.cz

Došlo dne 24.I.2002

Klíčová slova: benzen, fenol, oxidace, N<sub>2</sub>O, železo, zeolit ZSM-5, ESR, FTIR

## Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
  - 2.1. Zeolitické katalyzátory
  - 2.2. Opracování výchozích zeolitů
  - 2.3. FTIR spektroskopie
  - 2.4. ESR spektroskopie
  - 2.5. Katalytické testy
3. Výsledky
  - 3.1. Vliv zeolitové matrice na oxidaci benzenu na fenol
  - 3.2. Vliv Broenstedových a Lewisových Al-kyselých center na tvorbu fenolu
  - 3.3. Příspěvek iontů železa k oxidaci benzenu na fenol
4. Diskuse
  - 4.1. Role zeolitové matrice
  - 4.2. Typ center potenciálně aktivních v oxidaci benzenu N<sub>2</sub>O na fenol
    - 4.2.1. Protonová Broenstedova centra
    - 4.2.2. Al-centra Lewisova typu
    - 4.2.3. Redox Fe-centra
5. Závěr

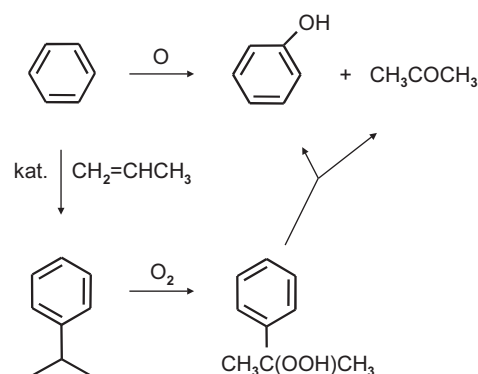
## 1. Úvod

V současné době je nejrozšířenějším procesem výroby fenolu (více než 90 % celosvětové produkce) tzv. kumenový proces spočívající v alkykaci benzenu propenem na kumen, jeho oxidaci na kumenhydroperoxid a v následném rozkladu na fenol a aceton (viz schéma na obr. 1). Efektivita tohoto vícestupňového procesu závisí do značné míry i na možnostech komerčního uplatnění acetonu vznikajícího v ekvimolárním množství k fenolu. Nadprodukce acetonu v důsledku vysoké produkce fenolu vyvolává v posledních letech intenzivní zájem o přímou oxidaci benzenu na fenol bez tvorby vedlejších produktů.

Obecně selektivní inserce atomu kyslíku do molekul uhlovodíků představuje specifickou reakci vyžadující vysoce strukturovaný katalyzátor. Jako jedna z alternativ k několikastup-

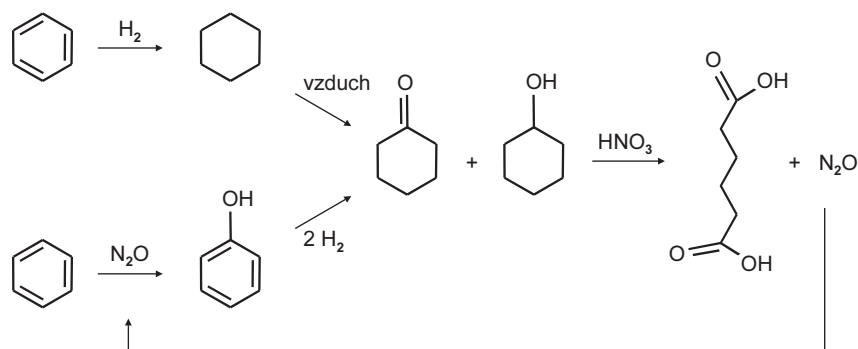
ňovému kumenovému procesu se v současné době jeví možnost přímé jednostupňové hydroxylace benzenu pomocí N<sub>2</sub>O na zeolitickém katalyzátoru FeH-ZSM-5. Fe-zeolitický katalyzátor rozkládá N<sub>2</sub>O na molekulární dusík a kyslíkový atom, který je zadržen na katalyzátoru a přenesen do molekuly benzenu. Katalyzátor a odpovídající proces jsou vyvíjeny ve spolupráci Ústavu katalýzy v Novosibirsku a firmy Monsanto<sup>1</sup>. Proces však není dosud vyvinut do technologického měřítká, protože katalyzátor vykazuje v průběhu reakce určitou deaktivaci a navíc oxidace pomocí N<sub>2</sub>O je finančně velmi nákladná. Navrhované spojení technologie výroby kyseliny adipové, při které odpadá N<sub>2</sub>O, a technologie oxidace benzenu na fenol pomocí odpadního N<sub>2</sub>O by řešilo jak likvidaci škodlivého N<sub>2</sub>O (přispívá k destrukci ozónové vrstvy), tak zdroj N<sub>2</sub>O pro oxidaci benzenu. Obr. 2 ukazuje schéma kombinace výroby kyseliny adipové s využitím odpadního N<sub>2</sub>O pro výrobu fenolu<sup>2</sup>. Objem produkce kyseliny adipové je však nesrovnatelně nižší než požadovaná výroba fenolu. Protože navíc využití N<sub>2</sub>O při výrobě fenolu není 100 %, hledají se i katalyzátory pro selektivní proces oxidace amoniaku na N<sub>2</sub>O.

Je zřejmé, že zásadním požadavkem pro návrh procesu je vedle dosažení maximální aktivity i odstranění deaktivace katalyzátoru a zvýšení jeho selektivity vzhledem k N<sub>2</sub>O. K tomuto cíli může přispět pochopení struktury a funkce aktivních center katalyzátoru při oxidaci benzenu na fenol. V literatuře, zabývající se povahou a strukturou aktivních center zeolitických katalyzátorů typu H-ZSM-5 a FeH-ZSM-5 aktivních při přímé oxidaci benzenu na fenol pomocí N<sub>2</sub>O, lze nalézt několik kontroverzních postojů. Někteří z autorů předpokládají, že aktivními centry jsou kyselá centra zeolitických katalyzátorů<sup>3-5</sup>. Jiní naopak považují za dominantní vliv redox Ga-center<sup>6</sup> a Fe-center<sup>7-10</sup>. Existence aktivních Fe-center představovaných mimomřížkovými oxokomplexy železa byla poprvé uvedena Panovem a spol.<sup>7</sup> Autoři ukázali, že i) ionty železa lokalizované ve skeletu ferrisilikátů a aluminosilikátů (přítomných vždy v malé koncentraci) migrují během vysokoteplotní kalcinace z mřížky zeolitu do mimoskeletálních pozic,



Obr. 1. Kumenový způsob výroby fenolu z benzenu a schematické naznačení alternativní cesty s využitím přímé oxidace

\* Práce byla oceněna Odbornou skupinou katalýzy České společnosti chemické 1. místem v soutěži o nejlepší studii v rámci doktorandského studia.

Obr. 2. Schéma kombinace procesu výroby kyseliny adipové a fenolu s využitím vznikajícího N<sub>2</sub>O (cit.<sup>3</sup>)

a tam vytváří aktivní redoxní centra a že *ii*) katalytická aktivita při oxidaci benzenu na fenol pomocí N<sub>2</sub>O je významně zvýšena u zeolitů kalcinovaných za vysoké teploty ve srovnání se zeolity pouze dehydratovanými. Vzniklá aktivní centra nazval Panov  $\alpha$ -centry a ukázal, že na těchto  $\alpha$ -centrech dochází k rozkladu molekuly N<sub>2</sub>O za vzniku a zadržení atomárního kyslíku, tzv.  $\alpha$ -kyslíku. Vysoce aktivní  $\alpha$ -kyslík je následně přenesen do molekuly benzenu za vzniku fenolu. Co se týče struktury  $\alpha$ -center, na základě Moessbauerových spekter zeolitů FeH-ZSM-5 Panov a spol. navrhli jejich binukleární charakter typu Fe-O-Fe (cit.<sup>10</sup>). Pro nezbytnou aktivaci molekuly benzenu autoři dále předpokládali účast kyselých center Broenstedova typu.

Na druhé straně Burch a Howitt<sup>3</sup> navrhli na základě aktivity zeolitů H-ZSM-5 (obsahujících stopové, avšak nespecifikované množství Fe) v oxidaci benzenu na fenol, že aktivními centry jsou Broenstedova kyselá centra, která iniciují radikálový průběh reakce. Zeolity Na-(Al)ZSM-5 obsahující pouze Lewisova centra, kde Broenstedova centra byla eliminována iontovou výměnou Na<sup>+</sup>, nevykazovaly žádnou katalytickou aktivitu při oxidaci benzenu na fenol. Taktéž Notté<sup>1</sup> přisuzoval důležitou roli Broenstedovým kyselým centrům, která však při reakci nutně spolupracují s  $\alpha$ -centry na bázi železa. Notté ukázal, že pokles koncentrace Broenstedových center v důsledku hydrotermální kalcinace zeolitu zvyšuje jak koncentraci  $\alpha$ -center, tak i katalytickou aktivitu. Po dosažení optimální hodnoty koncentrace Broenstedových center její další snižování vedlo k poklesu katalytické aktivity. Notté též předpokládal, že kyselá centra Lewisova typu nejsou schopna katalyzovat hydroxylaci benzenu na fenol.

Lewisova Al-centra zeolitů H-(Al)ZSM-5 jako aktivní centra pro oxidaci benzenu na fenol byla navržena Kustovem a spol.<sup>4</sup> Tito autoři předpokládali, že Lewisova Al-centra, která jsou tvořena vysokoteplotní dehydroxylací zeolitu H-ZSM-5 (nad 700 °C), se účastní katalytické reakce. Předpokládali, že na těchto koordinačně nenasycených centrech dochází k donor-akceptorové interakci s volným elektronovým párem molekuly N<sub>2</sub>O a k jejímu rozkladu, přičemž uvolněný kyslíkový atom ve velmi reaktivní formě je zachycen na Lewisově centru. Selektivní oxidace benzenu na fenol využívající právě zmíněné povrchové formy kyslíku byla popsána od teploty 320 °C s maximální aktivitou při 400 °C. Nižší katalytická aktivita při vyšších reakčních teplotách byla připsána poklesu koncentrace povrchového atomárního kyslíku v důsledku recombinačních reakcí.

Také Motz a spol.<sup>5</sup> přisuzovali klíčovou roli při oxidaci benzenu na fenol Lewisovým Al-centrům. Autoři spojovali zvýšenou katalytickou aktivitu hydrotermálně kalcinovaných zeolitů H-(Al)ZSM-5 s přítomností mimoskeletálních Al-center vykazujících Lewisovu kyselost. Pomocí <sup>27</sup>Al MAS NMR našli korelaci mezi stupněm dealuminace zeolitového skeletu, množstvím mimoskeletálního hliníku a katalytickou aktivitou. Häfele a spol.<sup>6</sup> pozorovali pro zeolity H-(Ga)ZSM-5 srovnatelnou katalytickou aktivitu při oxidaci benzenu na fenol jako pro H-(Al)ZSM-5, přičemž tuto aktivitu spojovali s přítomností mimomřížkových částic gallia.

Výše uvedené protikladné poznatky týkající se povahy a struktury center aktivních při oxidaci benzenu na fenol na zeolitických katalyzátorech ukazují, že aktivita zeolitů byla přisuzována centrům velmi odlišné povahy. Některé tyto závěry mohou vycházet pouze ze zdánlivých korelací mezi koncentracemi individuálních aktivních center a hodnotami katalytické aktivity. Zvláště v případech, kdy centra určitého typu vykazují velmi vysokou aktivitu, jež značně převyšuje aktivitu ostatních typů center současně přítomných v katalyzátoru, mohou být korelace velmi zavádějící.

Za účelem objasnění povahy a struktury aktivních center pro hydroxylaci benzenu na fenol jsme vyšetřovali katalytickou aktivitu zeolitů H-(Al)ZSM-5 s různým chemickým složením skeletu, zejména pak s různým obsahem hliníku, gallia, india a železa (až do stopové koncentrace Fe), a těchto zeolitů po jejich dehydrataci, dehydroxylaci a po hydrotermálním opracování. Koncentrace Broenstedových a Lewisových kyselých center byly určeny z kvantitativní analýzy IČ spekter adsorbovaného d<sub>3</sub>-acetonitrilu a přítomnost kationtů železa v mimomřížkových polohách byla detegována ESR spektroskopii a IČ spektry v oblasti skeletálních vibrací. Dále byl vyšetřován vliv topologie zeolitické matrice na oxidaci benzenu na fenol z porovnání aktivity zeolitů ZSM-5 (MFI), ferrieritu (FER), mordenitu (MOR) a zeolitu beta (BEA).

## 2. Experimentální část

### 2.1. Zeolitické katalyzátory

Katalyzátory Na-(Al)ZSM-5 (MFI, Si/Al = 14,1; 180 ppm Fe), NH<sub>4</sub>-(Al)ZSM-5 (Si/Al = 12,5; 200 ppm Fe) a H-ZSM-5 (Si/Al = 300; <50 ppm Fe) byly poskytnuty Výzkumným

Tabulka I

Koncentrace kyselých a Fe-center a rychlost oxidace benzenu na fenol N<sub>2</sub>O na ZSM-5

Vzorek č.	Opracování <sup>a</sup>	Koncentrace kyselých center [mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]		Si/Al	Fe [ppm]	Rychlost vzniku fenolu [mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]	
		Broensted	Lewis			25 min	125 min
1	C 450 °C	0,37	0,06	28	30	0,5	0,5
1-a	HT 600 °C	0,07	0,08	28	30	1,4	0,8
1-b	HT 600 °C + IE NaCl	0,04	0,03	28	30	1,3	0,9
2	C 450 °C	0,51	0,07	19	50	0,8	0,6
3	C 450 °C	0,03	0,02	300	<50	0,2	0,1
4-0	původní Na-forma	0,01	0,01	14	180	0,3	0,1
4	C 450 °C	0,89	0,08	14	180	6,4	3,6
4-a	HT 500 °C	0,18	0,13	14	180	8,0	5,7
4-b	HT 500 °C + IE NaCl	0,06	0,12	14	180	8,6	6,4
4-c	HT 600 °C	0,08	0,09	14	180	10,2	8,2
4-d	HT 600 °C + IE NaCl	0,04	0,07	14	180	10,5	6,7
4-e	HT 600 °C + IE NaOH	0,04	0,01	14	180	1,5	1,2
4-f	HT 700 °C	0,03	0,05	14	180	4,6	3,6
4-g	HT 700 °C + IE NaCl	0,03	0,03	14	180	2,7	2,3
5	C 450 °C	1,05	0,04	12	200	7,8	3,6
5-a	HT 780 °C	0,02	0,02	12	200	1,3	0,5
6	C 450 °C	0,26	0,06	37	410	7,5	5,2
6-a	HT 600 °C	0,09	0,06	37	410	16,1	9,6
7	C 450 °C	0,37	0,06	28	1200	17,3	10,5
7-a	HT 600 °C	0,07	0,08	28	1200	29,3	18,1
7-b	HT 600 °C + IE NaCl	0,05	0,04	28	1200	28,0	20,0
8	C 450 °C	0,36	0,06	28	2000	35,0	19,0
8-a	HT 600 °C	0,07	0,08	28	2000	54,0	38,0
9	C 450 °C	0,36	0,06	28	30/1000 <sup>b</sup>	0,7	0,5
10	C 450 °C	0,36	0,06	28	30/1000 <sup>c</sup>	0,2	0,2
11	C 450 °C	0,18	0,06	92 <sup>d</sup>	10000	5,4	3,0
11-a	HT 600 °C	0,04	0,04	92 <sup>d</sup>	10000	71,9	29,6
11-b	HT 600 °C + IE NaCl	0,03	0,04	92 <sup>d</sup>	10000	29,9	15,5
12 <sup>e</sup>	C 450 °C	0,49	0,12	12	300	14,7	6,4
13 <sup>f</sup>	C 450 °C	1,55	–	9	600	0,05	0,02
14 <sup>g</sup>	C 450 °C	0,97	0,24	8	170	0,04	0,02

<sup>a</sup> C – kalcinace v kyslíku, HT – hydrotermální kalcinace v kyslíku, IE – iontová výměna, <sup>b</sup> 30 ppm Fe + 1000 ppm Ga, <sup>c</sup> 30 ppm Fe + 1000 ppm In, <sup>d</sup> Si/Fe, <sup>e</sup> zeolit beta, <sup>f</sup> zeolit mordenit, <sup>g</sup> zeolit ferrierit

ústavem pro ropu a uhlovodíkové plyny – Slovnaft, Bratislava. H-(Al)ZSM-5 (Si/Al = 37,5; 410 ppm Fe), NH<sub>4</sub>-beta (BEA; Si/Al = 9,5) a H-mordenit (MOR; Si/Al = 9,0) byly zakoupeny od firmy PQ Corporation a NaK-ferrierit (FER; Si/Al = 8,4) od firmy TOSOH. Na-(Al)ZSM-5 a NaK-ferrierit byly převedeny do NH<sub>4</sub>-formy opakovanou (3×) iontovou výměnou s 0,5 M-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> za pokojové teploty. Zeolity NH<sub>4</sub>-(Al)ZSM-5 s koncentracemi železa 30, 50, 1200 a 2000 ppm, zeolity NH<sub>4</sub>-(Al)ZSM-5 s 1000 ppm Ga nebo In a též NH<sub>4</sub>-(Fe)ZSM-5 (Si/Fe = 92) byly připraveny v laboratoři<sup>11</sup>. Syntetizované vzorky zeolitů byly kalcinovány v kyslíku při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin za účelem odstranění templátu. NH<sub>4</sub>-formy těchto zeolitů byly z kalcinovaných zeolitů připraveny opakovanou iontovou výměnou (3×) 0,5 M-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> za pokojové teploty. Analýza XRD potvrdila vysoce krystalické struktury ZSM-5 pro všechny připravené vzorky. Elementární analýzy zeolitů po jejich rozpuštění byly provedeny pomocí atomové

absorpční spektroskopie. Chemické složení zeolitů je uvedeno v tab. I.

