

## Chemie zpupná a nenáviděná

Když jsem nastupoval před více než padesáti lety na pražskou VŠCHT, bavila mne hlavně matematika a byl jsem posedlý redukcionistickými představami. Víím, že při zkoušce z filozofie jsem trochu šokoval zkoušející tým, že jsem za vrcholné filozofy prohlásil generaci Newtona, Descarta a Leibnize, kteří začali převádět přírodní zákony na problematiku matematické analýzy. Těšil jsem se, že mi budou sděleny definitivně platné zákony kvantové mechaniky, se kterými pak zručný a pracovitý matematik s velkým počítačem postupně objasní deterministicky všechny procesy v přírodě, technice a časem i v lidské duši a ve společnosti. Avšak při promoci jsem jen mohl konstatovat, že se na to trochu pozapomnělo. Přijal jsem tehdy fakt, že takovou výsadu mají mágové jako Koutecký nebo Zahradník, a v další práci chemického inženýra mi to ostatně nechybělo.

Po pár letech jsem s hrůzou zjistil, že sice svým dětem mohu poradit i v předmětech jako jazyky a dějepis, kterými jsem ve škole nikterak nevynikal, avšak že zůstávám zcela bezradný před jejich chemií.

Mám temné podezření, že středoškolská chemie se stala rukojmím lékařských fakult, které potřebovaly na něčem testovat, jak jsou maturanti schopni učit se něčemu, čemu není třeba rozumět. Aspoň učitelé chemie se rodičům žáků omlouvali, že to z takového důvodu musejí probírat. Zamtlčili, že se to také pohodlně zkouší. A fakulty si už zvykly vychovávat učitele k tomuto obrazu. Takže středoškoláci mají umět recitovat mantry o elektronových orbitalech, hybridizaci, v lepším případě umějí umístitovat do chlívěčků šipečky, případně i nakreslí Schrödingerovu rovnici, o jejíž matematické povaze nemohou mít valné potuchy. (Pořádně jí v naší zemi rozumí jen pár desítek vyvolených a dovede pomocí ní leccos v chemii vysvětlit. Z nich jen zlomeček kvantově-chemických velekněží z toho umí dokonce teoreticky vytěžit i něco úplně nového.)

Je možno závidět kolegům fyzikům, že podobným postupem nezačínají výuku přednášením speciální teorie relativity. Nejdříve ji zcela pominou; dům se také zpravidla nezačíná stavět instalací internetu. Při výuce rovnováhy na páce fyzikové v prvním plánu dokonce klidně ignorují, že Země je kulatá a točí se. I s tímto jsou totiž získané výsledky praktické; dobře slouží jak při objasňování běžných jevů tak i při konstrukci strojů. Vnímavým žákům zůstává pocit existence výšin kvantové fyziky či astrofyziky jako tajemná výzva.

Dávne jsou doby, kdy se v drogerii dostala za pár haléřů spousta chemikálií a několik gymnazistů z každé třídy mělo doma laboratoř. Dnes chemie s převahou vítězí coby nejnenáviděnější školní předmět. Ponejvíce proto, jak je zpupná.

Takže tu máme generaci, která se dusí v případě když se jí dostane do plic trochu dusíku, všechny plasty se pro

ni jmenují igelit a všechna éčka (včetně kyslíku a vitamínu C) by zakázala. Máme učitele, kteří se bojí strčit do octa lakmusový papírek, všechno je jedovaté a nebezpečné a spousta středních škol vymýtla z pohodlnosti laboratoře pod záminkou, že jsou drahé. Protože mezi technickou a pedagogickou přírodovědnou chemií vládne leckde jakási bezdůvodná štítivost, jsou středoškolští učitelé většinou úplně odtrženi od průmyslové reality. Studentské referáty, které se objevují na webu, bývají beznadějně archaické: kyselina sírová se vyrábí z pyritu komorovým procesem nebo ocel se vyrábí v Martinských pecích, alkyly jsou nereaktivní (co je to asi petrochemie?), ethylen se získává při zrání jablek atd. Komická fakta najdeme i ve vzorové maturitě z chemie.

Snad by bylo zdravé kdyby se chemie vrátila na základní škole k jednoduchosti; že hlavně to je něco jako lego stavebnice z prvků (kterých je sice přes sto, ale základní chemickou zajímavost má ani ne třicet) a připomenula, jak působí oxidační, redukční, kyselá a zásaditá činidla.

Středoškolákům by snad mohl k tomu přibýt nějaký prostší avšak názornější model atomu; třeba ten náš starý s červenými kuličkami s nápisem minus. Tím se dá s koncepcí elektronového oktetu a s trochou geometrické představivosti slušně vysvětlit chemická i iontová vazba natolik, že to k všeobecnému vzdělání v obecné chemii docela postačí. Kapitola o teoreticky komplikovanějších modernějších modelech atomů a molekul sice nechybí v žádné americké učebnici chemie pro bakaláře, ale na běžných amerických Colleges, nemá za úkol sloužit coby energetická bariéra cesty k chemickému vzdělání nýbrž to je návnada pro zvidavější studenty. Těch pár, které chemie zaujme, se může dále těšit na to, jak jim hlubší pohled na chemii poskytnou vysokoškolští kantoři, kteří tomu také pořádněji rozumějí.

Všude by bylo trvale zapotřebí vysvětlovat, že chemie není statickou hotovou vědou, zapsanou už v nějaké webové ...pedii, ale že to dlouho bude také vzrušující oblast sbírání zkušeností experimentálního i teoretického výzkumu jako cesta k porozumění přírodním dějům, k jejich rozumnému ovlivňování a průmyslovému využití.

A že to je výzva pro pracovité chytré mozky i šikovné ruce.

Přestože jsem se už s neskrývanou nechutí doučil dnes u nás běžně probíranou zpupnou a nenáviděnou středoškolskou chemií, pořád ji moc nerozumím. Avšak stále si myslím, že to ani není škoda.

Kamil Wichterle

### Současná středoškolská chemie z více pohledů

Téma středoškolské chemie bylo již v Chemických listech mnohokrát zmíněno, ale stále je živé a důležité. Smyslem není radit středoškolským chemikářům jak to mají dělat, ale spíše shrnout možná stanoviska a úhly pohledu. Současná chemofóbní společnost spotřebovává chemické produkty, ale jak byly vyrobeny a jaký je jejich princip (ani ten elementární) ji příliš nezajímá. Dnes a denně je nám vtoukáno do hlavy, že od toho jsou přece odborníci. Důsledkem je záměrná manipulace s pseudovědeckými pojmy v reklamě, ale to jsme již u jiného tématu... Navíc pojem chemický rovná se jedovatý, odpuzivý, páchnoucí, škodlivý a to v malé obměně platí i pro profesi chemik. V české společnosti má, pro veskrze nechemického člověka, kladné renomé snad česká elitní vojenská protichemická jednotka, různé vědomostní soutěže v televizi, které obsahují i otázky z chemie a dá se v nich vydělat dost peněz, a několik osobností kalibru Heyrovského, Wichterla, Holého, Zahradníka aj. Snad se ale blýská na lepší časy, takže určitou diváckou atraktivitu (měřeno peplemetrem) mají televizní vážné chemické pokusy Michaela Londesborougha (pořad PORT) a převážně nevázná chemická vystoupení Milana Šteindlera (pořad Clever).

V takto nastaveném prostředí, které není ovšem pouze specificky české, se má orientovat učitel - chemikář. Na jedné straně učební osnovy, internet a nezáměr žáků o chemii, na druhé straně osobní motivace a tlak vykazovat hmatatelné výsledky. Dilema mezi obsahem výuky a hodnoceným výstupem. Co z chemie na střední škole učít a jak to učít a přitom vykazovat kolik svých žáků uspělo v přijímacím testu z chemie na VŠ (především na lékařské a farmaceutické fakulty). Zdá se, že je to dilema velmi těžké. Má být smyslem výuky přitáhnout k chemii co nejvíce studentů a vyvolat u nich kladný vztah nebo ji alespoň ještě více nezošklivit těm, u kterých již propadla na základní škole nebo se věnovat pouze studentům se zájmem, kteří chtějí v chemii pokračovat na VŠ. Jde skloubit obojí? Do toho všeho vstoupily scio testy a vstoupí (nevstoupí?) státní maturity a nahradí přijímací řízení na VŠ, které je v současné době od fakulty k fakultě specifické a často vyžaduje zvládnutí značného objemu encyklopedických znalostí.

Podnětem k napsání této úvahy byl příspěvek vysokoškolského profesora Kamila Wichterla (viz výše). Kromě něho je však třeba dát prostor k vyjádření pocitů i těm, kterých se to bezprostředně týká a sice didaktickým profesionálům (prof. Hana Čtrnáctová) a středoškolským profesorem (Mgr. Jan Čech – Gymnázium Dr. Aleše Hrdličky, Humpolec). Konečný úsudek nechť si laskavý čtenář udělá sám.

Bohumil Kratochvíl

### Středoškolská chemie z pohledu didaktika

Příspěvek vysokoškolského profesora Kamila Wichterleho k problematice současné výuky chemie na středních školách podnítl k vyjádření i pracovníka z oboru didaktiky chemie. S některými jeho názory lze souhlasit, s některými polemizovat.

Chemie skutečně nepatří v současnosti na středních školách mezi nejoblíbenější předměty, ale je nutno konstatovat, že fyzika je na tom ještě hůře. Obsah učiva chemie rozhodně nepodléhá diktátu lékařských a farmaceutických fakult, ale vytvořil se postupně v průběhu téměř 30 let, v období 1984-2010. Hlavní změnou proti dřívějšímu obsahu učiva bylo zařazení vybraných témat obecné chemie do úvodu výuky tak, jak tomu bylo u všech ostatních přírodovědných předmětů. Smyslem je využít učivo obecné chemie k lepšímu pochopení učiva chemie anorganické a organické, a tím do jisté míry omezit pouhé zapamatování si faktů z těchto částí chemie. Ne vždy se to daří představit autorů učebních dokumentů a učebnic, nicméně je to trend správným směrem a nelze ani v chemii zůstat stát v obsahu učiva na přelomu 19. a 20. století. Současně jsou do učiva průběžně zařazována nová a aktuální témata, např. nové materiály, polymery a jejich aplikace, drogy, léčiva, potraviny a jejich složení aj., a zastaralé informace jsou průběžně z učiva vyřazovány.

Pokud se týká využívání chemických experimentů ve výuce středoškolské chemie, není ani tady situace tak špatná. V současnosti má téměř každá střední škola velmi dobře zařízenou školní chemickou laboratoř a laboratorní cvičení jsou pravidelnou součástí výuky chemie. Za velmi pozitivní lze považovat především to, že vyučující zařazují jako témata cvičení nejrůznější pokusy nejen s laboratorními chemikáliemi, ale s látkami běžného života a středoškoláci se tak mohou na vlastní oči přesvědčit, jak to je s pravdivostí nejrůznějších mediálních informací a reklam. Příkladem jsou experimenty na přítomnost „čček“ v potravinových výrobcích, obsah cholesterolu v různých tucích, analýza vody a půdy apod.

Samozřejmě si uvědomuji, že stěžejní osobou, která ovlivňuje vztah středoškoláků k chemii, jsou jejich učitelé. Přípravě učitelů chemie je proto na přírodovědeckých, pedagogických a dalších fakultách vysokých škol věnována neustálá pozornost a to jak z hlediska moderního obsahu, tak metod výuky, které budou aktivovat zájem a práci jejich žáků. Hodně pozornosti se věnuje i dalšímu vzdělávání učitelů chemie. Každoročně je připravována řada kurzů a materiálů pro učitele, často v rámci národních, mezinárodních i evropských projektů. Ty jsou učiteli vesměs hodnoceny a přijímány velmi kladně, zvláště tehdy, pokud mohou získané vědomosti a materiály bezprostředně použít ve své praxi.

Tak jako v každé oblasti lidské činnosti je i v oblasti chemického vzdělávání na středních školách stále co zlepšovat. S řadou věcí jistě nemůžeme být spokojeni, na druhé straně je ovšem nezbytné vidět, že výuka chemie na středních školách postupovala v posledních 20 letech směrem kupředu a je jen třeba ji dále rozvíjet, podporovat trendy

pozitivní a potírat trendy negativní. K tomu by daleko více než pouhá kritika mohly přispět i znalosti a zkušenosti odborných chemiků, jejichž zapojení do jakékoliv oblasti výuky chemie na středních školách je vždy vítané.

Hana Čtrnáctová

### **Zpupná chemie z pohledu středoškolského profesora**

Jak reagovat na článek odborníků „Chemie zpupná a nenáviděná“ jako prostý středoškolský profesor? Ve Slovníku synonym a frazeologismů jsem našel, že slovo „zpupná“ znamená povýšená, panovačná, arogantní, drzá, nadutá, pánovitá. Když se nad těmito pojmy zamýšlím, tyto hodnotící přívlastky charakter naší středoškolské chemie skutečně vystihují. Proto z ní mají studenti obavy a strach. Naším úkolem však je udělat z chemie vědu přístupnou, oblíbenou a zbavit ji všech nepříznivých mýtů, které o ni kolují. Proč se vlastně máme učit chemii? Tuto otázku studenti často učitelům pokládají a považují tento předmět za nezajímavý, odtazitý a obtížný. A tak vysvětlujeme: Ano, v současné době potřebuješ vedle společenských věd trochu matematiky, fyziky, logické myšlení a dobrého učitele! A nebát se chemie. Největším problémem studentů bývá jednoznačně chemické názvosloví, proto většina absolventů střední školy nezapomene jen  $H_2O$  a  $H_2SO_4$  a to je opravdu velmi málo. Kdo názvosloví nepochopí, má zaděláno na problémy, neboť toto je abecedou chemie. A přitom český jazyk poskytuje jedinečnou možnost pro zjednodušení názvosloví: naučíš se osm přípon, pět základních kyselin, pochopíš princip a umíš vzorce anorganických sloučenin! Se sloučeninami organickými je to trochu složitější, ale strukturní vzorce se může naučit každý, kdo umí napačítat do čtyř. Podívej se kolem sebe a budeš souhlasit,

že téměř všude najdeš něco z chemie. Že ne? Lidské tělo je jedna velká chemická laboratoř, potraviny i známá „éčka“, kosmetika, prací prostředky, léčiva, hnojiva a pesticidy, plasty, pivo, barvy a laky, paliva i chladiva, i drogy. Naučíme vás znát, co lidskému zdraví prospívá, a co mu škodí. Budete vědět, co si koupit, a čemu se vyhnout.

Poodhalíme společně tajemství dědičnosti, enzymů i hormonů. Víte, že i láska se dá napsat chemickým vzorcem? Snad vás naučíme chápat svět kolem sebe z vědeckého hlediska, abyste dokázali porozumět podstatě života na planetě Zemi nejen dnes, ale i v budoucnosti. Vysvětlíme vám, v čem spočívá tajemství dějů, které třeba ještě nedovedete pochopit. Nebudeme se bát experimentovat, vyzkoušíme si mnohé pokusy prakticky, neboť práce v laboratoři nám musí přinášet radost a potěšení z nově poznávaného.

Vystudoval jsem chemii v období normalizace, těsně po roce 1968 a měl jsem to štěstí, že jsem byl žákem vynikajících pedagogů, jako byli profesori Pacák, Košíř, Ebert a nechci dál jmenovat, abych na někoho náhodou nezapomněl. Tady jsem začal chápat, jak je chemie povýšená, panovačná, arogantní, drzá, nadutá, pánovitá. A aby se ta její zpupnost nějak vytratila, musí člověk neustále myslet na její potřebnost v každodenním životě, nezastupitelnost a nenahraditelnost v budoucím vývoji lidstva, musí ji mít rád. A o tom, že chemii opravdu rád mám, svědčí i to, že ji učím nepřetržitě už 37 let. Za tuto dobu mnoho mých studentů a maturantů z chemie tento obor vystudovalo na vysoké škole a uplatnili se jako inženýři, lékaři a většina z nich se na gymnázium vrací a na zpupnou chemii vzpomínají v dobrém. A snad právě pro svoji povýšenost a panovačnost je chemie tak krásná a prvořadým úkolem nás středoškolských profesorů je tuto vědu studentům co nejvíce přiblížit, a ne znepríjemnit.

Jan Čech

## NITROVANÉ MASTNÉ KYSELINY – NOVÁ SKUPINA SIGNÁLNÍCH MOLEKUL

HANA NĚMČÁKOVÁ, IVETA HNÍZDOVÁ,  
LENKA LUHOVÁ a MAREK PETŘIVALSKÝ

Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity  
Palackého, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc  
marek.petrivalsky@upol.cz

Došlo 21.12.09, přijato 14.1.10.

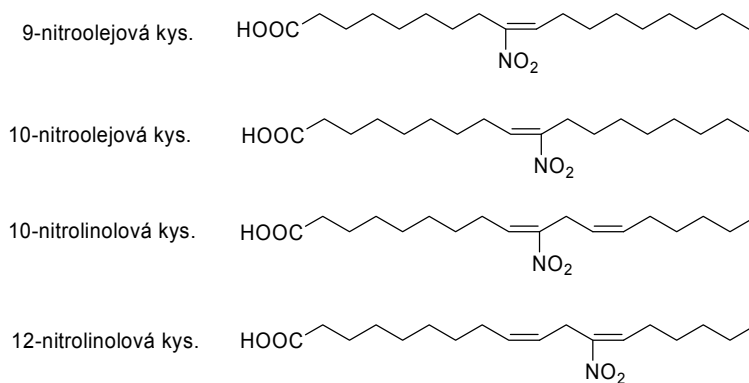
Klíčová slova: nitrované mastné kyseliny, kyselina nitrolinolová, kyselina nitroolejová, oxid dusnatý, receptory aktivované proliferátory

### Obsah

1. Úvod
2. Struktura nitrovaných mastných kyselin
3. Mechanismy vzniku nitrovaných mastných kyselin
  - 3.1. Reakce NO s produkty oxidace mastných kyselin
  - 3.2. Nitrace mastných kyselin reaktivními formami dusíku
4. Vlastnosti nitrovaných mastných kyselin *in vivo*
  - 4.1. Výskyt nitrovaných mastných kyselin
  - 4.2. Stabilita a reaktivita
  - 4.3. Biologické účinky
    - 4.3.1. Nitrované mastné kyseliny jsou ligandy receptorů aktivovaných proliferátory peroxisomů
    - 4.3.2. Protizánětlivé účinky nitrovaných mastných kyselin
5. Závěr

### 1. Úvod

Nitrované mastné kyseliny (nitro-MK) představují jednu z forem vzájemného propojení signálních drah dvou skupin významných regulátorů buněčných funkcí: eikosanoidů, vznikajících oxidačními přeměnami nenasycených mastných kyselin, a reaktivních forem dusíku (reactive nitrogen species, RNS) odvozených od oxidu dusnatého (NO). Nitro-MK byly popsány v 90. letech v experimentech *in vitro* jako vedlejší produkty reakcí RNS s radikálovými meziprodukty oxidace mastných kyselin v membránových lipidech, vyvolaných působením reaktivních forem kyslíku (reactive oxygen species, ROS)<sup>1–4</sup>. Další výzkumy prokázaly, že vzájemné interakce RNS a oxidovaných mastných kyselin mohou mít zásadní význam při regulaci prooxidačních i antioxidantních pochodů při imunitní odpovědi a rozvoji zánětlivých procesů<sup>5,6</sup>. Zásadní pokrok znamenaly publikace prokazující vlastní významné biologické účinky nitro-MK<sup>7–9</sup> a navazující studie potvrzující vznik a výskyt nitro-MK *in vivo* v biologicky relevantních koncentracích<sup>10–12</sup>. Současné poznatky potvrzují, že nitro-MK nejsou pouhými biomarkery nitrosacího stresu, pro který je charakteristická nadměrná produkce reaktivních forem dusíku a kyslíku, ale že patří mezi důležité signální molekuly tvořené v rámci buněčných odpovědí na oxidativní a zánětlivé procesy a zapojené do antioxidantních signálních drah<sup>13</sup>. Tyto látky byly prozatím intenzivně zkoumány u člověka a živočichů, u nichž byly nalezeny v tělních tekutinách a některých tkáních zejména nitroderiváty kyseliny olejové, linolové a arachidonové<sup>14,15</sup>. O vzniku a funkci těchto látek v jiných typech organismů však zatím žádné zprávy publikovány nebyly.



Obr. 1. Přehled nejvýznamnějších zástupců nitrovaných mastných kyselin

## 2. Struktura nitrovaných mastných kyselin

Nitro-MK vznikají vnesením nitroskupiny do molekuly mastné kyseliny substitucí na jednom z uhlíků nenasyčených vazeb za vzniku typické nitroalkenové struktury (obr. 1). Počet nenasyčených vazeb v molekule mastné kyseliny tak udává počet možných isomerů příslušných mononitroderivátů. Zatímco v případě kyseliny olejové je popsán výskyt dvou isomerů, tj. 9- a 10-nitro-9-oktadecenová kyselina, nitrací kys. linolové nebo arachidonové mohou vzniknout celkem 4, případně 8 polohových isomerů<sup>13</sup>.

Kromě nejhojněji se vyskytující kys. nitroolejové a nitrolinolové byly popsány také nitroderiváty kys. linolenové a eikosapentanové. V lipoproteinech lidské plasmby byly nalezeny a charakterizovány nitroderiváty cholesteryllinolátu<sup>11</sup>. Vedle mononitroderivátů mastných kyselin byl popsán také výskyt příbuzných nitrohydroxy- a nitroalkylových derivátů, jejichž biologické vlastnosti a účinky však nejsou zatím prozkoumány<sup>16–18</sup>.

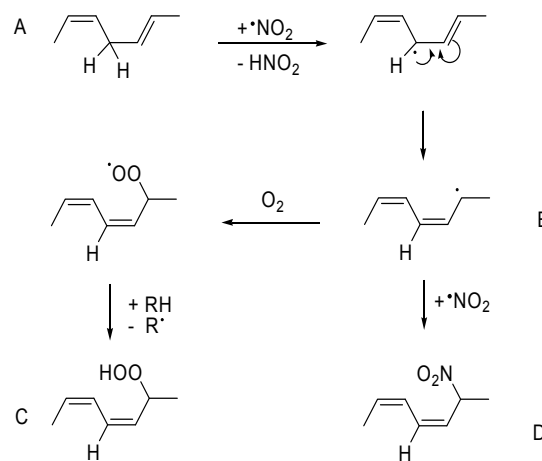
Mastné kyseliny se v biologických systémech obecně vyskytují ve volné či esterifikované formě. O výskytu a metabolismu nitro-MK v jejich esterifikované formě, tj. vázaných v membránových lipidech, není také doposud prakticky nic známo. Předpokládá se, že esterifikace nitro-MK do molekul lipidů může být formou jejich stabilizace a tvorby rezervoáru nitro-MK v hydrofóbním prostředí membrán, odkud mohou být opět uvolněny působením enzymů esteras a fosfolipas<sup>19</sup>.

## 3. Mechanismy vzniku nitrovaných mastných kyselin

Zatímco v experimentálních podmínkách *in vitro* byla popsána celá řada postupů přípravy nitro-MK<sup>20</sup>, nejsou dráhy biosyntézy nitro-MK zatím zcela objasněny<sup>15,19,21,22</sup>. Na základě znalosti reakčních mechanismů nitračních reakcí lze předpokládat existenci zejména dvou cest vzniku nitro-MK (cit.<sup>9,23</sup>): (1) reakci radikálu NO s peroxylovým radikálem vznikajícím při oxidaci nenasyčených mastných kyselin a (2) reakci reaktivních forem dusíku s nenasyčenými mastnými kyselinami.

### 3.1. Reakce NO s produkty oxidace mastných kyselin

Nitrace lipidů radikálem NO probíhá v závislosti na koncentraci NO, koncentraci ROS, přítomnosti antioxidantů

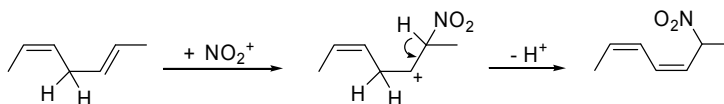


Obr. 2. Schematické znázornění vzniku nitrovaných mastných kyselin. A. Mastná kyselina se působením  $\text{NO}_2$  přeměňuje na radikál B. Reakce radikálu B s  $\text{O}_2$  poskytuje peroxyradikál a následně hydroperoxy (C), nebo radikál B reaguje s dalším  $\text{NO}_2$  za vzniku konjugovaných nitrosloučeníny (D) (upraveno podle cit.<sup>11</sup>)

tů a lapačů radikálů, tj. látek se schopností reagovat s NO a ROS v konkurenčních reakcích. Při nitračních reakcích jsou spotřebovány 2 molekuly NO na jeden lipidový radikál ( $\text{ROO}^\cdot$ ). V případě nitrace kyseliny linolové reaguje peroxylový radikál  $\text{LOO}^\cdot$  s jednou molekulou NO za vzniku peroxyinitritového meziproductu  $\text{LOONO}$ , který se dále přeměňuje na tzv. „klíčkový“ radikálový meziproduct  $\text{LO}^\cdot\text{NO}_2$  (obr. 2). Druhá molekula NO poté reaguje s alkoxylovým radikálem  $\text{LO}^\cdot$  za vzniku kyseliny nitrolinolové nebo různých epoxyderivátů<sup>24</sup>.

### 3.2. Nitrace mastných kyselin reaktivními formami dusíku

Nitrace mastných kyselin se potenciálně může účastnit řada reaktivních forem dusíku, jako jsou oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ), peroxydusitan ( $\text{ONOO}^-$ ), kys. dusitá ( $\text{HNO}_2$ ) a nitrosylový kation ( $\text{NO}_2^+$ ) (cit.<sup>25</sup>).  $\text{NO}_2$  reaguje přímo s mastnými kyselinami v lipidech membrán a lipoproteinech. Nitrační mechanismus je zahájen dehydrogenací na allylovém uhlíku za vzniku kyseliny dusité a rezonančně stabilizovaného allylového radikálu lipidu. Tento radikál poté reaguje s molekulárním kyslíkem za vzniku peroxylového radikálu, nebo s další molekulou  $\text{NO}_2$  za vzniku širokého spektra nitrovaných produktů.



Obr. 3. Nitrace mastných kyselin mechanismem elektrofilní adice (upraveno podle cit.<sup>11</sup>)

Obdobně nitrované sloučeniny mohou vzniknout nitrací nenasycených mastných kyselin za přítomnosti dusitanů v kyselém prostředí (obr. 3). Tato kyselá katalyzovaná nitrace adicí nitrosylového kationtu  $\text{NO}_2^+$  probíhá u živočichů v prostředí s nízkou hodnotou pH, např. v žaludku (cit.<sup>11,12</sup>). Specifické enzymy živočišných buněk jako např. myeloperoxidasa, mohou také katalyzovat přeměnu dusitanu na silné nitráční činidlo  $\text{NO}_2$ .

#### 4. Vlastnosti nitrovaných mastných kyselin *in vivo*

##### 4.1. Výskyt nitrovaných mastných kyselin

Volná kyselina nitrolinolová ( $\text{LNO}_2$ ) se vyskytuje v krvi, ve formě esterů ji lze nalézt v lipoproteinech krevní plazmy a membráně červených krvinek. Přítomnost kyseliny nitroolejové ( $\text{OA-NO}_2$ ) byla obdobně zjištěna v krevní plasmě, červených krvinkách a v moči (tab. I, cit.<sup>16</sup>). V krvi je koncentrace  $\text{OA-NO}_2$  asi o 50 % vyšší než koncentrace  $\text{LNO}_2$ .

Odhaduje se, že přibližně 80 %  $\text{LNO}_2$  se v organismu živočichů vyskytuje v esterifikované formě. Hlavní roli v regulaci uvolňování volné  $\text{LNO}_2$  z lipidů hrají enzymy lipasa a fosfolipasa<sup>12</sup>. Při zprostředkování buněčných signálních dějů může být  $\text{LNO}_2$  uvolněna z membrány fosfolipasou  $\text{A}_2$ .

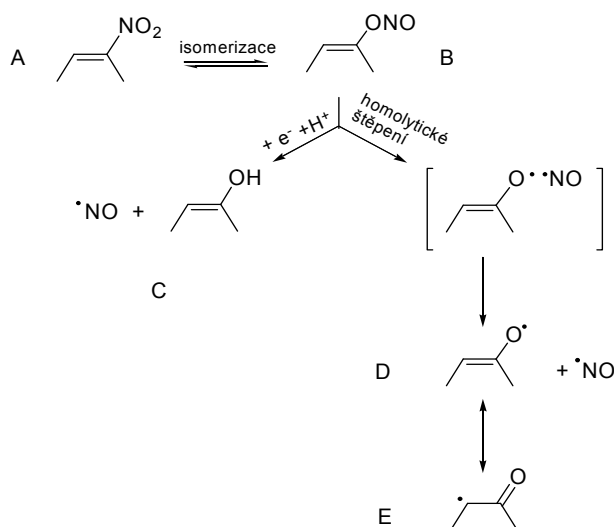
##### 4.2. Stabilita a reaktivita

Je známo, že syntetické nitro-MK jsou výrazně stabilnější v hydrofóbním prostředí připomínajícím lipidovou membránu. Důkazem toho je inhibice rozkladu  $\text{LNO}_2$  v prostředí *n*-oktanolu v lipidové dvojvrstvě liposomů. Z toho lze usoudit, že hydrofóbní prostředí buněčných membrán a lipoproteinů může sloužit jako rezerva nitro-MK a z nich případně uvolněného NO (cit.<sup>26</sup>). Stabilita nitro-MK v lipofilním prostředí oproti vodnému reprezentuje hydrofóbní „přepínač“, který významným způsobem

Tabulka I

Koncentrace kyselin nitroolejové a nitrolinolové v tělních tekutinách člověka (upraveno podle cit.<sup>16</sup>).

| Zdroj           | Forma          | Nitroolejová [nM] | Nitrolinolová [nM] |
|-----------------|----------------|-------------------|--------------------|
| Plasma          | volná          | 619 ± 52          | 79 ± 35            |
|                 | esterifikovaná | 302 ± 369         | 550 ± 275          |
|                 | celkem         | 921 ± 421         | 630 ± 240          |
| Červené krvinky | volná          | 59 ± 11           | 50 ± 17            |
|                 | esterifikovaná | 155 ± 65          | 199 ± 121          |
|                 | celkem         | 214 ± 76          | 249 ± 104          |
| Moč             |                | 5,40 ± 52         | 2,28 ± 0,84        |

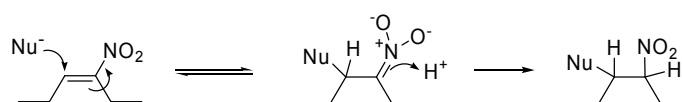


Obr. 4. Reakční mechanismy rozkladu nitrovaných mastných kyselin ve vodném prostředí. Nitroderiváty mastných kyselin (A) mohou isomerovat na nitritoderiváty (B), které jsou dále redukovány (C) nebo homolyticky štěpeny (D) (upraveno podle cit.<sup>11</sup>)

kontroluje biologickou aktivitu nitro-MK. Rozdělení  $\text{LNO}_2$  mezi různé buněčné části je řízeno rozdělovací konstantou  $K \sim 1500$  pro hydrofóbní prostředí<sup>26</sup>.