## 2.2. Opracování výchozích zeolitů

- Byly aplikovány dva základní způsoby opracování zeolitů:
- dehydratace v proudu kyslíku při 450 °C, při které nedocházelo k dehydroxylaci protonových center. Toto opracování bylo voleno taktéž před každým měřením katalytické aktivity různě opracovaných zeolitů,
  - vybrané zeolity ZSM-5 (č. 1, 4, 5, 6, 7, 8 a 11) byly hydrotermálně opracovány v proudu kyslíku obsahujícího 30 obj.% vodní páry při teplotách od 500 do 780 °C po dobu 3 h. Některé z takto modifikovaných zeolitů byly opakovaně (3×) iontově vyměněny 0,1 M-NaCl. Vzorek č. 4 byl po hydrotermálním opracování při teplotě 600 °C opracován 0,1 M-NaOH za pokojové teploty.

### 2.3. FTIR spektroskopie

Koncentrace Broenstedových a Lewisových center byly stanoveny pomocí kvantitativní analýzy IČ spekter adsorbovaného  $d_3$ -acetonitrilu na zeolitech různě opracovaných za pokojové teploty. FTIR spektra byla snímána na transparentních destičkách (cca 6–10  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) na spektrometru Nicolet Magna 550 s detektorem MCT-B. Pás při  $2297\text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen interakci Broenstedových center (Si-OH-Al i Si-OH-Fe) se skupinou  $\text{C}\equiv\text{N}$  acetonitrilu a pásy při vyšších frekvencích odpovídaly interakci skupiny  $\text{C}\equiv\text{N}$  s Lewisovými centry různých typů (dva typy Lewisových-Al center při  $2325\text{ cm}^{-1}$  – typ I (kyselejší) a  $2315\text{ cm}^{-1}$  – typ II (méně kyselý) a Lewisových-Fe center při  $2310\text{ cm}^{-1}$ ). Pro kvantitativní analýzu byly použity extinkční koeficienty<sup>12</sup>:  $\epsilon_{\text{OH}} = 2,05\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  a  $\epsilon_{\text{I}} = 3,62\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  (druhý z nich nezávisle na typu Lewisových center).

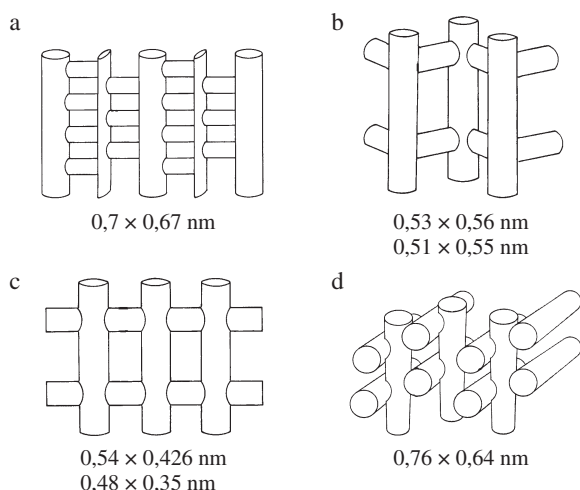
Koncentrace iontů  $\text{Fe}^{2+}$  v kationtových polohách zeolitů redukovaných ve vakuu při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  byla monitorována v „transmisní“ oblasti skeletálního okna IČ spekter, která reflektuje perturbaci skeletálních T-O-T vazeb v důsledku přítomnosti kationtů<sup>13,14</sup>. Spektrální složce T-O-T antisymetrické vibrace přítomné v důsledku přítomnosti iontů  $\text{Fe}^{2+}$  v kationtové poloze přísluší absorpční pás při  $935\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4. ESR spektroskopie

ESR spektra iontů  $\text{Fe}^{3+}$  byla měřena při frekvenci 9,2 GHz na spektrometru ERS-220. Měření byla prováděna za pokojové teploty v oblasti 30–500 mT. Jako vnitřní standard byly použity ionty  $\text{Mn}^{2+}$  v pevné matici. Vzorok zeolitů byly před měřením dehydratovány v proudě kyslíku při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin, poté ochlazený na pokojovou teplotu a evakuovány 30 minut při tlaku 0,01 Pa. Následně byly převedeny za vakua do křemenných kyvet a zataveny.

### 2.5. Katalytické testy

Katalytické testy byly prováděny v trubkovém mikroreaktoru s navázkou 500 mg katalyzátoru za podmínek složení



Obr. 3. Uspořádání systému pórů a jejich průměry (v nm) v zeolitech; a) mordenit, b) ferrierit, c) ZSM-5, d) beta

reakční směsi: 5 % benzenu + 25 %  $\text{N}_2\text{O}$  nebo 20 % benzenu + 20 %  $\text{N}_2\text{O}$ , zbytek reprezentoval dusík. Celkový průtok reakční směsi byl  $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Benzen byl dávkován z tenzního dávkovače a  $\text{N}_2\text{O}$  z tlakové láhve. Reakce byla prováděna při teplotě  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Zeolitový katalyzátor byl před katalytickým měřením aktivován v proudě kyslíku při teplotě  $450\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1,5 hodiny a poté v proudě dusíku po dobu 30 minut při reakční teplotě. Analýza reakční směsi byla prováděna na „on line“ připojeném plynovém chromatografu Hewlett Packard 5890 II s použitím kolony DB-VRX (75 m). Koncentrace fenolu na výstupu z reaktoru byla vypočítána ze známé koncentrace fenolu v proudě reakční směsi. Z odezvy detektoru FID na fenol a navážky katalyzátoru byla dále vypočítána rychlost vzniku fenolu, která sloužila jako kvantitativní měřítko aktivity katalyzátoru.

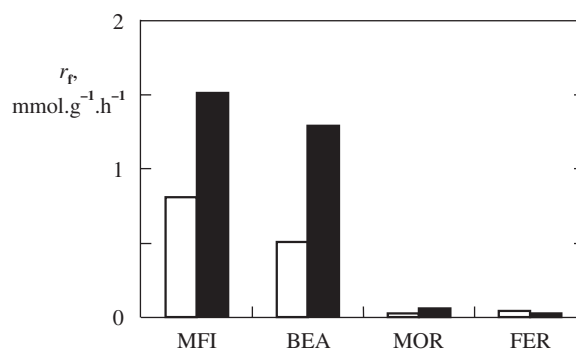
## 3. Výsledky

### 3.1. Vliv zeolitové matrice na oxidaci benzenu na fenol

Za účelem objasnění role zeolitové matrice při selektivní oxidaci benzenu na fenol, zejména z hlediska vlivu tvaru, velikosti a uspořádání pórů, byly porovnány katalytické vlastnosti čtyř různých zeolitů s odlišnými topologiemi. Použité zeolity ZSM-5, beta, mordenit a ferrierit se vyznačovaly srovnatelnými poměry Si/Al a z toho vyplývajícími srovnatelnými koncentracemi kyselých center Broenstedova i Lewisova typu (velmi nízká koncentrace) a též podobným obsahem Fe ve skeletu, viz tab. I. Vzájemné uspořádání pórů v jednotlivých zeolitových strukturách spolu s velikostmi jednotlivých pórů je znázorněno na obr. 3.

V případě zeolitů mordenitu a ferrieritu byla pozorována velmi nízká katalytická aktivita při oxidaci benzenu na fenol po dobu 25 min. Protože na těchto zeolitech docházelo k dramatickému poklesu katalytické aktivity s průběhem reakce v důsledku rychlé deaktivace katalyzátoru, je zřejmé, že jejich skutečná počáteční aktivita mohla být mnohem větší. Tato skutečnost odpovídá velikosti pórů těchto zeolitů. V obou případech byl pouze nejširší kanál bez omezení přístupný benzenové molekule, zatímco malý průměr kolmých kanálů volnému průniku benzenu bránil.

Nejvyšší aktivitu, stejně jako i vysokou selektivitu na fenol



Obr. 4. Rychlost oxidace benzenu na fenol ( $r_F$ ) na zeolitech různých struktur; ■ TOS 25 min, □ TOS 125 min, ZSM-5 (MFI, č. 5), beta (BEA, č. 12), mordenit (MOR, č. 13), ferrierit (FER, č. 14)

(95–98 %) a odolnost proti deaktivaci při oxidaci benzenu na fenol vykazoval zeolit ZSM-5. U tohoto zeolitu byly oba kanály přístupné molekulám benzenu. U zeolitu beta byla pozorována téměř stejná počáteční aktivita, ale o něco rychlejší deaktivace oproti zeolitu ZSM-5. Porovnání katalytické aktivity zeolitů je znázorněno na obr. 4. Na zeolitech beta a ZSM-5 byla pozorována i tvorba dihydroxyfenolů a benzoquinonu. Jejich tvorba byla na zeolitu beta nepatrně vyšší ve srovnání se zeolitem ZSM-5, ale v obou případech nepřesahovala 1 % vzhledem ke vznikajícímu fenolu.

Je zřejmé, že úzká (ale pro molekuly benzenu dosažitelná) a křížená kanálová struktura zeolitu ZSM-5 se jeví jako nejvhodnější pro oxidaci benzenu na fenol z hlediska aktivity, selektivity a deaktivace katalyzátoru.

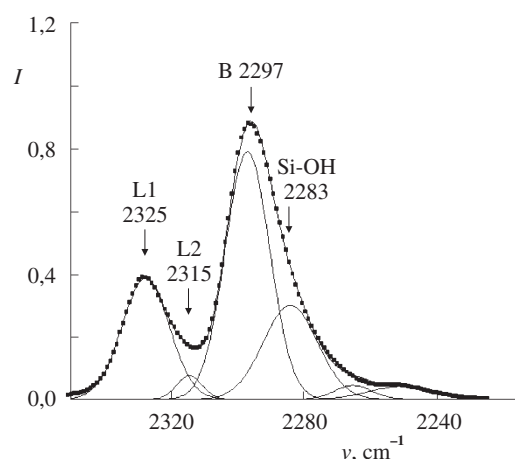
### 3.2. Vliv Brønstedových a Lewisových Al-kyselých center na tvorbu fenolu

Za účelem vyšetřování vlivu protonů a Lewisových center na oxidaci benzenu na fenol pomocí  $N_2O$  byly zkoumány zeolity H-(Al)ZSM-5 s různým poměrem Si/Al v jejich dehydratované formě a též po jejich hydrotermálním opracování. Obr. 5 ilustruje IČ spektrum  $d_3$ -acetonitrilu adsorbovaného na zeolitu ZSM-5 obsahujícího Brønstedova a Lewisova centra a analýzu spektra, na jehož základě byla stanovena koncentrace Brønstedových a Lewisových center v zeolitech.

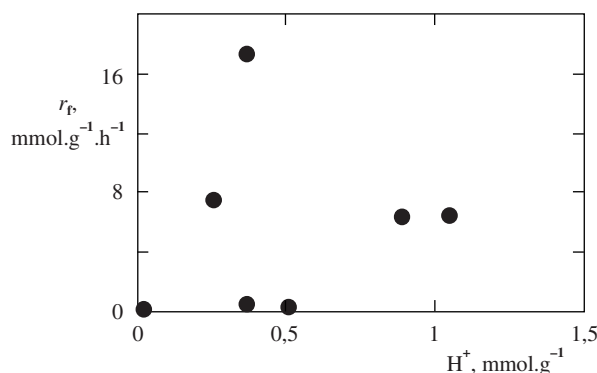
Rychlost tvorby fenolu na dehydratovaných zeolitech H-(Al)ZSM-5 s poměrem Si/Al od 12,5 do 300 byla korelována s koncentrací Brønstedových center, jež vysoce převyšovala koncentraci Lewisových Al-center u dehydratovaných zeolitů (<10 % kyselých center, viz. tab. I). Obr. 6 ukazuje, že rychlost tvorby fenolu nezávisí na koncentraci protonů v zeolitech. Např. asi třikrát vyšší koncentrace protonových center v zeolitu s Si/Al 12,5 oproti zeolitu s Si/Al 37 se neprojevila odpovídající vyšší rychlostí tvorby fenolu na prvním z uvedených zeolitů. Zeolit Na-ZSM-5 (vzorek č. 4-0), obsahující velmi nízkou koncentraci Brønstedových center ( $0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), byl téměř neaktivní, podobně jako zeolit s poměrem Si/Al 300 (č. 3), obsahující taktéž velmi nízkou koncentraci těchto center ( $0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), viz porovnání dále.

Hydrotermální kalcinace zeolitů (č. 1, 4, 5, 6, 7 a 8) v rozmezí teplot 500–780 °C vedla k dramatickému poklesu koncentrace Brønstedových center a mírnému nárůstu koncentrace Lewisových center. Při tomto způsobu opracování zeolitu přírůstek koncentrace Lewisových center kvantitativně neodpovídal poklesu koncentrace Brønstedových center, tj. tvorbě jednoho Lewisova Al-centra ze dvou protonových center. Hydrotermální kalcinace zeolitů měla zásadní vliv na jejich aktivitu (viz tab. I a obr. 7). Rychlost vzniku fenolu na všech aluminosilikátech vzrůstala po jejich hydrotermální kalcinaci, přičemž bylo dosaženo maximální aktivity při teplotě kalcinace 600 °C. Hydrotermální opracování při vyšších teplotách vedlo ke snížení katalytické aktivity zeolitu a zeolit opracovaný při 780 °C vykazoval velmi nízkou katalytickou aktivitu. (vzorek č. 5-a, tab. I). Tento pokles katalytické aktivity nebyl způsoben rozrušením zeolitové struktury, jak bylo potvrzeno analýzou XRD.

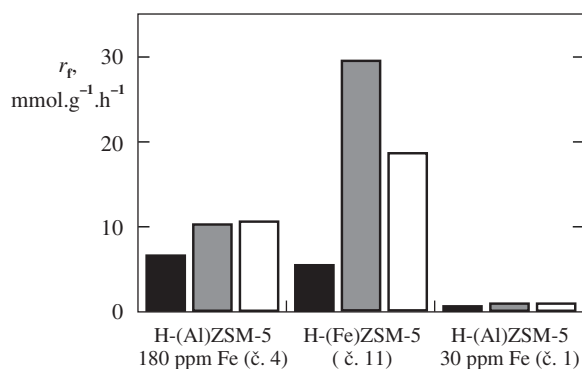
Iontová výměna hydrotermálně opracovaných zeolitů při 600 °C (vzorek č. 4) roztokem NaCl způsobila pokles koncentrace protonových center na velmi nízkou hodnotu a též pokles



Obr. 5. Ilustrace FTIR spekter  $d_3$ -acetonitrilu adsorbovaného za pokojové teploty na Brønstedových a Lewisových centrech zeolitu H-(Al)ZSM-5 a rozlišení jednotlivých pásů; B – Brønstedovo centrum, L – Lewisovo centrum (L1 – silnější, L2 – slabší)



Obr. 6. Závislost rychlosti tvorby fenolu na koncentraci Brønstedových center v zeolitech H-(Al)ZSM-5 dehydratovaných při 450 °C; Si/Al = 12–300



Obr. 7. Změna rychlosti tvorby fenolu ( $r_f$ ) na zeolitu H-(Al)ZSM-5 s různým obsahem Fe a H-(Fe)ZSM-5: ■ v původním stavu, ■ po jejich hydrotermální kalcinaci (600 °C) a □ po následující iontové výměně roztokem NaCl

koncentrace Lewisových center (viz tab. I). Počáteční rychlost tvorby fenolu na takto vyměněných zeolitech se nezměnila,



avšak deaktivace katalyzátoru v průběhu reakce byla potlačena ve srovnání se zeolitem pouze hydrotermálně opracovaným. V případě, že byl hydrotermálně opracovaný zeolit podroben iontové výměně roztokem NaOH, koncentrace Broenstedových center klesla na přibližně stejnou hodnotu jako v případě iontové výměny roztokem NaCl, avšak Lewisova centra byla téměř úplně odstraněna. Katalytická aktivita tohoto zeolitu byla velmi nízká. Závislost rychlosti tvorby fenolu na koncentraci Lewisových center uvedená v obr. 8 ukazuje, že existuje jistá korelace katalytické aktivity s koncentrací silných Lewisových center typu I, pokud uvažujeme původní dehydratované zeolity a zeolity hydrotermálně opracované.

Kontroverzní literární poznatky nás vedly i k vyšetřování aktivity zeolitů s definovaným obsahem železa v nízkých koncentracích. Je nutné zmínit, že komerční vzorky i standardním způsobem laboratorně připravené zeolity zpravidla obsahují 200–400 ppm Fe.

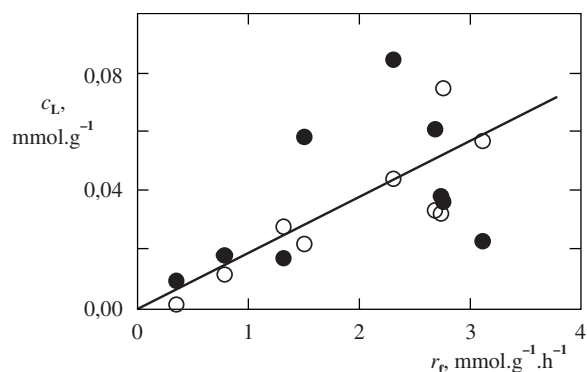
Speciálně připravené a dehydratované zeolity (č. 1 a 2) s velmi nízkou koncentrací železa (30, resp. 50 ppm Fe) vykazovaly téměř nulovou katalytickou aktivitu proti zeolitům (č. 4 a 11) obsahujícím vyšší koncentrace železa (180 ppm Fe, resp. ferrisilikát s Si/Fe 92) (obr. 8). Toto bylo patrné i v případě zeolitů hydrotermálně kalcinovaných, kdy vzorky obsahovaly srovnatelné koncentrace Lewisových Al-center (obr. 8 a tab. I). Katalytická aktivita zeolitů se však dramaticky lišila v závislosti na obsahu železa v jednotlivých zeolitech, což naznačuje, že korelace katalytické aktivity s koncentrací Lewisových center znázorněná na obr. 7 je pouze zdánlivá. Taktéž přidavek iontů Ga a In do syntézního gelu při přípravě zeolitů, kdy část těchto kationtů se nacházela ve skeletu a část v mimomřížkových polohách, neměl významný efekt na jejich katalytickou aktivitu, jak je ilustrováno na obr. 9.

### 3.3. Příspěvek iontů železa k oxidaci benzenu na fenol

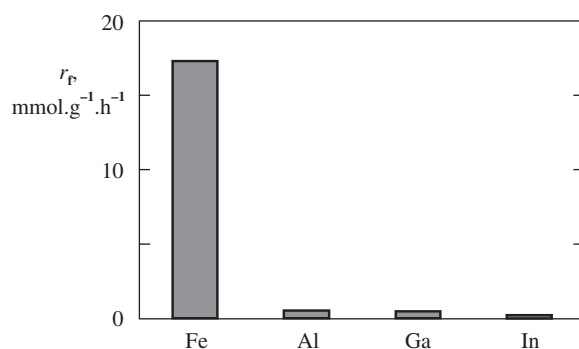
Výše uvedené poznatky naznačují, že částice železa v zeolitech mají zásadní vliv na aktivitu zeolitů v oxidaci benzenu na fenol. Za účelem podrobnějšího zkoumání role železa v zeolitech, zvláště v koncentracích přítomných v komerčních vzorcích zeolitů (180–400 ppm), byly připraveny zeolity s velmi nízkou koncentrací železa (30 a 50 ppm, vzorky č. 1 a 2) a též stejným způsobem syntetizované vzorky s podstatně vyšším obsahem železa (1200 a 2000 ppm, č. 7 a 8). Rychlost vzniku fenolu na těchto zeolitech v jejich hydroxylovaných formách (dehydratované při 450 °C) vykazovala téměř lineární závislost na obsahu železa (obr. 10). Katalytická aktivita těchto zeolitů (aluminosilikátů) s různou koncentrací železa výrazně rostla po jejich hydrotermální kalcinaci při teplotě 600 °C.

Iontová výměna hydrotermálně opracovaných zeolitů H-(Al)ZSM-5 (č. 1, 4 a 7) roztokem NaCl nevedla k poklesu jejich hydroxylační aktivity (tab. I). V případě hydrotermálně kalcinovaného ferrisilikátu (č. 11) došlo po iontové výměně NaCl k částečnému snížení katalytické aktivity. Sloupcový graf č. 8 ukazuje vzrůst katalytické aktivity po hydrotermální kalcinaci pro aluminosilikáty č. 1 a 4 s různým obsahem Fe a pro ferrisilikát s poměrem Si/Fe = 92 a též její pokles po provedené iontové výměně v případě ferrosilikátů.

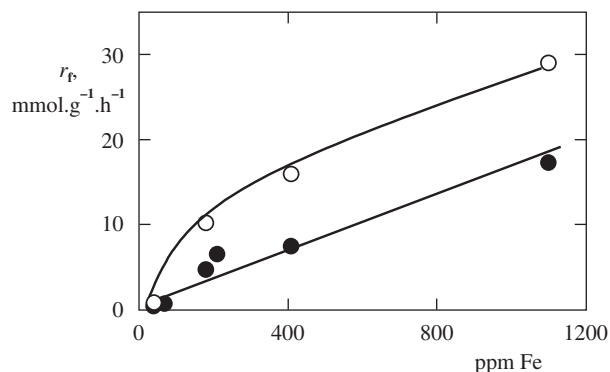
Analýza stavu Fe v pevných látkách v koncentracích < 1000 ppm je problematická. Jediná metoda, která poskytuje informace, avšak omezené na ionty Fe<sup>3+</sup>, je ESR. Obr. 11



Obr. 8. Závislost rychlosti tvorby fenolu na koncentraci Lewisových Al-center vytvořených hydrotermální kalcinací v H-(Al)ZSM-5; vzorek č. 4 (180 ppm Fe); ○ Lewisova centra I: IČ pás 2325 cm<sup>-1</sup>, ● Lewisova centra II: IČ pás 2315 cm<sup>-1</sup>

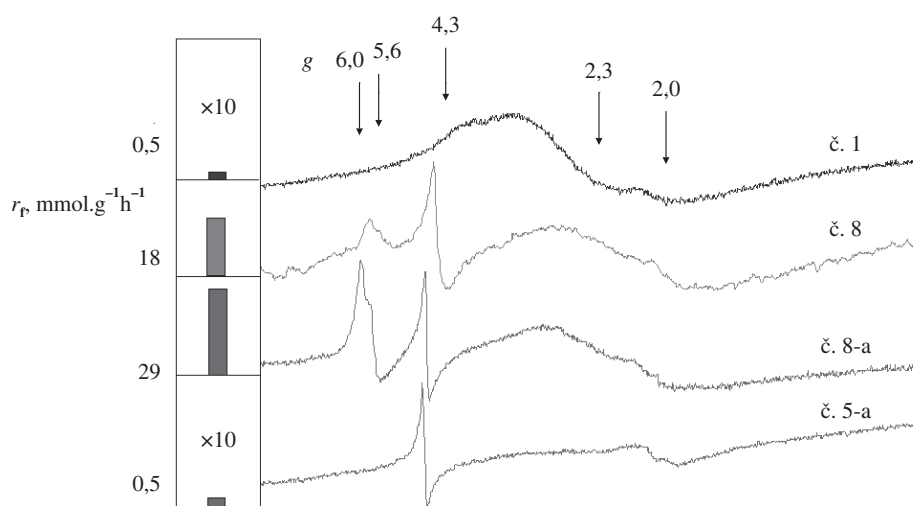


Obr. 9. Vliv přidavku kationtů Fe, Ga, In do zeolitu H-(Al)ZSM-5 během jeho syntézy na rychlost tvorby fenolu ( $r_f$ ); obsah kationtu 1000 ppm, vzorky č. 1, 7, 9 a 10



Obr. 10. Závislost rychlosti tvorby fenolu ( $r_f$ ) na obsahu Fe v H-(Al)ZSM-5 zeolitu po jeho kalcinaci při 450 °C (●) a po hydrotermálním opracování při 600 °C (○); Si/Al zeolitů = 14–30, TOS 25 min

znázorňuje ESR spektra zeolitů H-(Al)ZSM-5 v jejich hydroxylovaných formách a po hydrotermálním opracování a současně znázorňuje odpovídající hodnotu rychlosti tvorby fenolu pro jednotlivé zeolity. Ve spektrech bylo rozlišeno celkem pět signálů. Signál s  $g = 2,0$  je přiřazován oktaedricky koordinovanému železu, signál při  $g = 4,3$  Fe<sup>3+</sup> tetraedricky koordinovanému<sup>15–18</sup>. Signály s  $g = 5,6$  a  $6,0$  byly popsány jako



Obr. 11. ESR spektra iontů  $\text{Fe}^{3+}$  v H-(Al)ZSM-5 a odpovídající rychlost oxidace benzenu na fenol; č. 1 – 30 ppm Fe, č. 8 – 2000 ppm Fe, č. 8-a – 2000 ppm Fe, č. 5-a – 200 ppm Fe

příslušející izolovaným kationtům  $\text{Fe}^{3+}$  v kationtových polohách ve vysoce distortovaných koordinacích<sup>15</sup>. Široký pás ( $g = 2,3$ ,  $\Delta H = 130$  mT) přísluší ne zcela definovaným oxidickým částicím Fe vykazujícím super-paramagnetické vlastnosti.

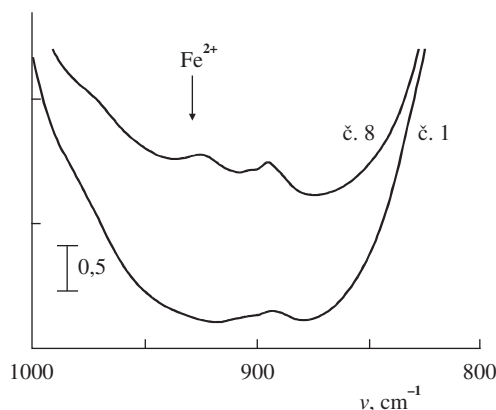
Zatímco zeolit se stopovým obsahem Fe (č. 1) vykazoval pouze široký signál odpovídající oxidickým částicím  $\text{Fe}^{3+}$ , ESR spektra zeolitu s 200 ppm a 2000 ppm Fe (č. 5 a 8, v dehydratované a hydrotermálně opracované formě) vykazují signál při  $g = 4,3$  a  $g = 6,0$  s částečně se překrývajícím signálem při 5,6. Hydrotermální kalcinace těchto zeolitů při 600 °C způsobila zvýšení intenzity těchto signálů (při  $g = 4,3$ , 6,0 a 5,6), přičemž tato změna intenzit signálů byla doprovázena vzrůstem katalytické aktivity. Za podmínek hydrotermální kalcinace při mnohem vyšší teplotě (780 °C), kdy významně poklesla katalytická aktivita, nebyly nalezeny v ESR spektru signály při  $g = 6,0$  a 5,6 (vzorek č. 5-a). Tyto výsledky naznačují jistou souvislost mezi přítomností iontů železa v kationtových pozicích, reflektovaných v ESR spektrech signály při  $g = 6,0$  a 5,6, a katalytickou aktivitou.

Přítomnost iontů  $\text{Fe}^{2+}$  v kationtových pozicích redukovatelných forem zeolitů (evakuací při teplotě 450 °C) byla detegována pomocí IČ spektroskopie. Na obr. 12 je znázorněna oblast skeletálních vibrací zeolitů H-(Al)ZSM-5 obsahujících 30 a 2000 ppm Fe (vzorky č. 1 a 8).

## 4. Diskuse

### 4.1. Role zeolitové matrice

Zeolity s topologií MOR a FER s průměrem pórů části kanálů výrazně menším, než je kinetický průměr molekuly benzenu, byly schopny vést katalytickou reakci pouze v jednom přímém kanálu. V takovýchto systémech dochází snadno k blokování přímého kanálu vysokomolekulárními uhlovodíky a k rychlé deaktivaci katalyzátorů. Skelet ferrieritu sestává ze dvou typů pórů o rozměrech 0,35 × 0,48 nm (těžko přístupný molekulám benzenu) a 0,42 × 0,54 nm. Velmi nízkou ak-



Obr. 12. Perturbace skeletálních T-O vazeb v důsledku přítomnosti iontů  $\text{Fe}^{2+}$  v kationtových polohách zeolitu H-(Al)ZSM-5; č. 1 – 30 ppm Fe, č. 8 – 2000 ppm Fe

tivitu tohoto zeolitu lze vysvětlit i difuzními omezeními a blokováním funkčního jednonábového systému. Struktura mordenitu obsahuje dva typy pórů, avšak pouze jeden z nich o velikosti 0,67 × 0,70 nm dovoluje molekulám benzenu migrovat dovnitř póru a účastnit se reakce. Oba výše uvedené zeolity vykazují tudíž nízkou aktivitu a snadnou deaktivaci v důsledku funkčnosti pouze jednoho kanálu jejich vnitřní struktury.

Oproti tomu struktura zeolitu ZSM-5 sestává ze dvou typů protínajících se pórů s dostatečnými průměry (0,53 × 0,56 a 0,51 × 0,55 nm) pro vstup molekul benzenu. Trojrozměrná struktura je obecně odolná proti blokování kanálového systému pro vstup reaktantů v důsledku tvorby vysokomolekulárních uhlikatých úsad. Struktura zeolitu beta sestává taktéž z trojrozměrného systému pórů, navíc většího průměru (0,76 × 0,64 nm) ve srovnání se zeolitem ZSM-5. Póry zeolitu beta umožňují rychlý transport reaktantů i produktů a katalytická aktivita i selektivita zeolitu beta se nejvíce přibližuje vlastnostem zeolitu ZSM-5. Rychlejší deaktivace zeolitu beta oproti ZSM-5 je však způsobena větším průměrem pórů zeolitu beta (0,64 × 0,76 nm), umožňujícím vznik molekul vícehydroxy-

lovaných aromátů a polyaromatických uhlovodíků reprezentujících prekurzory uhlíkatých úsad.

#### 4.2. Typ center potenciálně aktivních v oxidaci benzenu $N_2O$ na fenol

##### 4.2.1. Protonová Broenstedova centra

Rychlost tvorby fenolu na hydroxylovaných zeolitech H-(Al)ZSM-5 s různým složením skeletu (Si/Al), a tudíž různou koncentrací protonových Broenstedových center (obr. 6) ukazuje, že kyselá centra tohoto typu nejsou nositeli katalytické aktivity v oxidaci benzenu na fenol. Za průběh reakce musí být zodpovědná centra jiné povahy. Nicméně Broenstedova centra mohou hrát určitou roli v aktivaci molekuly benzenu. Např. zeolit Na-ZSM-5 (vzorek č. 4-0), který obsahoval jen stopovou koncentraci Broenstedových center ( $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), byl téměř neaktivní. Velmi pravděpodobná se jeví možnost, že přítomnost protonů kompenzujících záporný náboj skeletu, respektive absence iontů  $Na^+$  stabilizujících zeolitovou matici, je základním předpokladem pro narušování Al-O a Fe-O vazeb skeletu a následnou migraci iontů hliníku a železa ze skeletálních pozic za vysokých teplot nebo hydrotermálních podmínek opracování zeolitů, která vede k tvorbě katalyticky aktivních center.

##### 4.2.2. Al-centra Lewisova typu

Hydrotermální kalcinace zeolitů způsobuje narušení skeletálních T-O vazeb a pokles koncentrace Broenstedových center v důsledku migrace hliníku ze skeletu, kde je hliník nositelem kyselých vlastností elektron-akceptorového typu. Přitom však dochází i ke klastrování kationtů Al a tvorbě oxidických částic typu  $AlO_x$  a  $Si-AlO_x$  (a to v závislosti na intenzitě hydrotermálního opracování), které již nevykazují elektron-akceptorové vlastnosti. Proto také koncentrace vytvořených Lewisových Al-center v mimoskeletálních pozicích neodpovídá poklesu koncentrace Broenstedových center. Hydrotermální kalcinací vytvářená elektronově deficitní centra Lewisova typu zdánlivě korelují s katalytickou aktivitou takto opracovaných zeolitů H-(Al)ZSM-5 (obr. 7). Zdánlivost této korelace je potvrzena nízkou katalytickou aktivitou hydrotermálně kalcinovaného zeolitu se srovnatelnou koncentrací Lewisových center, ale několikanásobně nižší koncentrací Fe (viz vzorek č. 1-a, tab. I).

##### 4.2.3. Redox Fe-centra

Pozorovaná lineární závislost katalytické aktivity zeolitů H-(Al)ZSM-5 na celkové koncentraci železa v zeolitech (obr. 10) a její vzrůst po hydrotermální kalcinaci těchto zeolitů za relativně mírných podmínek ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ukazují, že dominantními aktivními centry jsou částice Fe nacházející se v mimoskeletálních pozicích zeolitu. Částice Al, Ga a In analogické povahy podobnou hodnotu katalytické aktivity nevykazují (obr. 9). Taktéž ferrisilikátový analog zeolitu (H-(Fe)ZSM-5) obsahuje po hydrotermální kalcinaci vysokou koncentraci dispergovaných mimoskeletálních částic železa. Převážnou většinu těchto mimoskeletálních částic nebylo možné odstranit iontovou výměnou roztokem NaCl, což podporuje předpoklad, že kationty železa se nevyskytují ve formě izolovaných

kationtů, ale oxokomplexů železa. Závěr o kationtové povaze aktivních částic železa je podpořen i ESR a IČ spektry, odrážejícími přítomnost iontů železa v kationtových polohách. Z ESR spekter zeolitů H-(Al)ZSM-5 a H-(Fe)ZSM-5 (obr. 11) vyplývá, že koncentrace izolovaných iontů  $Fe^{3+}$  ve vysoce distortovaných tetrahedrálních koordinacích v kationtových pozicích ( $g = 6,0$  a  $5,6$ ) roste po hydrotermální kalcinaci zeolitu podobně jako katalytická aktivita zeolitů. Koncentrace těchto iontů po jejich redukcí na  $Fe^{2+}$ , jak vyplývá z IČ spekter, koreluje uspokojivě s katalytickou aktivitou zeolitů H-(Al)ZSM-5 a H-(Fe)ZSM-5. Oxokomplexy železa v mimoskeletálních polohách, v důsledku jejich velmi nízké koncentrace a naopak vzhledem k vysoké aktivitě zeolitů, nutně vykazují velmi vysokou aktivitu individuálních Fe-center (hodnoty počtu reakčních obrátů  $10\text{--}50 \text{ h}^{-1}$ ), přibližující se hodnotám aktivity enzymů. Jak dále vyplývá z ESR spekter, aktivní oxočástice železa jsou v zeolitu vždy přítomny spolu s ionty Fe nacházejícími se v neaktivních formách (např. jako oxidy či kationty Fe ve skeletu zeolitu), přičemž koncentrace Fe v těchto neaktivních strukturách zpravidla značně převyšuje koncentraci Fe v aktivní formě. Závěry této práce potvrzují návrh Panova a spol.<sup>7-10</sup>, že dominantní aktivní centrum pro oxidaci benzenu na fenol pomocí  $N_2O$  je Fe-centrum v mimoskeletální poloze zeolitu a vyvracejí představy o srovnatelné aktivitě Broenstedových a Lewisových Al-center.