Vodné prostředí naopak rozklad nitrovaných lipidů urychluje, kyselina nitrolinolová se rozkládá ve vodném prostředí za současného uvolnění NO (cit.<sup>27</sup>). Mechanismus uvolnění NO ze sloučenin jako jsou organické nitráty a nitrity *in vivo* není stále přesně objasněno a pravděpodobně probíhá v různých podmínkách různými způsoby. V souvislosti s chemickou reaktivitou nitroalkanů bylo objasněno, jak mohou nitrované mastné kyseliny sloužit k přenosu signálu NO (cit.<sup>23</sup>). Rozklad nitro-MK je spojen s isomerizací nitroalkenu na odpovídající nitritoderiváty (obr. 4). Následně homolytické štěpení nebo redukce vede k uvolnění molekuly radikálu NO. Za podmínek homolytického štěpení budou současně vznikat také lipidové radikály. Bylo pozorováno, že 9-nitrolinolová kyselina podléhá ve vodném prostředí rozkladu daleko vyšší rychlostí než její isomer kys. 10-nitrolinolová, pravděpodobně v souvislosti s vyšší kapacitou 9-isomeru odštěpovat vodík jako následek vyšší stability pentadienylového radikálu při poloze nitroskupiny na terminálním uhlíku<sup>28</sup>.

Nitroskupina je v důsledku vysoké elektronegativity jedním z nejsilnějších elektronových akceptorů. Reakcí nitroskupiny s alkenem získává výsledný nitroalken elektrofilní vlastnosti, které významně podporují jeho potenciální reakci s nukleofily v Michaelově adiční reakci<sup>21,29</sup>. Nitrované mastné kyseliny mohou reagovat s buněčnými nukleofily, jako jsou thiolové skupiny proteinů a peptidu glutathionu. Nukleofil, např. thiolát, atakuje  $\beta$ -uhlík dvojné vazby nitroalkenu za vzniku nitroalkylderivátu proteinu (obr. 5).



Obr. 5. Schéma reakce nitrovaných mastných kyselin s nukleofily

Tato reakce představuje reverzibilní kovalentní modifikaci proteinů a enzymů s výrazným vlivem na jejich strukturu a funkci. Produkty reakcí nitrovaných mastných kyselin s proteiny nebo s glutathionem byly detegovány v lidském organismu<sup>29</sup>. Protože intracelulární koncentrace redukovaného glutationu je vysoká, řádově milimolární, bude se na něj vázat většina přítomných nitroalkenů. Konjugát LNO<sub>2</sub>-GSH je transportován ven z buňky přenašečovým proteinem spojeným s mnohočetnou lékovou rezistencí. Konjugace s GSH hraje tedy klíčovou roli při zprostředkování biologické aktivity kys. nitrolinolové<sup>30</sup>. Nedávná metabolická studie ukázala, že významný podíl kys. nitrolejové podané nitrožilně myším byl reverzibilně konjugován s glutathionem a že nitrované mastné kyseliny jsou metabolizované převážně cestou hydratace dvojných vazby a β-oxidací probíhající až po uhlík s navázanou nitroskupinou<sup>31</sup>.

Modifikace proteinů nitroalkenací vede obecně k významnému zvýšení hydrofobicity proteinu. Např. u enzymu glyceraldehyd-3-fosfátdehydrogenasy bylo zjištěno, že nitroalkenace vede k jeho inhibici a současně k relokalizaci z cytoplasmy do buněčné membrány<sup>32</sup>.

#### 4.3. Biologické účinky

Nitroderiváty mastných kyselin tvoří skupinu endogenních signálních mediátorů, jejichž biologické účinky jsou založeny zejména na třech hlavních mechanismech: uvolnění molekuly NO, adiční reakce s nukleofilními skupinami peptidů a proteinů a schopnost působit jako ligandy receptorů proliferace peroxisomů.

V lidském cévním systému představují nitro-MK jednu ze skupin látek, které jsou považovány za tzv. biologicky aktivní formy NO schopné za určitých podmínek NO zpět uvolňovat. Nitro-MK v lipidech membrán a lipoproteinů mohou, podobně jako látky ze skupiny nitrosothiolů, přenášet signální účinek NO na větší vzdálenosti a podílet se tak např. na regulaci signálních cest při vzniku a rozvoji zánětu<sup>21</sup>. Z dosavadních studií *in vivo* vyplývá, že účinky nitro-MK související s uvolněním NO jsou obecně ve srovnání s ostatními mechanismy účinků spíše méně významné<sup>14</sup>. Bylo popsáno, že účinky kys. nitrolinolové, významného zástupce nitro-MK, mohou souviset se signálními drahami závislými i nezávislými na cyklickém guanosinmonofosfátu (cGMP). Nitrolinolát indukují relaxaci hladkých svalových buněk cGMP-závislým mechanismem<sup>12</sup>. NO uvolněný z molekuly LNO<sub>2</sub> se váže do aktivního místa enzymu guanylátcyklasy, jehož zvýšená aktivita vede ke zvýšení vnitrobuněčné koncentrace cGMP a následně k relaxaci hladkého svalstva cév.

##### 4.3.1. Nitrované mastné kyseliny jsou ligandy receptorů aktivovaných proliferátory peroxisomů

Peroxisomy jsou buněčné organely, produkující a uvolňující reaktivní formy kyslíku a oxid dusnatý, které hrají významnou roli při vnitrobuněčné signalizaci<sup>33</sup>. Tzv. proliferace peroxisomů může být vyvolána mnoha strukturálně odlišnými sloučeninami a je obecně spojena s metabolismem lipidů v peroxisomech<sup>34</sup>. Peroxisomální proliferátory aktivují skupinu transkripčních faktorů, společně známých jako receptory aktivované proliferátory peroxisomů (PPARs) a patřících do superrodiny jaderných receptorů. Aktivované PPARs stimulují expresi řady genů, např. genů enzymů metabolické dráhy β-oxidace mastných kyselin v peroxisomech<sup>35</sup>. Skupina PPARs zahrnuje isoformy PPAR α, β a γ. O receptoru PPARγ je známo, že se účastní regulace metabolismu lipidů, diferenciace adipocytů a homeostázy glukosy<sup>26,30</sup>. Nové poznatky ukazují, že kromě adipocytů je PPARγ vysoce exprimován v epiteliálních buňkách tlustého střeva a že hraje důležitou roli v rozvoji zánětlivých a rakovinných procesů<sup>36</sup>. Mezi syntetické ligandy patří rosiglitazon a ciglitazon, látky ze skupiny thiazolidindionových léků používané při léčbě diabetu<sup>30</sup>. Jako endogenní ligandy receptoru PPARγ *in vivo* byly již dříve popsány látky, jako jsou lysofosfatidové kyseliny (16:0 a 18:1), 15-deoxy-Δ<sup>12,14</sup>-prostaglandin J<sub>2</sub> a azelaoyl-fosfocholin, ty se však v organismech živočichů nevyskytují v biologicky relevantních koncentracích. Kys. nitrolinolová byla popsána jako nejsilnější známý ligand PPARγ, účinný již v submikromolárních koncentracích<sup>26</sup>, ligandem receptoru je také kyselina nitrolejová, která je oproti LNO<sub>2</sub> stabilnější ve vodném prostředí<sup>16</sup>. Nedávná zveřejněná studie rentgenové analýzy krystalů proteinu s navázaným ligandem LNO<sub>2</sub> umožnila lépe popsat mechanismus vazby nitroalkenu do vazebné domény receptoru<sup>37</sup>.

##### 4.3.2. Protizánětlivé účinky nitrovaných mastných kyselin

Rozvoj zánětlivých procesů je spojen s nadměrnou produkcí ROS nebo vyčerpáním intracelulárních antioxidantů, což vede k nerovnováze v redoxním stavu buňky a oxidativním modifikacím buněčných komponent. Produkty metabolismu hemu jsou součástí ochranných systémů proti oxidativnímu stresu díky jejich schopnosti lapat ROS. Degradaci hemu katalyzuje enzym hemoxygenasa (HO, EC 1.14.99.3), který rozkládá hem na biliverdin za současného uvolnění oxidu uhelnatého a železa. Biliverdin je následně biliverdinreduktasou (EC 1.3.1.24) přeměněn na bilirubin<sup>38</sup>. Metabolismus hemu je také důležitý ve vztahu k syntéze proteinů obsahujících hem, katalasy (EC 1.11.1.6) a cytochromu P450 (cit.<sup>39</sup>). Bylo zjištěno, že kys.

nitrolinolová indukuje expresi isoformy HO-1 a je tedy součástí signálních drah potlačující zánětlivé odpovědi. Následná studie ukázala, že indukce exprese isoformy HO-1 je také ovlivňována PPAR $\gamma$ , což ukazuje na další významné zapojení nitrovaných mastných kyselin v protizánětlivých odpovědích prostřednictvím jejich schopnosti působit jako ligandy PPAR receptorů<sup>38,40</sup>.

Účast hlavních zástupců nitrovaných mastných kyselin, kys. nitroolejové a nitrolinolové, byla dále prokázána na řadě experimentálních modelů. Nitro-MK inhibují sekreci cytokininů z makrofágů<sup>23</sup> a shlukování krevních destiček<sup>9</sup>. Tyto látky mají také silné inhibiční účinky na produkci superoxidu, degranulaci a expresi integrinu v lidských neutrofilech<sup>8</sup> a na indukci NO syntasy v makrofázích<sup>41</sup>. Nitroolejová kyselina vykazuje protektivní vlastnosti při ischemickém a reperfučním poškození ledvin *in vivo* u kryš<sup>42</sup>. Kys. nitroolejová je silným inhibitorem xanthinoxidoreduktasy, což může vést k výraznému snížení produkce ROS xanthinoxidasou *in vivo* v zánětlivých ložiscích<sup>43</sup>. Byla pozorována také inhibice zánětu indukovaného faktorem nádorové nekrózy v kultuře endotelových buněk vln lidského pupečníku<sup>44</sup> a represe prozánětlivých odpovědí na bakteriální lipopolysacharid v makrofázích<sup>45</sup>.

## 5. Závěr

Nitrované mastné kyseliny představují novou skupinu signálních molekul, ve které se prolínají signální dráhy oxidovaných lipidů a oxidu dusnatého. Přestože v současnosti máme k dispozici řadu poznatků o biosyntéze, metabolismu a signálních drahách nitro-MK u živočichů, zůstává v řadě případů přesný mechanismus na molekulární úrovni pouze omezeně objasněn. Aktuální výsledky naznačují, že pro správné pochopení fyziologické úlohy nitrovaných mastných kyselin bude také potřeba vypracovat a rutinně používat robustní a spolehlivé analytické metody stanovení jejich obsahu v biologických vzorcích<sup>46</sup>. Prozatím nezodpovězenou otázkou zůstává, zda podobné látky vznikají a mají biologické funkce i v jiných typech organismů kromě živočichů.

*Tato práce byla podpořena prostředky výzkumným Záměru MSM 6198959215 a programem Kontakt ME08048.*

## Seznam zkratk

|                    |  |
|--------------------|--|
| cGMP               | cyklický guanosin-3',5'-monofosfát           |
| GSH                | redukovaný glutathion                        |
| LNO <sub>2</sub>   | kyselina nitrolinolová                       |
| nitro-MK           | nitrované mastné kyseliny                    |
| NO                 | oxid dusnatý                                 |
| NOS                | synthasa oxidu dusnatého                     |
| OA-NO <sub>2</sub> | kyselina nitroolejová                        |
| PPAR               | receptor aktivovaný proliferátory peroxisomů |
| ROS                | reaktivní formy kyslíku; XOD, xanthinoxidasa |

## LITERATURA

- Rubbo H., Radi R., Trujillo M., Telleri R., Kalyanaraman B., Barnes S., Kirk M., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 269, 26066 (1994).
- Rubbo H., Parthasarathy S., Barnes S., Kirk M., Kalyanaraman B., Freeman B. A.: *Arch. Biochem. Biophys.* 324, 15 (1995).
- d'Ischia M.: *Comp. Rendus Chimie* 8, 797 (2005).
- O'Donnell V. B., Eiserich J. P., Chumley P. H., Jablonsky M. J., Krishna N. R., Kirk M., Barnes S., Darley-Usmar V. M., Freeman B. A.: *Chem. Res. Toxicol.* 12, 83 (1999).
- Jiang H. L., Kruger N., Lahiri D. R., Wang D. R., Vatele J. M., Balazy M.: *J. Biol. Chem.* 274, 16235 (1999).
- O'Donnell V. B., Freeman B. A.: *Circ. Res.* 88, 12 (2001).
- Balazy M., Iesaki T., Park J. L., Jiang H. L., Kaminski P. M., Wolin M. S.: *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 299, 611 (2001).
- Coles B., Bloodsworth A., Clark S. R., Lewis M. J., Cross A. R., Freeman B. A., O'Donnell V. B.: *Circ. Res.* 91, 375 (2002).
- Coles B., Bloodsworth A., Eiserich J. P., Coffey M. J., McLoughlin R. M., Giddings J. C., Lewis M. J., Haslam R. J., Freeman B. A., O'Donnell V. B.: *J. Biol. Chem.* 277, 5832 (2002).
- Lima E. S., Di Mascio P., Rubbo H., Abdalla D. S. P.: *Biochemistry* 41, 10717 (2002).
- Lima E. S., Di Mascio P., Abdalla D. S. P.: *J. Lipid Res.* 44, 1660 (2003).
- Baker P. R. S., Schopfer F. J., Sweeney S., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 11577 (2004).
- Baker P. R. S., Schopfer F. J., O'Donnell V. B., Freeman B. A.: *Free Rad. Biol. Med.* 46, 989 (2009).
- Kalyanaraman B.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 11527 (2004).
- Rubbo H., Radi R.: *Biochim. Biophys. Acta* 1780, 1318 (2008).
- Baker P. R. S., Lin Y. M., Schopfer F. J., Woodcock S. R., Groeger A. L., Batthyany C., Sweeney S., Long M. H., Iles K. E., Baker L. M. S., Branchaud B. P., Chen Y. Q. E., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 280, 42464 (2005).
- Napolitano A., Camera E., Picardo M., d'Ischia M.: *J. Org. Chem.* 65, 4853 (2000).
- Napolitano A., Panzella L., Savarese M., Sacchi R., Giudicianni I., Paolillo L., d'Ischia M.: *Chem. Res. Toxicol.* 17, 1329 (2004).
- Trostchansky A., Rubbo H.: *Free Rad. Biol. Med.* 44, 1887 (2008).
- Ferrari M., Trostchansky A., Ferreira A., Abdalla D., Rubbo H.: *Free Rad. Biol. Med.* 43, S170 (2007).
- Freeman B. A., Baker P. R. S., Schopfer F. J., Woodcock S. R., Napolitano A., d'Ischia M.: *J. Biol. Chem.* 283, 15515 (2008).



22. Rubbo H., Trostchansky A., O'Donnell V. B.: *Arch. Biochem. Biophys.* 484, 167 (2009).
23. Schopfer F. J., Lin Y. M., Baker P. R. S., Cui T. X., Garcia-Barrio M., Zhang J. F., Chen K., Chen Y. Q. E., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 2340 (2005).
24. Bloodsworth A., O'Donnell V. B., Freeman B. A.: *Arterioscler. Tromb. BASF. Biol.* 20, 1707 (2000).
25. Lim D. G., Sweeney S., Bloodsworth A., White C. R., Chumley P. H., Krishna N. R., Schopfer F., O'Donnell V. B., Eiserich J. P., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 5941 (2002).
26. Schopfer F. J., Baker P. R. S., Giles G., Chumley P., Batthyany C., Crawford J., Patel R. P., Hogg N., Branchaud B. P., Lancaster J. R., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 280, 19289 (2005).
27. Lima E. S., Bonini M. G., Augusto O., Barbeiro H. V., Souza H. P., Abdalla D. S. P.: *Free Rad. Biol. Med.* 39, 532 (2005).
28. Manini P., Capelli L., Reale S., Arzillo M., Crescenzi O., Napolitano A., Barone V., d'Ischia M.: *J. Org. Chem.* 73, 7517 (2008).
29. Baker L. M. S., Baker P. R. S., Golin-Bisello F., Schopfer F. J., Fink M., Woodcock S. R., Branchaud B. P., Radi R., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 282, 31085 (2007).
30. Alexander R. L., Bates D. J. P., Wright M. W., King S. B., Morrow C. S.: *Biochemistry* 45, 7889 (2006).
31. Rudolph V., Schopfer F. J., Khoo N. K. H., Rudolph T. K., Cole M. P., Woodcock S. R., Bonacci G., Groeger A. L., Golin-Bisello F., Chen C.-S., Baker P. R. S., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 284, 1461 (2009).
32. Batthyany C., Schopfer F. J., Baker P. R. S., Duran R., Baker L. M. S., Huang Y., Cervenansky C., Branchaud B. P., Freeman B. A.: *J. Biol. Chem.* 281, 20450 (2006).
33. Titorenko V. I., Rachubinski R. A.: *J. Cell Biol.* 165, 641 (2004).
34. Reddy J. K.: *Am. J. Pathol.* 164, 2305 (2004).
35. Nila A. G., Sandalio L. M., Lopez M. G., del Río L. A., Gomez M., Gomez-Lim M. A.: *Planta* 224, 569 (2006).
36. Dubuquoy L., Rousseaux C., Thuru X., Peyrin-Biroulet L., Romano O., Chavatte P., Chamailard M., Desreumaux P.: *Gut* 55, 1341 (2006).
37. Li Y., Zhang J., Zhang J., Schopfer F. J., Martynowski D., Garcia-Barrio M. T., Kovach A., Suino-Powell K.: *Nat. Struct. Mol. Biol.* 15, 865 (2008).
38. Wright M. M., Schopfer F. J., Baker P. R. S., Vidya-sagar V., Powell P., Chumley P., Iles K. E., Freeman B. A., Agarwal A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 4299 (2006).
39. Otterbein L. E., Choi A. M.: *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* 279, L1029 (2000).
40. Wright M. M., Hock T. D., Freeman B. A., Agarwal A.: *Free Rad. Biol. Med.* 43, S161(2007).
41. Trostchansky A., Souza J. M., Ferreira A., Ferrari M., Blanco F., Trujillo M., Castro D., Cerecetto H., Baker P. R. S., O'Donnell V. B., Rubbo H.: *Biochemistry* 46, 4645 (2007).
42. Liu H. Y., Jia Z. J., Soodvilai S., Guan G. J., Wang M. H., Dong Z., Symons J. D., Yang T. X.: *Am. J. Physiol. Renal Physiol.* 295, F942 (2008).
43. Kelley E. E., Batthyany C. I., Hundley N. J., Woodcock S. R., Bonacci G., Del Rio J. M., Schopfer F. J., Lancaster J. R., Jr., Freeman B. A., Tarpey M. M.: *J. Biol. Chem.* 283, 36176 (2008).
44. Hwang J., Lee K. E., Lim J.-Y., Park S. I.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 387, 633 (2009).
45. Ferreira A. M., Ferrari M. I., Trostchansky A., Batthyany C., Souza J. M., Alvarez M. N., Lopez G. V., Baker P. R. S., Schopfer F. J., O'Donnell V., Freeman B. A., Rubbo H.: *Biochem. J.* 417, 223 (2009).
46. Tsikas D., Zoerner A., Mitschke A., Homsy Y., Gutzki F.-M., Jordan J.: *J. Chromatogr., B* 877, 2895 (2009).

**H. Němčáková, I. Hnízdová, L. Luhová, and M. Petřivalský** (*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc, Czech Republic*):  
**Nitrated Fatty Acids – New Class of Signalling Molecules**

Nitrated lipids and fatty acids have recently emerged as a new class of signalling molecules in homeostasis regulation and in anti-inflammatory pathways in animals. This review summarizes the current knowledge and understanding of molecular mechanisms of their biosynthesis and signalling functions in animal cells. Nitrated fatty acids (NFA) represent a convergence of signalling pathways of oxidized lipids and nitric oxide (NO). Nitration of fatty acids *in vivo* occurs either by the reaction of NO with lipid radicals or by the attack of reactive nitrogen species on intermediates of lipid oxidation with reactive oxygen species. NFA are highly stable in hydrophobic membrane lipids, which can serve as their reservoir. Biological functions of NFA could be derived from their decomposition producing NO. Due to their high reactivity with cell nucleophiles such as protein thiols, protein nitroalkenylation occurs, which considerably affects protein structure and activity. NFA are also endogenous ligands of peroxisome proliferator-activated receptors. Thus they are involved in the signalling pathways of this receptor in glucose homeostasis and adipocyte proliferation. NFA were also identified as mediators of anti-inflammatory signalling through their suppressive action on inflammatory stimuli. Despite recent advances in research on NFA, our understanding of signalling pathways and metabolism of NFA *in vivo* is still limited. Current research is focused on NFA as endogenous ligands and activators of peroxisome proliferator-activated receptor.

## GEOCHEMIE FULLERENŮ

OTAKAR FRANK<sup>a,b</sup>, JAN JEHLIČKA<sup>a</sup>, PETR VÍTEK<sup>a</sup>, LIBOR JUHA<sup>c</sup>, VĚRA HAMPLOVÁ<sup>c</sup>  
a ZDENA POKORNÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v. v. i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>c</sup> Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8  
otakar.frank@jh-inst.cas.cz

### Obsah

1. Úvod
2. Uvolňování fullerenu z geologických materiálů
3. Metody identifikace fullerenu a stanovení jejich koncentrace
  - 3.1. Analýza extraktu
  - 3.2. Přímé stanovení v pevném vzorku
4. Přehled a kritický rozbor dosud popsanych nálezů
  - 4.1. Fullereny ve fulguritech
  - 4.2. Fullereny v impaktovcích strukturách
  - 4.3. Fullereny z hraničních vrstev křída-terciér a perm-trias
  - 4.4. Mimosvětový výskyt fullerenu
  - 4.5. Fullereny v šungitu
  - 4.6. Fullereny v pevných bitumenech z lokality Mítov
5. Možné způsoby vzniku fullerenu
6. Stabilita fullerenu: různá prostředí a podmínky
7. Perspektivy dalšího výzkumu
8. Závěr

### 1. Úvod

Fullereny, třetí modifikace elementárního uhlíku, přitahují mnoho pozornosti od jejich objevu v roce 1985 (cit.<sup>1</sup>). Z geologického hlediska fullereny představují velmi vzácnou fázi, která byla nalezena jen v několika málo typech hornin s výrazně specifickým původem. Tyto ojedinělé nálezy a zejména vztah fullerenu ke geologické historii takové horniny jsou předmětem geochemických výzkumů. Mezi jednotlivými výskyty fullerenu již bylo objeveno několik shodných rysů, ale stále ještě není zodpovězeno velké množství otázek. Ty se týkají původu a vzniku fullerenu v hornině, způsobu uchování těchto látek ve struktuře horniny a v neposlední řadě extrakčních a analytických metod pro identifikaci fullerenu v hornině. Přestože se těmito tématy v nedávné minulosti zabývalo mnoho prací, nejen geochemická komunita potřebuje spjitější

znalosti, které by dovolily přiřadit jednotlivé výskyty fullerenu k původu a historii horniny. Kromě toho přesné pochopení těchto procesů může vést k zlepšení laboratorních metod syntézy a funkcionalizace fullerenu.

Cílem tohoto přehledu je podat čtenáři poznatky o nálezech fullerenu jak na Zemi, tak v kosmu. Všechny tyto výskyty budou diskutovány zejména s ohledem na stabilitu fullerenu a také s přihlédnutím k možným způsobům jejich vzniku v jednotlivých prostředích. Zvláštní kapitola je věnována extrakci a identifikaci fullerenu, protože, jak se v posledních letech ukázalo, tato naprosto zásadní otázka stále není plně vyřešena a může tedy výrazně ovlivňovat pokusy o hledání fullerenu v našem okolí.

Nálezy fullerenu byly zpracovány v několika přehledných pracích<sup>2–4</sup> a citace k jednotlivým nálezům proto nebudou většinou uváděny. Jsou-li v textu použity jednotky ppm a ppb, bylo tak učiněno s ohledem na přesnou citaci původní práce.

### 2. Uvolňování fullerenu z geologických materiálů

Podmínkou pro většinu analýz přítomnosti fullerenu v horninách je jejich úspěšná extrakce z horninové matrice do roztoku. C<sub>60</sub> je téměř nerozpustný v polárních rozpouštědlech, naopak substituované aromatické uhlovodíky jsou spolu se sirouhlíkem nejlepší volbou<sup>5</sup> (např. rozpustnost C<sub>60</sub> v toluenu je 2,7 mg ml<sup>-1</sup>, v 1,2-dichlorbenzenu 27 mg ml<sup>-1</sup>). Rozpouštědla s vyšším bodem varu (> 200 °C) nebo tání, jako např. 1,2,4,5-tetramethylbenzen (TMB) s bodem tání 80 °C, jsou používána jen zřídka. Nicméně zvláště při extrakci vyšších fullerenu dokáží rozpouštědla jako TMB zvýšit výtěžek<sup>6</sup> o více než 10 %.

Hlavními technikami pro izolaci fullerenu z hornin jsou extrakce horkým rozpouštědlem v Soxhletově přístroji, ultrazvuková extrakce, nebo extrakce při laboratorní teplotě za intenzivního míchání s následnou filtrací. Doba extrakce se liší pro jednotlivé metody: 8–48 h při práci se Soxhletovým přístrojem, 0,5–8 h při použití ultrazvuku a 24 h a více za míchání. Existuje však jen málo studií, které srovnávají efektivitu těchto metod při extrakci fullerenu např. z fullerenuvých sazí, a neexistuje žádná práce, která by se metodicky zabývala extrakci fullerenu z hornin. Ovšem i poznatky získané při extrakci z fullerenuvých sazí jsou pro geologické systémy jen málo použitelné. Jak bude ukázáno dále, důvodem je zejména velký rozdíl koncentrací fullerenu. Ve fullerenuvých sazích jde o procenta, zatímco v horninách koncentrace jen výjimečně přesahují 1 mg kg<sup>-1</sup>.

Naše skupina se proto detailně zabývala výzkumem a porovnáním těchto metod pro uměle připravené směsi syntetického C<sub>60</sub> vmíchaného do rozemletých uhlíkatých

hornin<sup>7</sup>. Jako výchozí materiály byly použity různé uhlíkem bohaté horniny a křemen jako inertní referenční materiál. Po přidání  $C_{60}$  v koncentraci od  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  do  $100 \text{mg kg}^{-1}$  a homogenizaci vzniklé směsi byly fullerény zpětně extrahovány toluenem metodou Soxtec (materiál je nejprve v extrakční patroně na určitou dobu ponořen přímo do horkého rozpouštědla, a poté extrakce pokračuje jako v Soxhletově přístroji), použitím ultrazvuku, podkritickou extrakcí (extrakce v tlakové cele rozpouštědlem v podkritickém stavu, v našem případě toluenem o teplotě  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku přibližně  $9 \text{ MPa}$  po dobu  $8 \text{ min}$ ) a mícháním za pokojové teploty. Získané extrakty byly analyzovány metodou HPLC. Bylo zjištěno, že účinnost extrakce klesá u všech matric i metod s klesající koncentrací  $C_{60}$  ve směsi. Pro původní koncentrace fullerenu nižší než  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  nebylo dosaženo výtěžku nad  $6 \%$ . Tento výsledek je velmi podstatný, protože žádná z běžných metod, které jsme testovali, nebyla schopna extrahovat  $C_{60}$  z matrice bez výrazných ztrát, přestože jsou právě tyto metody často používány jak geochemiky, tak laboratorními specialisty na výzkum fullerenu. Na druhé straně u počátečních koncentrací  $C_{60}$  převyšujících  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  byly výtěžky extrakcí mnohem vyšší,  $9\text{--}67 \%$  při použití ultrazvuku,  $72 \%$  a více pro metodu Soxtec, u křemene až  $100 \%$ . Za nízké výtěžky fullerenu mohou být zodpovědné dva hlavní procesy. Při extrakci může probíhat rozklad různými reakcemi jak uvnitř pevného materiálu, tak v roztoku anebo se fullerény adsorbují na aktivní povrchy zejména uhlíkatých materiálů použitých při experimentech. Oba tyto mechanismy se patrně v různé míře doplňují v závislosti na typu horniny. První případ, tedy rozkladné reakce, úzce souvisí s problémem stability fullerenu a bude blíže diskutován v šesté kapitole. Z korelace výtěžnosti extrakce s počáteční koncentrací  $C_{60}$  je patrné, že množství reaktivních látek a počet povrchově aktivních míst, které se mohou podílet na destrukci nebo záchytu fullerenu, jsou omezené. Při vyšší koncentraci  $C_{60}$  jsou tedy tyto aktivní látky a místa nasyceny malou částí přítomných fullerenu, zatímco zbytek fullerenu zůstává nevázaný a může být extrahován. V přírodě ovšem zatím nebyl nalezen materiál s koncentrací fullerenu o mnoho vyšší než  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ; průměr je cca  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , viz kapitola 4. Vezmeme-li v úvahu takové stopové koncentrace, je jasné, že výsledky hledání fullerenu v horninách budou velmi výrazně ovlivněny právě procesy při jejich laboratorní extrakci. Zkreslení předkládaných výsledků se projeví nižší změřenou koncentrací, v některých případech až negativním výsledkem analýzy.

Pro zmenšení ztrát je tedy nutné při použití určité metody provést její optimalizaci pro každý typ matrice. Příkladem může být nastavení teploty a doby trvání extrakce z černého uhlí pro ultrazvukové vany s různou charakteristikou působícího ultrazvukového pole<sup>8</sup>.

### 3. Metody identifikace fullerenu a stanovení jejich koncentrace

Metody vlastní identifikace a stanovení fullerenu v horninách můžeme rozdělit do dvou základních skupin: analýza extraktu a přímá analýza horniny v pevném stavu.

#### 3.1. Analýza extraktu

Nejčastěji používané metody pro analýzu jsou HPLC a hmotnostní spektroskopie (MS) s různými ionizačními technikami, zejména EI (electron impact) a LD (laser desorption). Bohužel jen málo laboratoří používá tyto dvě základní metody v přímém spojení (HPLC-MS) nebo alespoň nezávisle na sobě, jak bylo doporučeno<sup>9</sup> a použito pro vzorky při pátrání po  $C_{60}$  v pevných bitumenech z lokality Mítov v západních Čechách<sup>10</sup>. V poslední době je pro tyto účely často používána HPLC s kolonami Buckyclutcher (silikagel s 3,3,3-tris(2,4-dinitrofenoxy)propylovými skupinami) nebo Cosmosil Buckyprep ([3-(pyren-1-yl)propyl] silikagel), které byly vyvinuty specificky pro dělení fullerenu. Nicméně pokud je analyzován extrakt horniny, která obsahuje větší podíl rozpustných organických látek, zejména vyšších polyaromatických uhlovodíků, může být detekce částečně či úplně zneemožněna. V takovém případě je pouhá fotometrická detekce  $C_{60}$  nedostatečná a je nutné použít i detekci MS, pokud možno jen frakce s retenčním časem  $C_{60}$ . Jiným přístupem je využití MS s oběma možnými ionizačními technikami (EI i LD). Závažným problémem u laserové desorpce bývá nastavení energie laseru pro ionizaci, kde při vyšších energiích mohou vznikat fullerény z uhlíkatého prekurzoru.

#### 3.2. Přímé stanovení v pevném vzorku

Publikací, které by popisovaly identifikaci fullerenu v přírodních materiálech na základě analýzy pevného vzorku bez předchozí extrakce, není mnoho<sup>2,3</sup>. Při použití LD-MS může nastat stejný problém jako při analýze extraktu, tj. vytváření fullerenu *in situ* z téměř libovolného uhlíkatého prekurzoru. Analýza v pevném stavu je navíc ztížena odlišnou prahovou energií laseru pro desorpci fullerenu z různých typů geologických matric v závislosti na jejich struktuře. Při testování využitelnosti této metody na směsích syntetického fullerenu s rozemletými horninami byl zjištěn detekční limit  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  pro  $C_{60}$  v grafitu, šungitu a křemeni, a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  v černém uhlí<sup>3</sup>. Citlivost této metody opět klesá s rostoucím obsahem organických látek v matrici. Obdobným způsobem byly vzorky testovány Ramanovou mikroskopií<sup>11</sup>, kde byl zjištěn detekční limit  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  pro  $C_{60}$  v křemeni a pouze  $10 \text{ g kg}^{-1}$  v uhlíkatých materiálech. Stejně hodnoty byly zaznamenány při statistickém vyhodnocení výsledků získaných transmisí elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HR-TEM)<sup>3</sup>. Je s podivem, že tyto dvě metody byly úspěšně použity při identifikaci přírodních fullerenu.

#### 4. Přehled a kritický rozbor dosud popsáných nálezů

Doposud byly fullereny v přírodě nalezeny<sup>2-4</sup> ve vzorcích hornin (obr. 1), které byly vystaveny jedinečným geologickým událostem jako jsou úder blesku, dále v kráterech po dopadu meteoritů a v hraničních vrstvách křída-terciér a perm-trias, které jsou také často dávány do souvislosti s dopady meteoritů. Fullereny nebo jim podobné struktury byly též identifikovány v uhlikatých meteoritech Allende, Murchison a Tagish Lake a v mikrokráteru na družici LDEF. Odlišnou skupinou hornin obsahujících fullereny jsou šungity z Karelie v Rusku a pevné bitumeny z lokality Mítov v západních Čechách.

K dalším, poměrně sporným objevům, patří např. nález fullerenů ve fosilním dinosařím vejci nebo v uhlí z čínské provincie Junnan.

##### 4.1. Fullereny ve fulguritu

Fulgurit je sklovitý útvar, nejčastěji duté válcovitého tvaru, který vzniká po úderu blesku do horniny či půdy. Sklovitá struktura je způsobena tavením zasaženého materiálu, teploty vzduchu v okolí blesku dosahují běžně 10 000 °C, v extrémních případech až 30 000 °C. Výchozí horninový materiál, ve kterém fulgurity vznikají, bývá různý, nejčastěji je to křemenný písek či písčité půda. Jediný nález fullerenů ve fulguritu pochází z oblasti Sheep Mountain v Coloradu (USA). Původ uhlíku potřebného pro syntézu fullerenů je nejasný, dle autorů nálezů pochází z borových jehlic a šišek, které se v okolí nálezů vyskytovaly.

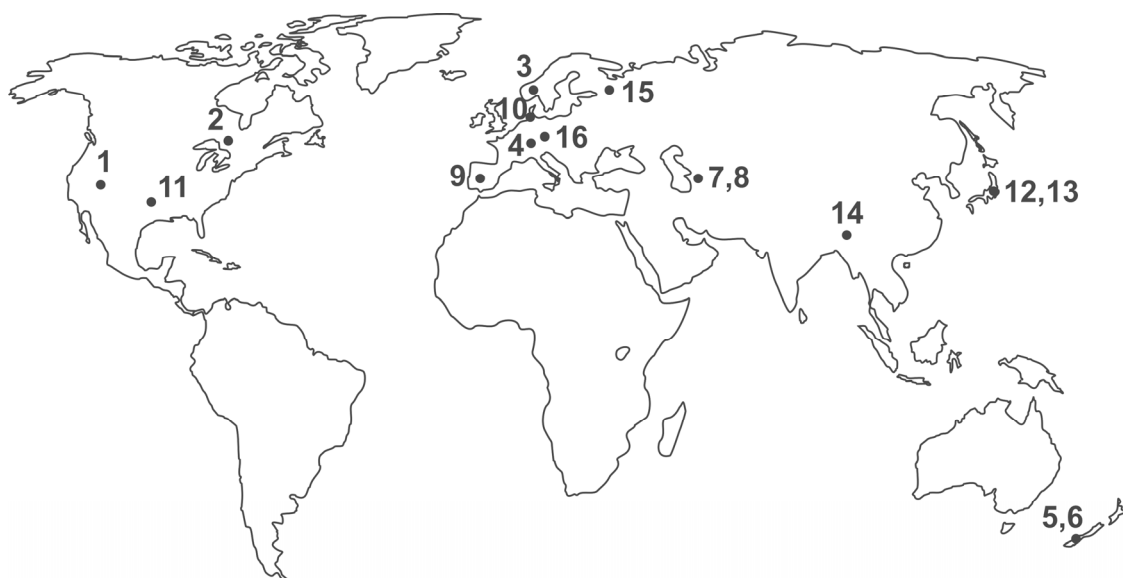
##### 4.2. Fullereny v impaktových strukturách

Jednou z dnes již klasických lokalit výskytu fullerenů v přírodě je impaktový kráter Sudbury v kanadské provincii Ontario (stáří  $1,85 \cdot 10^9$  let). Fullereny v koncentraci 1 až 10 ppm zde byly nalezeny v impaktové brekcii (tj. v hornině tlakově i teplotně postižené dopadem meteoritu) formace Onaping s obsahem uhlíku kolem 1 %. Není zcela jasné, zda fullereny nalezené v Sudbury vznikly působením vysokých teplot a tlaků při dopadu bolidu, nebo byly přítomny v materiálu bolidu již předtím a jsou tedy mimozemského původu. Isotopický poměr  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  tzv. „černého tufu“ formace Onaping naznačuje biogenní původ uhlíku. Je tedy možné, že fullereny zde vznikly mnohem později při přeměně organického materiálu – zbytků řas – v kráterovém jezeře. Jinou možností je již zmíněný mimozemský původ fullerenů, odvozený od změřených poměrů isotopů helia uzavřeného v nalezených fullerenech. Tato práce však zůstává předmětem diskusí a zatím nebyla ověřena jinou skupinou badatelů.

Dalšími krátery, jejichž horniny byly zkoumány na přítomnost fullerenů, jsou Gardnos (Norsko) a Ries (Německo). Jako v mnoha jiných případech i zde máme jak pozitivní, tak i negativní výsledky<sup>3</sup>.

##### 4.3. Fullereny z hraničních vrstev křída-terciér a perm-trias

Zajímavou kapitolou výskytu přírodních fullerenů jsou dvě stratigrafické hranice, křída-terciér a perm-trias. Obě jsou spojovány s masivním vymíráním živočišných druhů a patrně jsou ve větší či menší míře přímým důsledkem dopadů meteoritů na zemský povrch. Na hranici kří-



Obr. 1. Přehled lokalit, kde byly fullereny identifikovány v horninové matici; Fulgurit: 1. Impaktové struktury: 2 – Sudbury, 3 – Gardnos, 4 – Ries. Rozhraní křída-terciér: 5 – 11. Rozhraní perm-trias: 12 – 14. Šungit: 15. Mítov: 16

da-terciér, známé jako konec věku dinosaurů před 65 miliony lety, vznikl kráter Chicxulub po dopadu uhlíkatého meteoritu do oblasti poloostrova Yucatan. Jedním z důležitých následků tohoto nárazu byly rozsáhlé světové požáry, které jsou na mnoha místech Země dokumentovány přítomností sazí v oné hraniční vrstvě. Tato vrstva sedimentů dále obsahuje i iridium, jež je indikátorem dopadu bolidu. Fullereny byly v této vrstvě nalezeny ve dvou lokalitách na Novém Zélandu, ve dvou lokalitách v Turkmenistánu, dále ve Španělsku, v Dánsku a v Texasu v USA. Koncentrace  $C_{60}$  v těchto lokalitách se pohybují mezi 0,3 a 11 ppb. V několika těchto lokalitách byl identifikován i  $C_{70}$  (poměr  $C_{70}/C_{60}$  0,2–0,3). Přítomnost fullerenu je vysvětlována třemi hypotézami, jednou je přímý původ z meteoritu, druhou je vznik fullerenu při dopadu meteoritu na zemský povrch a třetí uvažuje tvorbu fullerenu při následných požárech. Ani jedna z těchto hypotéz nebyla zatím uspokojivě vysvětlena či vyvrácena, jednou z možných cest je výzkum isotopického složení helia, jež může být uzavřeno ve fullerenu. Poměr  $^3\text{He}/^4\text{He}$  pak odráží místo vzniku fullerenu.

Druhou stratigrafickou hranicí, kde byly nalezeny fullereny, je rozhraní perm-trias. V tomto období před 251 miliony let masivně vymíraly mořské i suchozemské druhy organismů, avšak nebyly nalezeny sedimenty obohacené iridiem ani sazemi. Není tedy prokázáno, že jde o důsledek dopadu asteroidu jako na rozhraní křída-terciér, a nelze ani dokázat existenci rozsáhlých požárů při této události.  $C_{60}$  v koncentraci 0,02 ppb byl identifikován v sedimentech z lokality Inuyama (Japonsko) a jinou skupinou badatelů v koncentraci 20 ppb v lokalitách Sasayama (Japonsko) a Meishan (Čína). Zde byly identifikovány také  $C_{70}$  a vyšší fullereny až po  $C_{300}$ . Dokonce byly u těchto vzorků identifikovány atomy He v anomálním isotopickém poměru, ukazujícím na jejich mimozemský původ. Stratigrafická pozice a isotopové poměry He v těchto vzorcích byly ovšem později zpochybněny.

#### 4.4. Mimozemský výskyt fullerenu

Již experiment, při kterém byl poprvé identifikován  $C_{60}$ , byl motivován snahou laboratorně simulovat fáze, jež byly spektroskopicky pozorovány ve výronech uhlíkatých hvězd<sup>1</sup>. Uhlík je jedním z nejčtenějších prvků ve vesmíru a je zastoupen ve více než 75 % molekul zatím identifikovaných v mezihvězdném prostoru (ISM – interstellar medium). Studium kosmického vývoje uhlíku od ISM až k obyvatelným planetám je podstatné pro pochopení vzniku živé hmoty. Pátrání po fullerenech v mimozemském prostoru je tak spojováno s identifikací dalších uhlíkatých fází, jež jsou možnými nositeli některých spektrálních pásů pozorovaných v ISM. ISM je tvořeno atomárním a molekulárním plynem, a dále prachovými částicemi o velikostech 1–1000 nm. Částice a molekuly v oblastech naší galaxie s nižší hustotou, nazývané difuzní ISM, vznikají převážně v plynných výronech umírajících hvězd o hmotnostech podobných našemu Slunci.

Identifikace možných uhlíkatých molekul ve vesmíru probíhá jednak vzdáleně (spektroskopicky) v ISM, jednak přímo v meteoritech či meziplanetárních prachových částicích zachycených např. satelity, nebo dopadlých na zemský povrch. Spektroskopická pozorování uhlíkatých molekul zahrnují široký UV absorpční pás kolem 220 nm, difuzní mezihvězdné absorpční pásy (DIB – diffuse interstellar bands), rozšířenou červenou emisi v oblasti 650 až 700 nm a infračervené emisní pásy. Za hlavní možné nositele většiny těchto pásů jsou považovány polyaromatické uhlovodíky (PAU), dále hydrogenovaný amorfni uhlík, diamanty, fullereny, případně lineární uhlíkaté řetězce (karbyny)<sup>12,13</sup>. Bohužel identifikace jednotlivých molekul je prozatím pouze spekulativní. Největším problémem zůstává simulace podmínek panujících v ISM při laboratorních měřeních. Hustoty v mezihvězdném prostoru, byť v nejhustších oblacích, jsou tak nízké, že zůstávají mimo možnosti vakuových systémů v laboratořích. Laboratorní spektra, získaná ve více či méně přibližných podmínkách, jsou pak s reálnými spektry korelována podle teoretických výpočtů. I přestože poslední desetiletí přineslo v této oblasti výrazný pokrok, pro většinu uvedených spektrálních čar existuje více hypotetických nositelů.

Předpokládanými původci ultrafialového absorpčního pásu kolem 220 nm jsou patrně hydrogenovaný amorfni uhlík a PAU, případně tzv. uhlíkaté cibule<sup>13</sup>. Iglesias-Groth<sup>14</sup> přiřazuje tento pás přechodu  $\pi-\pi^*$  plasmonu fullerenu a cibulí s vrchní slupkou tvořenou molekulami  $C_{60}$  až  $C_{3840}$ .

Jako hlavní doklad existence fullerenu ve vesmíru jsou však považovány difuzní pásy při 957,7 a 963,2 nm (cit.<sup>15,16</sup>), které by mohly patřit kationtu  $C_{60}^+$ . Pás při 957,7 nm byl v nedávné době pozorován i ve spektrech dalších tří vyhaslých objektů<sup>17</sup> a ve všech případech byla šířka tohoto pásu  $3\text{ cm}^{-1}$ . Tato hodnota odpovídá sférické molekule s rotační konstantou  $\Delta B = 0,0036\text{ cm}^{-1}$  se stejným momentem setrvačnosti<sup>17</sup> jako  $C_{60}$ .  $C_{60}^+$  podle této hypotézy může představovat 0,3 až 0,9 % z celkového kosmického uhlíku. Webster<sup>18</sup> předkládá teorii, ve které mohou být původcem difuzních pásů fullereny  $C_{60}H_m$  a jejich ionty. Pak by ovšem muselo být přibližně 25 % z celkového kosmického uhlíku ve formě fullerenů. Petrie a Bohme<sup>19</sup> představují hydrogenaci nižších fullerenu jako možnost stabilizace těchto jinak reaktivních molekul. Jejich výpočty ukazují, že fullereny s přikondenzovanými pětičlennými cykly se přednostně hydrogenují na atomech uhlíku společných těmto kruhům. Přítomnost vodíku při tvorbě uhlíkatých klastrů v okolí uhlíkatých hvězd tak může vést právě ke vzniku a stabilizaci fullerenu nižších než  $C_{60}$ , které také mohou vysvětlovat některá spektrální pozorování.

V infračervené oblasti je možné hledat vibrační emisní pásy  $C_{60}^+$  při 7,1 a 7,5  $\mu\text{m}$ . Zde je situace komplikovaná, protože v této oblasti se nachází silný aromatický infračervený emisní pás při 7,7  $\mu\text{m}$ , který může zakrýt málo intenzivní pásy fullerenu. Sellgren<sup>20</sup> stanovil např. pro reflexní nebulu NGC 7023 horní limit  $C_{60}^+$  0,3 % z celkového přítomného uhlíku.

Polyaromatické uhlovodíky jsou obecně považovány za nejrozšířenější uhlíkaté molekuly v plynné fázi v ISM<sup>12,13,20</sup>. Je prokázáno, že v okolí určitých typů hvězd probíhají vysokoteplotní chemické reakce vedoucí ke vzniku benzenu, vyšších PAU až sazí za podmínek podobných jako při spalovacích procesech na Zemi. Fullereny vznikají mj. právě při takových procesech. Koexistence fullerenu a PAU ve vesmíru je tedy poměrně pravděpodobná.

Předpoklad výskytu fullerenu ve vesmírném prostoru vedl ke zkoumání uhlíkatých chondritů, jejichž složení se nejvíce blíží složení hmoty, ze které vznikly planety naší sluneční soustavy. Na toto téma byly publikovány některé protichůdné výsledky. Zatímco v některých případech se podařilo detegovat fullereny v meteoritech Allende, Murchison a Tagish Lake, analýzy provedené jinými týmy nepotvrdily přítomnost fullerenu.

#### 4.5. Fullereny v šungitu

Fullereny v šungitu, proterozoické uhlíkem bohaté hornině z ruské Karelíe, byly prvními fullereny nalezenými v přírodním prostředí. Fullereny byly identifikovány v lesklých žilných a vrstevnatých šungitech, které jsou z šungitických hornin nejbohatší na organický uhlík (až 99 hm.%) a jejichž stáří bylo stanoveno na  $2 \cdot 10^9$  let. Tyto šungity jsou považovány za původně bitumenní směs uhlovodíků podobnou dnešní ropě, která byla přeměněna na chemicky stabilní pevný bitumen se strukturou velmi blízkou skelnému uhlíku. Pro teorie vzniku fullerenu v těchto horninách se zdá být důležitý fakt, že při jejich přeměně hrála roli vysoká teplota způsobená magmatem při rozsáhlé vulkanické činnosti.

#### 4.6. Fullereny v pevných bitumenech z lokality Mítov

Jediný doposud zaznamenaný nález fullerenu v Čechách pochází z pevných bitumenů z lokality Mítov u Plzně<sup>10</sup>. Pevné bitumeny jsou po chemické, strukturální i genetické stránce velmi podobné lesklým šungitům a vyskytují se zde v centimetrových akumulacích uzavřených mezi polštáři bazalticko-andezitických láv neoproterozoického stáří (přibližně 545–570 milionů let). Stejně jako v případě šungitů sehrála při vzniku mítovských bitumenů velkou roli vysokoteplotní přeměna při kontaktu s magmatem. Fullereny byly detegovány ve dvou vzorcích pevného bitumenu v koncentracích 0,2 a 0,3 ppm. Pro analýzu byly použity metody HPLC a EI-MS, což tento nález řadí k těm, o které nejsou odborníky v této oblasti vedeny spory. Teoriemi vzniku fullerenu v této i dalších lokalitách se zabývá následující kapitola.

### 5. Možné způsoby vzniku fullerenu

Hypotézy o vzniku fullerenu v horninách se výrazně liší podle typu jejich nálezu. V zásadě nejjednodušší situace nastává u fulguritů; zde se téměř bez výhrad předpoklá-

dá proces podobný laboratorní syntéze fullerenu v obloukovém výboji. Klíčovými parametry jsou zde teplota, určitá minimální doba trvání výboje, atmosféra a přítomnost uhlíkatého prekurzoru. Rozsah teplot při přeměně bleskem je velký, jako maximální jsou uváděny teploty až okolo 30 000 °C, nicméně fáze přítomné ve fulguritech vznikají již při teplotách 2000 °C a vyšších. Teplota plynu (He) v obloukovém výboji potřebná ke vzniku fullerenu v plynné fázi se pohybuje v rozmezí 3000–5000 °C. Je tedy možné předpokládat, že při vzniku fulguritu, kdy se v okolí vodivého kanálu blesku taví horniny a také tvoří inkluze uvnitř chladnoucí taveniny, existují vhodné podmínky právě ke vzniku fullerenu z plynné fáze. Podmínka minimálního trvání výboje byla diskutována v návaznosti na experiment, při kterém různé uhlíkem bohaté materiály byly vystaveny krátkodobému výboji, jehož parametry s výjimkou doby trvání byly blízké přírodnímu blesku. Ovšem v takto změněných materiálech fullereny nalezeny nebyly<sup>21</sup>. Další podmínkou je samozřejmě zdroj uhlíku; pátrání po fullerech ve fulguritech vzniklých na pouštích roztavením křemenného písku bylo negativní.

Stejně jako při vzniku fullerenu ve výboji můžeme přirovnávat i další přírodní procesy k těm, které známe z laboratorní syntézy. Jednou z možností vzniku fullerenu z hranice křída-terciér jsou požáry, ke kterým v této době nezpochybnitelně docházelo, což dokládá přítomnost sazí v oně vrstvách. V současnosti je průmyslová výroba fullerenu založena na spalování uhlovodíkových par a plynů, zejména benzenu nebo acetyleny, a jejich směsí při teplotě 1500 °C a více. Není tedy příliš obtížné si takový proces představit i pro fullereny nalezené v přírodě.

Takový scénář, tedy hoření zelené biomasy, však není možné aplikovat na fullereny nalezené v proterozoických horninách. V těchto případech (šungit, Mítov, možná Sudbury) byly navrženy dvě základní hypotézy. V obou případech jsou za prekurzory fullerenu uvažovány polyaromatické uhlovodíky, které byly již tehdy jedním z produktů rozkladu a následné přeměny odumřelých organismů, v té době převážně jednoduchých řas. Jednou z možností je proces podobný průtokové pyrolýze naftalenu<sup>22</sup>, kdy přes meziprodukty, jako je benzo[*k*]fluoranthen a jeho trimer, vzniká kondenzací naftalenových jednotek spojenou s dehydrogenací fulleren C<sub>60</sub>. Minimální teplota, při které

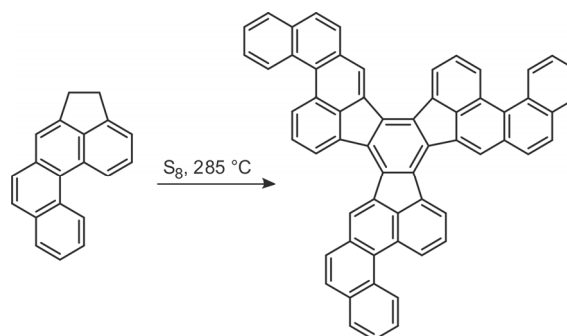
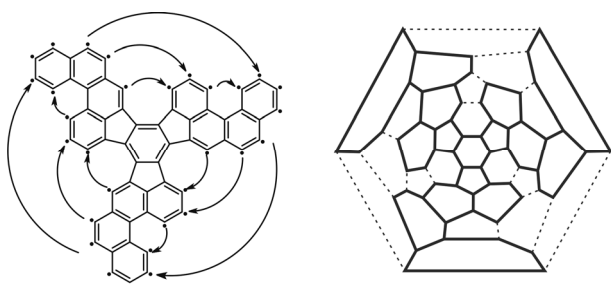


Schéma 1.



Obr. 2. Schématické znázornění průběhu cyklodehydrogenace uhlovodíku  $C_{60}H_{30}$  (vlevo). Projekce této molekuly do Schlegelova diagramu  $C_{60}$  je vpravo. Vazby existující v  $C_{60}H_{30}$  jsou vyznačeny plnými čarami

takto vznikly fullereny, byla  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nejvyššího výtěžku bylo dosaženo při teplotě  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Takových teplot bylo pravděpodobně dosahováno i při přeměně bitumenů při kontaktu s magmatem.

Další možností jsou radikálové reakce iniciované elementární sírou, při kterých uhlovodíkový prekursor trimerizuje<sup>23</sup>. Schéma 1 znázorňuje reakci, při které z 4,5-dihydrobenzo[*l*]-acefenanthrylenu vzniká trimerizací při teplotě  $285\text{ }^{\circ}\text{C}$  uhlovodík  $C_{60}H_{30}$ . Jak je patrné z obr. 2, při cyklodehydrogenaci této molekuly může již přímo vzniknout fullerén  $C_{60}$ .

## 6. Stabilita fullerenů v různých prostředích a podmínkách

Již krátce po objevu přípravy fullerenů v makroskopickém množství se začaly hromadit informace o jejich chemické reaktivitě a stabilitě v různých chemických prostředích za rozdílných fyzikálních podmínek. Vzhledem k jejich molekulární struktuře je chemické chování fullerenů mnohem bohatší a barvitější, než je tomu u ostatních alotropických forem uhlíku – grafitu a diamantu. Řešíme-li otázku vzniku, uchování a následného uvolnění i identifikace resp. stanovení fullerenů, musíme se kromě mechanismu jejich tvorby věnovat i jejich reaktivitě a stabilitě v uvažovaných prostředích a podmínkách.

Ohřev práškového  $C_{60}$  na vzduchu vedl k měřitelnému úbytku jeho hmotnosti při teplotě  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; kolem  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  již autoři<sup>24</sup> pozorovali úplný rozklad. Emisní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ukázala<sup>25</sup> na první chemické změny  $C_{60}$  v  $\text{Ar}/\text{O}_2$  atmosféře při teplotách kolem  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ve vakuu jsou ovšem  $C_{60}$  a  $C_{70}$  výrazně stabilnější<sup>26</sup>. Při  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sice jejich rozklad nastává již po několika minutách, ale teplotu  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  je ovšem třeba udržovat celou hodinu, aby se dosáhlo srovnatelné produkce amorfního uhlíku. Při ještě nižších teplotách je rozklad nevýrazný.

Jak již bylo řečeno, fullereny jsou nestabilní<sup>24,25,27–29</sup> v prostředí obsahujícím kyslík či některé kyslíkaté sloučeniny. Za těchto podmínek vznikají rozličné kyslíkaté deriváty fullerenů, jejichž tvorba poté vede k výraznějším

změnám celkové struktury materiálu. Jak pro nižší, tak i pro vyšší fullereny byla pozorována taková spontánní konverze původního materiálu na nerozpustný zbytek již při laboratorní teplotě<sup>29</sup>.

Fullereny jsou velmi reaktivní vůči radikálům. Ve struktuře  $C_{60}$  se nachází třicet dvojných vazeb, na něž se radikály mohou adovat. Právem bývá nazývána „radikálovou houbou“. Toto chování je pro fullereny typické a bylo zjištěno jak v plynné fázi<sup>30</sup>, tak v roztocích<sup>31</sup> již před více než patnácti lety. Aduktů jsou obecně méně stabilní než výchozí fullereny, a proto je tedy třeba na derivatizaci fullerenů pohlížet jako na předstupeň jejich rozkladu.

Chování fullerenů jako radikálové houby je klíčové k pochopení radiačně chemického chování fullerenů<sup>32,33</sup>. Radikály produkované zářením v rozpouštědlech či maticích geologických (např. šungit) nebo kosmochemických (např. uhlíkatý chondrit) reagují s fullereny v nich rozpuštěnými či dispergovanými. Kromě toho se v soustavě přenášejí náboje a excitační energie elektronu. Excitační procesy dají vzniknout fullerenům v prvním tripletovém excitovaném stavu, které jsou (viz Kashovo-Vavilovovo pravidlo) vysoce reaktivní, a tak i nestabilní<sup>34,35</sup>.

Bohužel je většina dosud realizovaných laboratorních studií stability a reaktivity fullerenů jen málo využitelná pro objasnění chování uhlíkových kovalentních klastrů v reálných kosmogeochemických soustavách. Z pochopitelných důvodů byly většinou sledovány velmi čisté vzorky určitého fullereny; jejich chování se však často dramaticky mění, je-li fullerén rozptýlen v matici, znečištěn nebo i jen ve směsi s jinými druhy fullerenů (viz např. cit.<sup>28</sup>). Laboratorní výzkum se též většinou prováděl s velkými množstvími a při vysokých koncentracích fullerenů. Je-li např. při experimentu použito  $50\text{ mg}$  fullereny, který se pak rozloží z  $15\%$ , nelze hledět na nerozložený zbytek a soudit, že látka je v podstatě stabilní<sup>33</sup>. Bohužel to znamená, že stopová množství ozářená za daných podmínek v kosmogeochemickém materiálu by byla velmi pravděpodobně úplně rozložena. Studie stability fullerenů je tedy pro objasnění jejich kosmogeochemického výskytu třeba provádět při stopových koncentracích a v prostředí příslušných matic.

## 7. Perspektivy dalšího výzkumu

Ukázali jsme, že je především třeba optimalizovat extrakční proces tak, aby při něm byly ztráty fullerenů rozkladem co nejmenší. Extrakce horkým toluenem za přístupu vzduchu, užívaná ve většině prací realizovaných v 90. letech, je mimořádně nevhodnou metodou k šetrnému uvolnění fullerenů z geologických vzorků. Nový standardní extrakční postup je založen na záměně toluenu nearomatickým rozpouštědlem (např. cyklohexanem) nebo počítá s přidáním vhodného antioxidantu. Nový postup by pak měl být aplikován na řadu soustav studovaných dříve s negativním nebo nejednoznačným výsledkem.

K otázce stability fullerenů v kosmogeochemických soustavách je třeba laboratorně simulovat působení různých faktorů (zvýšená teplota, tlak, ionizující záření, UV záření) na fullereny rozptýlené v realistických koncentracích v geologických a kosmochemických matricích. Vliv matric lze studovat na umělých modelech, složkách vydělených z reálných materiálů, a také samozřejmě v reálných přírodních vzorcích. Pro přírodní materiály lze volit dva postupy: materiál je obohacen známým množstvím fullere- nu (výhoda tohoto postupu spočívá především v možnosti použít různé koncentrace fullerenů) nebo je vliv faktorů způsobujících rozklad sledován při jejich působení na přírodní fullereny obsažené v horninách, např. v šungitu, pevném bitumenu z Mítova, atd.

## 8. Závěr

Klíčovou otázkou kosmogeochemie fullerenů můžeme formulovat následovně. Je jejich řídký výskyt důsledkem toho, že podmínky nutné pro jejich vznik nastávají v přírodě jen vzácně a pokud vůbec nastanou, nejsou splněny optimálně? Je tu ovšem i druhá možnost – fullereny vznikaly častěji a s většími výtěžky, než dnes soudíme z jejich řídkého výskytu, ale v geologických a kosmických podmínkách se jich většina rozložila. Výše shromážděný materiál dle našeho názoru zřetelně ukazuje, že odpověď na tyto otázky se teprve začíná hledat.

*Práce vznikla v rámci řešení projektů Grantové agentury ČR č. 205/06/P348 a 205/07/0772 a při práci ve výzkumných centrech LC510 a LC528 a na výzkumných zá-  
měrech MŠMT MSM0021620855 a AVČR Z10100523.*

## LITERATURA

- Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: *Nature* 318, 162 (1985).
- Buseck P. R.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 781 (2002).
- Frank O.: *Origin of Fullerenes in Rocks*. Karlova Univerzita v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha 2005.
- Heymann D., Jenneskens L. W., Jehlička J., Koper C., Vlietstra E.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 11, 333 (2003).
- Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C.: *J. Phys. Chem.* 97, 3379 (1993).
- Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K., Lykke K. R., Hunt J. E., Pellin M. J., Hemminger J. C., Gruen D. M., Stock L. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7499 (1991).
- Jehlička J., Frank O., Hamplová V., Pokorná Z., Juha L., Boháček Z., Weishauptová Z.: *Carbon* 43, 1909 (2005).
- Vítek P., Jehlička J., Frank O., Hamplová V., Pokorná Z., Juha L., Boháček Z.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 17, 109 (2009).
- Taylor R., Abdul-Sada A. K.: *Fullerene Sci. Technol.* 8, 47 (2000).
- Jehlička J., Svatoš A., Frank O., Uhlík F.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1495 (2003).
- Jehlička J., Frank O., Pokorný J., Rouzaud J. N.: *Spectrochim. Acta, Part A* 61, 2364 (2005).
- Henning T., Salama F.: *Science* 282, 2204 (1998).
- Ehrenfreund P., Charnley S. B.: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427 (2000).
- Iglesias-Groth S.: *Astrophys. J.* 608, L37 (2004).
- Foing B. H., Ehrenfreund P.: *Nature* 369, 296 (1994).
- Kroto H. W., Jura M.: *Astron. Astrophys.* 263, 275 (1992).
- Ehrenfreund P., Sephton M. A.: *Faraday Discuss.* 133, 277 (2006).
- Webster A.: *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 263, 385 (1993).
- Petrie S., Bohme D. K.: *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 268, 938 (1994).
- Sellgren K.: *Spectrochim. Acta, Part A* 57, 627 (2001).
- Frank O., Jehlička J., Hamplová V.: *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 11, 257 (2003).
- Taylor R., Langley G. J., Kroto H. W., Walton D. R. M.: *Nature* 366, 728 (1993).
- Sarobe M., Fokkens R. H., Cleij T. J., Jenneskens L. W., Nibbering N. M. M., Stas W., Versluis C.: *Chem. Phys. Lett.* 313, 31 (1999).
- Milliken J., Keller T. M., Baronavski A. P., McElvany S. W., Callahan J. H., Nelson H. H.: *Chem. Mater.* 3, 386 (1991).
- Vassallo A. M., Pang L. S. K., Coleclark P. A., Wilson M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7820 (1991).
- Leifer S. D., Goodwin D. G., Anderson M. S., Anderson J. R.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 51, 9973 (1995).
- Chibante L. P. F., Heymann D.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1879 (1993).
- Scanlon J. C., Brown J. M., Ebert L. B.: *J. Phys. Chem.* 98, 3921 (1994).
- Taylor R.: *Fullerene Sci. Technol.* 7, 305 (1999).
- Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F.: *Science* 254, 1183 (1991).
- McEwen C. N., McKay R. G., Larsen B. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4412 (1992).
- Maity D. K., Palit D. K., Mohan H., Mittal J. P.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 95 (1993).
- Basiuk V. A., Albarran G., Basiuk E. V., Saniger J. M.: *Adv. Space Res.* 36, 173 (2005).
- Juha L., Hamplová V., Kodymová J., Špalek O.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2437 (1994).
- Juha L., Fárniková M., Hamplová V., Kodymová J., Mullerová A., Krása J., Láška L., Špalek O., Kubát P., Stibor I., Koudoumas E., Couris S.: *Fullerene Sci. Technol.* 8, 289 (2000).