Je nutné upozornit, že při vyšetřování vztahů mezi koncentrací jednotlivých možných aktivních center a katalytickou aktivitou zeolitických katalyzátorů v oxidaci benzenu na fenol mohou rozličné „balastní“ formy železa, jakož i další typy center potenciálně aktivních v uvedené reakci, jako Broenstedova nebo Lewisova Al-centra, zdánlivě korelovat s katalytickou aktivitou zeolitu.

## 5. Závěr

Studie aktivity dehydratovaných a hydrotermálně opracovaných zeolitů H-(Al)ZSM-5 a H-(Fe)ZSM-5 obsahujících různé koncentrace Broenstedových a Lewisových center a iontů železa v oxidaci benzenu  $N_2O$  ukázala, že dominantními centry řídicími katalytickou reakcí jsou oxokomplexy železa kompenzující negativní náboje skeletu lokalizované v mimoskeletálních polohách. Broenstedova centra pravděpodobně přispívají ke katalytické reakci aktivací molekuly benzenu, avšak nepodílejí se na průběhu rozkladu  $N_2O$  a přenosu atomárního kyslíku; totéž platí i pro Lewisova Al-centra.

Vzhledem k tomu, že aktivita oxokomplexů železa je vysoká a jejich tvorba je v zeolitech doprovázena i tvorbou Lewisových Al-center, byla v literatuře připsána aktivita v oxidaci benzenu na fenol i Lewisovým Al-centrům. Nalezené korelace aktivity s koncentrací těchto center jsou však pouze zdánlivé, neboť současně koreluje s katalytickou aktivitou i několikanásobně nižší koncentrace aktivních oxokomplexů železa.

*Autoři děkují Grantové agentuře Akademie věd České republiky za finanční podporu v rámci projektu A 4040007.*

## LITERATURA

1. Notté P.: *Top. Catal.* 13, 387 (2000).

2. Bellussi G., Perego C.: *Cattech* 4, 4 (2000).
3. Burch R., Howitt C.: *Appl. Catal.*, A 103, 135 (1993).
4. Kustov L. M., Tarasov A. L., Bogdan V. I., Tyrlov A. A., Fulmer J. W.: *Catal. Today* 61, 123 (2000).
5. Motz J. L., Heinichen H., Hölderich W. F.: *Mol. Catal.* 136, 175 (1998).
6. Häfele M., Reitzmann A., Roppelt D., Emig G.: *Appl. Catal.*, A 150, 153 (1997).
7. Panov G. I., Sobolev V. I., Kharitonov A. S.: *J. Mol. Catal.* 61, 85 (1990).
8. Kharitonov A. S., Sheveleva G. A., Panov G. I., Sobolev V. I., Paukshits Y. A., Romannikov V. N.: *Appl. Catal.*, A 98, 33 (1993).
9. Panov G. I., Sheveleva G. A., Kharitonov A. S., Romannikov V. N., Vostrikova L. A.: *Appl. Catal.*, A 82, 31 (1992).
10. Panov G. I., Sobolev V. I., Dubkov K. A., Kharitonov A. S.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101, 493 (1996).
11. Kubánek P., Wichterlová B., Sobalík Z.: *J. Catal.*, v tisku.
12. Wichterlová B., Tvarůžková Z., Sobalík Z., Sarv P.: *Microporous Mesoporous Mater.* 24, 223 (1998).
13. Sobalík Z., Šponer J. E., Wichterlová B.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, 1463 (2000).
14. Sobalík Z., Tvarůžková Z., Wichterlová B.: *J. Phys. Chem.* 102, 1077 (1998).
15. Kucherov A. V., Slinkin A. A.: *Zeolites* 8, 110 (1988).
16. Goldfarb D., Bernardo M., Strohmaier K. G., Vaughan D. E. W., Thomann H.: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6344 (1994).
17. Wichterlová B., Jírů P.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 13, 197 (1980).
18. Kucherov A. V., Montreuil C. N., Kucherova T. N., Shelef M.: *Catal. Lett.* 56, 173 (1998).

**P. Kubánek and B. Wichterlová** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Benzene Hydroxylation to Phenol Using Dinitrogen Monoxide**

Selective oxidation of benzene to phenol with  $N_2O$  was investigated on dehydrated H-ZSM-5, beta, mordenite, ferrierite and on hydrothermally treated H-ZSM-5 zeolites. It was found that three-dimensional zeolite structures of ZSM-5 and beta are best suited for the reaction, as they exhibit high activity and selectivity. In contrast, mordenite and ferrierite deactivate very fast because the reaction may proceed only in their main channels. The role of Bronsted and Lewis acid sites was investigated on H-(Al)ZSM-5 zeolite. No correlation was found between the oxidation activity and the Bronsted site concentration; only an apparent correlation of activity with the concentration of Lewis sites was obtained. The catalytic activity of H-(Al)ZSM-5 increased with increasing concentration of iron in the zeolite in the trace level range (30–1200 ppm). The catalytic activity of aluminosilicate zeolites increased after hydrothermal treatment. The complex extralattice iron sites, which cannot be removed by ion exchange using NaCl solution, were found to be active. Both the intensity of ESR signals of Fe(III) ions ( $g = 5.6$  and  $6.0$ ; indicating Fe ions in distorted  $T_d$  coordination in extralattice positions) and the intensity of FTIR bands of the perturbed lattice (reflecting the presence of Fe(II) ions in cationic positions) correlated semi-quantitatively with the catalytic activity.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### USPOŘÁDÁNÍ KOMBINOVANÉHO VOLTAMETRICKO-POTENCIOMETRICKÉHO SENZORU S MŮSTKEM ZE STŘÍBRNÉHO PEVNÉHO AMALGÁMU

BOGDAN JOSYPCHUK a LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
e-mail: josypchuk@jh-inst.cas.cz

Tato práce je věnována památce profesora Jaroslava Heyrovského u příležitosti 80. výročí objevu polarografie.

Došlo dne 23.VIII.2001

Klíčová slova: kombinovaný voltametricko-potenciometrický senzor, stříbrný pevný amalgám

### Úvod

Nezbytnou součástí elektroanalytické metodiky a instrumentace je i vývoj polarografických a voltametrických čidel<sup>1-6</sup>. V jeho rámci bylo nedávno navrženo využití elektrod na bázi stříbrného pevného amalgámu (AgSAE) (cit.<sup>7-9</sup>). Patrně nejrozšířenějšími elektrochemickými technikami jsou potenciometrická měření s použitím iontově selektivních elektrod (ISE) (cit.<sup>10</sup>). ISE na základě taveniny solí stříbra AgBr, AgI a Ag<sub>2</sub>S prokazují nejen dobré selektivní vlastnosti, ale na rozdíl od většiny ISE, které mají velký elektrický odpor, jsou i dostatečně vodivé<sup>11</sup>. Uvedená tavenina je v podstatě pevným elektrolytem, jehož vodivost zajišťují ionty stříbra; proto v popisovaném senzoru sloužila jako můstek, selektivní k iontům stříbra<sup>12</sup>. Tento senzor tak spojil přednosti selektivity potenciometrie s citlivostí voltametrie.

Cílem tohoto sdělení je informace o uspořádání a základních vlastnostech kombinovaného voltametricko-potenciometrického senzoru (VPS) s můstkem ze stříbrného pevného amalgámu (AgAM), určeného pro elektroanalytická stanovení iontů a látek interagujících s tímto můstkem.

### Experimentální část

#### Roztoky

Pro přípravu roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře, všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema Brno). Amalgamový můstek byl připraven ze stříbrného prášku 5–10 μm (J. Matthey, USA).

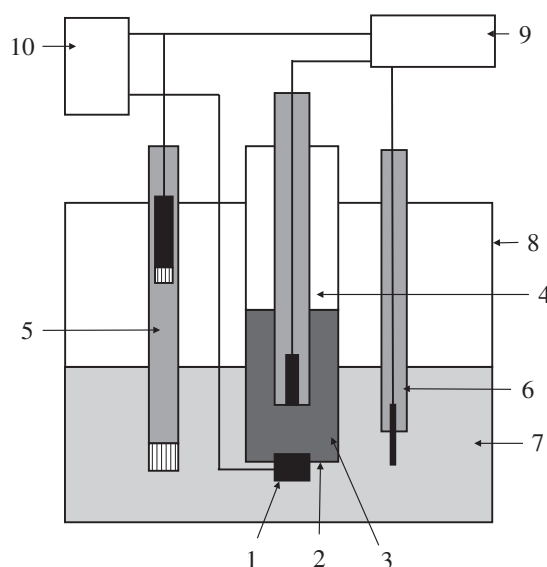
#### Přístrojová technika

Voltametrická měření byla prováděna s využitím počí-

tačového Eco-Tribo Polarografu PC-ETP (Polaro-Sensors, Praha) v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV) při výšce pulzu 50 mV, šířce pulzu 100 ms a rychlosti scanu 20 mV.s<sup>-1</sup>. Vlastní pracovní elektrodou byla přítom rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (m-AgSAE), popř. obnovovaná stacionární rtuťová minielektroda tužkového typu UMμE, obě dodávané firmou Polaro-Sensors. Jako referenční sloužila nasycená kalomelová elektroda (SKE). Výsledky získané ve dvou- nebo tříelektrodovém uspořádání (s pomocnou platinovou elektrodou) byly totožné. Příprava VPS je popsána dále. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

#### Popis voltametricko-potenciometrického senzoru

Navržené uspořádání VPS (obr. 1) sestává z můstku ze stříbrného pevného amalgámu 1, vytvořeného v zúžené trubičce 2 obsahující vnitřní roztok 3, do kterého je ponořena AgSAE, popř. jiná pracovní elektroda 4, upevněná v trubičce 2. VPS je spolu s referenční 5 a pomocnou 6 elektrodou ponořen do měřeného roztoku 7 v nádobce 8. Elektrodotový systém je spojen s externím elektrochemickým systémem nebo polarografem 9. Elektrický potenciál AgAM 1 může být přitom nezávisle sledován externím voltmetrem 10, popř. může být můstek 1 nezávisle polarizován.



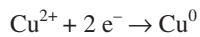
Obr. 1. Schéma uspořádání kombinovaného voltametricko-potenciometrického senzoru s můstkem ze stříbrného pevného amalgámu; 1 – můstek ze stříbrného pevného amalgámu, 2 – trubička, 3 – vnitřní roztok, 4 – pracovní elektroda, 5 – referenční elektroda, 6 – pomocná elektroda, 7 – měřený roztok, 8 – nádoba, 9 – polarograf, 10 – milivoltmetr

### Příprava můstku z pevného stříbrného amalgámu

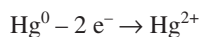
Stříbrný prášek byl napěchován do ústí zúžené trubičky 2 a pak byl tento prášek ponořen do kapalné rtuti. Amalgamace byla ukončena poté, co došlo ke smočení celého sloupce práškového stříbra kapalnou rtutí. Po vyjmutí byla trubička ponechána po dobu 6–12 hod. v klidu, dokud neproběhlo úplné ztuhnutí amalgámu. V případě, že bylo zamýšleno použít elektrodové uspořádání i v režimu sledování potenciálu nebo polarizace můstku, byla do stříbrného prášku v průběhu jeho pěchování vpravena teflonová kapilára s vyčnívajícím platinovým drátkem, a ty pak zůstaly zakotveny ve ztvrdlém amalgámu. Do trubičky s amalgamovým můstkem byl poté přidán vnitřní roztok 3 o pH 4,8, obsahující 0,2 M octanový pufr, 2% roztok kyseliny vinné a 10 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  (přidané ve formě  $\text{CuSO}_4$ ).

### Výsledky a diskuse

Amalgamové ISE citlivé na změnu koncentrace iontů těch kovů, které tvoří daný amalgám, jsou známé. Při ponoření VPS do měřeného roztoku se můstek z pevného amalgámu chová jako ISE na rtuťnaté ionty a na změnu koncentrace těchto iontů reaguje změnou potenciálu  $E_m$ . Na rozdíl od potenciometrie, u níž je snaha provádět měření v prakticky bezproudovém stavu, představuje VPS voltametrické čidlo, kterým protékají obvyklé voltametrické proudy. Po vložení určité hodnoty negativního potenciálu na pracovní elektrodu začne na povrchu AgSAE ve vnitřním roztoku probíhat redukce měďnatých iontů:

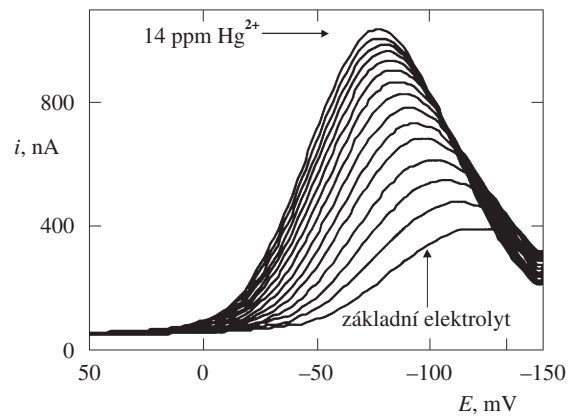


Úbytek kationtů ve vnitřním roztoku je vykompenzován uvolněním ekvivalentního množství rtuťnatých iontů z můstku:

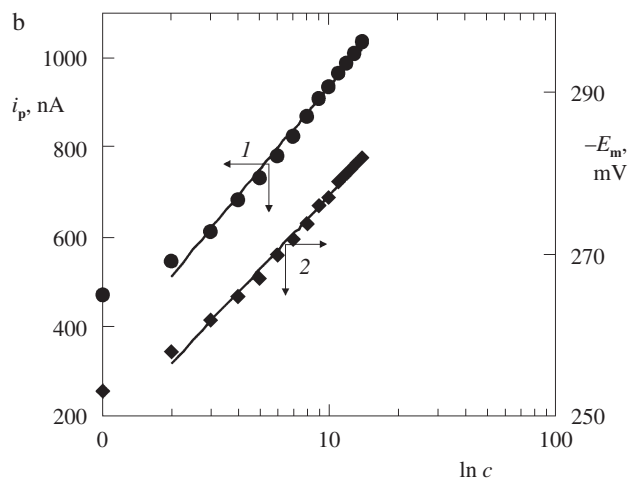
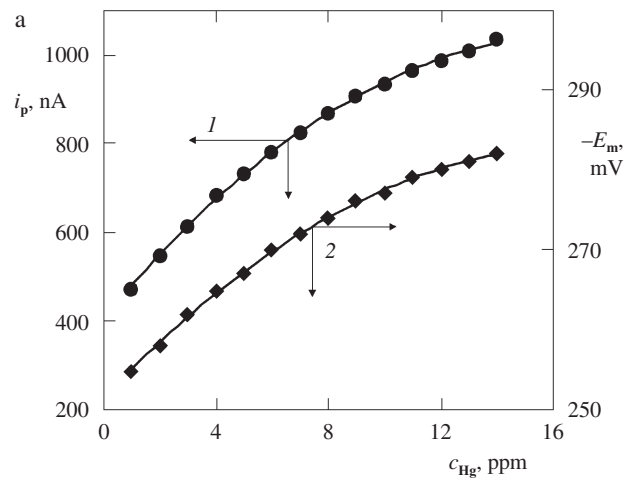


Na druhé straně můstku dochází současně k redukci rtuťnatých iontů z měřeného roztoku podle téhož reakčního schématu, avšak v opačném směru. Za určitých podmínek se na můstku mohou redukovat i jiné složky měřeného roztoku. Proto je pro správné fungování VPS nutné zvolit minimální potenciál akumulace, při kterém redukce iontů  $\text{Cu}^{2+}$  na pracovní elektrodě ještě probíhá. Přenos elektronů přes můstek je přitom závislý na obsahu přítomných rtuťnatých iontů v měřeném roztoku.