**O. Frank<sup>a,b</sup>, J. Jehlička<sup>a</sup>, P. Vitek<sup>a</sup>, L. Juha<sup>c</sup>, V. Hamplová<sup>c</sup>, and Z. Pokorná<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Prague*, <sup>b</sup> *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, <sup>c</sup> *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Geochemistry of Fullerenes**

This review summarizes the reports on the occurrence of fullerenes in both the terrestrial and extraterrestrial environments. A strong emphasis is placed on stability of fullerenes. In contrast to most of the previously published works, which usually deal with their stability only in terms of possible fullerene survival in geological history, the review also addresses their (photo)chemical stability in extraction procedures. Possible ways of fullerene formation in particular localities are discussed with respect to local conditions and compared with the known laboratory processes.



Americké vědecké informační středisko, o.p.s.

*Kontakt:*

AMVIS, o. p. s.  
Senovážné nám. 24  
110 00 Praha 1  
e-mail: [amvis@amvis.cz](mailto:amvis@amvis.cz)

## VÝZVA

k podávání žádostí o podporu

česko-americké vědecko-technické spolupráce

**Uzávěrka přihlášek je 9. září 2010.**  
**Bližší informace na [www.amvis.cz](http://www.amvis.cz)**

## VIDITELNÁ FOTOLUMINISCENCE MATERIÁLŮ NA BÁZI KŘEMÍKU

JURAJ DIAN<sup>a</sup> a IVAN JELÍNEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, <sup>b</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 8, 128 40 Praha 2  
dian@karlov.mff.cuni.cz, ijelinek@natur.cuni.cz,

Došlo 7.7.09, přepracováno 25.1.10, přijato 17.2.10.

Klíčová slova: nanokrystalický křemík, amorfni křemík, krystalický křemík, pásová struktura, kvantový rozměrový jev, fotoluminiscence

### Obsah

1. Úvod
2. Fyzikální vlastnosti pevných látek
  - 2.1. Pásová struktura pevných látek
  - 2.2. Chování elektronu v energetických pásech, pojem  $k$ -prostoru
  - 2.3. Fotoluminiscence v pevných látkách
3. Fotoluminiscence krystalického křemíku
4. Křemíkové materiály vykazující viditelnou fotoluminiscenci
  - 4.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík
  - 4.2. Nanostrukturní formy křemíku

### 1. Úvod

Jedinečné fyzikální a chemické vlastnosti křemíku předurčily jeho využití jako základního materiálu pro výrobu mikroelektronických součástek. Konstrukce prvního germaniového tranzistoru na konci roku 1947 Bardeenem, Brattainem a Shockleyem znamenala začátek rozvoje polovodičové technologie<sup>1</sup>. Od konstrukce prvního křemíkového tranzistoru Tealem v roce 1954 prošel křemík – díky mikroelektronice a technologii integrovaných obvodů – vývojem, který nemá obdoby u žádného jiného materiálu. Křemík a jeho nejrůznější formy – ať již z hlediska fyzikálního (krystalický, amorfni, mikrokrystalický, nanokrystalický) nebo chemického (oxidy a suboxidy, polysilany, silikony, vliv příměsí) – jsou nejlépe prostudovanými materiály vůbec.

Mnohé fyzikální metody charakterizace materiálů vděčí za svou propracovanost právě technologické významnosti křemíku. Důležitost charakterizace křemíkových materiálů vedla v mnoha případech k rozvoji metod,

kteřé primárně nebyly pro jejich studium určeny. Jako příklad může sloužit např. fotoluminiscenční diagnostika příměsí v krystalickém křemíku<sup>2</sup>. Samotný krystalický křemík patří z hlediska kvantové účinnosti fotoluminiscence mezi nejhorší luminofory, zásadní průmyslový význam fotoluminiscenční diagnostiky příměsí však převýšil nevýhodu zvýšených investic a nároků na zavedení metody do praxe.

Luminiscence materiálů na bázi křemíku má obrovský význam zejména z hlediska možnosti kombinace mikroelektronických a optoelektronických prvků, která by umožnila výrazné zvýšení operační rychlosti mikroelektronických zařízení bez nutnosti dalšího navyšování hustoty integrace<sup>3</sup>, jakož i vyřešení problémů souvisejících s materiálovou kompatibilitou současných mikroelektronických a optoelektronických prvků (kombinace tenkých vrstev materiálů o různých mřížkových konstantách vede ke vzniku pnutí mezi vrstvami – toto pnutí způsobuje změnu fyzikálních vlastností jednotlivých vrstev a snižuje mechanickou stabilitu systému). Materiály na bázi křemíku tak nabízejí jedinečnou možnost okamžitého propojení nejrůznějšího typu funkčních prvků – včetně optoelektronických – se současnou mikroelektronikou a tedy rychlou realizaci konečných produktů.

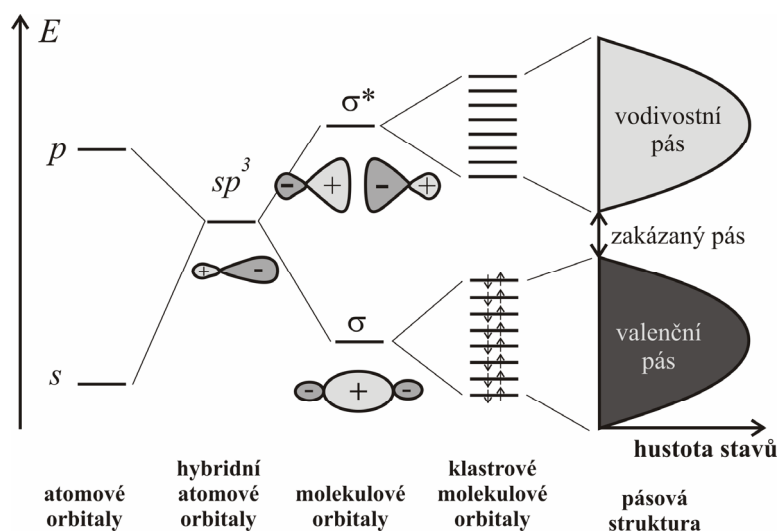
Tento článek podává přehled o nanostrukturních polovodičových materiálech na bázi křemíku a možnostech jejich využití. Doplnjuje a rozšiřuje přehledy o nanostrukturních materiálech<sup>4–6</sup> a jejich použití<sup>7,8</sup>, publikovaných v poslední době v Chemických listech.

### 2. Fyzikální vlastnosti pevných látek

#### 2.1. Pásová struktura pevných látek

Korektní popis souboru elektronů v pevných látkách vyžaduje využití přístupů kvantové fyziky. Kvantové jevy se projevují, pokud se studované částice vyskytují v oblasti prostoru, jehož rozměry jsou srovnatelné s tzv. de Broglieho vlnovou délkou  $\lambda=2\pi\hbar/mv$  studované částice ( $\hbar=1,054\cdot 10^{-34}$  Js je Planckova konstanta,  $m$  je hmotnost uvažované částice a  $v$  je její rychlost). V reálných případech – v závislosti na typu materiálu – jde o rozměry o velikosti desítek až jednotek nm (v atomech a molekulách se elektrony chovají jako kvantové částice!). Kvantovým částicím nelze jednoznačně připsat částicové nebo vlnové vlastnosti. Důsledkem tohoto vlnově-korpuskulárního dualismu je vzájemný vztah mezi energií  $E$  a hybností  $p$ , což jsou typicky částicové fyzikální veličiny, a úhlovou frekvencí  $\omega$  a vlnovým vektorem  $k$ , což jsou typicky vlnové veličiny:

$$E = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (1)$$



Obr. 1. Vznik pásové struktury křemíku

Důsledkem kvantového chování atomů a molekul je existence diskrétních hladin jejich energie. Při vzniku chemické vazby dochází k rozštěpení elektronových hladin původních atomů za vzniku odpovídajícího počtu vazebných a protivazebných orbitalů (obr. 1). Striktně kvantové chování jednotlivých atomů je částečně potlačeno v systémech obsahujících velký počet částic, kde se elektrony mohou pohybovat v nesrovnatelně větším prostoru. V krystalických látkách vede překryv makroskopického počtu atomových hladin ke vzniku kvazispojité struktury s rozdílem elektronových energetických hladin menším než je energie tepelného pohybu. Typická velikost energie elektronového pásu je  $\sim 20$  eV (cit.<sup>9</sup>). Při pokojové teplotě ( $k_B T \approx 25$  meV) se pásová struktura vytváří již pro útvary o velikosti kolem jednoho tisíce atomů.

Elektronové pásy, které odpovídají nejvýše obsazeným orbitalovým hladinám původních atomů, vytváří valenční pásy, pásy odpovídající v základním stavu nejnižší neobsazeným hladinám, vytváří vodivostní pásy. U kovů je valenční pás zaplněn pouze částečně (alkalické kovy a většina přechodných kovů), nebo se valenční a vodivostní pás překrývají (kovy alkalických zemin). Od kovů se zásadně liší polovodiče a izolanty, kde jsou valenční a vodivostní pásy odděleny pásem zakázaných energií. Jako polovodiče označujeme v současné době materiály, jejichž šířka zakázaného pásu je menší než 3,5 eV (modrý konec viditelného optického spektra), materiály s vyšší hodnotou zakázaného pásu jsou izolanty.

## 2.2. Chování elektronu v energetických pásech, pojem $k$ -prostoru

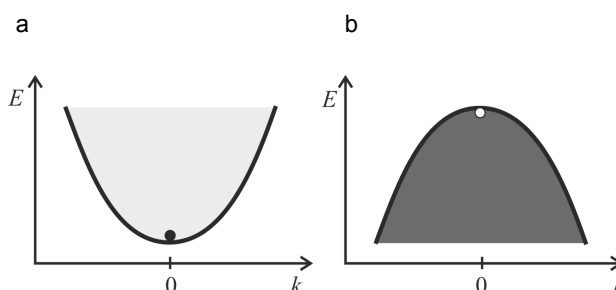
Elektrony ve vodivostním pásové struktury krystalického materiálu se ve velmi dobrém přiblížení chovají jako volné elektrony (pohybují se v oblastech prostoru o velikosti makroskopického krystalu – vedou elektrický proud a teplo),

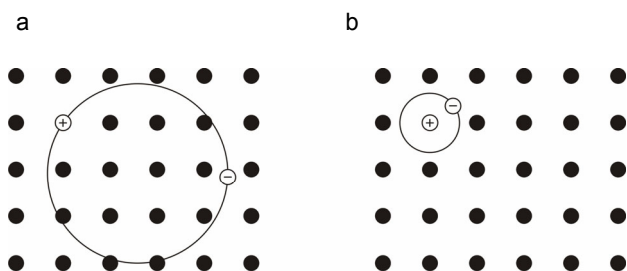
jejichž mnohé aspekty chování lze dostatečně přesně popsat zákony klasické fyziky. Díky tomu bylo možné již na začátku 20. století vysvětlit mnohé vlastnosti kovů, např. elektrickou a tepelnou vodivost. Energie volného elektronu je určena jeho kinetickou energií, uvážením vztahu (1):

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

Celková energie elektronu ve vodivostním pásové struktury závisí proto na vlnovém vektoru  $k$  (nikoliv na souřadnici, jak je tomu např. u molekul!) a v okolí minima ji lze popsat parabolickou závislostí (viz obr. 2a).

Excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu polovodiče je doprovázena vznikem prázdného místa ve valenčním pásové struktury. Tento chybějící elektron je výhodně popsat jako kladně nabitou částici, kterou nazýváme díra. Závislost energie díry na vlnovém vektoru je analogická jako pro elektron s tím, že energie díry roste opačným směrem (analogie bublinek ve vodě, kdy potenciální energie bublinky roste s hloubkou) – viz obr. 2b. Úplný popis

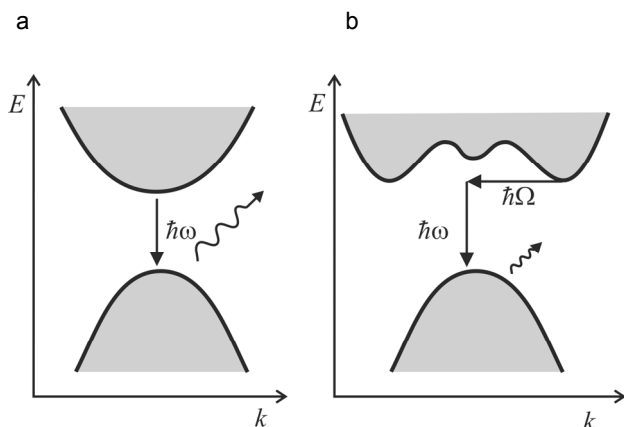
Obr. 2. Závislost energie (a) elektronu ve vodivostním pásové struktury, (b) díry ve valenčním pásové struktury na velikosti vlnového vektoru  $k$



Obr. 3. Wannier-Mottův (a) a Frenkelův (b) exciton

pásové struktury krystalického polovodiče vyžaduje znalost závislosti energie na libovolné hodnotě vlnového vektoru  $k$  v Brillouinově zóně a provádí se pomocí semiempirických výpočtů.

Uvedený děj – vznik elektron-děrového páru – popisuje situaci z hlediska  $k$ -prostoru. V reálném (fyzikálním) prostoru se elektron po excitaci do vodivostního pásu může volně pohybovat krystalem (a vést např. elektrický proud nebo teplo). Volný elektron ovšem interaguje s kladně nabitým iontovým zbytkem (nebo-li dírou v  $k$ -prostoru) a v důsledku přitažlivé coulombické interakce vytvoří tyto částice stabilní útvar analogický vodíkovému atomu (proton je nahrazen kladně nabitou dírou). Uvedený útvar se nazývá excitonem a lze ukázat, že vazebná energie tohoto útvaru je o několik řádů nižší než u atomu vodíku. Rozlišujeme tzv. slabě vázané (Wannier-Mottovy) a silně vázané (Frenkelovy) excitony (obr. 3). Slabě vázané excitony jsou typické pro krystalické polovodiče, jejich Bohrov poloměr odpovídá násobku mřížkové konstanty a odpovídající objem zahrnuje desítky až stovky atomů. Silně vázané excitony se vyskytují u alkalických halogenidů, organických molekul nebo u fotosyntetických pigmentů, které přenáší světelnou excitaci do reakčního centra –



Obr. 4. Mechanismus fotoluminiscence polovodiče s přímým (a) a nepřímým (b) zakázaným pásem

excitace je v těchto případech vázána na daném iontovém zbytku nebo molekule.

Polovodiče rozdělujeme podle typu pásové struktury na polovodiče s přímým zakázaným pásem a polovodiče s nepřímým zakázaným pásem. U polovodičů s přímým zakázaným pásem leží maximum valenčního pásu při stejné hodnotě  $k$ -vektoru jako minimum vodivostního pásu, u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem při jiné hodnotě  $k$ -vektoru (obr. 4).

Uvedené rozdělení polovodičů má zásadní význam pro pravděpodobnost elektronových přechodů. V případě polovodičů s přímým zakázaným pásem je nutné splnit pouze zákon zachování energie. Pro polovodiče s nepřímým zakázaným pásem je při excitaci elektronů do vodivostního pásu v blízkosti absorpční hrany a při zpětném přechodu excitovaných elektronů z vodivostního pásu zpět do valenčního pásu nutné splnit kromě zákona zachování energie i zákon zachování hybnosti (dochází ke změně vlnového vektoru  $k$  elektronu). Potřebnou hybnost dodává zpravidla mřížková vibrace – fonon. Důsledkem této dodatečné podmínky je podstatně nižší pravděpodobnost nepřímých elektronových přechodů.

### 2.3. Fotoluminiscence v pevných látkách

Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů náboje a v principu jde o děj opačný k absorpci fotonu. Jde o nerovnovážený proces a foton (světlo) dodává energii nutnou pro přechod do excitovaného stavu.

Fotoluminiscenční spektroskopie slouží již od svého vzniku k charakterizaci polovodičových materiálů, zejména pak k vysvětlení fyzikálních procesů doprovázejících zářivou rekombinaci excitovaných nosičů náboje. Významným způsobem tak doplňuje další základní metody charakterizace polovodičů, jako jsou optická absorpce, rentgenová difrakce, transmisní elektronová mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie a měření Hallova jevu.

Všechny uvedené charakterizační metody jsou užitečné pro stanovení dílčích vlastností studovaných materiálů a pro úplnou charakterizaci materiálu je nutné získat komplementární informace pomocí vícero vhodných charakterizačních metod. Z tohoto hlediska přísluší klasické „steady-state“ fotoluminiscenční spektroskopii důležité postavení při určování těchto materiálových charakteristik: (1) kvantový výtěžek luminescence, (2) chemické složení materiálu, (3) kvantitativní obsah příměsí a (4) tloušťka tenkých vrstev. Časově rozlišená fotoluminiscence poskytuje informace o (5) dynamice volných nosičů náboje, (6) mechanismu rekombinačních procesů, a v případě současného laterálního rozlišení, (7) informace o transportu nosičů náboje<sup>11</sup>. Fotoluminiscenční spektroskopie poskytuje při studiu nanostrukturního křemíku důležité informace o energetické struktuře a rekombinačních procesech v nanokrystalech.

### 3. Fotoluminiscence krystalického křemíku

Pro elektronové přechody je podstatné, že krystalický křemík je polovodič s nepřímým zakázaným pásem o velikosti 1,125 eV (při pokojové teplotě) a optických přechodů se účastní vibrace mřížky – fonony. Fotoluminiscence krystalického křemíku je proto velmi slabá a v běžných podmínkách nedetegovatelná. V luminiscenčních spektrech (obr. 5) se při teplotách kapalného helia ( $T = 4,2$  K) pozorují excitonové pásy, které odpovídají účasti fononů různého typu – příčné akustické (TA) a příčné a podélné optické (TO a LO) (cit.<sup>9</sup>), jakož i bezfononové čáry (NP), které jsou důsledkem lokálních odchylek od kubické symetrie (mřížkové poruchy). Při dostatečné intenzitě optického buzení dochází k vytvoření tak vysoké koncentrace excitonů, že dochází k jejich vzájemné interakci a tvorbě elektron-děrové kapaliny (electron-hole liquid – EHL). Tvar luminiscenčních pásů, odpovídajících rekombinaci volných excitonů a jejich fononovým replikám, je pro křemík známý a umožňuje přesné stanovení excitonové teploty<sup>12</sup>:

$$I(E) = \sqrt{E-E_0} \exp\left(-\frac{E-E_0}{kT}\right) \quad (3)$$

kte  $E_0$  je energie odpovídající luminiscenční hraně.

Mřížkové poruchy v krystalickém křemíku vytvářejí nové energetické hladiny, které leží v zakázaném pásu. V důsledku existence těchto hladin mohou tyto defekty nebo nečistoty zachytit volné excitony pohybující se v krystalu. Pokud je teplota mřížky dostatečně nízká ( $kT$

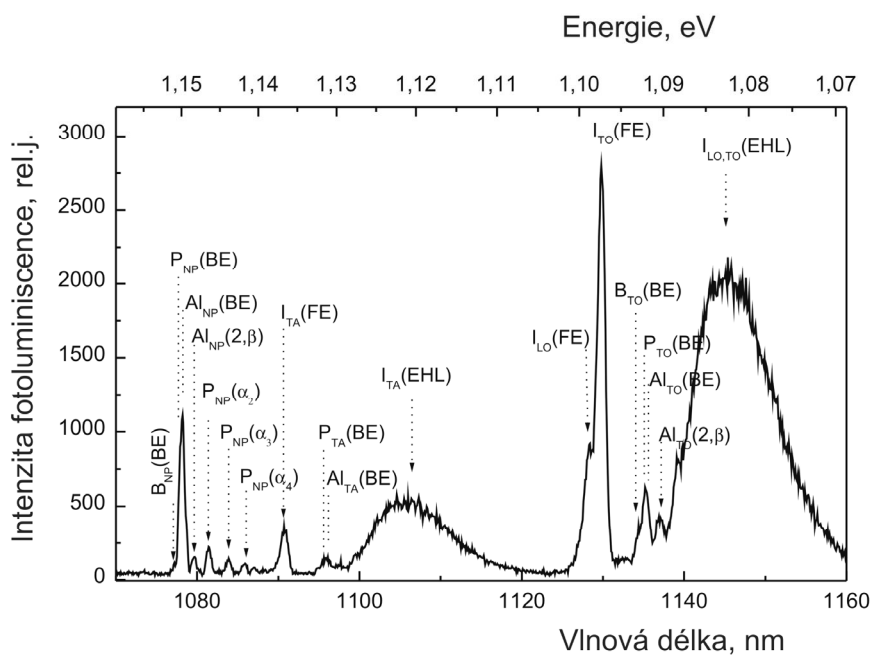
$\leq 1$  meV), působí nečistoty jako účinné excitonové pasti. Vzniká tzv. vázaný exciton (bound exciton – BE), jehož lokalizační (disociační) energie je pro danou příměs materiálovou charakteristikou. Z poměru intenzit pásů  $I_{BE}/I_{FE}$  odpovídajících excitonům zachyceným na dané příměsi a volného excitonu lze stanovit koncentraci těchto příměsí (počet částic v objemové jednotce) v koncentračním rozmezí  $10^{11}$ – $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Na obr. 5 je příklad fotoluminiscenčního spektra krystalického křemíku dopovaného B, P a Al.

Fotoluminiscenční spektroskopie je v případě krystalického křemíku do určité míry omezena na teploty kolem 4 K, zde ovšem umožňuje studium základních fyzikálních procesů spojených se vznikem a dynamikou excitonů (vazebné energie, interakce s příměsí, vzájemné interakce při vysokých hustotách buzení, interakce s lokálními a rezonančními mody, apod.)<sup>13,14</sup>. Nejdůležitější praktické využití fotoluminiscenční spektroskopie pro charakterizaci krystalického křemíku představuje již uvedené stanovení koncentrace příměsí<sup>2</sup>.

### 4. Křemíkové materiály vykazující viditelnou fotoluminiscenci

#### 4.1. Amorfni hydrogenizovaný křemík

Amorfni křemík stál dlouho ve stínu zájmu jak základního, tak aplikovaného výzkumu. Čistý (nehydrogenizovaný) amorfni křemík má totiž vysokou hustotu defektů, což znemožňuje jeho další praktické využití pro elektronické prvky (jeho fotovodivost je velice nízká, nelze ho



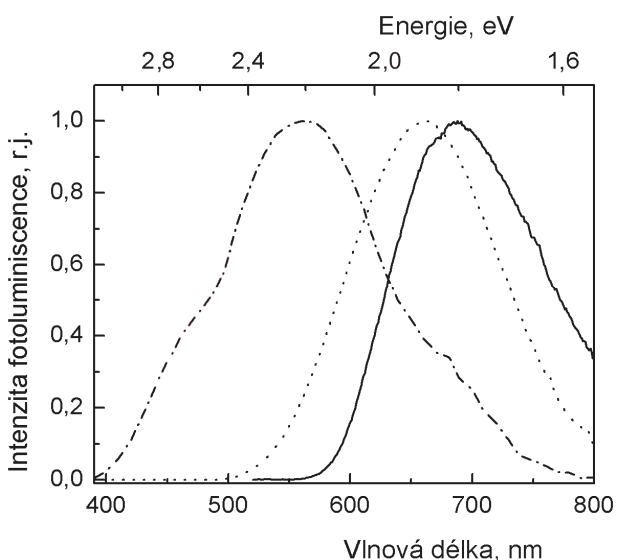
Obr. 5. Fotoluminiscenční spektrum krystalického křemíku dopovaného příměsí B, Al a P při teplotě  $T = 4,2$  K (cit.<sup>12</sup>)

dopovat). První hydrogenizovaný amorfni křemík (a-Si:H) byl připraven koncem 60. let 20. století Chittickem<sup>15</sup> depozicí pomocí chemického rozkladu silanu v nízkotlakém plazmatickém výboji (plasma enhanced chemical vapor deposition – PE CVD)<sup>16,17</sup>. Enormní zájem o a-Si:H propukl poté, co byl připraven a-Si:H dopovaný přidavkem fosfanu nebo diboranu<sup>18</sup>. První elektronické prvky realizované na a-Si:H byly sluneční články s účinností kolem 2 až 3 % (cit.<sup>19</sup>). Následující rozvoj výzkumu i technologie a-Si:H je dodnes spojen s fotovoltaickými prvky, další významné aplikace zahrnují např. displeje s kapalnými krystaly a optické skenery.

Fotoluminiscence standardního a-Si:H je charakterizována širokým pásem s hlavním maximem u 1,2–1,4 eV. Ze srovnání energie fotoluminiscenčních fotonů a typické šířky zakázaného pásu plyne, že jde o přechody mezi výběžkovými stavy (tail states) v blízkosti hran valenčního a vodivostního pásu. Zářivá rekombinace prostorově oddělených elektronů a děr probíhá tunelovacím mechanismem. Doba dohasínání fotoluminiscence vykazuje širokou distribuci hodnot<sup>20</sup> v rozmezí  $10^{-8}$ – $10^{-2}$  s.

Ve fotoluminiscenčních spektrech a-Si:H lze někdy (v závislosti na podmínkách přípravy) pozorovat i slabší pás s maximem 0,8 eV (n-tyt) nebo 0,9 eV (p-tyt). Původ tohoto pásu je v zářivé rekombinaci nosiče náboje nacházejícího se v některém z pásů s opačně nabitým nosičem v hluboké pasti. Detaily rekombinačního procesu nejsou zatím uspokojivě objasněny<sup>21</sup>.

První amorfni hydrogenizovaný křemík s šířkou zakázaného pásu ve viditelné oblasti ( $\geq 2$  eV) byl připraven Wolfordem metodou PE CVD z disilanu<sup>22</sup>. Za pokojové



Obr. 6. Normalizovaná fotoluminiscenční spektra vybraných materiálů na bázi křemíku: (—) širokopásového hydrogenizovaného amorfni křemíku<sup>26</sup>, (---) křemíku připraveného v jiskrovém výboji<sup>44</sup> a (····) porézního křemíku<sup>28</sup>. Spektra byla změřena při pokojové teplotě

teploty byla pozorována viditelná fotoluminiscence a jako luminescenční mechanismus byla předpokládána mezipásová rekombinace nosičů náboje. Hlubší poznatky byly získány japonskou skupinou Furukawy<sup>23,24</sup>, která zjistila souvislost viditelné fotoluminiscence s koncentrací oligosilanových řetězců, které se nacházejí v dutinách vznikajících při růstu a-Si:H. Na základě experimentálních dat z měření optické a infračervené absorpce, fotoluminiscence, fotoelektronové spektroskopie, EPR a fotovodivosti byl zformulován konzistentní mikroskopický model širokopásového a-Si:H. Akiyama a spol.<sup>25</sup> použili pro přípravu širokopásového a-Si:H depozicí ze silanu ředěného heliem a optimalizací technologie připravili materiál s účinnou viditelnou fotoluminiscencí (vysoký obsah oligosilanů) a současně vysokou fotovodivostí (nízký obsah defektů). Později bylo pozorováno, že intenzita viditelné fotoluminiscence amorfni křemíku deponovaného z mikrovlákného plazmatu koreluje zejména s počtem disilanových řetězců v dutinách amorfni fáze<sup>26</sup>. Následná elektroluminescenční měření na p-n a p-i-n strukturách ukázala, že mechanismus viditelné elektroluminescence je určen srážkovým buzením luminescenčních center<sup>27</sup>. Příklad viditelné fotoluminiscence a-Si:H je na obr. 6 (cit.<sup>26</sup>).

#### 4.2. Nanostrukturní formy křemíku

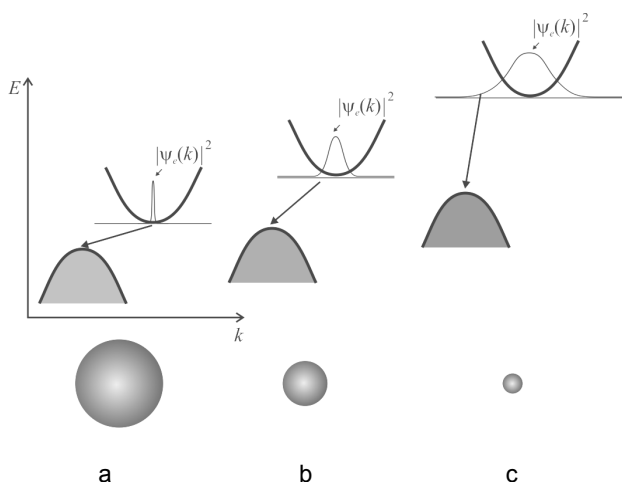
V osmdesátých letech 20. století bylo pozorováno – nejdříve pro I-VII (CuCl, CuBr)<sup>29</sup> a II-VI polovodiče (CdS, CdSe)<sup>30–32</sup> – že optické vlastnosti polykrystalických látek závisí na velikosti částic, pokud se jejich rozměry pohybují v rozmezí desítek až jednotek nm. Materiály tohoto druhu byly nazvány nanostrukturními materiály a pozorovaná závislost fyzikálních veličin je důsledkem kvantového rozměrového jevu<sup>33</sup>.

Polovodičové nanokrystalické materiály obsahují krystalické částice (nanokrystaly) s rozměry zpravidla menšími než 10 nm (kdy se již začíná projevovat kvantový rozměrový jev) a zpravidla většími než 1–2 nm (kdy ještě lze mluvit o pásové struktuře). Uvnitř nanokrystalů je zachováno uspořádání na dlouhou vzdálenost, což umožňuje popis energetických pásů pomocí disperzních relací  $E-k$ . Nanokrystaly tak představují jistý přechod mezi krystalickým a amorfni stavem.

Kvantový rozměrový jev je projevem vlnového chování částic v prostoru, jehož rozměry jsou srovnatelné s de Broglieho vlnovou délkou těchto částic. Pokud se zmenšuje vnější rozměr krystalu, od určité kritické velikosti (jednotky až desítky nm) jsou pozorovány výrazné změny fyzikálních vlastností na rozměru – tzv. kvantový rozměrový jev. Z řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v nekonečně hluboké potenciálové jámě šířky  $L$  plyne pro povolené hodnoty jeho energie vztah:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2 \quad (4)$$

tj. povolené hodnoty elektronové energie (jakož i energie přechodů) rostou s převrácenou hodnotou čtverce šířky



Obr. 7. Kvantový rozměrový jev pro polovodič s nepřímým zakázaným pásem

potenciálové jámy  $L$  ( $m$  je hmotnost elektronu,  $n$  kvantové číslo). Kvantový rozměrový jev má v polovodiči s nepřímým zakázaným pásem celou řadu důsledků:

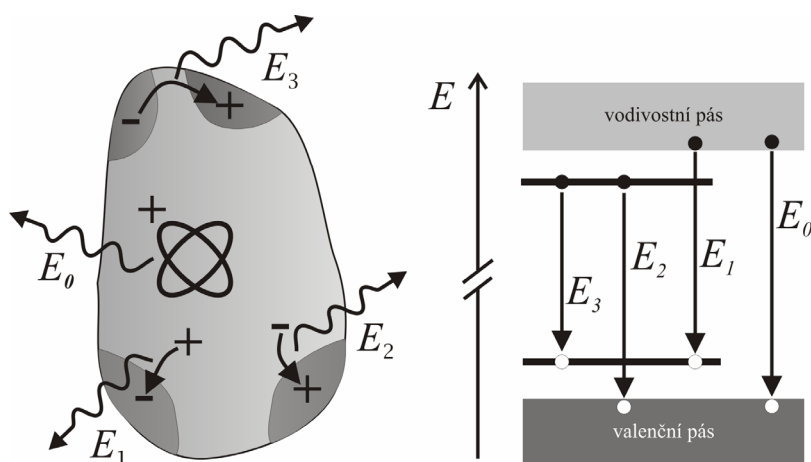
- Dochází k posuvu energetických hladin (jakož i energií přechodů) k vyšším hodnotám, tj. v případě křemíku se fotoluminiscence z blízké infračervené oblasti (obr. 7a) posune směrem do viditelné oblasti (obr. 7b a 7c).
- Lokalizace nosičů náboje v nanokrystalech způsobuje – v důsledku Heisenbergova principu neurčitosti – relaxaci výběrových pravidel pro  $k$ -vektor. Lokalizace v reálném prostoru vede k delokalizaci vlnové funkce elektronu v  $k$ -prostoru a u polovodičů s nepřímým zakázaným pásem dochází k „napřimování“ zakázaného pásu. Důsledkem je významný nárůst pravděpo-

dobnosti nepřímých přechodů (obr. 7b a 7c).

- V důsledku většího překryvu vlnových funkcí elektronů a děr v reálném prostoru dochází k nárůstu elektron-děrové výměnné interakce a s tím spojenému výraznějšímu singlet-tripletnímu štěpení excitonových hladin (projevuje se v teplotní závislosti intenzity fotoluminiscence).
- Prostorové omezení elektron-děrových párů v nanokrystalech znamená jejich vyšší koncentraci ve srovnání s makrokrystaly. Díky tomu lze v nanokrystalech pozorovat nelineární optické jevy při mnohem nižších intenzitách excitace.

Později byl rozpoznán význam povrchových stavů pro vysvětlení některých fyzikálních vlastností nanostrukturálních materiálů<sup>34,35</sup>. Model povrchových stavů vychází z faktu, že u nanokrystalických látek je významná část atomů na jejich povrchu. Tyto atomy jsou vystaveny jinému působení než atomy uvnitř nanokrystalu, což je doprovázeno výrazným nárůstem entropie. Nepravdělnosti na povrchu jsou spojeny s přítomností různých defektů, jejichž důsledkem je vznik nových diskrétních hladin v zakázaném páse. Elektrony a díry zachycené na těchto diskrétních hladinách se rovněž účastní zářivé rekombinace – energie rekombinace zachyceného elektronu ( $E_1$ ) nebo díry ( $E_2$ ) s volným nosičem nebo energie vzájemné rekombinace zachycených nosičů ( $E_3$ ) jsou nižší než energie  $E_0$  odpovídající rekombinaci volných elektron-děrových párů (obr. 8).

Posuv fotoluminiscence křemíku z infračervené do viditelné oblasti optického spektra je základní podmínkou, aby se křemík stal zajímavým materiálem pro optoelektroniku. Počátkem 90. let byla pozorována intenzivní viditelná fotoluminiscence porézního křemíku, připraveného anodickým leptáním krystalického křemíku v HF (cit.<sup>36,37</sup>) (obr. 6). Porézní křemík byl prvním materiálem, u něhož byla pozorována intenzivní viditelná fotoluminiscence, jejíž původ je v samotném křemíku, tj. jde o zářivou re-



Obr. 8. Povrchové stavy nanokrystalů vytvářející diskretní hladiny v zakázaném páse



kombinaci uvnitř nebo na povrchu křemíkových nanokrystalů. V krátké době byly pak úspěšně vyzkoušeny další možnosti přípravy nanostrukturálního křemíku vykazujícího viditelnou fotoluminiscenci.

Klasickou metodou přípravy křemíkových nanokrystalů je již zmíněná depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatickém výboji (PE CVD)<sup>16</sup>. Touto metodou byl nanokrystalický křemík poprvé připraven již v roce 1980 (cit.<sup>38,39</sup>). Takto připravené nanokrystalové vrstvy se vzájemně těsně dotýkají, jednak jsou ve styku s amorfni matricí, což umožňuje značnou delokalizaci excitonů a zvyšuje pravděpodobnost nezáživé rekombinace (např. v poruchách amorfni matrice). Jednou z cest, jak zvýšit účinnost fotoluminiscence materiálu, je jeho oxidace<sup>40,41</sup>. Během pomalého zahřívání v kyslíkové atmosféře ( $T \cong 200$  °C) dochází přednostně k oxidaci amorfni matrice a k částečné oxidaci nanokrystalů – v konečném důsledku to znamená částečné zmenšení nanokrystalitů, jejich stabilizaci a nárůst kvantové účinnosti záživé rekombinace<sup>40</sup>.

Viditelnou fotoluminiscenci vykazuje rovněž materiál získaný působením jiskrového výboje za normálního atmosférického tlaku na povrch krystalického křemíku, tzv. „spark processed silicon“ (obr. 6). Vysvětlení původu viditelné fotoluminiscence bylo předmětem řady prací a řady interpretací<sup>42–45</sup>.

Velice účinnou metodu pro přípravu vzorků s kontrolovaným obsahem křemíku v definované vrstvě materiálu představuje iontová implantace<sup>46,47</sup>. Implantací  $\text{Si}^+$  iontů do  $\text{SiO}_2$  podložky lze připravit materiál s nadstechiometrickým obsahem křemíku. Tyto křemíkové atomy (klastry) lze žháním koagulovat do zrn různých velikostí v závislosti na době a teplotě žhání<sup>48,49</sup>.

Další přípravy nanokrystalického křemíku s viditelnou fotoluminiscencí byly realizovány elektrochemickým leptáním hydrogenizovaného amorfniho křemíku<sup>50,51</sup>, přípravou kvantových jam, kvantových drátů a Si/SiO<sub>2</sub> supermřížek pomocí epitaxy v molekulových paprscích (MBE – Molecular Beam Epitaxy)<sup>52,53</sup>. Jiný směr technologií přípravy křemíkových nanomateriálů s viditelnou fotoluminiscencí se ubíral cestou modifikace pásové struktury křemíku přípravou heterostruktur s germaniem (GeSi slitiny)<sup>54</sup>, dopováním křemíkových materiálů prvky vzácných zemin (zejména  $\text{Er}^{3+}$ )<sup>55–57</sup> nebo přípravou polymerních struktur na bázi křemíku<sup>58</sup>.

*Autoři děkují grantové agentuře ČR (GA ČR 203/06/0786) a ministerstvu školství (MSM 0021620835 a MSM 0021620857) za finanční podporu tohoto výzkumu.*

## LITERATURA

1. Sze S. M.: *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, 2. vyd. J. Wiley, New York 2002.
2. Tajima M., v knize: *Semiconductor Technologies* (Nishizawa J., ed.). North Holland, Amsterdam 1982.
3. Luterová K., Pelant I.: Čs. čas. fyz. 54, 320 (2004).
4. Klusoň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
5. Slaviček P., Ončák M., Poterya V., Fámík M.: Chem. Listy 102, 467 (2008).
6. Jesenák K.: Chem. Listy 101, 657 (2007).
7. Král V., Šotola J., Neuwirth P., Kejík Z., Záruba K., Martásek P.: Chem. Listy 100, 4 (2006).
8. Řezanka P., Záruba K., Král V.: Chem. Listy 101, 881 (2007).
9. Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*. SNTL, Praha 1978.
10. Chelikowsky J. R., Cohen M. L.: Phys. Rev., B 14, 556 (1976).
11. Gilliland G. D.: Mater. Sci. Eng., R 18, 99 (1997).
12. Pelant I., Dian J., Matoušková J., Valenta J., Hála J., Ambrož M., Kohlová V., Vojtěchovský K., Kašlík K.: J. Appl. Phys. 73, 3477 (1993).
13. Davies G.: Phys. Rep. 3&4, 84 (1989).
14. Hensel J. C., Phillips T. G., Thomas G. A.: Solid State Physics 32, 88 (1977).
15. Chittick R. C., Alexander J. H., Sterling H. F.: J. Electrochemical Soc. 116, 77 (1969).
16. Vepřek S., Mareček V.: Solid-State Electron. 11, 683 (1968).
17. Rees W. S. Jr.: *CVD of Nonmetals*. Wiley-VCH, Weinheim 1996.
18. Spear W. E., LeComber P. G.: Solid State Commun. 17, 1193 (1975).
19. Carlson D. E., Wronski C. R.: Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).
20. Street R. A., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Pankove J.I., ed.) sv. 21B, str. 197. Academic Press, Orlando 1984.
21. Redfield D., Bube R. H.: *Photoinduced Defects in Semiconductors*. Cambridge University, Cambridge 1996.
22. Wolford D. J., Reimer J. A., Scott B. A.: Appl. Phys. Lett. 42, 369 (1983).
23. Furukawa S., Matsumoto N.: Solid State Commun. 48, 539 (1983).
24. Furukawa S., Matsumoto N.: Phys. Rev., B 31, 2114 (1985).
25. Akiyama K., Ogiwara A., Ogawa H.: Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5793 (1994).
26. Dian J., Valenta J., Hála J., Poruba A., Horváth P., Luterová K., Gregora I., Pelant I.: J. Appl. Phys. 86, 1415 (1999).
27. Luterová K., Pelant I., Fojtík P., Nikl M., Gregora I., Kočka J., Dian J., Valenta J., Malý P., Kudrna J., Štěpánek J., Poruba A., Horváth P.: Philos. Mag. B 80, 1811 (2000).
28. Dian J., Holec T., Jelínek I., Jindřich J., Valenta J., Pelant I.: Phys. Status Solidi A 182, 485 (2000).
29. Ekimov A. I., Onushchenko A. A.: JETP Lett. 34, 345 (1981).
30. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E.: J. Chem. Phys. 79, 1086 (1983).
31. Fojtík A., Weller H., Koch U., Henglein A.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 969 (1984).



32. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A.: *Solid State Commun.* 56, 921 (1985).
33. Yoffe A. D.: *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
34. Bawendi M. G., Carroll P. J., Wilson W. L., Brus L. E.: *J. Chem. Phys.* 96, 946 (1992).
35. Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T.: *J. Lumin.* 57, 271 (1993).
36. Canham L. T.: *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
37. Vial J.-C., Derrien J. (ed.): *Porous Silicon Science and Technology*. Springer, Berlin 1995.
38. Iqbal Z., Vepřek S., Webb A. P., Capezzuto P.: *Solid State Commun.* 37, 993 (1981).
39. Vepřek S., Sarott F.-A., Iqbal Z.: *Phys. Rev. B* 36, 3344 (1987).
40. Rückschloss M., Landkammer B., Vepřek S.: *Appl. Phys. Lett.* 63, 1474 (1993).
41. Rückschloss M., Ambacher O., Vepřek S.: *J. Lumin.* 57, 1 (1993).
42. Hummel R. E., Morrone A., Ludwig M., Chang S.-S.: *Appl. Phys. Lett.* 63, 2771 (1993).
43. Rüter D., Kunze T., Bauhofer W.: *Appl. Phys. Lett.* 64, 3006 (1994).
44. Ludwig M. H., Augustin A., Hummel R. E., Gross Th.: *J. Appl. Phys.* 80, 5318 (1996).
45. Vepřek S., Wirschem Th., Dian J., Perna S., Merica R., Vepřek-Heijman M. G. J., Heinecke R., Peřina V.: *Thin Solid Films* 297, 171 (1997).
46. Shimizu-Iwayama T., Ohshima M., Niimi T., Nakao S., Saitoh K., Fujita T., Itoh N.: *J. Phys.: Cond. Matter.* 5, L375 (1993).
47. Shimizu-Iwayama T., Nakao S., Saitoh K.: *Appl. Phys. Lett.* 65, 1814 (1994).
48. Fischer T., Petrova-Koch V., Shcheglov K., Brandt M. S., Koch F.: *Thin Solid Films* 276, 100 (1996).
49. Kachurin G. A., Zhuravlev K. S., Padnikov N. A., Leier A. F., Tyschenko I. E., Volodin V. A., Skorupa W., Yankov R. A.: *Nucl. Instr. and Meth. B* 127, 583 (1997).
50. Bustarret E., Ligeon M., Ortęga L.: *Solid State Commun.* 83, 461 (1992).
51. Estes M. J., Hirsch L. R., Wichart S., Moddel G., Williamson D. L.: *J. Appl. Phys.* 82, 1832 (1997).
52. Brum J. A., Bastard G.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, L789 (1985).
53. Lu Z. H., Lockwood D. J., Baribeau J.-M.: *Nature* 378, 258 (1995).
54. Abstreiter G., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Lockwood D.J., ed.), sv. 49, str. 37. Academic Press, San Diego 1998.
55. Coffa S., Franzo G., Priolo F.: *Appl. Phys. Lett.* 69, 2077 (1996).
56. Tsybeskov L., Duttagupta S. P., Hirschman K. D., Fauchet P. M., Moore K. L., Hall D. G.: *Appl. Phys. Lett.* 70, 1790 (1997).
57. Michel J., Assali L. V. C., Morse M. T., Kimerling L. C., v knize: *Semiconductors and Semimetals*, (Lockwood D.J., ed.), sv. 49, str. 111. Academic Press, San Diego 1998.
58. Kanemitsu Y.: *Phys. Rep.* 263, 1 (1995).

**J. Dian<sup>a</sup> and I. Jelínek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague,* <sup>b</sup> *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Visible Photoluminescence of Silicon-Based Materials**

This review presents principal properties of silicon materials leading to observation of visible photoluminescence. Basic physical background for explanation of photoluminescence from crystalline, amorphous and nanocrystalline silicon is introduced with the emphasis placed on the photoluminescence behavior of silicon nanomaterials.

## PRINCÍPY A VYUŽITIE SYNCHRÓNNEJ FLUORESCENCIE PRI ANALÝZE MNOHOZLOŽKOVÝCH VZORIEK

JANA TÓTHOVÁ a JANA SÁDECKÁ

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika  
 jana.sadecka@stuba.sk

Došlo 29.1.09, prepracované 14.9.09, prijaté 29.10.09.

Kľúčové slová: synchronná fluorescencia, mnohozložkové vzorky, environmentálna analýza, klinická analýza, potravinárska analýza

### Obsah

1. Úvod
2. Synchronná fluorescencia
  - 2.1. Synchronná fluorescencia s konštantným rozdielom vlnových dĺžok (CWSF)
  - 2.2. Synchronná fluorescencia s konštantným rozdielom energií (CESF)
  - 2.3. Synchronná fluorescencia s meniteľným uhlom (VASF)
3. Analytické využitie synchronnej fluorescencie
  - 3.1. Súdne analýzy
  - 3.2. Environmentálne analýzy
  - 3.3. Klinické a farmaceutické analýzy
  - 3.4. Potravinárske analýzy
4. Záver

### 1. Úvod

Na analýzu mnohozložkových vzoriek sa využívajú rôzne analytické metódy, pričom stále väčší význam získavajú spektrálne metódy umožňujúce jednoduchú, rýchlu a cenovo dostupnú analýzu. Hlavnou nevýhodou spektrálnych metód je ich nízka selektivita, ktorej dôsledkom je nutnosť extrahovať z nameraných spektier údaje pre kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu využitím rôznych pokročilých techník analýzy mnohorozmerných dát. Rutinne používané techniky ako je FTIR a Ramanova spektrometria nie sú vzhľadom na ich citlivosť vhodné na stanovenie zložiek o nízkej koncentrácii. Naopak, fluorescenčná spektrometria umožňuje dosahovať medze detekcie, ktoré nie sú bežné v metódach vibračnej spektrometrie. Výhodou fluorescenčnej spektrometrie je vyššia selektivita v porovnaní s inými spektrometrickými metódami, vysoká citlivosť pre širokú paletu potenciálnych analytov, a všeobecne aj to, že nevyžaduje reagencie a úpravu vzorky. Aj keď

tieto charakteristiky zaraďujú metódu medzi perspektívne techniky, klasická fluorescenčná spektrometria založená na meraní len jedného excitačného a emisného spektra často neumožňuje analýzu mnohozložkových vzoriek. V takýchto prípadoch možno zlepšiť analytické charakteristiky metódy nameraním trojrozmerných luminiscenčných alebo trojrozmerných synchronných fluorescenčných spektier. Trojrozmerné luminiscenčné spektrá (TLS) sa získajú postupným meraním emisných spektier pri rôznych excitačných vlnových dĺžkach. Výsledná emisno-excitačná dátová matica (EEM) poskytuje celkový profil intenzít fluorescencie meranej vzorky v rozsahu skenovaných excitačných a emisných vlnových dĺžok, a tým aj vyššiu selektivitu. Synchronná fluorescenčná spektrometria znižuje nebezpečenstvo prekryvania fluorescenčných pásov tým, že obvykle sa namerajú užšie pásy a spektrá sú jednoduchšie. Trojrozmerné synchronné fluorescenčné spektrá (TSFS) sa získajú znázornením intenzity fluorescencie ako kombinovanie funkcie vlnovej dĺžky a hodnoty rozdielu emisnej a excitačnej vlnovej dĺžky; čím spájajú výhody trojrozmerných luminiscenčných a synchronných fluorescenčných spektier. Pravdepodobne vďaka širšiemu využitiu chemometrie sa v ostatných 10 rokoch pozoruje zvýšený záujem o využitie fluorescenčnej spektrometrie v analýze mnohozložkových vzoriek<sup>1-4</sup>.

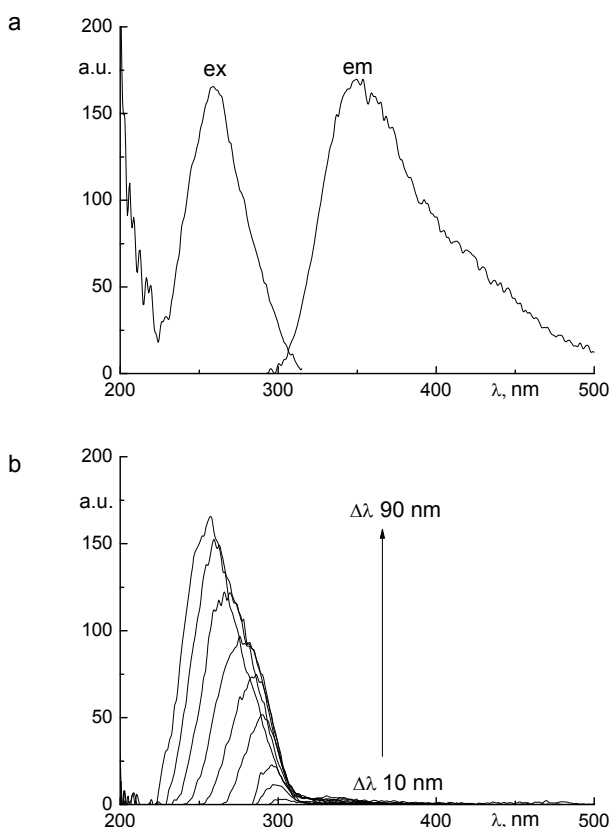
Cieľom tohto príspevku je poskytnúť prehľad metód synchronnej fluorescencie a zhrnúť možnosti ich využitia v analýze mnohozložkových vzoriek.

### 2. Synchronná fluorescencia

Pre každú fluoreskujúcu vzorku možno namerať dve charakteristické spektrá, excitačné a emisné. V praxi sa excitačné spektrum získa plynulým pohybom excitačného monochromátora a emisné spektrum pohybom emisného monochromátora. Ďalšia možnosť je simultánny pohyb oboch monochromátorov. V tomto prípade nameraná závislosť intenzity fluorescencie od vlnovej dĺžky je výsledkom konvolúcia excitačného spektra a emisného spektra a označuje sa synchronne fluorescenčné spektrum. Intenzita a tvar synchronného fluorescenčného spektra závisia od oboch vlnových dĺžok, excitujúcej ( $\lambda_{ex}$ ) aj emisnej ( $\lambda_{em}$ ). V závislosti od rýchlosti pohybu monochromátorov sú známe tri základné metódy synchronnej fluorescencie opísané ďalej.

#### 2.1. Synchronná fluorescencia s konštantným rozdielom vlnových dĺžok (CWSF)

Pri meraní CWSF sa excitačné a emisné vlnové dĺžky menia rovnakou rýchlosťou, čím sa udržiava konštantný interval  $\Delta\lambda = (\lambda_{em} - \lambda_{ex})$  medzi  $\lambda_{em}$  a  $\lambda_{ex}$ . Synchronne



Obr. 1. Fluorescenčné spektrá kyseliny galovej vo vode; a – excitačné ( $\lambda_{em} = 350$  nm) a emisné ( $\lambda_{ex} = 260$  nm); b – synchronné ( $\Delta\lambda = 10$ –90 nm, krok 10 nm)

spektrum potom možno považovať za excitačné spektrum so synchronným skenovaním emisie, alebo za emisné spektrum so synchronnou excitáciou<sup>5</sup>. CWSF je veľmi jednoduchá a používa sa najčastejšie.

Hlavné charakteristiky, ktoré zlepšujú selektivitu CWSF oproti klasickej fluorescencii, sú: zúženie šírky spektrálneho pásu, zjednodušenie emisného spektra a zníženie vplyvu rozptylu. Spektrálna šírka synchronného signálu je obvykle užšia než šírka zodpovedajúceho pásu v klasickej emisnom, prípadne excitačnom spektre. Tento rozsah je daný hodnotou  $\Delta\lambda$  a Stoksovým posunom fluoroforu. Stoksov posun možno ovplyvniť zmenou polarizácie prostredia, avšak z praktického hľadiska je zaujímavejšia možnosť zúžiť/rozšíriť spektrálny rozsah zmenšením/zväčšením parametra  $\Delta\lambda$  (obr. 1).

Pri meraní klasických emisných spektier možno zmenou  $\lambda_{ex}$  dosiahnuť len súčasne zvýšenie intenzity všetkých emisných pásov. Synchronná technika umožňuje výberom vhodnej hodnoty  $\Delta\lambda$  selektívne zvýšenie len najintenzívnejších pásov, poskytuje teda jednoduchšie spektrum. Ak sa použije taká hodnota  $\Delta\lambda$ , ktorá páruje konkrétny excitačný a emisný pás, synchronné spektrum bude obsahovať

len jeden jednoduchý pás<sup>5</sup>. Tyndallov alebo Rayleighov rozptyl sa eliminuje nastavením šírky štrbiny monochromátora na hodnotu  $\leq 0,5 \cdot \Delta\lambda$ . Ramanov rozptyl obvykle nespôsobuje veľké problémy, pretože je málo intenzívny, jeho polohu v spektre možno vypočítať pre danú hodnotu  $\Delta\lambda$  a rozpúšťadlo; možno ho jednoducho a efektívne korigovať odčítaním spektra rozpúšťadla<sup>6</sup>.

## 2.2. Synchronná fluorescencia s konštantným rozdielom energií (CESF)

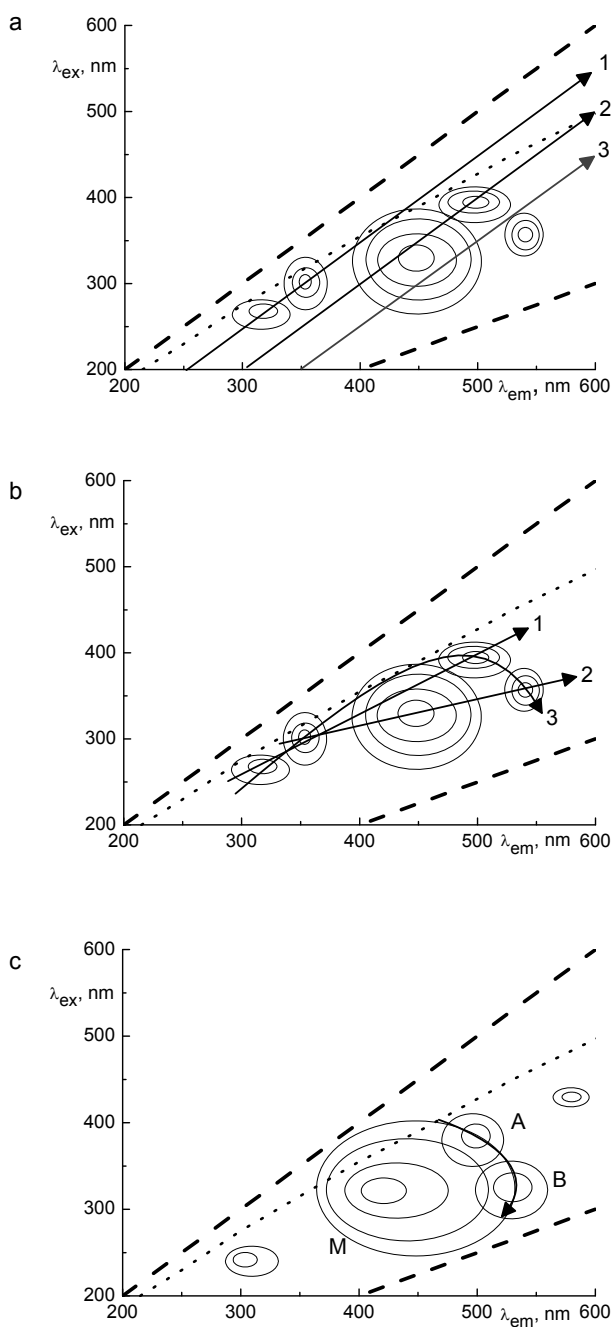
Pri meraní CESF sa excitačné a emisné vlnové dĺžky menia tak, že sa udržiava konštantný rozdiel vlnočtov (energií),  $\Delta\nu$ , medzi nimi. V r. 1982 Inman formuloval základné princípy CESF a ukázal, že v analýze zmesi polyaromatických uhľovodíkov (PAH) táto technika, podobne ako CWSF, priniesla významné zlepšenie v porovnaní s klasickou fluorescenčnou spektrometriou (zúženie šírky spektrálneho pásu, zjednodušenie spektra a zníženie vplyvu rozptylu)<sup>7,8</sup>.

## 2.3. Synchronná fluorescencia s meniteľným uhlom (VASF)

Synchronné spektrum namerané pri konštantnej hodnote  $\Delta\lambda$  je vlastne rez v EEM pod konštantným uhlom  $45^\circ$  (obr. 2a), v spektre sa zaznamenávajú len zložky s podobnou hodnotou  $\Delta\lambda$ . Rovnakú nevýhodu má aj CESF, kde sa rez robí pri konštantnej hodnote  $\Delta\nu$ . VASF je omnoho flexibilnejšia, pretože umožňuje meranie po ľubovoľnej dráhe optimalizovanej na základe EEM. Metódu navrhol Kubic a použil na analýzu motorových olejov pre súdne účely<sup>9</sup>. Teóriu VASF detailne opísal Cabaniss<sup>10</sup>. Výhodou VASF oproti napr. CWSF je jej schopnosť prechádzať maximami pásov a obchádzať oblasti prekrývania spektier, čím sa dosahuje lepšie rozlíšenie zložiek. Ak sa rozdiel medzi  $\lambda_{ex}$  a  $\lambda_{em}$  kontinuálne mení tak, že dráha je lineárna a získa sa rez pod uhlom odlišným od  $45^\circ$  (obr. 2b), metóda sa označuje ako lineárna (LVASF).

Ak sa rozdiel medzi  $\lambda_{ex}$  a  $\lambda_{em}$  kontinuálne mení tak, že dráha je nelineárna (funkcia, lomená čiara) (obr. 2b), metóda sa označuje ako nelineárna (NLVASF). Dráha sa optimalizuje na základe EEM tak, aby sa dosiahla maximálna intenzita signálu analytov, neprechádzala oblasťami, kde sa prejavujú interferencie (analyty, matrica, rozptyl) a schéma nebola veľmi zložitá. Táto metóda často umožňuje rozlíšiť také zložky, ktorých spektrá sa prekrývajú a lineárnym skenovaním sa nedajú rozlíšiť.

V r. 1994 Murillo Pulgarín vyvinul metódu synchronnej fluorescencie s izofluorescenčnou maticou (MISF) užitočnú hlavne z hľadiska zníženia vplyvu fluorescencie matrice<sup>11</sup>. MISF poskytuje spoľahlivé výsledky len vtedy, ak sa zloženie matrice takmer nemení, čím sa zabezpečí konštantný signál pozadia. Zostrojí sa EEM matrice (bez analytu) a vyberie sa dráha spájajúca body s rovnakou intenzitou fluorescencie (vrstevnica, izofluorescencia matrice) vhodná pre stanovenie. Aby sa dosiahla podobná



Obr. 2. Excitačno-emisné spektrum hypotetickej zmesi 5 zložiek a spôsob merania synchronnej fluorescence; a – synchronná fluorescence s konštantným rozdielom vlnových dĺžok  $\Delta\lambda = 50$  nm (1),  $\Delta\lambda = 100$  nm (2),  $\Delta\lambda = 150$  nm (3); b – lineárna synchronná fluorescence s meniteľným uhlom (1,2) a nelineárna synchronná fluorescence s meniteľným uhlom (3); c – synchronná fluorescence s izofluorescenčnou maticou, matica (M), analyty (A, B); (---) – Rayleighov rozptyl, (... ) – Ramanov rozptyl, (→) – dráha merania, zložky zmesi sú znázornené ako vrstevnice spájajúce body s rovnakou intenzitou fluorescence

citlivosť ako pri stanovení bez fluoreskujúceho pozadia, dráha musí prechádzať cez fluorescenčné maximá analytov (obr. 2c). Pre vlastné meranie sa vyberie len určitá časť celej vrstevnice spájajúca počiatočné a koncové  $\lambda_{ex}$  a  $\lambda_{em}$ .