Otestování funkce uvedeného senzoru bylo provedeno v základním elektrolytu o pH 4,8 (0,14 M octanový pufr, 1,4% vinná kyselina; měřený roztok podle obr. 1). Hodnota potenciálu akumulace byla zvolena tak, aby měl pík rozpouštění mědi z AgSAE při měření v základním elektrolytu minimální hodnotu. Po přidávku iontů  $\text{Hg}^{2+}$  do základního elektrolytu se na AgSAE během akumulace vylučuje více mědi, což se projevuje zvýšením proudu rozpouštění mědi (viz obr. 2). Výsledné křivky znázorněné na obrázku 2 ukazují, že postupné přidávky rtuťnatých iontů do základního elektrolytu měly za následek pravidelné zvyšování registrovaného voltametric-



Obr. 2. Voltametrické křivky rozpouštění mědi zaznamenané pomocí voltametricko-potenciometrického senzoru v základním elektrolytu o pH 4,8 (0,14 M octanový pufr, 1,4% vinná kyselina) a za postupných přidávek 1–14 ppm  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $E_{ac} = -100$  mV,  $t_{ac} = 50$  s,  $E_{in} = -150$  mV,  $E_{fin} = +50$  mV



Obr. 3. Závislost výšky píku rozpouštění mědi na AgSAE ve vnitřním roztoku  $i_p$  (1) a potenciálu můstku ze stříbrného pevného amalgámu  $E_m$  (2) na koncentraci  $\text{Hg}^{2+}$  (a) a na logaritmu koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$  (b) v měřeném roztoku

kého píku oxidace mědi na AgSAE ve vnitřním roztoku. Souběžně s tím docházelo k posuvu potenciálu píku k pozitivním hodnotám. Závislost proudového voltametrického signálu (výšky píku  $i_p$ ) na koncentraci  $c$  rtuťnatých iontů v měřeném roztoku vykazovala logaritmický průběh (viz obr. 3a a 3b). Pozorované průběhy nasvědčovaly tomu, že proudová odezva popsání senzoru byla vůči  $\text{Hg}^{2+}$  výrazná. S rostoucí koncentrací  $\text{Hg}^{2+}$  docházelo ke změnám nernstovského potenciálu můstku  $E_m$ , a tím i ke změně potenciálu AgSAE, což se projevilo na hodnotě potenciálu píku. Tyto změny odpovídaly proto při výrazné selektivitě změnám koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$  a umožňovaly tak konstrukci kalibrační křivky  $i_p - c$  na obrázku 3a. Obrázek 3b ilustruje logaritmickou závislost potenciálu můstku  $E_m$  na koncentraci  $\text{Hg}^{2+}$ . Za předpokladu rychlého ustavování rovnovážného potenciálového rozdílu  $\Delta E$  AgAM vůči koncentraci  $\text{Hg}^{2+}$  v měřeném roztoku platí v souladu s Nernstovou-Petersovou rovnicí při vzrůstu koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$  z  $c_1$  na  $c_2$  teoreticky  $\Delta E = (RT / 2F) \ln(c_2 / c_1)$ . V uzavřeném polarizačním obvodu se pak potenciál píku  $\text{Cu}^{2+}$  ve vnitřním roztoku posouvá k pozitivnějším hodnotám o  $\Delta E_p = \Delta E$ . O tutéž hodnotu roste rozdíl mezi potenciálem píku  $E_p$   $\text{Cu}^{2+}$  a nastaveným potenciálem akumulace  $E_{ac}$ . Ve skutečnosti se tedy rozdíl potenciálu akumulace  $E_{ac}$   $\text{Cu}^{2+}$  ve vnitřním roztoku vůči  $E_p$  s postupně rostoucí koncentrací  $\text{Hg}^{2+}$  v měřeném roztoku zvětšuje. Akumulace  $\text{Cu}^{2+}$  na AgSAE probíhá tak za stále negativnějších potenciálů, a tudíž s vyšší účinností; to se projevuje pozorovaným růstem proudu píku  $\Delta I_p$   $\text{Cu}^{2+}$  s koncentrací  $\text{Hg}^{2+}$  v měřeném roztoku. Změna rovnovážného potenciálu AgAM s přidávkou  $\text{Hg}^{2+}$  do měřeného roztoku se tedy projevuje jak změřeným posuvem  $\Delta E_p$ , tak vzrůstem  $\Delta I_p$ .

Na rozdíl od ISE, které nedovolují měření komplexovaných iontů, naše pokusy provedené se základními elektrolyty tvořícími komplexy s  $\text{Hg}^{2+}$  (například s EDTA) ukazují, že pomocí VPS lze stanovit rtuť i v těchto roztocích.

Srovnání možností VPS s jinými voltametrickými metodami nebylo cílem této práce, ale lze poznamenat, že stanovení rtuti DPV se nejčastěji provádí při použití zlaté pracovní elektrody; její důkladná regenerace není však jednoduchá a ne vždy je spolehlivá, i když citlivost měření je velmi vysoká. Ve VPS jsou můstek a pracovní elektroda (AgSAE) pokryty meniskem rtuti a pro jejich dobrou regeneraci postačí pouze krátká elektrochemická předúprava; navíc je proces regenerace automatizován. Na zjištění konkrétních charakteristik VPS včetně jeho citlivosti a selektivity se nyní pracuje a výsledky budou publikovány později.

Popsané uspořádání ukázalo možnosti využití zmíněných kombinovaných voltametricko-potenciometrických měření pro selektivní sledování látek, které jsou v odpovídající interakci s můstkem, jehož složení nemusí být omezeno pouze na stříbrné amalgámy. Předběžné výsledky nasvědčují např. mož-

nostem uplatnění těchto senzorů i pro sledování obsahu  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a dalších složek roztoku za využití jiných amalgámů odpovídajícího složení.

*Autoři děkují GA ČR za finanční podporu práce v rámci grantu č. 204/97/K084 a č. 101/02/U111/CZ.*

## LITERATURA

1. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962.
2. Štulík K., Kalvoda R. (ed.): *Electrochemistry for Environmental Protection*. UNESCO ROSTE, Venice 1996.
3. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH, New York 1994.
4. Volke J.: Chem. Listy 91, 1043 (1997).
5. Novotný L.: Fresenius' J. Anal. Chem. 363, 55 (1999).
6. Švancara I., Konvalina J., Schachl K., Kalcher K., Vytřas K.: Electroanalysis 10, 435 (1998).
7. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
8. Yosypchuk B., Novotný L.: *US-CZ Workshop on Electrochemical Sensors*. Book of Abstracts, str. 26. Česká společnost chemická, Praha 2001.
9. Polaro-Sensors: *firemní materiály*, Praha 1997.
10. Koryta J., Dvořák J.: *Principles of Electrochemistry*. Wiley, New York 1987.
11. Skobets E. M., Abarbarchuk I. L., Drovok V. H., Yosypchuk B.: Ukr. Khim. Zh. 47, 455 (1981).
12. Yosypchuk B., Povkhan M. F.: USSR 1385793 (1987).

**B. Yosypchuk and L. Novotný** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **The Arrangement of a Combined Voltammetric-Potentiometric Sensor with the Solid Silver Amalgam Bridge**

An electroanalytical measurement scheme of a combined voltammetric-potentiometric sensor was designed, comprising a working electrode inserted into the internal solution of a proper depolarizer (e.g., 10 ppm Cu(II) in 0.2 M acetate buffer, containing 2 % of tartaric acid), which is separated from the analyzed solution by Ag or other solid amalgam links (SAL). Preparation of the Ag SAL was described. The sensor was successfully tested using solutions containing 1–14 ppm Hg(II). Linear dependences of voltammetric current or Ag SAL potential on logarithm of concentration were obtained. In contrast to ion-selective electrodes, the sensors can be also used for the determination of metal ions coordinated in complexes.

## VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ THALLIA VE VYBRANÝCH VZORCÍCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

JAROMÍRA CHÝLKOVÁ<sup>a</sup>,  
GABRIELA SVOBODOVÁ<sup>b</sup>, JAN KRISTA<sup>a</sup>  
a JANA MICHÁLKOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ústav ochrany životního prostředí, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, <sup>b</sup>Výzkumný ústav organických syntéz, a.s., 532 18 Pardubice

e-mail: Jaromira.Chylkova@upce.cz

Došlo dne 6.XII.2001

Klíčová slova: thallium, voltametrie, visící rtuťová kapková elektroda

### Úvod

Thallium patří mezi toxické prvky, kterým je třeba věnovat značnou pozornost. Do životního prostředí se dostává při zpracování rud a dále při spalování fosilních paliv. Vlivem prostorového rozptylu pak kontaminuje všechny sféry životního prostředí s následky, které nejsou dosud vyčerpávajícím způsobem prozkoumané. Díky složitým vzájemným vazbám mezi složkami ekosystému a potravním řetězcem se lidstvo již dočkalo nejednoho překvapení. V roce 1980 bylo proto thallium zařazeno organizací EPA do seznamu předních znečišťenin<sup>1</sup>.

Stanovením stopových koncentrací thallia se zabývala celá řada autorů. Thallium již bylo analyzováno v nejrůznějších matricích či produktech. Například Wang a spol. stanovovali thallium v konzervovaných potravinách a v přírodní vodě metodou anodické rozpouštěcí voltametrie s použitím rtuťové filmové elektrody<sup>2</sup>. Dosáhli vysoké citlivosti stanovení s dobrou reprodukovatelností. Allus a Brereton analyzovali cement a sedimenty. Vzorky rozpouštěli směsí HNO<sub>3</sub> s HF. Po přidání směsi HBr a Br<sub>2</sub> bylo trojmocné thallium extrahováno diethyletherem. Po jeho odpaření bylo thallium zredukováno hydrazinem na jednomocné a následovalo voltametrické stanovení metodou DPASV (diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie)<sup>3</sup>.

Při analýze praktických vzorků je třeba věnovat velkou pozornost přítomnosti olova, jehož půlvalnový potenciál leží v těsné blízkosti redukce thallných iontů. K jeho maskování se obvykle užívá EDTA. Stanovení probíhá při definovaném pH, v pufrovaném nebo nepufrovaném roztoku. Vliv pH není podrobně diskutován<sup>4,5</sup>.

Cílem této práce bylo ověření experimentálních podmínek, eliminujících vliv olova na přík thallia a dále aplikace metody na vybrané praktické vzorky z životního prostředí.

### Experimentální část

#### Chemikálie

Standardní roztok thallné soli (0,01 mol.l<sup>-1</sup>) byl připraven navážením 0,26637 g TlNO<sub>3</sub> (p.a., Lachema Brno) a rozpuštěním ve 100 ml vysoce čisté vody upravené zařízením MILLI Q+ (Millipore, USA); takto upravená voda byla používána i v dalších pokusech. Pracovní roztok thallia o koncentraci 1.10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup> byl připraven ředěním standardního roztoku.

Standardní roztok olovnaté soli (0,01 mol.l<sup>-1</sup>) byl připraven navážením 0,3312 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a rozpuštěním ve vodě. Po přidavku 1 ml konc. HNO<sub>3</sub> byl objem doplněn na 100 ml. Pracovní roztok (0,001 mol.l<sup>-1</sup>) používaný ke kvantitativnímu vyhodnocení obsahu olova v praktických vzorcích byl připraven ředěním standardního roztoku.

Hodnoty pH byly nastavovány pomocí citrátového, boritanového a 4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-sulfonátového (HEPES) tlumivého roztoku o koncentraci 0,01 mol.l<sup>-1</sup>.

K vyluhům thallných iontů z tuhých vzorků byla použita 1 M-HNO<sub>3</sub> (p.a.), k mineralizaci biologických vzorků byly použity koncentrovaná kyselina sírová a koncentrovaná kyselina dusičná (suprapur).

#### Apparatura

Analýzy byly prováděny na elektrochemickém analyzátoru EP 100 (HSC servis, Bratislava, Slovenská republika) s využitím tříelektrodeového systému – tužkové rtuťové elektrody, nasycené argentschloridové elektrody a pomocné platinové elektrody. Stanovení probíhalo technikou DPASV za těchto experimentálních podmínek: potenciál akumulace: -800 mV; doba nahromadění: 120–1800 s; počáteční potenciál: -800 mV; koncový potenciál: 0 mV; amplituda pulzu: 50 mV; rychlost nárůstu potenciálu: 30 mV.s<sup>-1</sup>. K měření pH sloužil pH-metr MV 870 (Präcitronic, NDR).

#### Pracovní postupy

Thallium bylo izolováno z reálných vzorků sazí a půdy loužením HNO<sub>3</sub> (1 mol.l<sup>-1</sup>) za spolupůsobení ultrazvuku po dobu 10 minut. Po odfiltrování tuhého podílu bylo v alikvótní části vyluhu nejdříve stanovováno olovo metodou DPASV. Kvantitativní analýza probíhala metodou standardního přídávku. Poté byl přidán chelaton 3 na výslednou koncentraci 8.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>, citrátový tlumivý roztok o výsledné koncentraci 8.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> a pH bylo upraveno hydroxidem sodným na hodnotu 5,2. Následovalo voltametrické stanovení thallia metodou DPV s využitím standardního přídávku.

Vzorky sazí o navážce 0,1 g byly louženy ve 20 ml kyseliny dusičné (1 mol.l<sup>-1</sup>). Půda byla předem vysušena na vzduchu, zbavena kamínků, zbytků rostlin a kořenů, mírně rozdrcena a prosáta přes síto o velikosti ok 2 mm. Tím byla získána jemnozrná I, z níž bylo navažováno k analýze po 1 g vzorku. Vyluh a jeho následné zpracování byly provedeny stejně jako u sazí.

Vysušené a rozdrcené vzorky jehličí o hmotnosti 1 g byly mineralizovány podle Kjeldahla směsí koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HNO<sub>3</sub> v poměru 1:8 za tepla na pískové lázni. Dále bylo postupováno výše popsáním způsobem.

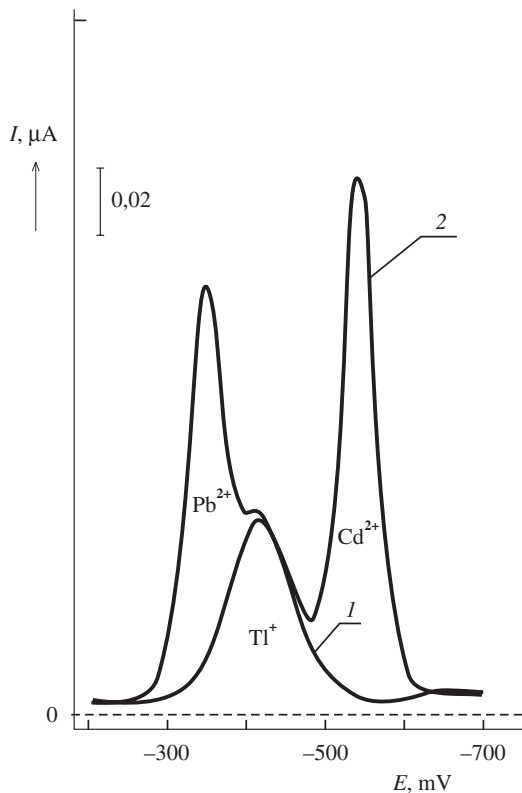


## Výsledky a diskuse

V reálných vzorcích životního prostředí je thallium vždy doprovázeno dalšími kovy, které ovlivňují jeho voltametrické stanovení. Zvláště rušivě působí olovo, jehož půlvalnový potenciál je velmi blízký půlvalnovému potenciálu thallia, a dále vyšší koncentrace kadmia. Tyto interference dokumentuje obr. 1. Je zde znázorněno ovlivnění píku thallia o koncentraci  $1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  obdobnou koncentrací olova a kadmia.

K maskování uvedených kovů se nejčastěji užívá chelaton 3, který je váže za vhodných podmínek do stabilních komplexů. Volbě těchto experimentálních podmínek je třeba věnovat velkou pozornost.

Voltametrické stanovení thallia v přítomnosti chelatonu 3 je výrazně ovlivňováno hodnotou pH. Za určitých podmínek se mění jak poloha píků, tak jejich výška. Podrobný vliv pH znázorňují obr. 2 a 3. Z obr. 2 je vidět, že až do hodnoty pH 5,5 se výška píků nemění. Při další alkalizaci analyzovaného roztoku se výška píků snižuje až do hodnoty pH 8,8. Dále již zůstává konstantní. Výška píků klesne na 35–40 % původní hodnoty. Na obr. 3 je znázorněn posun polohy píků. Je vidět, že se zvyšující se hodnotou pH se v rozsahu pH 5,6 až 8,8 píky posouvají směrem k negativnějším potenciálům. Toto chování

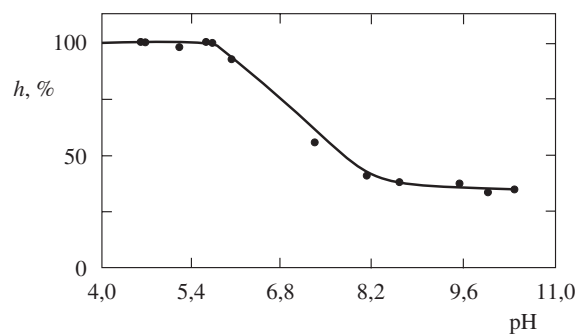


Obr. 1. Porovnání poloh píku thallia s píky olova a kadmia při voltametrickém stanovení metodou FS DPV; základní elektrolyt:  $0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ,  $c_{\text{Tl}} 1,0.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $c_{\text{Pb}} 1,07.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $c_{\text{Cd}} 1,11.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ; podmínky analýzy: počáteční potenciál  $-200 \text{ mV}$ , konečný potenciál  $-700 \text{ mV}$ , amplituda pulzu  $50 \text{ mV}$ , rychlost nárůstu potenciálu  $30 \text{ mV.s}^{-1}$ ; 1 – pík thallia, 2 – pík thallia spolu s píkem olova a kadmia

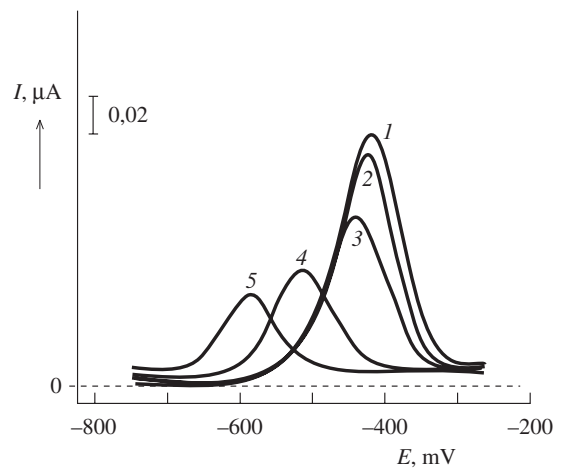
je pravděpodobně způsobeno tvorbou komplexu jednomocného thallia s EDTA, jehož existence je známa<sup>6</sup>.