### 3. Analytické využitie synchronnej fluorescence

#### 3.1. Súdne analýzy

Už prvé práce o CWSF boli venované využitiu TSFS na charakterizáciu zložitých súdnych vzoriek (motorové oleje a stopy po pneumatikách a obuvi)<sup>12,13</sup>. TSFS nafty a motorových olejov vykazujú emisiu v oblasti 420 až 550 nm zodpovedajúcej PAH so 4–6 kruhmi, benzín a petrolej emitujú v oblasti 310–400 nm prislúchajúcej PAH s 2–3 kruhmi, čo umožňuje odlišiť tieto ropné produkty v súdnych analýzach, alebo zistiť kontamináciu pri námatkovej kontrole<sup>14</sup>.

#### 3.2. Environmentálne analýzy

Fluorescencia je vhodná na stanovenie rôznych kontaminantov vo vodách, pôdach a ovzduší, pričom značná pozornosť sa venuje stanoveniu PAH (tab. I). Problémom pri analýze štruktúrne podobných PAH je prekryvanie pásov individuálnych zložiek, a s tým súvisiaci rezonančný prenos energie. Pri meraní klasických, ale aj synchronných spektier sa často získajú široké, málo štrukturované pásy, čo komplikuje mnohozložkovú analýzu. Tento problém možno riešiť meraním CWSF spektier PAH v micelárnom prostredí. Porovnávacie štúdie rôznych viacrozmerných kalibračných metód pre 10 PAH v micelárnom prostredí ukázali, že najlepšie výsledky sa dosahujú metódou parciálnych najmenších štvorcov (PLS-1). Autori spracovali synchronné spektrá namerané pri dvoch rôznych hodnotách  $\Delta\lambda$  (cit.<sup>15,16</sup>).

Patra a Mishra<sup>17</sup> navrhli metódu, ktorá nevyžaduje spracovanie celých CWSF spektier, a napriek tomu poskytuje dobré výsledky pri stanovení 6, 7 a 10 PAH. Pri stanovení 6 PAH v environmentálnych vzorkách táto metóda poskytla výsledky, ktoré sa dobre zhodovali s výsledkami získanými plynovou chromatografiou<sup>18</sup>. Lepšie rozlíšenie zložiek a nižšiu medzu detekcie možno dosiahnuť použitím derivovaných CWSF spektier. Analýzou zmesi 18 PAH sa použitím druhej derivácie spektier podarilo stanoviť 11 zložiek<sup>19</sup>, pričom sa dosiahlo zlepšenie medze detekcie v porovnaní s prácou<sup>17</sup>. CESF za optimálnych podmienok umožňuje stanoviť 13 PAH v extraktoch zo vzoriek pôd<sup>20</sup>, pričom poskytuje lepšiu medzu detekcie než CWSF<sup>17</sup>.

Zaujímavé je porovnanie výsledkov dosiahnutých využitím druhej derivácie CESF<sup>21</sup> a druhej derivácie CWSF<sup>19</sup> pri analýze zmesi 18 PAH. Na rozlíšenie 10 PAH bolo potrebné namerať CESF pri 7 rôznych hodnotách  $D_v$ . CWSF pri 8 rôznych hodnotách  $\Delta\lambda$  umožnila rozlíšiť

Tabuľka I  
Prehľad analytického využitia synchronnej fluorescence

| Metóda                          | Vzorka               | Analyty   | Vyhodnotenie | Medza detekcie<br>[ng ml <sup>-1</sup> ]            | Lit.  |
|---------------------------------|----------------------|---|--------------|---|-------|
| <i>Environmentálna</i>          |                      |   |              |   |       |
| CWSF                            | vody                 | 10 PAH  | PLS          | 4   | 15,16 |
| CWSF                            | vody                 | 6,7 a 10 PAH                                    |              | 0,05–13   | 17    |
| CWSF                            | model 18 PAH         | 11 PAH  | 2. derivácia | 0,01–0,70   | 19    |
| CESF                            | pôdy                 | 13 PAH  |              | 0,2–8   | 20    |
| CESF                            | vody, 18 PAH         | 10 PAH  | 2. derivácia | 0,12–2  | 21    |
| NLVASF                          | vody                 | 4 PAH   |              | 2–16  | 24    |
| NLVASF                          | vody                 | 4 pesticídy                                     | PLS          | 0,02–10   | 27    |
| CWSF                            | vody                 | humínové látky                                  |              |   | 28    |
| <i>Klinická a farmaceutická</i> |                      |   |              |   |       |
| CWSF                            | moč                  | metabolity                                      | TSF          |   | 30    |
| CWSF                            | farm. prípravky      | kys. acetylsalicylová a kofeín                  | 1. derivácia | 1 a 31  | 31    |
| CWSF                            | farm. prípr., plazma | cinarizín a domperidón                          | 2. derivácia | 0,02 a 6  | 32    |
| CESF,<br>CWSF                   | sérum                | pyridoxal a pyridoxamín                         | 1. derivácia | 20 a 11 (emisné)<br>4 a 3 (CESF)<br>6 a 5 (CWSF)    | 35    |
| CESF,<br>CWSF                   | farm. prípr., sérum  | naproxén a diflunisal                           | 1. derivácia | 15 a 14 (emisné)<br>11 a 28 (CESF)<br>1 a 10 (CWSF) | 36    |
| LVASF                           | moč, sérum           | salicylamid a salsalat                          | 1. derivácia | 10  | 37    |
| NLVASF                          | moč, sérum           | salicylamid, salsalat, naproxén                 | 1. derivácia | 10  | 38    |
| NLVASF                          | farm. prípravky      | atenolol, propranolol,<br>amilorid, dipyridamol | 1. derivácia | 1–6   | 39    |
| MISF                            | moč                  | amilorid a triamteren                           | 1. derivácia | 17 a 2  | 40    |
| MISF                            | sérum                | kys. salicylová a diflunisal                    | 1. derivácia | 37  | 42    |
| <i>Potravinárska</i>            |                      |   |              |   |       |
| CWSF                            | olivový olej         | kyselina linoleová                              | TSF          |   | 43    |
| CWSF                            | olivový olej         | kyselina olejová                                | TSF          |   | 44    |
| CWSF                            | pivo                 | riboflavín, tryptofán,<br>tyrozín, fenylalanín  | TSF          |   | 45    |

11 PAH; avšak nedosiahlo sa také účinné zoskupovanie PAH ako v CESF. Autori navrhujú sekvenčné použitie CESF a CWSF v závislosti od zloženia vzorky a od toho, čo je potrebné v zmesi stanoviť. Medze detekcie v CESF boli všeobecne horšie než v CWSF. Nedávno publikovaná práca dokumentuje, že pri stanovení fluorénu, karbazolu, benzo[*a*]pyrénu a perylénu vo vodách a v ovzduší skenovanie derivovaných CESF je omnoho efektívnejšie ako skenovanie CWSF<sup>22</sup>. NLVASF spôsob skenovania je užitočný pri analýze takých PAH<sup>23–25</sup> alebo pesticídov<sup>26,27</sup>, ktoré nie je možné dostatočne rozlíšiť použitím CWSF a LVASF; aj v tomto prípade lepšie rozlíšenie poskytujú derivované spektrá<sup>23</sup>. Skenovanie sa optimalizuje tak, aby

dráha obchádzala oblasti, kde dochádza k prenosu energie medzi analytmi, čím sa dosiahnu lepšie výsledky v porovnaní s klasickou fluorescenciou a ostatnými synchronnými technikami.

Okrem stanovenia kontaminantov, synchronná fluorescencia, v porovnaní s klasickou, umožňuje aj detailnejšiu charakterizáciu a lepšiu klasifikáciu rôznych frakcií humínových látok<sup>28</sup>.

### 3.3. Klinické a farmaceutické analýzy

Fluorescencia tyrozínu a tryptofánu sa často využíva pri štúdiu štruktúry a interakcií proteínov. Tyrozín

a tryptofán majú podobné excitačné spektrá a ich emisné spektrá sa značne prekrývajú, čo komplikuje ich rozlíšenie v klasickom fluorescenčnom spektre proteínov. CWSF s vhodne zvolenou hodnotou  $\Delta\lambda$  takéto rozlíšenie umožňuje, keďže fluorescencia nameraná pri  $\Delta\lambda = 20\text{--}30$  nm je charakteristická pre tyrozín a fluorescencia pri  $\Delta\lambda = 70$  až 80 nm zodpovedá tryptofánu<sup>29</sup>. V klinickej analýze vzoriek moču sa využíva skutočnosť, že TSFS sú veľmi citlivé na patologické zmeny moču, napr. mení sa výrazne tvar spektra proteínov ako patologickej zložky, objavujú sa nové pásy v porovnaní s močom zdravého jedinca. Metóda umožňuje monitorovať pacientov s chronickou renálnou nedostatočnosťou, alebo infekciou močového traktu<sup>30</sup>.

Synchrónna fluorescencia je vhodná na simultánne stanovenie aj takých liečiv, ktorých emisné pásy sa v klasických spektrách prekrývajú<sup>31–42</sup>, pričom lepšie rozlíšenie zložiek sa obvykle dosahuje použitím derivovaných spektier.

Niektoré práce ukazujú, že o niečo lepšiu medzu detekcie poskytuje CESF než CWSF<sup>34,35</sup>. Avšak v nedávno publikovanej práci autor uvádza, že pri stanovení naproxénu a diflunisalu vo farmaceutických prípravkoch a sére, prvá derivácia CWSF poskytla lepšiu medzu detekcie ako prvá derivácia CESF<sup>36</sup>. LVASF v kombinácii s prvou deriváciou spektier umožňuje stanovenie salicylamidu a salsalatu v sére a moči, kde sken pod uhlom  $15^\circ$  prechádza maximami oboch zložiek<sup>37</sup>. Ak zmes obsahuje okrem salicylamidu a salsalatu aj naproxén, simultánne stanovenie týchto troch zložiek v sére a moči vyžaduje skenovanie po dráhe, ktorú opisuje kvadratická funkcia,  $\lambda_{\text{ex}} = f(\lambda_{\text{em}})$ <sup>38</sup>. Simultánne stanovenie štyroch liečiv možno dosiahnuť po dráhe, ktorú opisuje kubická funkcia<sup>39</sup>. MISF je tiež vhodná na simultánne stanovenie rôznych liečiv v moči a sére<sup>40–42</sup>. Na vyhodnotenie sa používa prvá derivácia spektier, ktorá poskytuje medze detekcie na úrovni desiatok ng ml<sup>-1</sup>.

### 3.4. Potravinárske analýzy

Značná pozornosť sa venuje využitiu TSFS v analýze potravín, kde TSFS v porovnaní s TLS poskytuje jednoduchšie spektrá a často vyššiu intenzitu fluorescencie charakteristického pásu<sup>43–45</sup>. TSFS umožňuje zistiť falšovanie panenského olivového oleja pridávaním rôznych lacnejších olejov<sup>43</sup>, odlíšiť kyslejšie olivové oleje od panenského olivového oleja<sup>44</sup>, ale aj sledovať zmeny v zložení piva počas skladovania pri rôznej teplote<sup>45</sup>. Rizkallah<sup>46</sup> ukázal, že EEM vytvorené z TSFS v kombinácii s paralelnou faktorovou analýzou možno využiť na monitorovanie výrobného procesu a stanovenie kontaminantov v pekárstve. Porovnávacie štúdie 4 viacrozmerných kalibračných metód pre stanovenie riboflavínu a aromatických aminokyselín v pive dokumentujú, že dobré výsledky sa dosahujú metódou PLS-1 pri spracovaní synchrónnych spektier ( $\Delta\lambda = 30$  nm) a metódou PLS-2 pri spracovaní EEM, pričom druhý spôsob poskytuje lepšie výsledky hlavne pri stanovení fenylalanínu<sup>47</sup>.

## 4. Záver

Moderné trendy v analytickej chémii preferujú metódy, ktoré nevyžadujú úpravy vzorky, ale umožňujú priamu analýzu v reálnom čase. Spektrá, ktoré sa získavajú klasickou fluorescenčnou analýzou mnohozložkových zmesí, nie sú dostatočne rozlíšené, a preto samotnej analýze obvykle predchádza komplikovaná úprava vzorky. Synchrónna fluorescencia vďaka lepšej selektivitě rozširuje praktickú využiteľnosť fluorescencie na analýzu mnohozložkových zmesí bez nutnosti riešenia problémov súvisiacich s úpravou vzoriek. Synchrónnou technikou možno získavať kvalitatívne a kvantitatívne údaje, pričom lepšia selektivita a medza detekcie sa dosahuje použitím derivovaných spektier. Selektivitu možno ďalej zvýšiť kombináciou s viacrozmernou analýzou dát. Mnohé práce potvrdzujú, že synchrónna fluorescencia je efektívna pre rôzne analytické aplikácie a to hlavne v oblastiach, kde sa vyžaduje jednoduchá, rýchla a cenovo dostupná analýza. Výhodou je tiež jednoduché zariadenie. Na meranie synchrónnych spektier možno využiť každý luminiscenčný spektrometer, ktorý je vybavený emisným a excitačným monochromátorom. Typický fluorimeter umožňuje meranie synchrónnych spektier s konštantným rozdielom vlnových dĺžok, alebo energií. Synchrónna fluorescencia s meniteľným uhlom nie je v praxi rozšírená, keďže komerčne dostupné fluorimetre nie sú vybavené programom, ktorý by umožnil ľubovoľne riadiť pohyb jednotlivých monochromátorov.

*Táto práca bola podporená prostriedkami z projektu APVV-0319-07.*

### Použité skratky

|                       |   |
|-----------------------|---|
| CESF                  | constant-energy synchronous fluorescence, synchrónna fluorescencia s konštantným rozdielom energií            |
| CWSF                  | constant-wavelength synchronous fluorescence, synchrónna fluorescencia s konštantným rozdielom vlnových dĺžok |
| EEM                   | emisno-excitačná dátová matica  |
| $\lambda_{\text{em}}$ | vlnová dĺžka emitovaného žiarenia   |
| $\lambda_{\text{ex}}$ | vlnová dĺžka excitujúceho žiarenia  |
| LVASF                 | linear variable-angle synchronous fluorescence, lineárna synchrónna fluorescencia s meniteľným uhlom          |
| MISF                  | matrix isopotential synchronous fluorescence, synchrónna fluorescencia s izofluorescenčnou maticou            |
| NLVASF                | non-linear variable-angle synchronous fluorescence, nelineárna synchrónna fluorescencia s meniteľným uhlom    |
| PAH                   | polyaromatické uhľovodíky   |
| PLS                   | partial least squares, metóda parciálnych najmenších štvorcov   |
| TLS                   | trojrozmerné luminiscenčné spektrum   |
| TSFS                  | trojrozmerné synchrónne fluorescenčné spektrum  |

VASF variable-angle synchronous fluorescence, synchrónna fluorescencia s meniteľným uhlom

## LITERATÚRA

- Patra D., Mishra A. K.: *Trends Anal. Chem.* 21, 787 (2002).
- Christensen J., Norgaard L., Bro R., Engelsen S. B.: *Chem. Rev.* 106, 1979 (2006).
- Escandar G. M., Faber N. M., Goicoechea H. C., de la Pena A. M., Olivieri A. C., Poppi R. J.: *Trends Anal. Chem.* 26, 752 (2007).
- Gomez V., Callao M. P.: *Anal. Chim. Acta* 627, 169 (2008).
- Vo-Dinh T.: *Anal. Chem.* 50, 396 (1978).
- Vo-Dinh T., v knihe: *Modern Fluorescence Spectroscopy* (Wehry E. L., ed.), str. 167. Plenum-Press, New York 1981.
- Inman E. L., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 141, 241 (1982).
- Inman E. L., Winefordner J. D.: *Anal. Chem.* 54, 2018 (1982).
- Kubic T. A., Lasher C. M., Dwyer J. J.: *Forensic Sci. Soc. J.* 28, 186 (1983).
- Cabaniss S. E.: *Anal. Chem.* 63, 1323 (1991).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A.: *Anal. Chim. Acta* 296, 87 (1994).
- Lloyd J. B. F.: *J. Forensic Sci.* 11, 83 (1971).
- Lloyd J. B. F.: *Analyst* 100, 82 (1975).
- Patra D., Mishra A. K.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 304 (2002).
- Guiteras J., Beltran J. L., Ferrer R.: *Anal. Chim. Acta* 361, 233 (1998).
- Ferrer R., Beltran J. L., Guiteras J.: *Talanta* 45, 1073 (1998).
- Patra D., Mishra A. K.: *Talanta* 55, 143 (2001).
- Sharma H., Jain V. K., Khana Z. H.: *Spectrochim. Acta, Part A* 68, 43 (2007).
- Eiroa A. A., Blanco E. V., Mahia P. L., Lorenzo S. M., Rodriguez D. P.: *Analyst* 123, 2113 (1998).
- Yang X.-P., Shi B.-F., Zhang Y.-H., Tang J., Cai D.-Ch.: *Spectrochim. Acta, Part A* 69, 400 (2008).
- Eiroa A. A., Blanco E. V., Mahia P. L., Lorenzo S. M., Rodriguez D. P., Fernandez E. F.: *Talanta* 51, 677 (2000).
- Zhang R. P., He L. F.: *Spectrosc. Spectral Anal.* 27, 350 (2007).
- Li Y. Q., Huang X. Z.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 1072 (1997).
- Sui W., Wu Ch., Li Y. Q.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 669 (2000).
- Erustes J. A., Eiroa A. A., Cladera A., Forteza R., Cerda V.: *Analyst* 126, 451 (2001).
- Sánchez G. F., Cedazo M., Lovillo J., Diaz A. N.: *Talanta* 43, 1327 (1996).
- de Armas G., Miró M., Estela J. M., Cerdá V.: *Anal. Chim. Acta* 471, 173 (2002).
- Peuravuori J., Koivikko R., Pihlaja K.: *Water Res.* 36, 4552 (2002).
- Chou J., Qu X., Lu T., Dong S., Wu Y.: *Microchim. J.* 52, 159 (1995).
- Dubayová K., Kušník J., Podracká E.: *J. Biochem. Biophys. Meth.* 55, 111 (2003).
- Karim M. M., Jeon C. W., Lee H. S., Alam S. M., Lee S. H., Choi J. H., Jin S. O., Das A. K.: *J. Fluoresc.* 16, 713 (2006).
- Walash M. I., Belal F., El-Enany N., Abdelal A. A.: *J. Fluoresc.* 18, 61 (2008).
- Esteves da Silva J. C. G., Novais S. A. G.: *Analyst* 123, 2067 (1998).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A.: *Talanta* 41, 21 (1994).
- Berzas Nevado J. J., Pulgarín J. A. M., Gómez Laguna M. A.: *Talanta* 42, 129 (1995).
- Maher H. M.: *J. Fluoresc.* 18, 909 (2008).
- Pulgarín J. A. M., Bermejo L. F. G.: *Anal. Biochem.* 265, 331 (1998).
- Pulgarín J. A. M., Bermejo L. F. G.: *Anal. Chim. Acta* 373, 119 (1998).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A., Lopez P. F.: *Anal. Chim. Acta* 370, 9 (1998).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A., Lopez F. P.: *Anal. Biochem.* 292, 59 (2001).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A., Robles I. S.-F.: *Anal. Chim. Acta* 625, 47 (2008).
- Pulgarín J. A. M., Molina A. A., Lopez F. P., Robles I. S.-F.: *Anal. Chim. Acta* 583, 55 (2007).
- Poulli K. I., Mousdis G. A., Georgiou C. A.: *Food Chem.* 105, 369 (2007).
- Poulli K. I., Mousdis G. A., Georgiou C. A.: *Anal. Chim. Acta* 542, 151 (2005).
- Sikorska E., Gorecki T., Khmelinskii I. V., Sikorski M., De Keukeleire D.: *Food Chem.* 96, 632 (2006).
- Rizkallah J., Morales F. J., Ait-ameur L., Fogliano V., Hervieu A., Courel M., Aragon I. B.: *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 93, 99 (2008).
- Sikorska E., Gliszczynska-Swigło A., Insinska-Rak M., Khmelinskii I., De Keukeleire D., Sikorski M.: *Anal. Chim. Acta* 613, 207 (2008).

**J. Tóthová and J. Sádecká** (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Principles and Applications of Synchronous Fluorescence in Multicomponent Analysis**

This review provides brief information on principles and possible applications of various synchronous fluorescence methods (constant-wavelength, constant-energy, variable-angle) in analysis of multicomponent samples. A generally high selectivity of synchronous fluorescence spectra can still be increased by taking derivative spectra and applying multivariate methods or a three-dimensional total synchronous fluorescence scan. These modifications of the synchronous fluorescence approach made this method an attractive tool in various fields such as quality control, clinical diagnosis, and monitoring of environmental pollution.

## TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE

JAN HROMÁDKO<sup>a</sup>, JIŘÍ HROMÁDKO<sup>b</sup>, PETR MILER<sup>a</sup>, VLADIMÍR HÖNIG<sup>a</sup> a MARTIN CINDR<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Technická fakulta, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchbát, <sup>b</sup> Ministerstvo životního prostředí, Vršovická 65, 100 10 Praha 10 janhromadko@tf.czu.cz

Došlo 24.6.09, přepracováno 29.10.09. přijato 21.12.09.

Klíčová slova: biopaliva druhé generace, bioethanol, biodiesel, Fischerova-Tropschova syntéza

### Obsah

1. Úvod
2. Legislativa pro oblast biopaliv
3. Výhody a nevýhody využívání biopaliv
4. Rozdělení biopaliv podle použité biomasy
  - 4.1. Biopaliva první generace
  - 4.2. Biopaliva druhé generace
5. Výroba biopaliv druhé generace
  - 5.1. Výroba bioethanolu
  - 5.2. Výroba syntetické motorové nafty
6. Závěr

### 1. Úvod

Kvalita ovzduší je pro zdravý rozvoj populace zásadní. Vzhledem k dramatickému růstu dopravy je obyvatelstvo, které je soustředěno především do měst, vystaveno velmi nepříznivým emisím plynoucím z naftových a benzinových motorů.

V Evropské unii (EU) představuje odvětví dopravy více než 30 % konečné spotřeby energie a jeho spotřeba neustále vzrůstá. Jelikož je produkce emisí CO<sub>2</sub> přímo úměrná spotřebě paliva, podílí se oblast dopravy zásadním způsobem na znečišťování ovzduší tímto oxidem.

Po energetice je dopravní sektor druhým nejvyšším producentem skleníkových plynů v EU. V České republice je na třetím místě za energetikou a průmyslem. V roce 1990 činil podíl emisí CO<sub>2</sub> z dopravy na celkových emisích v EU 18,3 a v České republice pouze 4,4 %. V roce 2003 vzrostl v EU na 22,7 a v České republice na 10,6 %. Zatímco EU jako celek snížila emise skleníkových plynů v období 1990–2004 o přibližně 5 %, emise CO<sub>2</sub> ze silniční dopravy se zvýšily o 26 %. Emise skleníkových plynů

z energetiky a průmyslu tak stagnují, nebo dokonce klesají, emise z dopravy představují nejrychleji rostoucí zdroj emisí skleníkových plynů.

EU se nachází v čele mezinárodního úsilí v boji proti klimatickým změnám. Musí zajistit snížení emisí skleníkových plynů GHG (Green House Gases), k němuž se zavázala v rámci Kjótského protokolu. Evropská komise v lednu 2007 proto navrhla, aby „EU v rámci mezinárodních jednání sledovala cíl, že rozvinuté země do roku 2020 sníží emise GHG o 30 % (oproti úrovni v roce 1990)“. Ve snaze zabránit narušení hospodářské soutěže a v zájmu hospodářské a sociální spravedlnosti se na snižování emisí musí podílet všechna odvětví.

Nepřijetím účinných opatření vedoucích ke snížení emisí skleníkových plynů dojde v nadcházejících letech k dalšímu zvýšení emisí ze silniční dopravy. Bude ohroženo úsilí EU o snížení emisí skleníkových plynů podle Kjótského protokolu a jiná odvětví, rovněž citlivá vůči mezinárodní hospodářské soutěži, budou muset nést hlavní břemeno tohoto úsilí. Řešení problému emisí z automobilů usnadní boj proti klimatickým změnám, omezí závislost států na dovážených palivech a zlepší kvalitu ovzduší, a tím i zdraví obyvatel Evropy. Klíčem k dosažení tohoto cíle je zlepšení účinnosti spalování ve vozidlech spolu s výrazným zvýšením využíváním alternativních paliv, zejména biopaliv.

Komise proto v lednu 2008 představila novou směrnici Evropského parlamentu a Rady o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů. Směrnice zavádí závazný 10% minimální cíl pro podíl biopaliv v dopravním sektoru pro všechny členské státy. Směrnice dále uvádí, že biopaliva využívaná k dosažení souladu s cíly stanovenými v této směrnici a biopaliva, na která se vztahují vnitrostátní režimy podpory, musí splňovat kritéria udržitelnosti, tj. určitou minimální úsporu emisí skleníkových plynů oproti fosilní alternativě a certifikaci biopaliv, jež má prokázat původ biopaliva<sup>1</sup>.

### 2. Legislativa pro oblast biopaliv

Prvním opatřením EU vedoucím k rozšíření využívání biopaliv bylo v roce 2003 přijetí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES o podpoře využívání biopaliv nebo jiných obnovitelných paliv v dopravě. Cílem směrnice je podpořit využívání biopaliv nebo jiných obnovitelných pohonných hmot za účelem nahrazení nafty nebo benzínu pro dopravní účely v každém členském státě se záměrem přispět k dosahování takových cílů, jako je dodržování závazků týkajících se změny klimatu, zajištění bezpečnosti zásobování šetrného k životnímu prostředí a podpora obnovitelných zdrojů energie<sup>2,3</sup>.

Dále podle této směrnice by měly členské státy zajis-



tit, aby na jejich trh bylo uváděno alespoň minimální procento biopaliv a jiných obnovitelných pohonných hmot, a za tímto účelem stanovit vnitrostátní orientační cíle. Referenční hodnota pro tyto cíle činí 2 % a je vypočítána na základě energetického obsahu celkového množství benzínu a nafty pro dopravní účely prodávaného na jejich trzích do 31. prosince 2005. Do 31. prosince 2010 se referenční hodnota pro tyto cíle zvyšuje na 5,75 % (cit.<sup>2,3</sup>).

Směrnice 2003/30/ES byla do české legislativy transformována prostřednictvím zákona č. 180/2007 Sb., kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší. Zákon uvádí povinnost pro osoby uvádějící motorové benziny nebo motorovou naftu do volného daňového oběhu na daňovém území České republiky pro dopravní účely zajistit, aby v pohonných hmotách, které uvádí do volného daňového oběhu na daňovém území České republiky pro dopravní účely za kalendářní rok, bylo obsaženo i minimální množství biopaliv, a to ve výši:

- od 1. ledna 2008 ve výši 2 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů,
- od 1. září 2007 ve výši 2 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty,
- od 1. ledna 2009 ve výši 3,5 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů,
- od 1. ledna 2009 ve výši 4,5 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty<sup>4</sup>.

### 3. Výhody a nevýhody využívání biopaliv

Základní důvody pro využívání biopaliv jsou:

- Biopaliva patří mezi obnovitelné zdroje energie, tj. zdroje, které jsou člověku volně k dispozici a jejichž zásoba se obnovuje v časových měřítcích srovnatelných s jejich využíváním na rozdíl od fosilních paliv, které se vytvářely v rozpětí několika geologických období, ale mohou být vyčerpány již během několika desetiletí.
- Zvýšená spotřeba biopaliv v dopravě je jedním z prostředků, jimiž stát může snížit svou závislost na dovážené ropě a ovlivňovat trh s pohonnými hmotami v dopravě, a následně i bezpečnost zásobování energií ve střednědobém a dlouhodobém výhledu.
- Využíváním biopaliv se snižuje produkce emisí skleníkových plynů, zejména CO<sub>2</sub>. Při spalování rostlinného materiálu se uvolní pouze tolik emisí CO<sub>2</sub>, kolik bylo předtím ze vzduchu využito fotosyntézou. U biopaliv se tento oxid uhličitý pouze vrací zpět do ovzduší, odkud byl předtím při pěstování odčerpán. Výroba biopaliv je však energeticky náročná. Z tohoto důvodu se musí pro objektivní posouzení úspory emisí CO<sub>2</sub> stanovit její produkce v celém životním cyklu, tj. produkce CO<sub>2</sub> při pěstování až po

konečné spálení ve vozidle.

- Pěstování biomasy pro výrobu biopaliv přináší další možnosti využití zemědělské půdy a je jednou z příležitostí, jak vytvořit v rezortu zemědělství a lesnictví nová pracovní místa. Výroba biopaliv musí být z hlediska životního prostředí udržitelná<sup>5,6</sup>.
- Základní negativa ve využívání biopaliv tvoří:
- Nepříznivá bilance v produkci CO<sub>2</sub>. Pěstování rostlin a následné zpracování rostlin na biopalivo je energeticky náročný proces, při kterém se do ovzduší vypouští CO<sub>2</sub>. Produkce takto vzniklého oxidu uhličitého dosahuje u biopaliv první generace 50 i více procent z uspořené produkce CO<sub>2</sub>, u biopaliv druhé generace je tento podíl výrazně lepší.
- Pro výrobu energetických plodin je potřeba velkých zemědělských ploch. Tato potřeba může vést ke kácení pralesů v tropických oblastech. V našem klimatickém pásu se to projevuje zabíráním zemědělské půdy pro pěstování potravin, a tím spojeným dalším negativem, který představuje nárůst ceny potravin.
- Technické problémy spojené s aplikací ve spalovacích motorech. Vesměs všechna biopaliva vyžadují úpravu palivové soustavy a optimalizaci chodu motoru. Některá biopaliva vyžadují zkrácení intervalů výměny oleje. Část biopaliv má negativní vliv na produkci základních škodlivých emisí spalovacích motorů<sup>5,6</sup>.

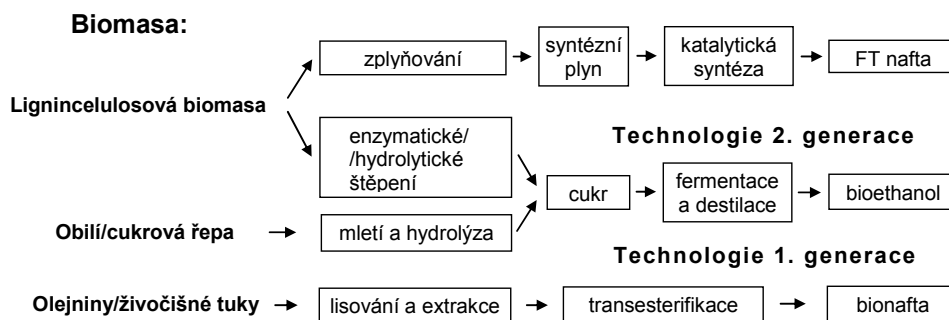
## 4. Rozdělení biopaliv podle druhu použité biomasy

### 4.1. Biopaliva první generace

Biomasa (jako výchozí surovina pro biopaliva první generace) je nejefektivněji produkována v tropických regionech, kde jsou vhodné přírodní podmínky a dostatek úrodné půdy (roční výnosy jsou dva až třikrát vyšší než v mírném pásmu). Vlivem nízkého ocenění životního prostředí může v těchto regionech docházet k nahrazení přírodních ekosystémů, jako jsou lesy, mokřiny a pastviny, bioenergetickými plodinami, převážně plantážemi pro pěstování cukrové třtiny. Vezmeme-li v potaz dopady na kyselost půdy, použitá umělá hnojiva, ztrátu biodiverzity a jedovatost pesticidů, mohou tyto negativní jevy převýšit jejich výhody.<sup>7</sup> Mezi biopaliva první generace patří:

- MEŘO (methylester řepkového oleje),
- bioethanol vyráběný z výchozích produktů, které obsahují cukr nebo škrob (cukrová třtina, cukrová řepa, kukuřice a téměř všechny druhy obilí),
- BioETBE (bioethylterbutylether) vyráběn adiční reakcí bioethanolu s isobutanem,
- rostlinný olej, v našich klimatických podmínkách se jedná zejména o řepkový olej<sup>8</sup>.

Na obr. 1 jsou znázorněny způsoby výroby jednotlivých druhů biopaliv s vyznačením technologie biopaliv první a druhé generace.



Obr. 1. Technologické postupy výroby biopaliv první a druhé generace<sup>7</sup>, FT-diesel – syntetická motorová nafta (Fischerova-Tropschova syntéza), biodiesel – bionafta

#### 4.2. Biopaliva druhé generace

Biopaliva druhé generace se od biopaliv první generace odlišují svým vlivem na životní prostředí a především druhem biomasy jako suroviny pro jejich výrobu.

Biopaliva I. generace vykazují nízké saldo produkce CO<sub>2</sub> během celého životního cyklu (analýza Life Cycle Assessment) a jsou vyráběna z „potravinářské“ biomasy.

Biopaliva II. generace vykazují významný pozitivní rozdíl v saldu produkce CO<sub>2</sub> během životního cyklu a jsou vyráběna z „nepotravinářské“ lignocelulosové biomasy (dřevo, těžební zbytky, seno, sláma, rostlinné odpady, rychle rostoucí dřeviny atd.). Biopaliva druhé generace mají až 90% potenciál snížení emisí CO<sub>2</sub> ve srovnání se svou fosilní alternativou. Potenciál ve snížení emisí oxidu uhličitého biopalivy první a druhé generace je znázorněn na obr. 2.

Mezi biopaliva druhé generace patří:

- bioethanol vyráběný z lignocelulosové biomasy,
- syntetická motorová nafta jako produkt Fischerovy-Tropschovy syntézy,

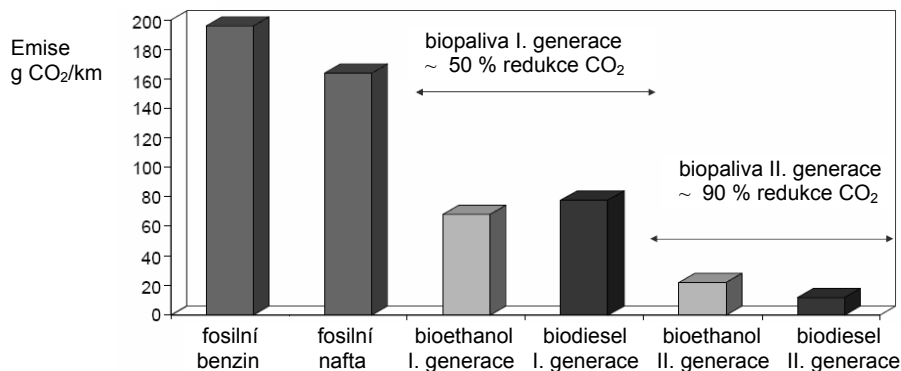
- biomethanol jako produkt katalytické konverze syntézního plynu,
- biodimethylether jako produkt katalytické konverze syntézního plynu,
- biovodík jako produkt katalytické konverze syntézního plynu.

V současné době se postupně začínají uplatňovat bioethanol a syntetická motorová nafta, ostatní produkty jsou zatím ve stádiu výzkumu a vývoje<sup>7,9</sup>.

## 5. Výroba biopaliv druhé generace

### 5.1. Výroba bioethanolu

Jedná se o výrobu ethanolu z biomasy na bázi dřevnatých a lignocelulosových surovin. Do tohoto okruhu surovin patří rychle rostoucí energetické plodiny (např. vrba, blahovičnick, eukalyptus), zbytky ze zemědělské produkce (sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina), zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady (kůra, piliny)



Obr. 2. Potenciál snížení emisí CO<sub>2</sub> biopalivy první a druhé generace<sup>10</sup>

a organické podíly komunálního pevného odpadu (papír, lepenka). Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu několika let. Důvodem zájmu o tuto surovinu je skutečnost, že je k dispozici ve vydatném množství a je levnější než potravinářské plodiny, zejména pokud se zaměříme na různé druhy odpadů. Zpracování lignocelulosové biomasy na bioethanol vykazuje rovněž lepší energetickou bilanci<sup>3,11,12</sup>.

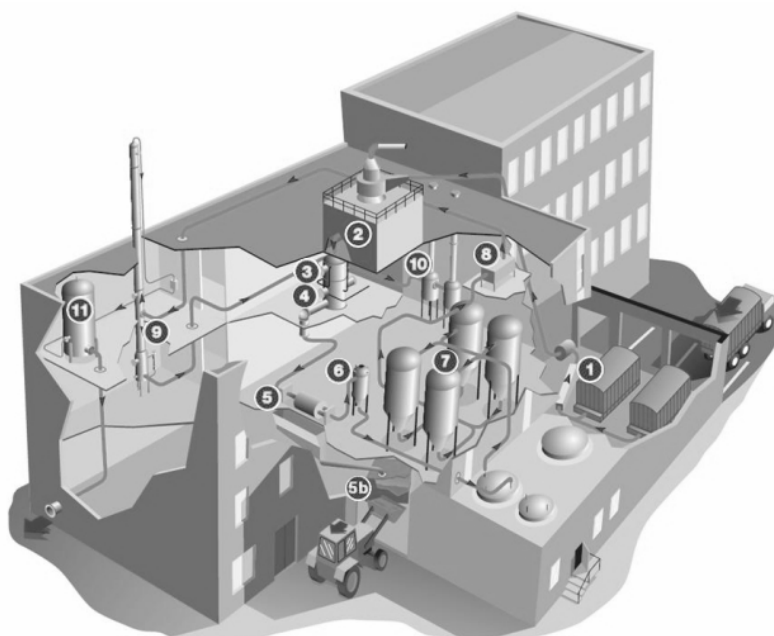
Proces konverze lignocelulosové biomasy na bioethanol je nejčastěji realizován hydrolyzou lignocelulosové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolyza škrobu u biomasy pro biopaliva I. generace. Lignocelulosová biomasa obsahuje celulosu (40 až 60 hm.% v sušině) a hemicelulosu (20 až 40 hm.% v sušině), kterou lze převést na jednoduché cukry<sup>13,14</sup>.

Pro konverzi fermentovatelných frakcí celulosy a hemicelulosy bylo vyvinuto několik technologických postupů. Nejperspektivnější technologický postup výroby bioethanolu z lignocelulosových surovin představuje technologie švédské firmy Sekab, která je znázorněna na obr. 3. Dřevo nebo sláma se nejprve drcením nebo mletím rozmělní na menší kusy, které se podrobí termochemické předúpravě. V dalším kroku probíhá konverze takto předupravené celulosy a hemicelulosy na jednoduché cukry. Nejstarší klasický postup konverze na fermentovatelný materiál představuje kyselá hydrolyza. Druhou možností pro převedení celulosy na glukosu je použití enzymů celu-

losy, které jsou schopny celulosu rozložit. Touto technologií je dosahováno vyšší konverze celulosy na fermentovatelné cukry<sup>1,13,15</sup>.

Výroba bioethanolu probíhá v následujících krocích:

1. Sklad biomasy. Vstupní biomasa, nejčastěji ve formě dřevní štěpky nebo slámy, je dopravena do továrny a skladována v kontejnerech. Z kontejnerů jsou vytrženy nadměrné kusy suroviny. Následně je drcením a mletím biomasa rozměňována za účelem narušení struktury celulosy a hemicelulosy a usnadnění přístupu kyselině nebo enzymům. Nad kontejnery je umístěn ventilátor, který slouží k odvětrávání zásobníků.
2. Napařování. V tomto místě je pára používána pro předehřev suroviny a pro odstranění vázaného vzduchu v surovině.
3. Předsacharizace. Celulosa je spolu s přídáním kyseliny vyluhována z biomasy při teplotě 170 až 200 °C.
4. Celulosní reaktor. Ve vyluhovacím procesu dochází za přítomnosti kyselin k rozštěpení vodíkové vazby mezi jednotlivými řetězci celulosy, tím dojde k narušení polymerní struktury materiálu. Tento proces probíhá při teplotě 200 až 300 °C. Celulosa je tak rozložena na cukry rozpustné ve vodě (převážně glukosu), které lze již fermentovat na bioethanol běžným způsobem využívaným u biopaliv I. generace.
5. Membránový filtrační lis. Při konverzi celulosy dochází k separaci ligninu, který je v této části procesu filtrován a do dalšího výrobního procesu již nezasaňuje.



Obr. 3. Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy společnosti Sekab<sup>16</sup>; 1 – sklad biomasy, 2 – napařování, 3 – před-sacharizace, 4 – celulosní reaktor, 5 – membránový filtrační lis, 5b – sběr ligninu, 6 – detoxikace, 7 – fermentace, 8 – separátor kvasnic, 9 – destilace, 10 – koncentrace výpalků, 11 – skladování bioethanolu

- 5b. Sběr ligninu. Lignin je v tomto místě skladován a odvážen mimo další výrobní proces. Dále je využit na energetické účely.
6. Detoxikace. Roztok glukosy je zbaven příměsí, které by mohly bránit jeho fermentaci.
7. Fermentace. Roztok glukosy je dopravován do nádrží, ve kterých probíhá samotná fermentace, a to za přítomnosti kvasnic a při teplotě 35 °C.
8. Separátor kvasnic. Na tomto místě dochází k separaci zbylých kvasnic z fermentační kaše. Ty jsou následně vráceny zpět do fermentačního procesu.
9. Destilace. V této části procesu je destilací oddělen bioethanol od fermentační kaše.
10. Koncentrace výpalků. Po destilaci bioethanolu zůstávají lihové výpalky, které obsahují jak pevnou, tak kapalnou složku. Tyto výpalky jsou koncentrovány a spalovány, případně jsou konvertovány na bioplyn. Kapalná složka je před opuštěním továrny biologicky ošetřena.
11. Skladování bioethanolu. Koncentrovaný a nečistot zbavený bioethanol je před transportem skladován v této nádrži<sup>16</sup>.

## 5.2. Výroba syntetické motorové nafty

Fischerova-Tropschova (FT) syntéza není novou technologií. Byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu a byla založena na uhelné surovině (výroba motorových paliv z uhlí, v ČR používána do zprovoznění ropovodu Družba). V současné době se syntetická motorová paliva vyrábějí ze syntézního plynu, který se získává ze zemního plynu nebo zplyňováním biomasy<sup>13,14</sup>.

Rozšíření surovinové základny FT syntézy o zemní

plyn souvisí se stále rostoucí světovou spotřebou energie a se snižujícími se světovými zásobami ropy. Technologický postup výroby tohoto syntetického paliva nese označení GTL (Gas to Liquids). V současné době je do některých nadstandardních paliv přidávána složka GTL, která zvyšuje jejich kvalitu<sup>13,14</sup>.

Výroba syntetických motorových paliv realizovaná FT syntézou na bázi biomasy nese označení BTL (Biomass to Liquids). FT syntéza představuje další variantu energetického i chemického využití biomasy, která je považována za velice perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivního výzkumu. Výroba syntézního plynu, základní suroviny pro FT syntézu, je nejčastěji realizována zplyňováním biomasy<sup>13,14</sup>.

FT syntéza je příkladem heterogenně katalyzované reakce. Jako katalyzátory se používají kovy, schopné při vhodných podmínkách štěpit vazbu mezi atomy uhlíku a kyslíku. Na povrchu katalyzátorů na bázi železa a kobaltu dochází k disociativní adsorpci molekul CO. Kovy reagují s CO při vyšším tlaku a teplotě za vzniku odpovídajícího karbonylu Fe(CO)<sub>5</sub>, případně Co(CO)<sub>4</sub>. Teplota, při které dochází ke vzniku karbonylu, je ale nižší než teplota, při které probíhá FT syntéza. Katalyzátory pro FT syntézu jsou vysoce citlivé vůči otravě sírou, na které se CO silně chemicky sorbuje.

FT syntéza je celkově exotermní reakce, vznikající teplo je potřeba odvádět. Vznikají při ní vedle uhlovodíků ještě kyslíkaté sloučeniny. Hlavními složkami reakčního produktu jsou alkanany, alkeny a primární alkoholy. Mezi nasycenými uhlovodíky převládají *n*-alkany společně s rozvětvenými 2-methylalkany, mezi alkeny pak převládají alkeny s dvojnou vazbou v poloze 1 (cit.<sup>13,17</sup>).

Vývoj FT syntézy na bázi biomasy, proces BTL, je



Obr. 4. Technologie výroby syntetické motorové nafty „Sundiesel“ společnosti Choren<sup>18</sup>; 1 – úprava biomasy, 2 – sklad biomasy, 3 – sušení biomasy, 4 – Carbo-V proces, 5 – elektrárna, 6 – Fischer-Tropschova syntéza, 7 – čištění a zušlechťení, 8 – skladování Sundieslu

zatím ve stádiu vývoje. Ve výzkumných a vývojových aktivitách je nejdále německá firma Choren (obr. 4), která plánuje do konce roku 2009 komerční výrobu syntetické motorové nafty pod označením Sundiesel.

Výroba syntetické motorové nafty probíhá v následujících krocích:

1. Úprava biomasy. Vstupní biomasa, nejčastěji ve formě dřevní štěpky nebo slámy, je rozmělněna na částičky o velikosti do cca 250  $\mu\text{m}$ .
2. Sklad biomasy. V těchto třech silech je rozmělněná biomasa skladována.
3. Sušení biomasy. Rozemletá biomasa musí být před dalším zpracováním zbavena nadbytečné vlhkosti. Maximální povolená vlhkost biomasy je 15–20 %.
4. Carbo-V proces. První část je tvořena nízkoteplotní pyrolýzou, která probíhá při teplotě 400–500  $^{\circ}\text{C}$ . Při této teplotě dochází k přeměně makromolekulárních struktur na plynné a kapalně organické produkty a pevný uhlík. Plyn je přiváděn do vysokoteplotní spalovací komory, kde se částečně oxiduje za přítomnosti kyslíku a vodní páry. Při teplotě vyšší než 1400  $^{\circ}\text{C}$  dochází k rozkladu uhlovodíkových řetězců na  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ . Ve třetím kroku je jemně rozdrcené uhlí ze spodu vyfukováno do spalovací komory. Práškové uhlí endotermicky reaguje s pyrolýzním médiem za vzniku syntézního plynu (směs plynů obsahujících převážně  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ , dále jsou přítomny  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ ) o vysoké výhřevnosti. Plyn je následně ochlazen v tepelném výměníku. Odpadní vodní pára je využívána k výrobě elektrické energie. V dalším kroku dochází k separaci nevyužitého popela a čištění syntézního plynu ve vodní čističce, ve které je odstraňována síra<sup>18</sup>.
5. Elektrárna. Odpadní vodní pára je v parních turbínách transformována na elektrickou energii.
6. Fischerova-Tropschova syntéza. V této části probíhá samotná FT syntéza za přítomnosti kobaltu jako katalyzátoru. V první fázi dochází k adsorpci oxidu uhelnatého a vodíku na povrch kobaltového katalyzátoru. Vznik molekulového uhlovodíkového řetězce začíná rozštěpením vazby jedné molekuly oxidu uhelnatého na uhlík a kyslík. Uhlík je následně vázán na vodík. Molekulový uhlovodíkový řetězec roste s další rozštěpenou molekulou oxidu uhelnatého a končí, až když je pokryt celý povrch katalyzátoru.
7. Čištění a zušlechťování. V tomto kroku dochází k čištění surového syntetického paliva, které představuje výsledný produkt mnohastupňového procesu. Ochlazením horkého paliva dochází k odloučení syntézní vody. Následnou destilací a hydrokrakováním vzniká finální syntetické palivo s vysokým cetanovým číslem „Sundiesel“.
8. Skladování Sundieselu. V těchto nádržích je před transportem koncentrovaný a nečistot zbavený Sundiesel skladován<sup>18</sup>.

## 6. Závěr

Produkce a spotřeba biopaliv se v posledních letech znatelně zvýšila. Světová výroba bioethanolu se mezi lety 2000 a 2007 ztrojnásobila, i když většina tohoto připadá na USA a Brazílii. Výroba bionafty zažila v tomto období ještě rapidnější nárůst, když z méně než 1 000 000  $\text{m}^3$  vyskočila na téměř 11 000 000  $\text{m}^3$ . Původně více než 90 % světové produkce bionafty připadalo na EU, ale se stoupající produkcí v mnoha dalších zemích, zvláště pak v USA, tento podíl v roce 2007 klesl na méně než 60 %.

V současné době jsou uplatňována biopaliva první generace, kterými jsou především bioethanol vyráběný z cukerných, resp. škrobnatých plodin (obilí, cukrové řepy nebo cukrové třtiny), a methylestery vyšších mastných kyselin, získávané v Evropě zejména z řepkového oleje, potenciálně také z palmového, slunečnicového či sojového. Při pěstování těchto výchozích produktů dochází k záboru orné půdy. Nastává zde tak konkurence ve využívání půdy pro potravinové účely a pro účely výroby biopaliv. Následkem této konkurence může docházet k růstu cen potravin.

Pro pěstování výchozích produktů pro biopaliva druhé generace se mohou využít i méně úrodné a v současné době nevyužitelné půdy. Tím mají tato paliva schopnost vyhnout se konkurenci ve využití půdy. Dále se pro jejich produkci dá využít velká řada biologického odpadu obsahujícího celulosu a zužítovat tak surovinu, která je v současné době nákladně likvidována.

Postupným zaváděním biopaliv II. generace bude možné splnit cíl 10% podílu biopaliv v dopravě pro rok 2020. Nová směrnice Evropského parlamentu a Rady o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů uvádí, že se do tohoto 10% cíle budou moci započítávat jen ta biopaliva, u nichž dosahuje úspora emisí skleníkových plynů v celém životním cyklu oproti klasickým palivům alespoň 35 %, od 1. ledna 2017 se tato hranice zvyšuje na 50 %. U biopaliv vyrobených v zařízeních, která zahájila výrobu po 1. lednu 2017 nebo později, musí činit úspora alespoň 60 % (cit.<sup>11</sup>). Ne všechna biopaliva první generace mohou tuto hranici splnit. Naopak biopaliva druhé generace mají až 90% potenciál ve snížení emisí těchto plynů, proto se dá předpokládat, že dojde k rozšíření v jejich využívání.

Náklady na biopaliva druhé generace jsou v současné době vyšší než u první generace. Vzhledem k podstatně nižším nákladům na suroviny (výnos zde není přímo úměrný kvalitě suroviny oproti biopalivům první generace, kde obsah cukru či oleje v surovině je přímo úměrný výnosu biopaliva) lze předpokládat, že s rozvojem technologií dojde ke snížení jednotkových nákladů na investice a provoz až na úroveň nákladů fosilních paliv. Snížení nákladů bude výrobce motivovat k masivnější výrobě těchto environmentálně příznivých biopaliv.

## LITERATURA

1. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources. COM(2008) 30 final, 23.1.2008.
2. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport, Brusel 8.5. 2003.
3. Šebor G., Pospíšil M., Maxa D.: Chem. Listy 100, 30 (2006).
4. Zákon č. 180/2007 Sb., kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší.
5. Jakubes J., Belingová H., Šváb M.: <http://www.google.cz/search?hl=cs&q=modern%C3%AD+vyu%C5%BEit%C3%AD+biomasy&btnG=Vyhledat+Googlem&lr=>, staženo dne 21.11. 2007.
6. Trnka J.: Cukr. Listy 124, 148 (2008).
7. Doornbosch R., Steenblik R.: Round Table on Sustainable Development-Organisation for Economic Co-operation and Development. Paris, 11–12.9. 2007.
8. Schlaub G., Vetter A.: Chem. Eng. Technol. 31, 721 (2008).
9. Short P.: Chem. Eng. News 86, 10 (2008).
10. Crackner R.: [http://www.iop.org/activity/groups/subject/comb/Events/file\\_8802.pdf](http://www.iop.org/activity/groups/subject/comb/Events/file_8802.pdf), staženo dne 3.10. 2008.
11. Hönig V., Miler P., Hromádko J.: Cukr. Listy 124, 203 (2008).
12. Váňa J., Kratochvíl Z.: <http://biom.cz/index.shtml?x=98415>, staženo dne 21.11. 2007.
13. Šebor G., Pospíšil M.: <http://download.mpo.cz/get/26605/26641/295747/priloha001.doc>, staženo dne 21.11. 2007.
14. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: <http://www.kraj-lbc.cz/public/doprava/prezentace07/pdfs/12a.pdf>, staženo 4.6. 2007.
15. Carere C. R., Sparling R., Cicek N., Levin D. B.: Int. J. Mol. Sci. 9, 1342 (2008).
16. <http://www.sekab.se>, staženo dne 1.9.2008.
17. Debirmas A.: Energy Tech. 21, 1 (2008).
18. <http://www.choren.de>, staženo dne 1.9.2008.

**Jan Hromádko<sup>a</sup>, Jiří Hromádko<sup>b</sup>, P. Miler<sup>a</sup>, V. Hönig<sup>a</sup>, and M. Cindr<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Technical Faculty, Czech University of Life Sciences, Prague*, <sup>b</sup> *Ministry of Environment of the Czech Republic, Prague*): **Technologies in Second-generation Biofuel Production**

In the EU, the traffic sector is the second-largest in the amount of produced green-house gases (GHG) after the energy sector. One of the ways of reducing this production is to substitute fossil fuels by biofuels, in particular second-generation biofuels. The latter are produced from cellulosic materials, which show a more favourable GHG balance. Cellulose ethanol could produce less CO<sub>2</sub> by 75–90 % than normal petrol, whereas ethanol from wheat, corn or sugar beet reduces the CO<sub>2</sub> amount by 30–50 %. The Fischer-Tropsch diesel could slash CO<sub>2</sub> emissions by 90 %, compared with 50 % for currently available biodiesels which are made from rapeseed oil. Production of second-generation biofuels does not compete with food production, as it is able to use a wider range of biomass feedstock (wood, leaves, tree bark, straw or woodchips). Moreover, the quality of second-generation biofuels is better than that of the first generation.

## ENERGETICKÉ MATERIÁLY – SOUČASNOST A TRENDY VÝVOJE VÝBUŠIN

SVATOPLUK ZEMAN a PAVEL VÁVRA

Ústav energetických materiálů, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice  
svatopluk.zeman@upce.cz

Došlo 16.9.09, přijato 8.1.10.

Klíčová slova: energetické materiály, trendy, výbušiny, výuka, výzkum

### Obsah

1. Úvod
2. Třaskaviny
3. Trhaviny
4. Energetické polymery
5. Propelenty
6. Pyrotechnické směsi
7. Trendy základního výzkumu
8. Stav ve výzkumu, vývoji a výuce v ČR

### 1. Úvod

Energetické materiály (EMs) je možné charakterizovat jako materiály, jejichž chemická přeměna je provázána uvolňováním energie (t. j. exotermický rozklad nebo reakce). Na základě velikosti obsahu této energie v EMs a možné rychlosti jejího uvolňování, mohou být tyto materiály rozděleny na třaskaviny, sekundární výbušiny, „terciární“ výbušiny, hnací hmoty (propelenty), pyrotechnické složky a v neposlední míře materiály, které jsou nebezpečné z hlediska možné (auto)-iniciace (materiály nebezpečné výbuchem nebo samo-zápalem).

Působením vnějšího impulzu výbušiny uvolňují energii nezávisle na okolí. Třaskaviny, u kterých hoření velmi rychle přechází v detonaci, jsou používány k iniciaci výbušiny a hnacích hmot. Výbušiny individuální nebo směšné (trhaviny) mají vysoký obsah rychle uvolnitelné energie; propelenty tuto energii uvolňují pomaleji (deflagrací) a používají se k pohonu střel a raket. Pyrotechnické složky, mající v technické praxi velmi široké použití (od ohňostrojů přes různé ovladače raketových a kosmických systémů až po airbagy a utahovače bezpečnostních pásů), jsou z hlediska havárií při manipulaci s nimi jedny z nejzákeřnějších EMs (viz např. katastrofa v holandském Enschede<sup>1</sup> dne 13. května 2000). Problémy v technické praxi působí i materiály (látky) nebezpečné výbuchem, nejčastěji směsi hořlaviny (ve formě par, plynů, aerosolů

nebo disperzí) se vzduchem; zde je možné vzpomenout čerstvý případ výbuchu v Bani Handlová z 10. srpna 2009. Za výjimečných podmínek mohou podlehnout výbušnému rozkladu i dusíkaté sloučeniny se záporným slučovací m teplem, jako je známé nadouvadlo azodikarbonamid (1,2-diazendikarboxamid, ADCA) pro gumárenské a plstikářské výrobky<sup>2</sup>. Jiné, do 90. let minulého století v SR vyráběné gumárenské nadouvadlo, 3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3.3.1]nonan (DNPT, Chempor, Vulcace BN, Porofor DNO/F, atd.) i s obsahem do 20 % minerálního oleje mělo za určitých podmínek sklon k samozápalu, exotermicky se samovolně rozkládalo i za nepřístupu vzduchu<sup>3</sup>. Pro EMs, které ve smyslu kategorizace látek nebezpečných výbuchem nelze zařadit mezi výbušiny, ale které jsou schopny silným počinem detonovat, je neoficiálně používán již zmíněný termín „terciární“ výbušiny<sup>4</sup>; sem patří např. dusičnan amonný (AN), s jehož výrobou souvisí celá řada katastrof, od dosud největšího výbuchu v chemickém průmyslu dne 21. září 1921 v Oppau<sup>5</sup> přes výbuchy lodí v přístavech Texas City a Brest (1947) až po poslední „výroční“ výbuch ve výrobě AN u firmy AZF v Toulouse<sup>6</sup> (přesně po 80 letech od katastrofy v Oppau).

Nástup průmyslové revoluce v předminulém století provází rozvoj chemie, včetně odvětví výbušiny, které silně expandovalo ve století minulém a pokračuje dodnes. Množství informací o výbušninách, zejména po uvolnění mezinárodního napětí v roce 1989, je imponující; pro bližší poznání je možné doporučit monografie<sup>7,8</sup>.

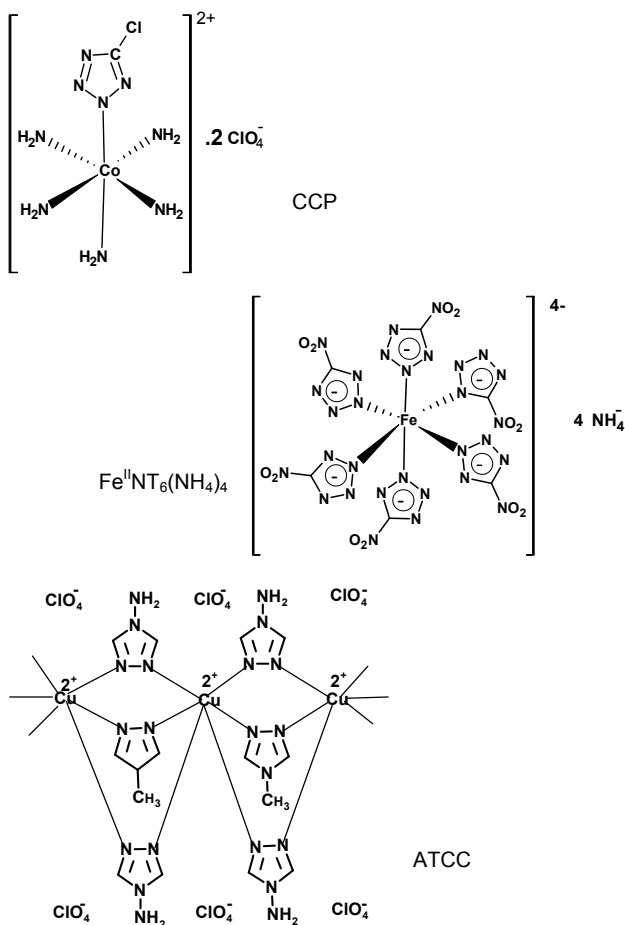
Udává se, že převážná část ze světové produkce výbušiny je využívána v civilním sektoru, jako je těžba nerostných surovin, stavební a demoliční aktivity, opracování kovů, výroba syntetických diamantů apod. Paradoxně však nejvíce finančních prostředků je vkládáno do výzkumu a vývoje EMs pro vojenské použití. Díky této zvýšené podpoře dochází nejen k nárůstu sortimentu nových sloučenin typu EMs, ale i k hlubšímu pochopení dějů, probíhající v extrémně krátkých časových intervalech při vysokých teplotách a tlacích<sup>9</sup>.

Z velkého množství publikovaných údajů po roce 1989 je možné sestavit následující přehled o stavu a trendech vývoje EMs, z kterých by mohl vycházet a nebo již vychází výzkum v České republice, na jejímž území je úspěšně rozvíjena výroba iniciátorů a jiných pyrotechnických výrobků.