Z uvedených skutečností vyplývá, že stanovení thallia za přítomnosti chelatonu 3 by nemělo probíhat při vyšším pH než 5,5. V opačném případě dochází k poklesu citlivosti metody a pokud by nebyla zajištěna konstantní hodnota pH během analýzy, mohla by přítomnost thallia uniknout pozornosti. Po přidavku standardu by došlo k posunu polohy jeho píku.

Respektují-li se výše uvedené skutečnosti, lze voltametricky spolehlivě stanovit velmi nízké koncentrace thallia, a to i v přítomnosti nadbytku olova. V tabulce I jsou shrnuty výsledky opakované analýzy roztoku, obsahujícího  $5,22.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$  thallia. Statistické vyhodnocení programem ADSTAT potvrdilo, že výsledky jsou dostatečně přesné i správné. Tabulka II uvádí výsledky opakovaného stanovení  $2,13 \mu\text{g}$  thallia



Obr. 2. Závislost relativní výšky píku thallia na pH při voltametrickém stanovení metodou DPASV v přítomnosti chelatonu 3; základní elektrolyt:  $0,005 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HEPES}$ ,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  citrátový tlumivý roztok,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  boritanový tlumivý roztok,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  chelaton 3,  $c_{\text{Tl}} 5,22.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ; podmínky analýzy: potenciál akumulace  $-800 \text{ mV}$ , doba akumulace  $120 \text{ s}$ , amplituda pulzu  $50 \text{ mV}$ , rychlost nárůstu potenciálu  $30 \text{ mV.s}^{-1}$



Obr. 3. Vliv pH na výšku ( $h$ ) a polohu píku thallia při voltametrickém stanovení metodou DPASV v přítomnosti chelatonu 3; základní elektrolyt:  $0,005 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HEPES}$ ,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  citrátový tlumivý roztok,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  boritanový tlumivý roztok,  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  chelaton 3,  $c_{\text{Tl}} 5,22.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ; podmínky analýzy: potenciál akumulace  $-800 \text{ mV}$ , doba akumulace  $120 \text{ s}$ , amplituda pulzu  $50 \text{ mV}$ , rychlost nárůstu potenciálu  $30 \text{ mV.s}^{-1}$ ; 1 – pH 4,6; 2 – pH 5,7; 3 – pH 6,5; 4 – pH 8,1 a 5 – pH 9,5

ve 20 ml roztoku, obsahujícího 100× větší koncentraci olova, které bylo maskováno 0,1 mol.l<sup>-1</sup> chelatonem 3 při pH 5,5. Chyba stanovení se pohybovala od hodnoty -2,4 % do 18,8 %, což je v oboru stanovované koncentrace přijatelné. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v případě, kdy přítomné olovo převyšovalo thallium o tři řády.

Metoda byla aplikována především na vzorky, u nichž se dá výskyt thallia předpokládat. Jedná se o saze, popílek a úlet ze sklářské pece. Nalezené hodnoty jsou uvedeny v tabulce III. Z nich je zřejmé, že tyto odpadní látky jsou kontaminovány významným obsahem thallia, a proto by mělo být s nimi patřičně nakládáno.

Dále bylo thallium hledáno v půdách a ve vzorcích jehličí. Vzorky byly získány jednak ze zemědělské oblasti s malým

Tabulka I

Výsledky voltametrického stanovení thallia v modelových roztocích metodou DPASV (základní elektrolyt: 0,1 mol.l<sup>-1</sup> citrátový tlumivý roztok o pH 5,5; 0,01 mol.l<sup>-1</sup> chelaton 3; stanovováno 213,36 ng Tl<sup>+</sup> ve 20 ml analyzovaného roztoku ( $c_{Tl} 5,22 \cdot 10^{-8}$  mol.l<sup>-1</sup>); podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 10 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s<sup>-1</sup>)

Číslo měření	Stanoveno <sup>a</sup> [ng.(20 ml) <sup>-1</sup> ]	Výtěžnost [%]
1	229,71	107,66
2	213,36	100,00
3	221,94	104,02
4	228,89	107,28
5	213,36	100,00

<sup>a</sup> Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 221,45; směrodatná odchylka: 7,98; 95% interval spolehlivosti: dolní mez 211,54, horní mez 231,36

Tabulka II

Výsledky voltametrického stanovení modelových roztoků thallia v přítomnosti nadbytku olova metodou DPASV (základní elektrolyt: 0,01 mol.l<sup>-1</sup> citrátový tlumivý roztok o pH 5,5; 0,1 mol.l<sup>-1</sup> chelaton 3; stanovováno 2,13 μg Tl<sup>+</sup> ve 20 ml analyzovaného roztoku v přítomnosti 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 10 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s<sup>-1</sup>)

Číslo měření	Stanoveno <sup>a</sup> [μg.(20 ml) <sup>-1</sup> ]	Výtěžnost [%]
1	2,27	106,57
2	2,20	103,29
3	2,08	97,65
4	2,53	118,78
5	2,51	117,84

<sup>a</sup> Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 2,32; směrodatná odchylka: 0,2; 95% interval spolehlivosti: dolní mez 2,07, horní mez 2,57

Tabulka III

Výsledky voltametrického stanovení thallia metodou DPASV ve vybraných pevných vzorcích (základní elektrolyt: 0,01 mol.l<sup>-1</sup> citrátový tlumivý roztok, 0,01 mol.l<sup>-1</sup> chelaton 3; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 6 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s<sup>-1</sup>)

Vzorek	Číslo měření	Stanoveno [mg.kg <sup>-1</sup> ]		Průměrný obsah Tl <sup>+</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]
		Pb <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	
Saze I	1	122	2,89	2,61
	2		2,81	
	3		2,42	
	4		2,31	
Saze II	1	137,4	5,03	5,41
	2		5,5	
	3		5,7	
Popílek	1	132,4	7,88	7,39
	2		6,47	
	3		7,83	
Úlet z tavicí pece	1	112,6.10 <sup>3</sup>	7,59	7,59

průmyslovým zatížením a také z okolí sklárny. Thallium bylo nalezeno pouze v půdě, která pocházela ze sousedství sklářského závodu. Nalezené hodnoty závisely na vzdálenosti místa odběru od závodu, jak ukazuje tabulka IV.

Vzorky jehličí, pocházející z okolí sklářského podniku, byly po mineralizaci podrobeny analýze s třicetiminutovou akumulací. Na získaném voltametrickém záznamu byl postřehnutelný slabý náznak píku thallia, kvantitativně jej však nebylo možné vyhodnotit.

## Závěr

Z výsledků práce vyplývá, že při maskování olova, případně dalších kovových iontů ve vzorcích, v nichž je voltamet-

Tabulka IV

Výsledky voltametrického stanovení thallia metodou DPASV v půdních vzorcích (základní elektrolyt: 1 mol.l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 8.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> citrátový tlumivý roztok, 8.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> chelaton 3; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 30 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s<sup>-1</sup>)

Vzorky půd	Místo odběru	Nalezený obsah Tl <sup>+</sup> [μg.kg <sup>-1</sup> ]
I	zemědělská oblast	0
II	200 m na sever od sklárny	105
III	50 m na západ od sklárny	45
IV	50 m na východ od sklárny	32
V	3000 m na sever od sklárny	32

ricky stanovováno thallium, je třeba věnovat velkou pozornost volbě pH. To by nemělo být větší než 5,5. V opačném případě se snižuje citlivost metody a dochází k posunu píku thallia.

Ve většině zvolených praktických vzorků bylo thallium nalezeno, z čehož je zřejmé, že spalovací procesy patří mezi významné zdroje thallia v životním prostředí. Na základě zjištěných výsledků také nelze vyloučit, že zdrojem thallia může být sklářský průmysl zabývající se výrobou olovnatého skla.

#### LITERATURA

1. Bonelli J. E., Taylor H. E., Skogerboe R. K.: *Anal. Chim. Acta* 118, 243 (1980).
2. Wang S., Du W., Zhan Q.: *ShipinYu Fajiao Gongye* (1987); *Chem. Abstr.* 108, 166 204 (1987).
3. Allus M. A., Brereton R. G.: *Analyst* 117, 1075 (1992).
4. You N., Neeb R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 314, 394 (1983).
5. Opydo J.: *Mikrochim. Acta* 2, 15 (1989).
6. Přibil R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.

**J. Chýlková<sup>a</sup>, G. Svobodová<sup>b</sup>, J. Krista<sup>a</sup>, and J. Michálková<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Chemistry of Environment Protection, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice,* <sup>b</sup>*Research Institute of Organic Syntheses Co., Pardubice*): **Voltammetric Determination of Thallium in Selected Samples from the Environment**

The influence of pH on voltammetric determination of thallium in the presence of EDTA was studied. It was found that pH of analyzed solutions containing lead masked with EDTA should be lower than 5.5, otherwise the Tl peak decreases and changes its position. The method was used for the determination of Tl in soot, ash, dust, and glass particles.

## PRAKTICKÉ POUŽITÍ KOVOVÉHO ŽELEZA VE FENTONOVÉ REAKCI NA ČIŠTĚNÍ BAREVNÝCH ODPADNÍCH VOD

JOSEF PROUSEK a SOŇA PRIESOLOVÁ

*Katedra environmentálního inženýrství, Fakulta chemické a potravinářské technologie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika  
e-mail: prousek@chtf.stuba.sk*

Došlo dne 27.V.2002

Klíčová slova: Fentonova reakce, kovové železo, oxidační degradace barviv

### Úvod

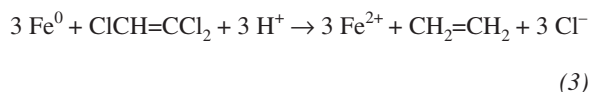
Fentonova reakce patří mezi úspěšné a v současnosti stále častěji používané technologie čištění vod<sup>1-4</sup>. Nejúčinnějšími jsou takové postupy, ve kterých je generován reaktivní hydroxylový radikál. Fentonova reakce představuje právě takový oxidační systém. Vlastní Fentonova reakce spočívá v reakci H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a solí Fe<sup>2+</sup> (Fentonovo činidlo) za produkce radikálu HO<sup>•</sup> podle rovnice<sup>5-7</sup>



Jak z rovnice (1) vyplývá, představuje síran železnatý (nebo jiná železnatá sůl) vedle peroxidu vodíku nejdražší složku Fentonova činidla. V předložené práci jsme se proto zaměřili na prozkoumání možnosti využití odpadních železných hoblin (Fe<sup>0</sup>) jako zdroje iontů Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub>), který vzniká reakcí Fe<sup>0</sup> s kyselinou sírovou:



Systém Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potom představuje novou modifikaci Fentonovy reakce a můžeme jej zařadit mezi reakce FLR (Fenton-like reactions). Většinou je Fe<sup>0</sup> využíváno jako redukční a dehalogenační činidlo. Tímto postupem byly redukovány především halogenovaná rozpouštědla a aromatické sloučeniny (chlorfenoly a PCB)<sup>8</sup>. Redukční dehalogenace (hydrogenolýza) byla popsána v práci<sup>9</sup>. Úplnou dechloraci trichlorethenu až na ethen představuje sumární rovnice<sup>10,11</sup>



Podobně byly Fe<sup>0</sup> redukovány i mono-, di-, a trichloroctové kyseliny<sup>12</sup>. Ve všech případech běží postupná dehalogenace, což vede ke vzniku početných intermediátů. Rizikovým intermediátem dehalogenace chlorethylenů je vinylchlorid, látka vykazující karcinogenní účinky.

Analogicky byly Fe<sup>0</sup> redukovány nitroaromáty. Například z nitrobenzenu vzniká anilin<sup>13</sup>. Rizikovými intermediáty jsou v tomto případě nitrosobenzen a fenylhydroxylamin. Kontinuální systém využívající Fe<sup>0</sup> na redukci nitrobenzenu byl popsán v práci<sup>14</sup>. Jako v mnoha jiných pracích se i zde autoři snažili zvýšit výkonnost systému zvětšením povrchu Fe<sup>0</sup>, a to použitím práškového železa, které se používá ve většině popsaných prací.

Redukční dehalogenace bylo použito i k degradaci azobarviv<sup>15,16</sup>. V práci<sup>16</sup> bylo testováno 9 různých azobarviv. Bylo zjištěno, že jejich redukcí vznikají podle charakteru příslušného azobarviva 2 různé aromatické aminy. Zvýšení účinnosti bylo dosaženo ozařováním systému UV zářením<sup>17</sup> nebo použitím ultrazvuku<sup>18</sup>.

Fe<sup>0</sup> je jako velmi dobrý donor elektronů i dobrým redukčním činidlem široké škály různých organických sloučenin. Těto skutečnosti se rovněž využívá i k remediaci znečištěné půdy<sup>19-22</sup>. Například půda kontaminovaná<sup>23</sup> metolachlorem byla čištěna systémy Fe<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nebo Fe<sup>0</sup>/CH<sub>3</sub>COOH. Kinetikou dehalogenace trichlorethenu se zabývá nová práce<sup>24</sup>.

Podle dostupných literárních údajů existuje doposud jediná práce, která využívá Fe<sup>0</sup> podobně, jako je tomu v případě našeho postupu. V této práci<sup>25</sup> autoři použili systém H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/práškové železo na degradaci různých barviv při optimálním pH 2–3. V závěru této práce autoři zdůrazňují, že tento postup je lepší než klasická Fentonova reakce (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), protože rozpouštěním Fe<sup>0</sup> v kyselině je průběžně zajišťován přísun potřebných iontů Fe<sup>2+</sup> po celý čas reakce. Hlavní praktickou nevýhodou tohoto postupu je potřeba centrifugace práškového železa po skončení reakce. Tato nevýhoda byla odstraněna v naší práci pevně uchycenými hoblinami Fe, což přispělo k jednoduché manipulaci s kovovým Fe<sup>0</sup>. Rovněž aplikace postupu zvaného koagulace, iniciovaná Fentonovou reakcí<sup>26,27</sup>, tj. neutralizace a přidavek koagulantu a flokulantu ve finálním stupni reakce, vedla k podstatně lepším výsledkům.

### Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) se uskutečnilo modifikovanou semimikrometodou podle<sup>28</sup>. Odstraněná barevnost byla měřena na spektrofotometru Specol 11 a stanovení koncentrace barviva bylo provedeno podle<sup>29</sup>. Hodnoty pH byly změněny pH-metrem 3150 Jenway (U.K.). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid (PAC-10 Novafloc, NCHZ Nováky) a jako flokulant 0,1% vodný roztok Zetag 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty se prováděly v 500 ml Erlenmayerově baňce na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min<sup>-1</sup>. Jako kovové železo byly použity odpadní železné hobliny z obráběcích procesů. Před vlastním použitím byly hobliny nejdříve odmaštěny pomocí saponátu, několikrát promyty vodou a před vlastním použitím krátce aktivovány ve zředěné kyselině sírové. Po ukončení experimentu byly opláchnuty deionizovanou vodou a bez další aktivace opět použity v následující reakci. Hobliny byly navlečeny na skleněnou tyčinku tvaru velkého písmena J (v její dolní části), která se po aktivaci vložila přímo do reagujícího roztoku. Tímto postupem se zabránilo brzdění až zastavení magnetické

kého míchadla způsobenému k němu přichycenými železnými hoblinami.

Touto reakcí byla degradována 3 komerčně dostupná barviva, a to ostazinová žluť H-5G (C.I. Reactive Yellow 3), ostazinová modř H-P (C.I. Reactive Blue 13) a ostazinová zeleň H-3G (C.I. Reactive Green 8).

#### Odbarvení a odstranění organických látek

K degradaci barviv a organických látek byl použit následující obecný postup: Do 300 ml vodného roztoku barviva se při 20 °C za míchání na elektromagnetickém míchadle přidalo 0,05 ml koncentrované kyseliny sírové a přibližně 2 g železných hoblin přichycených na skleněné tyčince. Po 10 minutovém indukčním čase se po částech přidávaly příslušné dávky 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (poznámka A). Po 2 (1 a 0,5) hodinách (poznámka B) míchání reakce 30 minut stálo. Potom se pH upravilo 20% roztokem NaOH na hodnotu 7. Ke vzniklé sraženině byla za intenzivního míchání přidána 1 kapka koagulantu PAC 10 a 1 kapka flokulantu a směs byla ponechána 1 h sedimentovat. Z čiré kapaliny se potom stanovila hodnota CHSK a odstraněné barevnosti (poznámka C, viz tabulka I).

Poznámka A: 0,8 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo přidáno v pravidelných intervalech po 0,2 ml dávkách, 0,4 ml a 0,2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo přidáno po 0,1 ml dávkách.

Poznámka B: Pro barvivo ostazinová modř H-P s koncentrací 300 mg.l<sup>-1</sup> byly zkoušeny reakční časy 2, 1 a 0,5 h (viz tabulka II).

Poznámka C: Jak ukázala měření zbytkové barevnosti, ve všech experimentech byla barevnost odstraněna prakticky na 100 %.

Tabulka I

Redukce CHSK ( $\eta_{\text{CHSK}}$  %) pro ostazinovou žluť H-5G/ostazinovou modř H-P/ostazinovou zeleň H-3G

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ml]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%] při koncentraci barviv [mg.l <sup>-1</sup> ]			
	200	300	400	500
0,8	67/79/73	70/81/89	79/82/89	80/91/85
0,4	63/65/32	63/71/80	77/57/76	77/84/64
0,2	46/56/64	54/89/67	73/73/66	75/72/48

Tabulka II

Redukce CHSK ( $\eta_{\text{CHSK}}$  %) pro ostazinovou modř H-P s koncentrací  $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$  a pro různé reakční časy

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ml]	$\eta_{\text{CHSK}}$ [%] za dobu reakce [h]		
	2,0	1,0	0,5
0,8	64	61	83
0,4	92	92	72
0,2	75	67	–

## Výsledky a diskuse

Problémy spojené s čištěním barevných odpadních vod lze principiálně rozdělit na dvě velké skupiny, a to na problém spojený s vhodnou technologií čištění, která tyto vody především odbarví a svojí oxidační silou rovněž v podstatné míře odstraní organické znečištění; druhým problémem je ekonomická náročnost použitého postupu, tedy za jakou cenu a v jaké kvalitě bude voda vyčištěna. Právě Fentonova reakce patří k ekonomicky i technologicky málo náročným postupům. V souvislosti s tím patří peroxid vodíku a síran železnatý k principiálním a současně i nejdrazším chemikáliím při aplikaci Fentonovy reakce. Navíc byl v minulém roce síran železnatý vyhlášen za strategickou surovinu, jeho cena se podstatně zvýšila a naopak jeho dostupnost se podstatně snížila. Vzhledem k tomu, že se Fentonova reakce provádí v kyselém prostředí zředěné kyseliny sírové (optimální rozsah pH 2–4), bylo této okolnosti využito v této práci ke generování FeSO<sub>4</sub> (Fe<sup>2+</sup>) *in situ*, a to v průběhu celé reakce. V souvislosti s tím bylo nutno vyřešit otázku potřebné dávky koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a délky reakčního času, a to tak, aby byl Fe<sup>2+</sup> skutečně generován po celou reakční dobu a aby zbytková koncentrace kyseliny na konci reakce byla co nejnižší z důvodu finální neutralizace. Na základě odzkoušených postupů lze předběžně učinit tyto závěry: Použité množství kovového železa 2 g bylo dostatečné, podobně jako přídavek 0,05 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> takže výchozí hodnota pH roztoku se pohybovala okolo 2. Při zvoleném reakčním čase 2 h byly všechny barevné roztoky úplně odbarveny. Z výsledků s ostazinovou modř H-P vyplývá, že je možné reakční čas ještě zkrátit. I použití nejmenšího množství 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 ml (tj.  $c = 219 \text{ mg.l}^{-1}$ ) vedlo k úplnému odbarvení roztoků a k podstatnému snížení CHSK. Všeobecně lze rovněž konstatovat, že k redukčnímu odbarvení barevných roztoků přispívá i uvolněný vodík, který se vyvíjí v průběhu celé reakce.

### Ostazinová žluť H-5G

V případě ostazinové žluti H-5G (C.I. Reactive Yellow 3,  $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ ) při její koncentraci  $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$  bylo při použití 0,1 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> testováno i množství použitého H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a způsob jeho přidávání. Z výsledků této série pokusů vyplývá, že jednorázový přídavek se zvyšováním použitého množství peroxidu vede k snížení CHSK. Tak pro uvedenou koncentraci  $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$  byla CHSK redukována na 53 % (0,4 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 43 % (0,8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 35 % (1,6 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Když byl peroxid přidáván po částech, byla CHSK pro stejnou koncentraci barviva redukována na 42 % (0,8 ml) a na 64 % (0,2 ml). Proto byl ve všech dalších experimentech H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> přidáván po částech v pravidelných časových intervalech, aby byl vedle trvale přítomných iontů Fe<sup>2+</sup> rovněž H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> přítomen po celý reakční čas.

Z dalších pokusů vyplynulo, že přídavek 0,05 ml konc. kyseliny sírové a postupné přidávání H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v průběhu 2 h reakce vedlo prakticky ke 100% odstranění barevnosti a rovněž k výraznému poklesu CHSK (viz tabulka I).

### Ostazinová modř H-P

Dalším testovaným barvivem byla ostazinová modř H-P (C.I. Reactive Blue 13,  $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$ ). Pro koncentraci  $c =$

300 mg.l<sup>-1</sup> byly podle výše uvedeného experimentálního postupu přidány nejdříve 1 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,8 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. V tomto případě byla účinnost snížení CHSK 92 % a barevnosti 100 %.

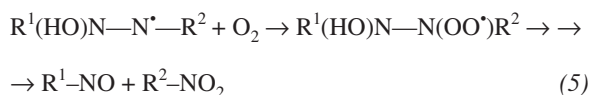
Další zkoušenou koncentrací byl přírůstek 0,1 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. V tomto případě byla účinnost odstranění CHSK 78 % (0,8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 83 % (0,4 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 89 % (0,2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Jak se v dalších experimentech ukázalo, vedl přírůstek 0,05 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> k optimálnímu počátečnímu pH ≈ 2,0. Toto množství H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rovněž stačilo na rozpouštění Fe<sup>0</sup> v průběhu celé reakce a konečná úprava pH na neutrální vedla k dalšímu snížení spotřeby roztoku NaOH.

Pro toto barvivo byla testována i potřebná reakční doba. Jak vyplývá z výsledků uvedených v tabulce II, z testovaných reakčních časů 2,0, 1,0 a 0,5 h byl i poslední uvedený dostatečným reakčním intervalem na úplné odbarvení roztoků a účinné snížení CHSK. Rozdíl hodnot pro  $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$  uvedené v tabulce I a II pro reakční čas 2 h svědčí o poměrně malé reprodukovatelnosti stanovení CHSK.

### Ostazinová zeleň H-3G

Posledním testovaným barvivem byla ostazinová zeleň H-3G (C.I. Reactive Green 8,  $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ ). Jak vyplývá z tabulky I, byla CHSK pro použité koncentrace 200–500 mg.l<sup>-1</sup> výrazně snížena. I v případě tohoto barviva nebyla pozorována žádná zbytková barevnost.

Z hlediska chemického složení představují ostazinová žluť H-5G a ostazinová zeleň H-3G azobarviva, zatímco ostazinová modř H-P je antrachinonové barvivo (2 molekuly barviva jsou komplexovány do Cu-komplexu). Chemická struktura degradovaných barviv může významně ovlivňovat i vlastní průběh Fentonovy reakce. Pro degradaci azobarviva můžeme předpokládat v prvním kroku reakce adici radikálu HO<sup>•</sup> na vazbu –N=N– s následným oxidačním štěpením po reakci s O<sub>2</sub> takto:



Pro tento průběh svědčí i velmi rychlé odbarvení roztoku na začátku reakce (adice radikálu HO<sup>•</sup> na chromofor).

### Závěr

V předložené práci byl testován nový oxidační systém Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Degradaci byla podrobena komerčně dostupná barviva ostazinová žluť H-5G, ostazinová modř H-P a ostazinová zeleň H-3G. Pro všechny testované koncentrace použitého barviva (200–500 mg.l<sup>-1</sup>), jakož i pro všechna použítá množství H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo dosaženo prakticky úplného odbarvení výchozích barevných roztoků a rovněž byla ve vysoké míře snížena hodnota CHSK. Odpadní železné hobliny se tak jeví jako vhodný zdroj solí Fe<sup>2+</sup> v takto modifikované Fentonově reakci.

*Tato práce vznikla s podporou projektu VEGA evid. č. 1-7346/20 a projektu CHTF evid. č. A-39/2000. Autoři děkují panu doc. Ing. P. Hodulovi, PhD., za poskytnutí testovaných barviv.*

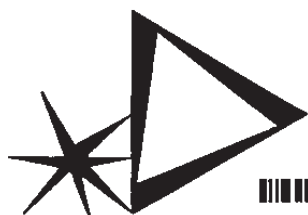
### LITERATURA

- Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.: *Water Res.* 36, 1143 (2002).
- MacKay A. A., Pignatello J. J.: *Helv. Chim. Acta* 84, 2589 (2001).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 218 (2001).
- Zoh K.-D., Stenstrom M. K.: *Water Res.* 36, 1331 (2002).
- Fenton H. J. H.: *J. Chem. Soc.* 65, 899 (1894).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 190 (2001).
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N.: *Water Res.* 35, 2129 (2001).
- Matheson L. J., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045 (1994).
- Gotpagar J., Grulke E., Tsang T., Bhattacharyya D.: *Environ. Progress* 16, 137 (1997).
- Boronina T., Klabunde K. J., Sergeev G.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1511 (1995).
- Orth W. S., Gillham R. W.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 66 (1996).
- Hozalski R. M., Zhang L., Arnold W. A.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 2258 (2001).
- Agrawal A., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 153 (1996).
- Mantha R., Taylor K. E., Biswas N., Bewtra J. K.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 3231 (2001).
- Cao J., Wei L., Huang Q., Wang L., Han S.: *Chemosphere* 38, 565 (1999).
- Nam S., Tratnyek P. G.: *Water Res.* 34, 1837 (2000).
- Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M., Wu X.: *Water Res.* 34, 2408 (2000).
- Geiger C. L., Ruiz N. E., Clausen C. A., Reinhart D. R., Quinn J. W.: *Water Res.* 36, 1342 (2002).
- Hundal L. S., Singh J., Bier E. L., Shea P. J., Comfort S. D., Powers W. L.: *Environ. Pollut.* 97, 55 (1997).
- Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *J. Environ. Qual.* 27, 1240 (1998).
- Singh J., Shea P. J., Hundal L. S., Comfort S. D., Zhang T. C., Hagl D. S.: *Weed Sci.* 46, 381 (1998).
- Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1488 (1999).
- Comfort S. D., Shea P. J., Machacek T. A., Gaber H., Oh B.-T.: *J. Environ. Qual.* 30, 1636 (2001).
- Venkatapathy R., Bessingpas D. G., Canonica S., Perlinger J. A.: *Appl. Catal., B* 37, 139 (2002).
- Tang W. Z., Chen R. Z.: *Chemosphere* 32, 947 (1996).
- Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 91, 48 (1997).
- Prousek J., Dömötörövá J.: *Chem. Listy* 94, 331 (2000).
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
- Vavreková L.: *Diplomová práce*. FCHPT-STU, Bratislava 2001.

**J. Prousek and S. Priesolová** (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Practical Utilization of Zero-Valent Iron in Fenton Reaction for Treatment of Coloured Waste Waters**

Water solutions of direct dyes such as Ostazine Yellow H-5G (C.I. Reactive Yellow 3), Ostazine Blue H-P (C.I.

Reactive Blue 13), and Ostazine Green H-3G (C.I. Reactive Green 8) were decolourized by the Fenton reaction using zero-valent iron (Fe shavings) as a source of Fe<sup>2+</sup> cations. The best results were obtained using 0.05 ml of conc. sulfuric acid, reaction time 2 h, and successive addition of hydrogen peroxide during the reaction. In all experiments the colour was completely removed. The used method also led to a significant decrease in chemical oxygen demand in waste waters.



### SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI

odborná skupina vibrační spektroskopie  
ve spolupráci s Ústavem analytické chemie VŠCHT

pořádá

- a) kurz **MĚŘENÍ VIBRAČNÍCH SPEKTER** (20.1.–24.1.2003)
- b) kurz **INTERPRETACE VIBRAČNÍCH SPEKTER** (27.1.–31.1.2003)
- c) kurz **KVANTITATIVNÍ MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE** (3.2.–6.2.2003)

Kurzy se budou konat na VŠCHT, Praha 6, Technická 5  
Zahájení kurzů vždy v pondělí v 9.00 hodin  
Program: dopoledne přednášky, odpoledne cvičení na přístrojích

Účastnický poplatek za jednotlivé kurzy  
pro kolektivní členy Společnosti 3 000,- Kč  
pro ostatní 3 900,- Kč

Pro účastníky všech kurzů je účastnický poplatek  
pro kolektivní členy 7 000,- Kč  
pro ostatní 9 100,- Kč

Závaznou přihlášku zašlete nejpozději do 6. prosince 2002 na adresu sekretariátu:  
Spektroskopická společnost Jana Marka Marci  
Thákurova 7  
166 29 Praha 6  
tel/fax: 233 332 343  
e-mail: immss@spektroskopie.cz

Upozorňujeme, že počet účastníků je omezen.  
Účastníci obdrží osvědčení o absolvování kurzu.

Přihlášeným účastníkům zašleme: program kurzu  
fakturu na zaplacení účastnického poplatku.

Prof. Karel Volka, CSc  
předseda  
Spektroskopické společnosti  
Jana Marka Marci

## VÝUKA CHEMIE

### BIOGÉNNE PRVKY VO VYUČOVANÍ CHÉMIE

DANICA MELICHERČÍKOVÁ<sup>a</sup>  
a MILAN MELICHERČÍK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra vlastivedy a prírodovedy, Pedagogická fakulta, Univerzita Mateja Bela, Ružová 13, 974 11 Banská Bystrica,

<sup>b</sup>Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika

e-mail: dmelicher@pdf.umb.sk, melicher@fpv.umb.sk

Došlo dňa 6.XII.2001

Kľúčové slová: bioanorganická chémia, periodická sústava prvkov, biogénne prvky, vyučovanie chémie, radikály, kyslíkové radikály, účinky radikálov na ľudský organizmus

### Obsah

1. Úvod
2. Biogénne prvky a periodická sústava prvkov
3. Kyslík – kyslíkové radikály
  - 3.1. Význam kyslíkových radikálov pre organizmus
  - 3.2. Nežiaduce účinky kyslíkových radikálov na organizmus
  - 3.3. Zdroje kyslíkových radikálov
  - 3.4. Odbúravanie kyslíkových radikálov v organizme
4. Záver

### 1. Úvod

Vo všeobecnej a anorganickej chémii charakterizujeme jednotlivé chemické prvky na základe ich fyzikálnych a chemických vlastností. Rozdeľujeme ich na kovy a nekovy, určujeme ich skupenstvo za bežných podmienok, ale aj vzájomnú reaktivnosť. Tieto vlastnosti sú symbolicky, alebo farebne vyznačené pri značke jednotlivých chemických prvkov aj v periodických sústavách prvkov (PSP). Zriedkavejšie bývajú zvýraznené toxické účinky chemických prvkov. S upozornením "JED!" sa stretávame v PSP najmä pri chlóre a ortuti. Nie je to tým, že by neexistovalo viac chemických látok s toxickým účinkom na živé organizmy, ale tým, že sú to prevažne zlúčeniny chemických prvkov, a nie samotné chemické prvky.

### 2. Biogénne prvky a periodická sústava prvkov

V poslednej dobe sa stretávame s PSP, v ktorých je zachytený vzťah chemického prvku (atómov, molekúl, iónov, zlúčenín) k ľudskému organizmu. Bývajú v nich farebne vyzna-

čené biogénne prvky, teda chemické prvky nevyhnutné pre ľudský organizmus. Pri objasňovaní pojmu biogénny prvok na hodinách chémie je žiaduce sa nad pojmom zamyslieť a položiť otázku: Aké kritériá musí chemický prvok spĺňať, aby bol zaradený medzi biogénne prvky?

Aby mohli na položenú otázku odpovedať študenti, je vhodné im predložiť okrem periodickej sústavy prvkov aj tabuľku elementárneho zloženia ľudského tela (tabuľka I).

Tabuľka I  
Elementárne zloženie ľudského tela<sup>1</sup>

Prvok	Symbol	Rok objavenia	Priemerné množstvo prvku v tele dospelého človeka s hmotnosťou 70 kg		
			celkom [g]	[g.kg <sup>-1</sup> ]	[%]
Kyslík	O	1773	45500,0	650,0	65,0
Uhlík	C	p.n.l.	12600,0	180,0	18,0
Vodík	H	1766	7000,0	100,0	10,0
Dusík	N	1772	2100,0	30,0	3,0
Vápnik	Ca	1808	1050,0	15,0	1,5
Fosfor	P	1669	700,0	10,0	1,0
Draslík	K	1807	175,0	2,5	0,25
Síra	S	p.n.l.	175,0	2,5	0,25
Chlór	Cl	1774	105,0	1,5	0,15
Sodík	Na	1807	90,0	1,29	0,13
Horčík	Mg	1808	30,1	0,43	0,043
Železo	Fe	p.n.l.	4,5	0,06	0,006
Zinok	Zn	1746	3,0	0,043	0,004
Fluór	F	1771	2,6	0,04	0,004
Kremík	Si	1824	1,4	0,02	0,002
Bróm	Br	1826	0,2	0,003	0,0003
Hliník	Al	1827	0,15	0,002	0,0002
Stroncium	Sr	1808	0,14	0,002	0,0002
Meď	Cu	p.n.l.	0,1	0,0014	0,00014
Olovo	Pb	p.n.l.	0,08	0,0011	0,00011
Antimón	Sb	p.n.l.	0,07	0,001	0,0001
Kadmium	Cd	1817	0,03	0,0004	0,00004
Cín	Sn	p.n.l.	0,03	0,0004	0,00004
Vanád	V	1830	0,03	0,0004	0,00004
Jód	I	1811	0,025	0,00036	0,000036
Selén	Se	1817	0,02	0,0003	0,00003
Bárium	Ba	1808	0,02	0,0003	0,00003
Arzén	As	1250	0,02	0,0003	0,00003
Mangán	Mn	1774	0,02	0,0003	0,00003
Bór	B	1808	0,01	0,0001	0,00001
Nikel	Ni	1751	0,01	0,0001	0,00001
Molybdén	Mo	1781	0,01	0,0001	0,00001
Kobalt	Co	1732	0,003	0,00004	0,000004
Chróom	Cr	1797	0,0028	0,00004	0,000004
Lítium	Li	1817	0,002	0,00003	0,000003
Ortuť	Hg	p.n.l.	0,0007	0,00001	0,000001



Z predložených údajov je možné dospieť k záveru, že kritériom zaradenia chemického prvku medzi biogénne prvky nie je:

- výskyt v ľudskom organizme – pretože v ľudskom organizme boli zistené aj ortuť, kadmium, olovo, ktoré sú zaradené medzi toxické, čiže nebiogénne prvky,
- množstvo v ľudskom organizme – pretože medzi biogénne prvky je zaradený kyslík (65 %), ale aj kobalt (0,000004 %).

Kritériom na zaradenie prvku medzi biogénne prvky je jeho účinok na ľudský organizmus. Sú prvky, o ktorých na základe súčasných poznatkov nevieme s istotou povedať, či sú biogénnymi i napriek tomu, že priaznivo vplyvajú na deje v ľudskom organizme a využívajú sa pri liečení chorôb, ale nebola dokázaná ich významná funkcia v ľudskom organizme. Tieto prvky tvoria skupinu prvkov s terapeutickými účinkami. Pri týchto úvahách je vhodné zdôrazniť, že uvedené delenie prvkov podľa účinku platí pre človeka.

Zaradenie chemického prvku do skupiny biogénnych prvkov sa uskutočňuje na základe dlhodobého výskumu jednotlivých dejov, mechanizmov prebiehajúcich v ľudskom organizme. Rozdelenie nie je konečné, nemenné, na základe nových poznatkov dochádza ku korekciám.

Prvým chemickým prvkom, o ktorom sa zistilo, že je nenahraditeľný (esenciálny) pre ľudský organizmus, bolo železo. Medzi poslednými chemickými prvkami, ktoré boli zaradené medzi biogénne prvky, sú zinok, chróm a selén. Napríklad zinok bol medzi biogénne prvky zaradený až v roku 1963, hoci kovový zinok bol známy v Indii už 1200 rokov pred n. l. U chrómu je zasa taká zvláštnosť, že nie je jednoznačne zaradený ako biogénny prvok, pretože biogénny charakter majú iba chromité ióny  $\text{Cr}^{3+}$  (cit. 1-3). Chrómanovým zlúčeninám  $\text{Cr}^{6+}$  sa pripisuje karcinogénny účinok pri dlhodobom pôsobení<sup>2,3</sup>. Biogénne vlastnosti selénu boli úplne uznané až v roku 1980 po zistení čínskych vedcov, že selén má ochranný vplyv na srdce pri tzv. keshanovej chorobe.

Významnou charakteristikou biogénnych prvkov, ktorú je žiaduce pri objasňovaní pojmu biogénny prvok vo vyučovaní chémie zdôrazniť, je, že ľudský organizmus má mechanizmy, ktoré regulujú množstvo (vstrebávanie, vylučovanie) daného biogénneho prvku v organizme. Tieto mechanizmy sú ovplyvňované množstvom faktorov, napr. koncentráciou biogénneho prvku v organizme, koncentráciou iných látok v organizme, zložením potravy a pod. Ako príklad uvádzame horčík. Aby sa zachovala vyváženosť v organizme, z potravy bohatej na horčík sa ho absorbuje len 25 %, kým z potravy chudobnej na horčík až 75 % cit.<sup>4,5</sup>). Absorpciu horečnatých iónov zvyšuje tekutá strava a acidita črevného obsahu, vitamín D a jeho metabolity (kalcidiol a calcitriol), nízky príjem vápenatých iónov aj inzulín<sup>6,7</sup>. Absorpcia horečnatých iónov je znížená pooperačnými stavmi, ťažkými hnačkami, alkoholizmom, zvracaním<sup>8,9</sup>. Absorpcia horečnatých iónov závisí aj od zloženia prijatej stravy. Horečnaté ióny sa viažu na mastné kyseliny, fytáty, fosfáty a šťavelany, takže ich prítomnosť v trávenine znižuje možnosti absorpcie iónov  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ak sledujeme priemerné množstvá prvkov v ľudskom organizme (tabuľka I), ľahko zistíme, že prvé tri chemické prvky, kyslík, uhlík a vodík, tvoria až 93 % hmotnosti ľudského tela. Chýbajúcich 7 % však zabezpečuje veľké množstvo prvkov, avšak v malých, až stopových množstvách. Na základe množstva prvku v ľudskom organizme biogénne prvky rozdelíme na:

- makrobiogénne prvky – O, C, H, N, Ca, P, K, S, Cl, Na, Mg, Fe ( $m > 5$  g) sa podieľajú na tvorbe 99,33 % ľudského organizmu,
- mikrobiogénne prvky – Zn, F, Si, Br, Cu, I, Se, Mn, Mo, Co, Cr ( $m < 5$  g), ktorých podiel na tvorbe organizmu nedosahuje ani 1 %.

Na základe prieskumu, uskutočneného v roku 2001, ktorého sa zúčastnilo 126 učiteľov chémie základných a stredných škôl (SOŠ, SOU) Žilinského a Banskobystrického kraja, možno konštatovať, že ani učitelia chémie nemajú ujasnené delenie prvkov vzhľadom k ľudskému organizmu (podľa hmotnosti a účinku).

Na otázku: „Ako rozdeľujeme prvky nachádzajúce sa v ľudskom tele podľa ich účinku na organizmus?“ iba 17,6 % respondentov odpovedalo správne a 23,5 % čiastočne správne (uviedli iba biogénne prvky). Zarážajúce je zistenie, že až 47,1 % respondentov (učiteľov chémie) neodpovedalo na položenú otázku. Medzi nesprávnymi boli zaradené tie odpovede, kde boli prvky delené podľa hmotnosti (makro, mikro), alebo iných kritérií (enzýmy, hormóny).

Aby žiaci získali pevnú asociáciu, že tie isté chemické prvky tvoria základné stavebné častice v anorganickej i organickej chémii, je potrebné vo vyučovaní venovať pozornosť aj ich deleniu podľa výskytu a účinku v ľudskom organizme. Treba hľadať čo najviac možností aj efektívnych metód na poskytovanie informácií o účinkoch chemických látok na ľudský organizmus, resp. živý organizmus. V spomínanom prieskume sme učiteľom chémie položili aj nasledujúcu otázku: „V poslednej dobe sa hovorí o kyslíku nielen ako o prvku života, ale aj smrti. Viete to vysvetliť?“

V tabuľke II sme porovnali odpovede učiteľov chémie a študentov stredných škôl (gymnázií, stredných zdravotných škôl, stredných priemyslových škôl, obchodných akadémií), ktorí na položenú otázku odpovedali v predchádzajúcom prieskume, realizovanom v rokoch 1998–1999. Prieskumu sa zúčastnilo 521 študentov stredných škôl. Údaje v tabuľke potvrdzujú skutočnosť, že vedomosti žiakov sú zrkadlom vedomostí, schopností a zručností ich učiteľov.

Tabuľka II

Porovnanie odpovedí učiteľov chémie a študentov stredných škôl na otázku „prečo je kyslík nielen prvok života, ale aj smrti“

Zdôvodnenie odpovede	Vyjadrenie respondentov [%]	
	učitelia chémie	študenti stred. škôl
Bez odpovede	47,1	50,4
Škodlivosťou ozónu	35,2	34,8
Škodlivosťou vysokých koncentrácií	11,8	14,8
Účinkom kyslíkových radikálov	5,9	0

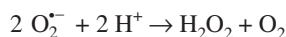
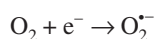
### 3. Kyslík – kyslíkové radikály

Podľa vzdelávacích cieľov učebných osnov chémie pre základné školy<sup>10</sup> i gymnáziá<sup>11,12</sup> majú žiaci vedieť vysvetliť

význam a najdôležitejší zdroj kyslíka pre život na Zemi. Keďže v učebných osnovách sa nič nespomína o účinkoch kyslíka na živé organizmy, len málo učiteľov chémie a zrejme aj biológov venuje pozornosť účinkom nadbytku kyslíka, ako aj kyslíkovým radikálom, hoci o účinkoch voľných kyslíkových radikálov na ľudský organizmus sa môžeme dozvedieť bežne z masovokomunikačných prostriedkov (denná tlač, rozhlas, televízia, reklamy). Škola uvedenej problematike nevenuje dostatočnú, ba takmer žiadnu pozornosť. Kyslíkový radikál sa v učive chémie môže spomínať v súvislosti s tvorbou ozónu z molekuly kyslíka. Zaužívaným pojmom pri tomto deji je atóm kyslíka a nie kyslíkový radikál. Pojem radikál sa v chémii používa až v učive organickej chémie.

V ďalšej časti upozorňujeme na informácie o účinkoch kyslíka a voľných kyslíkových radikálov na ľudský organizmus, ktoré sú vhodné na začlenenie do učiva chémie, resp. biológie a ekológie<sup>13</sup>.

V zdravej bunke sa 95 % kyslíka redukuje na vodu H<sub>2</sub>O a asi 5 % sa redukuje za vzniku superoxidového radikálu a peroxidu vodíka:



Vzniknuté produkty sú síce málo reaktívne, ale zúčastňujú sa na tvorbe reaktívnejšieho hydroxylového radikálu HO<sup>•</sup>, ktorý je schopný iniciovať poškodenie bunky.



Hydroxylový radikál je jedna z najreaktívnejších zlúčenín. Jeho doba života je merateľná v nanosekundách, reaguje prakticky na mieste svojho vzniku. Na tvorbe kyslíkových radikálov sa môžu podieľať aj komplexy prechodných kovov viažuce kyslík. S toxicitou kyslíka najužšie súvisia ióny železa a meď<sup>14</sup>.

### 3.1. Význam kyslíkových radikálov pre organizmus

Živé organizmy využívajú voľné radikály na ničenie baktérií, vírusov a parazitov. Napríklad zvýšenie koncentrácie

voľných radikálov sa zistilo v hnise. T-lymfocyty využívajú voľné radikály na usmrcovanie nádorových buniek. Voľné radikály sa podieľajú aj na prasknutí folikuly pri ovláčení. Oplodnenie vajíčka spermou je umožnené narušením vajíčka pôsobením voľných radikálov.

### 3.2. Nežiaduce účinky kyslíkových radikálov na organizmus

Reaktívne formy kyslíka poškodzujú všetky typy biologických molekúl, vrátane nukleových kyselín, lipidov, proteínov a sacharidov. Voľné kyslíkové radikály, ako poukazujú mnohé výskumy, sa podieľajú na vzniku a priebehu rozličných ochorení, ale aj starnutí organizmu<sup>14–16</sup>; napr. na poškodení srdca a ciev pri kardiovaskulárnych ochoreniach, aj na poškodení sliznice tráviaceho ústrojenstva<sup>17</sup>. Pacienti s cukrovkou, zápalovými reumatickými ochoreniami, rozličnými poškodeniami mozgu (Parkinsonova choroba, Alzheimerova choroba), bronchiálnou astmou a pod., majú v plazme zvýšené koncentrácie voľných kyslíkových radikálov<sup>18</sup>. Medzi tkanivá s najvyššou antioxidantnou schopnosťou, t.j. najlepšie odolávajúce nežiaducemu pôsobeniu voľných radikálov, patrí pľúcne tkanivo.

### 3.3. Zdroje kyslíkových radikálov

Kyslíkové radikály vznikajú v každej bunke ako produkty prebiehajúcich metabolických procesov. Najvýkonnejším producentom kyslíkových radikálov v bunkách sú enzýmy membrán, najmä tie, ktorých koenzýmy sú schopné redukovať kyslík O<sub>2</sub> jedným elektrónom na superoxid O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Sú to predovšetkým koenzýmy s chinoidnou alebo flavinovou štruktúrou, hémové koenzýmy a enzýmy s meďou v aktívnom centre. Najvýdatnejším zdrojom kyslíkových radikálov v bunke je respiračný dej mitochondrií.

K tvorbe voľných kyslíkových radikálov v organizme môže prispievať aj nevyvážená strava. V posledných rokoch sa zistilo, že vysoký podiel polynenasýtených mastných kyselín, ktoré sú v niektorých rastlinných olejoch (repkovom, slnečnicovom a kukuričnom), podieľajúcich sa na peroxidácii lipidov, je zdrojom kyslíkových radikálov. Veľké množstvo kyslíkových radikálov sa do organizmu dostáva fajčením. Jedno vdýchnutie cigaretového dymu obohatí fajčiara až o 10<sup>14</sup> voľných kyslíkových radikálov.

Tabuľka III

Niektoré zdroje voľných radikálov<sup>19</sup>

Zdroje tvorby voľných radikálov	
vnútorné	vonkajšie
Fagocyty	cigaretový dym
Mitochondrie	znečistenia životného prostredia
Peroxidázy	radiácia
Xantinoxidáza	chemoterapeutiká
Kaskáda kyseliny arachidónovej	ultrafialové svetlo
Reakcie zahrňujúce ióny prechodných prvkov	niektoré lieky, pesticídy, anestetiká, organické rozpúšťadlá
Zápal	ozón
Ischemicko-reperfúzne stavy	
Intenzívne cvičenie	

### 3.4. Odbúravanie kyslíkových radikálov v organizme

Živé bunky a organizmy sú vybavené viacerými ochrannými systémami, ktoré zabezpečujú kontrolu nadprodukcie voľných kyslíkových radikálov. Predovšetkým sú to enzýmy, ktoré premieňajú voľné kyslíkové radikály na molekulový kyslík a vodu. Napríklad enzýmy katalázy, superoxididizmutáza a glutationperoxidáza. Ich aktivita sa zvyšuje fyzickou námahou<sup>20</sup>. V organizme sa na odstraňovaní voľných kyslíkových radikálov zúčastňujú aj neenzýmové antioxidanty, medzi ktoré zaraďujeme predovšetkým  $\beta$ -karotén, vitamín E, vitamín C, kyselinu močovú, sulfhydrylové skupiny bielkovín, ceruloplazmín, flavonoidy, redukovaný glutation (GSH), ale aj selén<sup>14,15</sup>. V rastlinách sa vyskytujú látky, ktoré sú známe antioxidantnými aktivitami, napr. štandardizovaný extrakt z listov artičoky zeleninovej (*Cynara scolymus*). Výťažok získaný z 1 mg cesnaku siateho (*Allium sativum*) má rovnaký antioxidantný účinok ako 30 nmol vitamínu C alebo 3,6 nmol vitamínu E.

## 4. Záver

O účinkoch kyslíkových radikálov na ľudský organizmus už súčasná veda získala veľa poznatkov. Vieme, že sú nevyhnutné pre vývoj života, ale môžu život aj významne ohrozovať.

O účinkoch radikálov v ľudskom organizme možno hovoriť aj pri ďalšom makrobiogénnom prvku, dusíku. V poslednom období sa výskum sústreďuje na objasnenie významu NO v mozgu, ktorého biologický polčas je asi 5 sekúnd. Tento reaktívny voľný radikál spoluzodpovedá za „smrť“ neurónov<sup>15</sup>.

O význame výskumu účinkov voľných radikálov na ľudský organizmus svedčí skutočnosť, že oxid dusnatý NO bol v jednom z najznámejších vedeckých časopisov súčasnosti, v časopise Science, vyhlásený za „Molekulu roka 1992“.

## LITERATÚRA

1. Kaim W., Schwederski B.: *Bioinorganic Chemistry. Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. Wiley, Chichester 1994.
2. Senft V., Kohout J.: Cas. Lek. Cesk. 135, 150 (1996).
3. Buchancová J., Vrlík M., Gálíková E., Mušák L.: Pracov. Lek. 44, 190 (1992).
4. Miko M.: *Základy výživy*. STU, Bratislava 1993.
5. Vizinová H., Bártek J.: Cas. Lek. Cesk. 132, 587 (1993).
6. Jaroš Z.: Cas. Lek. Cesk. 66, 29 (1994).
7. Günter T.: Magnesium Bull. 1981, 91.
8. Komárek J.: Cas. Lek. Cesk. 128, 955 (1989).
9. Kazda A.: Klin. Biochem. Metab. 2, 217 (1994).
10. Adamkovič E.: *Učebné osnovy chémie pre 5. až 9. ročník základnej školy*. MŠ SR, Bratislava 1997.
11. Adamkovič E.: *Učebné osnovy chémie pre gymnáziá. Štvorročné štúdium*. MŠ SR, Bratislava 1997.
12. Adamkovič E.: *Učebné osnovy chémie pre gymnáziá. Osemročné štúdium*. ŠPÚ, Bratislava 1996.
13. Melicherčík M., Melicherčíková D.: *Bioanorganická chémia. Chemické prvky a ľudský organizmus*. Príroda, Bratislava 1997.
14. Ďuračková Z.: *Voľné radikály a antioxidanty v medicíne I*. Slovak Academia Press, Bratislava 1998.
15. Ďuračková Z.: *Voľné radikály a antioxidanty v medicíne II*. Slovak Academia Press, Bratislava 1999.
16. Štípek S.: *Antioxidanty a voľné radikály ve zdraví a v nemoci*. Grada, Praha 2000.
17. Mojžiš J., Kohút A.: Cesk.-Slov. Gastroenter. Vyziva 47, 275 (1993).
18. Jiráček R.: Remedia 7, 92 (1997).
19. Langseth L.: *Oxidants, Antioxidants, and Disease Prevention*. ILSI Europe, Brussels 1995.
20. Kaplán P., Lehotský J.: Vesmír 76, 313 (1997).

**D. Melicherčíková<sup>a</sup> and M. Melicherčík<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Civics and Natural History, Pedagogical Faculty, <sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovak Republic): **Biogenic Elements in Education of Chemistry**

Attention is paid to conditions and the history of integration of chemical elements in biogenic elements and their role in chemistry teaching. A part of results of the research is shown, which was made among chemistry teachers and students at primary and secondary schools. Inclusion of findings about the impact of oxygen radicals on human body, a topic often mentioned in media, in chemistry teaching plans for secondary schools is suggested. A brief survey of sources, direct and indirect effects, and degradation of oxygen radicals in human body is given.