### 2. Třaskaviny

Dosud masově používané třaskaviny, fulminát rtuťnatý (MF, třaskavá rtuť), azid olovnatý (LA), trinitrozorcinnát olovnatý (NLS) a 1-(5-tetrazolyl)-3-guanyl-tetrazenhydrát (tetrazen), současným požadavkům na tento typ třaskavin již neodpovídají. U prvních třech vadí obsah

těžkých kovů, u tetrazenu nedostatečná stabilita. Jednou z prvních „ekologických“ třaskavin („green primers“) byl 4,6-dinitrobenzo-1,2,3-oxadiazol (Dinol), připravený již v r. 1858 Griesem (historicky první realizovanou diazotací, v tomto případě 2-amino-4,6-dinitrofenolu), který je dodnes používán, ale má celou řadu technických nedostatků. Ekologicky i funkčně přátelštější je draselná sůl 7-hydroxy-4,6-dinitrobenzofuroxanu (KDNP)<sup>10</sup>, náhrada styfnátu olovnatého; chemicky příbuzná KDNP je draselná sůl 4,6-dinitrobenzofuroxanu (KDNBF, Jackson-Meisenheimerův addukt)<sup>10</sup>, jenž je zařazen do programu NASA a jehož výroba, dle našich zkušeností, dosti zatěžuje životní prostředí. Již více jak 25 let vychází vývoj nových „green primers“ z vysokodusíkatých prekurzorů; v technické praxi jsou zavedeny třaskaviny, odvozené od 5-kyano-, 5-nitro- nebo 5-chlor-1*H*-tetrazolu. Jako náhrada azidu olovnatého je vyvíjen 5-nitro-1*H*-tetrazolát měďný (DBX-1) (cit.<sup>10</sup>). Do elektrických rozbušek byl laborován jako primární slož chloristan 2-(5-kyano-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)pentaaminokobaltnatý (CP)<sup>11</sup>, výroba však byla pro jeho toxicitu zastavena. Náhradou CP pro použití v prostředí o vysokých teplotách a tlacích je chloristan 2-(5-chlor-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)pentaaminokobaltnatý (CCP). Ekologové začínají mít námitky i proti použití kobaltu a chloristanových aniontů jako součástí třaskavin, proto se pozornost obrací ke komplexům železa nebo mědi, vycházejících



např. ze snadno dostupného prekurzoru, obecného vzorce (kat)<sub>2</sub>[M<sup>II</sup>(NT)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>12</sup>, kde „kat“ je NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nebo Na<sup>+</sup>, M<sup>II</sup> je dvojmocné železo nebo měď a NT je 5-nitrote-1*H*-tetrazolyl-*N*<sup>2</sup>. Finálním produktem mohou být na př. „zelené“ 5-nitro-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>-železnany jako je tetraamonná sůl *hexakis*(5-nitro-1*H*-tetrazolato-*N*<sup>2</sup>)železnanu (Fe<sup>II</sup>NT<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)<sup>12</sup>, jehož hustota krystalu je 2,45 g cm<sup>-3</sup> a počátek rozkladu okolo 250 °C. Podobné komplexy jsou tvořeny i 3-nitro- a 3,5-dinitro-1,2,4-triazoly<sup>12</sup>. Zajímavý je také komplex 4-amino-1,2,4-triazolu s chloristanem měďnatým<sup>13</sup> (ATCC), vyvinutý jako náhrada LA.

Tento výčet není ani zdaleka úplný, skupina EMs s vysokým obsahem dusíku je téměř nevyčerpatelným zdrojem prekurzorů syntézy třaskavin. Do skupiny třaskavin je také třeba zahrnout např. i směsi, které mají charakter pyrotechnických slož. Jde zejména o směsi nano-křemíku s oxidovadly<sup>14</sup>, nebo např. zápalkové slož, obsahující směsi tetrazenu, pentyerythritetranitrátu, dusičnanu draselného a dalších netoxických přísad (v nábojích NONTOX firmy Sellier & Bellot)<sup>15</sup>.

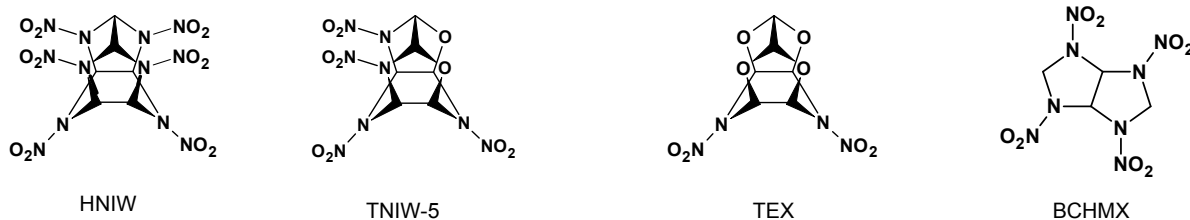
### 3. Trhavinny

V oblasti vojenských trhavin v minulém století dominoval 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) a jeho směsi s výkonnějšími trhavinami, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinanem (RDX, hexogen) nebo 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokanem (HMX, oktogen). Oba tyto nitraminy jsou také v širokém měřítku uplatňovány s mírnou úpravou v různých municiích systémech. Týká se to zejména oktogenu, který je v současné době považován za nejvýkonnější technologicky a cenově dostupnou trhavinu.

V posledních třech desetiletích se výzkum a vývoj zaměřoval na sloučeniny, splňující dva základní požadavky: (i) vysoký výkon, vyjádřený vysokou detonační rychlostí a vysokým detonačním tlakem a (ii) nízkou zranitelností (trhavinny LOVA nebo IM), která je reprezentována malou citlivostí k vnějším podnětům (náraz, ráz, tepelný impuls, elektrická jiskra a pod.). Tyto požadavky však působí protichůdně – sloučeniny s vysokým obsahem energie jsou obvykle značně citlivé<sup>16</sup>. Příkladem může být 4,4'-dinitro-3,3'-diazonofuroxan (DNDAF), u něhož byla nalezena dosud nejvyšší experimentálně stanovená detonační rychlost  $D = 9,7 \text{ km s}^{-1}$  pro hustotu 1,94 g cm<sup>-3</sup> a detonační tlak 42 GPa (cit.<sup>17</sup>); extrapolací naměřených hodnot na maximální hustotu krystalu 2,00 g cm<sup>-3</sup> rezultovala<sup>18</sup>  $D = 10 \text{ km s}^{-1}$ . Citlivost k nárazu DNDAF se však blíží citlivosti třaskavin<sup>16</sup>. Poměrně rezistentní proti podnětům je strukturně jednoduchá molekula 1,1-diamino-2,2-dinitroethenu (FOX-7, DADNE), který je v současnosti celosvětově předmětem intenzivního zájmu<sup>18,30</sup> jako relativně málo citlivá výkonná trhavina; hustota jeho krystalu je 1,885 g cm<sup>-3</sup> a detonační rychlost 8,87 km s<sup>-1</sup>.

Značná část výzkumu se v posledních 25 letech zaměřila na energetické molekuly s klecovou strukturou<sup>7,8,19–21</sup>. Dlouholetý intenzivní sen organických chemiků





výbušinářů, oktanitrokuban (ONC), byl nedávno naplněn jeho mnohastupňovou syntézou, ale jen v semi-mikro měřítku<sup>21</sup>. Výsledek byl určitým zklamáním, neboť místo predikované maximální hustoty  $2,135 \text{ g cm}^{-3}$  byl získán produkt s hustotou<sup>21</sup>  $1,979 \text{ g cm}^{-3}$ . Hustota heptanitrokubanu (HNC)<sup>21</sup> je naproti tomu  $2,028 \text{ g cm}^{-3}$ . Velký praktický význam mají polynitroderiváty polyazaisowurtzitanů<sup>7,19,20</sup>: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW, CL-20), 4,8,10,12-tetranitro-2,6-dioxo-4,8,10,12-tetraazaisowurtzitan (TNIW-5, Aurora-5) a 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitan (TEX). Tyto klecové nitraminy se vyznačují vysokou hustotou krystalů, která se v případě  $\epsilon$ -HNIW ( $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ ) patrně již blíží limitním hodnotám pro organo-dusíkaté sloučeniny. Všechny tyto nitraminy jsou v současnosti vyráběny poloprovozně, TEX má charakter nízkozranitelné trhaviny<sup>22</sup>.

Z jednodušších polycyklických nitraminů je předmětem intenzivního aplikovaného výzkumu *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol (bicyklo-HMX, BCHMX)<sup>20,23,24</sup>, který je méně výkonný, než HMX, ale je výkonnější a stabilnější než RDX; proces jeho přípravy je ekologicky přijatelnější, než v případě HMX. BCHMX je však poměrně citlivý k nárazu (přibližně jako penterythrittetranitrát)<sup>23</sup>.

Další zajímavou skupinou již prakticky využívaných EMs jsou *N*-oxidy polyazaarenů, jako je 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin-1-oxid (DADNPO) v perforátorech pro hlubinné vrty<sup>25</sup> (jeho  $D = 7,20\text{--}7,45 \text{ km s}^{-1}$ ). Předmětem zájmu je také 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazin-1-oxid (LLM 105)<sup>26</sup>.

Perspektivní a výzkumně velmi frekventovanou skupinou EMs v současnosti jsou sloučeniny s obsahem nad 50 hm.% dusíku<sup>19,27–30</sup>, včetně jejich *N*-oxidů<sup>31</sup>. Jde často o výkonné a málo citlivé výbušiny, jako je např. 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazin-1,4-dioxid (LAX-112) s detonační rychlostí  $8,87 \text{ km s}^{-1}$  a s citlivostí k nárazu nižší oproti TNT<sup>31</sup>. Zajímavý je i 3,6-bis-nitroquanyl-1,2,4,5-tetrazin<sup>28</sup>. Od derivátů 1,2,4,5-tetrazinu nebo tetrazolu je generována celá řada dalších atraktivních EMs s vysokým obsahem dusíku<sup>27–30</sup>, jako příklad může být uveden 3,5-bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazin (BTATz) (cit.<sup>32</sup>) s hustotou krystalu  $1,76 \text{ g cm}^{-3}$  a detonační rychlostí  $7,52 \text{ km s}^{-1}$ .

V rovině predikce vlastností je studium cyklických a klecových struktur a lineárních polymerů dusíku<sup>9,29,33</sup>.

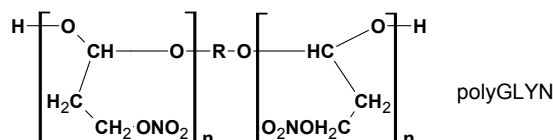
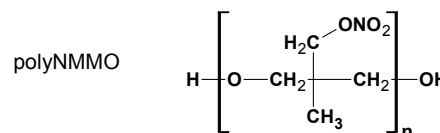
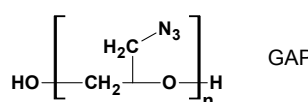
Polymerní dusík je stabilní za tlaků nad 110 GPa, atomy v něm jsou navzájem vázány jednoduchou kovalentní vazbou<sup>9</sup>; za normálních podmínek je metastabilní. Velký rozdíl v energetickém obsahu jednoduchou a trojnou vazbou vázaných atomů dusíku predikčně vede až k desetkrát vyššímu detonačnímu tlaku polymerního dusíku oproti HMX<sup>9</sup>. Zatím byl syntetizován a studován za normálních podmínek stabilní kation<sup>29,34</sup>  $\text{N}_5^+$ .

V oblasti nano-EMs jsou poměrně intenzivně zkoumány pyrotechnické směsi palivo/oxidovadlo (např. termity<sup>35</sup>), ale nano-komposity typu organický gel (palivo) a nano-částice oxidovadla jsou v literatuře uváděny doposud velmi málo; publikované výsledky jsou však nadějně, jak ukazuje studie<sup>36</sup> nano-kompozitu na bázi směsi rezolové pryskyřice a chloristanu nebo dusičnanu amonného ( $D$  v rozmezí  $7,5$  až  $8,2 \text{ km s}^{-1}$ ). Zřetelný pokrok byl zaznamenán v použití nano-hliníku (ALEX) jako aditivapaliva<sup>37</sup>, ovšem za podmínky zamezení jeho oxidace vzdušným kyslíkem.

Od vojenských trhavin odlišné jsou trendy vývoje trhavin průmyslových. Je to způsobeno jednak značně kratšími záručními lhůtami průmyslových trhavin (max. 2 roky, většinou jen několik měsíců) a požadavky na jejich velkou pracovní schopnost (velký objem plynů a déle trvající impuls), na vysokou bezpečnost při transportu a manipulaci, na vyrovnanou kyslíkovou bilanci a na nízkou cenu. Celosvětově je zaznamenán velký ústup od želatinovaných trhavin (dynamity), které jsou již od 50. let minulého století masově nahrazovány trhavinami amonoledkovými. Nejdříve to byly směsi dusičnanu amonného (AN, ledku amonného) s hořlavinami pevnými (NCN trhaviny) a od roku 1956 s hořlavinami kapalnými (ANFO, u nás známé jako DAP)<sup>38</sup>. Vývojem výroby AN pro trhaviny ANFO se dospělo k produktu ve formě porézních granulí (prilovaný AN), které jsou schopny naadsorbovat až 11 % topného oleje a vzniká tak sypká trhavina dobré fyzikální stability, která se může připravovat na místě spotřeby a do vrtů nabíjet zafukováním (intenzifikace nabíjecích prací). Tento druh ANFO trhavin je v současnosti jedním z dominujících v trhacích pracích pro jeho cenovou výhodnost a snadnou realizační dostupnost, i když jeho vodovzdornost je velmi nízká. S cílem mechanizace nabíjecích prací a zvýšení bezpečnosti výroby a manipulace s amonoledkovými trhavinami byl v 60. letech minulého století zahájen vývoj trhavin s obsahem vody („slurry“, trhaviny čerpatelné)<sup>38</sup>. Poslední vývojová generace „slurry“ trhavin, tzv. obrácené emulze (voda v oleji, W/O), jsou druhou,

v současnosti nejužívanější skupinou trhavin. Jde o emulgátorem stabilizovanou emulzi za horka nasycených vodných roztoků AN a dalších anorganických oxidovadel v topném oleji, mající kašovitou konzistenci<sup>39</sup>. Vyznačují se vysokou bezpečností, vodovzdorností a ekologickou nezávadností<sup>39</sup>, dají se připravit na místě spotřeby s následným načerpáním do vrtů. Často se kombinují s trhavinami ANFO, čímž vzniká další druh tzv. Heavy ANFO (také HANFO) trhavin, mající dobrou vodovzdornost, ekologickou nezávadnost a cenu nižší, jako W/O směsi. Zmíněná a masivně využívaná možnost přípravy výše uvedených trhavin na místě spotřeby (kategorie tzv. Bulk Explosives) vede ke zvýšení ekonomiky trhacích prací, bezpečnosti přepravy (převážují se jen suroviny) a snížení možnosti zcizování a zneužívání trhavin pro páchání kriminálních činů. Zvláštním druhem emulzních trhavin, oblíbených hlavně v Číně, jsou práškové emulzní trhaviny; jejich příprava je principiálně stejná, jako u W/O směsi, jen místo vodného roztoku AN se použije roztavené eutektikum AN-ethylendiamindinitrát, obsahující příměs dalších nitrátů (draselny, litný a jiné) a vzniklá emulzní směs asi 100 °C teplá se potom ochlazením zpracuje na granule nebo prášek<sup>39</sup>. Emulzní trhaviny jsou ideálními maticemi pro zapracování demilitarizovaných (delaborovaných) trhavin<sup>41</sup>, jako je TNT, jeho směsi s RDX, drobnozrnné propelenty, zejména sedmiděrové nebo kuličkové střelné prachy a pod.<sup>42</sup>. Toto je nejekologičtější a ekonomicky přijatelný způsob využití vyřazených vojenských trhavin. Delaboráty lze ovšem také využít ve formě jejich směsi s AN (obdobu NCN trhavin). Primitivní, bezpečnostně i ekologicky nevhodné přímé použití delaborátů v trhacích pracích<sup>41</sup> je konečně již v ČR na ústupu.

Malá část segmentu trhu s výbušninami zahrnuje důlné bezpečné trhaviny (DBT) protiprachové (I. kategorie), protiplynové (II. kategorie) a protiplynové se zvýšenou bezpečností (III. kategorie). Zatím co I. kategorii DBT mohou vyhovět W/O trhaviny s obsahem chloridu sodného („hasící přísada“), II. a III. kategorie jsou vyráběny výhradně na základě želatinových trhavin; hasící přísada, t. j. chlorid sodný, je v moderních DBT trhavinách dynamitového typu získáván „*in situ*“, t. j. v průběhu detonace z chloridu amonného a dusičnanu sodného, přítomných v mase dané trhaviny (t. zv. ionovýmienné trhaviny)<sup>40</sup>. S dobýváním zejména zemního plynu a ropy souvisí i další minoritní skupina EMs, termostabilní trhaviny. Při průniku pod povrch Země činí teplotní gradient 13–100 °C km<sup>-1</sup>, v průměru 45 °C km<sup>-1</sup>. Pro perforace v tomto prostředí je třeba použít trhaviny, jejichž funkčnost zůstane zachována i po dvou hodinách pobytu v daném prostředí. Jsou zde používané HMX (do 220 °C)<sup>43</sup>, 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilben (HNS do 240 °C)<sup>43</sup>, 2,4,6,4',6',2'',4'',6''-oktanitro[1,1',3',1'']-terfenyl (ONT do 290 °C)<sup>44</sup>, 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitro[1,1',3',1'']-terfenyl (NONA do 290 °C)<sup>44</sup> a již vzpomenutý 2,6-diamino-3,5-dinitropyridin-1-oxid (DADNPO)<sup>25</sup>. Pro separaci raketových stupňů a práce v kosmu to jsou HMX, HNS<sup>45</sup>, 3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hexanitro-1,1'-bifenyl (DIPAM)<sup>44</sup> a 2,4,6-*tris*(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,5-triazin (TPT)<sup>46</sup>.



#### 4. Energetické polymery

Pro přípravu náloží a znečistivění výbušnin jsou používány různé vosky, kaučuky, polybutadieny, polyuretany, polyethery i polyestery a pod. Tato pojiva však mají na výkon trhaviny či propelentu negativní vliv (s výjimkou hoření kompozitů), i když mohou výrazně pozitivně ovlivnit mechanické vlastnosti finálního výrobku. Zavedením explozoforní skupiny (např. nitro-, azido-, nitráto- a další) do monomeru lze jeho polymerací nebo polykondenzací získat energetické pojivo<sup>47</sup> necitlivé k mechanickým podnětům, samotné nepodléhající deflagraci či detonaci. Nejznámější, doposud používaný energetický polymer, je nitrát celulosy (nitrocelulosa, NC), tvořící základní bázi jedno- a dvoj-složkových bezdýmných prachů (jde o termosety). Ty jsou však k vnějším podnětům dosti citlivé. Novým energetickým polymerem je glycidylazidopolymer GAP s hustotou 1,3 g cm<sup>-3</sup>, který je v různých modifikacích používán jako pojivo nebo i plastifikátor<sup>29,47</sup>. Díky dobrým mechanickým vlastnostem může být použitý pro náplně s požadovanou funkčností v teplotním rozmezí -40 až +70 °C. Podobné vlastnosti mají polynitroxymethyloxetan, polyNMMO ( $\rho = 1,26 \text{ g cm}^{-3}$ ), a polyglycidylnitrat, polyGLYN ( $\rho = 1,42 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>29,47</sup>. Tyto polymery se obvykle síťují a jejich stabilita je přiměřená. Rozsáhlému výzkumu a vývoji jsou v současné době podrobeny energetické termoplastické elastomery ETPE<sup>48</sup>, které jsou v pevném stavu elastické v rozmezí teplot -50 až +70 °C a při vyšší teplotě kapalné. Mohou být plněné krystalickou výbušninou (RDX, HMX, HNIW). Známým příkladem jsou kopolymery na bázi bis(azidomethyl)oxetan/tetrahydrofuran BAMO/THF<sup>29,47,48</sup>. Kompozice na jejich (a podobné) bázi jsou necitlivé, mechanicky odolné, mají dobrou stabilitu a delaborace je realizovaná ohřevem.

## 5. Propelenty

Patří sem bezdýmné prachy, tuhé a kapalné pohonné hmoty pro rakety a v některých případech i další výrobky (např. černý střelný prach). Stále dominují propelenty na bázi nitrocelulosity (nitrocelulosové prachy, monobase gun-powders) a směsi nitrátů celulosy s kapalnými nitráty ve formě tvrdých gelů (dvojsložkové prachy, doublebase gun-powders). Ve vojenské praxi jsou využívány také propelenty, ve kterých je další složkou krystalický nitramin, jako jsou nitroguanidin, RDX, HMX, HNIW<sup>48</sup>. Všechny výše uvedené propelenty obsahují také stabilizátory, případně i regulátory hoření. Tyto typy propelentů jsou široce využívány v hlavních zbraních a některých raketových systémech. Doba výbušné přeměny propelentů v hlavních zbraních je několik milisekund, dosahované tlaky jsou ve stovkách MPa; tento děj se nazývá deflagrací (dříve explozivním hořením) a nevzniká při něm rázová, nýbrž tlaková vlna.

Většina tuhých pohonných jednotek raket sestává z kompozitů, které jsou tvořeny směsmi krystalického oxidovačla a pojiva (palivová složka). Tyto kompozity jsou aditivovány modifikátory rychlosti hoření. Ještě stále v užívání jsou pohonné hmoty s chloristanem amonným (nebo i draselným) jako oxidovačlem, z něhož při hoření vzniká chlorovodík, který je ekologicky i detekčně nežádoucím produktem v atmosféře. Z toho důvodu je již od 70. let minulého století v pohonu balistických raket zaváděno používání amonné soli kyseliny dinitraminové<sup>43</sup> (ADN, je vyráběn nitrací amoniaku za hlubokých teplot<sup>50</sup>), v poslední době potom i hydrazoniové soli nitroformu (HNF)<sup>51</sup> a uvažuje se také o dusičnanu amonném<sup>43</sup>. Použití hydroxyterminovaného polybutadienu (HTPB) jako pojiva ustupuje před již zmíněnými energetickými polymery<sup>47–49</sup>, klasické plastifikátory pohonných hmot (ftaláty, sebakáty a pod.) jsou nahrazeny energetickými plastifikátory<sup>47</sup>, jako je *N-n*-butyl-*N*-(2-nitroxyethyl)nitramin (BUNENA)<sup>47</sup>, *bis*(2,2-dinitropropyl)formal/acetal (BDNPF/A)<sup>29</sup>, 2-methyl-2-nitroxymethyl-propan-1,3-dioldinitrát (metrioltrinitrát, TMETN)<sup>29</sup>, plastifikátor typu GAP<sup>29,47</sup>, další azido a oxe-tanové deriváty<sup>47</sup>, lineární nitraminy a jiné. V poslední době se zvýšení rychlosti hoření a výkonu propelentů dosahuje nano-aditivy, zejména nano-hliníkem (ALEX)<sup>37</sup>; přídavek zmíněného hliníku zvyšuje výbuchové teplo propelentu až o 50 % (cit.<sup>37</sup>).

## 6. Pyrotechnické směsi

Pyrotechnické směsi mají v technice široké uplatnění zejména při realizaci okamžitých opatření, neboť jsou spolehlivější, než elektronická zařízení. Tyto výrobky mají neobyčejně pestrý sortiment, zahrnují směsi od černého střelného prachu (pravděpodobně nejstarší pyroslož) přes „řecký oheň“ až po současné hlukové, signální, dýmotvorné, osvětlovací, zpoždovací, iniciační, vysokotermické a jiné složky<sup>52</sup>. V podstatě většinu se jedná o směsi oxido-

vadel a paliv, někdy pracujících na bázi výměny iontů. Jako oxidovačla jsou využívány vyšší oxidy kovů (např. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ale také soli kyslíkatých kyselin (chloristé, chlorečné, chromové, manganisté) a palivem jsou buď kovy nebo nejrůznější organické látky<sup>52</sup>. Vedle známého vojenského využití pyrosloží jsou dnes vyvíjeny systémy značně žádaných klamných cílů, které pracují nejen v oblasti viditelného spektra, ale i vlnových délkách souse-dících<sup>53,54</sup>.

Velkým rozvojem prochází ve světě i ČR výzkum, vývoj a výroba záchranných prostředků od vybavení pilotní kabiny až po automobilové airbagy a utahovače záchranných pásů. Sjednocujícím prvkem těchto systémů jsou reakční doba (desítky milisekund), dlouhodobá stabilita a funkčnost a v neposlední míře i ekologicky neškodné složky směsi a produkty reakce. Původně používaný azid sodný v airbegových pyrosložích je nahrazován EMs ze skupiny vysokodusíkatých sloučenin (např. aminoquanidinium 5,5'-azobis-1*H*-tetrazolátem a jeho deriváty<sup>55</sup>). Tyto trendy budou zřejmě pokračovat. Je třeba znovu zde zmínit pyrosložce na bázi nano-částic, jako jsou termity<sup>35,37,56</sup> nebo iniciátory na bázi nano-křemíku<sup>14</sup> a jiné<sup>37,56</sup>.

## 7. Trendy základního výzkumu

Citlivost energetických materiálů (EMs) souvisí primárně s chemickou podstatou daného materiálu; v této souvislosti se dá hovořit o iniciační reaktivitě EMs. Velmi významný je však i způsob přenosu iniciačního impulzu do reakčního centra molekuly EM nebo molekuly nejreaktivnější komponenty výbušné směsi. Proto se základní výzkum EMs zaměřuje na vztah struktury a uskupení molekul k vlastnostem těchto materiálů<sup>9,30</sup>. Specifikem zde je časový rozměr, ve kterém probíhá výbušná reakce a to obvykle současně s uvolněním velkého množství energie. Iniciační detonace probíhá např. ve femtosekundách, fragmentace molekuly je ukončena v pikosekundách a rychlost detonace výkonné trhavinu činí okolo 8 mm za mikrosekundu. Studium mechanismu průběhu této výbušné reakce je krajně obtížné. Běžný přístup termodynamiky je v těchto případech nepoužitelný, neboť jde v podstatě o nerovnovážný děj, u kterého se dá určit jen výchozí a konečný stav. Simulace těchto rychlých dějů jsou v současnosti realizované řádově jen pro tisíce molekul na nejvýkonnějších počítačích, při čemž spotřeba strojového času je obrovská<sup>57</sup>. Na studium zmíněných nerovnovážných rychlých dějů jsou také používány molekulárně-dynamické metody<sup>58</sup>. Pro přímé sledování iniciační výbušných reakcí bylo použito Ramanovy spektroskopie, jejíž výsledky jsou v některých případech nadějně, v některých pochybně (zejména ze studia iniciační nitromethanu)<sup>30</sup>; zde je primárním problémem silně omezené množství zkoumaného vzorku.

V posledních 18 letech jsou v řešení iniciační reaktivity EMs používány DFT kvantově chemické výpočty<sup>30</sup>. Uvedený přístup přinesl celou řadu důležitých poznatků,

i když se vztahuje ke konformaci izolovaných molekul při 0 K; u polynitroslouchenin umožnil přibližně určit nitroskupinu v dané molekule, která by mohla jako první reagovat v procese iniciace výbušné přeměny<sup>30</sup>.

## 8. Stav ve výzkumu, vývoji a výuce v ČR

Základním výzkumem a výukou v oblasti EMs se na území bývalého Československa zabývá pouze Ústav energetických materiálů (ÚEnM) na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Z aktivit současné doby lze vzpomenout DFT analýzu reálných struktur molekul EMs (ve spolupráci s FCH VUT Brno), nalezených roentgenograficky, a pomocí získaných výstupů upřesňování znalostí o reakčních centrech molekul těchto materiálů a o přenosu iniciačních impulzů do těchto center. Pokračuje i starší výzkum vyhledávání klíčových atomů reakčních center molekul (studium reakčního mechanismu primární fragmentace EMs) pomocí <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR chemických posunů a pomocí diferenční termické analýzy<sup>30</sup>. Technologický výzkum je zaměřen na nové cyklické nitraminy (např. BCHMX<sup>23,24</sup>) a prekurzory „zelených“ třasavin (spolupráce s Austin Detonator, a. s., Vsetín). Bezpečnostní aktivity ÚEnM spočívají v analýze rizik ve výrobcích výbušin a munice a nověji se přenášejí i do problematiky prekurzorů zneužitelných výbušin (ve spolupráci s VVUU Ostrava). Specializovaný aplikovaný výzkum probíhá u několika dalších organizací. Jde např. o řešení využití delabórátů, vývoj ekologických propelentů a třasavin, vývoj záchranných prostředků, detekce a identifikace výbušin, již vzpomenuťá problematika prekurzorů zneužitelných výbušin, ve spolupráci se zahraničím vývoj technologie výroby FOX-7 a řešení dalších problémů technické praxe. Nejvýznamnější z těchto organizací je Výzkumný ústav průmyslové chemie akciové společnosti Explosia Pardubice, s kterým ÚEnM úzce spolupracuje jak v oblasti výuky posluchačů, tak řešení některých výzkumných problémů v rámci grantových projektů MPO ČR a European Defence Agency.

Výuka na ÚEnM je realizována v oblasti teorie a technologie výbušin formou magisterského, PhD a licenčního studia. Ve spolupráci s Českým báňským úřadem se ústav podílí i na výchově technických vedoucích odstřelů. V rámci EU se ÚEnM zúčastňuje na řešení třetí etapy EU projektu Leonardo da Vinci s označením EUEXnet, jehož cílem je vypracování systému výuky pracovníků z oblasti výzkumu, vývoje, výroby a aplikace výbušin a to na všech úrovních, za účelem zvýšení jejich způsobilosti a eliminace mimořádných situací v této činnosti. Ústav každoročně organizuje mezinárodní semináře<sup>59</sup> „New Trends in Research of Energetic Materials“, zacílené na mladé vědecko-výzkumné pracovníky a univerzitní učitele, jichž se zúčastňuje 190 až 200 specialistů z 24 až 27 států. Jak se ukázalo, tato setkání jsou dobrou vstupní branou do mezinárodní komunity nejen pro mladé české vědce, ale i pro jejich kolegy z celé Evropy.

*Tato práce byla podpořena z prostředků Výzkumného záměru MŠMT MSM 0021627501 a je věnována 90. výročí zahájení výuky v oblasti teorie a technologie výbušin v Čechách (prof. Dr. Ing. Cyrilem Krauzem v r. 1920 na nynější VŠCHT Praha).*

## LITERATURA

- Weerheijm J., Van Wees R. M. M., de Bruyn C. A. M., Karele J. W.: J. Japan Explos. Soc. 63, 330 (2003).
- Kazumi T., Okada T., Suzuki Y., Kanazawa M., Yoshida T.: Kayaku Gakkaishi 58, 1 (1977); Chem. Abstr. 126, 265936 (1977).
- Vágenknecht J., Zeman S.: J. Hazard. Mater. 119, 1 (2005).
- Johansson C. H., Persson P. A.: *Detonics of High Explosives*, str. 14. Academic Press, London 1970.
- Doring, K.: Chem. Fabrik 1937, 19; Chem. Abstr. 31, 12195 (1937).
- Dechy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M.-A., Le Coze J.-C.: J. Hazard. Mater. 111, 131 (2004).
- Olah G. A., Square D. R.: *Chemistry of Energetic Materials*. Acad. Press, San Diego 1991.
- Agrawal J. P., Hodgson R. D.: *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Hoboken 2006.
- Peiris S. M., Piermarini G. J. (ed.): *Static Compression of Energetic Materials*. Springer-Verlag, Berlin 2008.
- Fronabarger J. W., Williams M. D., Bichay M.: *AIAA 2007-5132, 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propuls. Conf. & Exhibit, Cincinnati, OH, July 2007*.
- Lieberman M. L.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 436 (1985).
- My-Huynh H. V., Coburn M. D., Meyer T. J., Wetzler M.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 10322 (2006).
- Cudzilo S., Nita M.: J. Hazard. Mater. 177, 146 (2010).
- du Plessis M.: Mat. Sci. Eng., B 147, 226 (2008).
- Svachoučková P.: *Proceedings of 11<sup>th</sup> Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"* (Otis J., Pachmaň J., eds.), str. 855-865, Univ. Pardubice, Pardubice 2007.
- Pepekin V. I., Korsunskii B. L., Denisaev A. A.: Combust. Explos. Shock Waves 44, 586 (2008).
- Ovčinnikov I. V., Machova N. N., Chmeľnickii L. I., Kuzmin V. S., Akimova L. N., Pepekin V. I.: Dokl. Akad. Nauk 359, 499 (1998).
- Latypov N. V., Bergman J., Langlet A., Wallmar U., Bemm U.: Tetrahedron 54, 11525 (1998).
- Pagoria P. F., Lee G. S., Mitchell A. R., Schmidt R. D.: Thermochim. Acta 384, 187 (2002).
- Sysoljatin S. V., Sakovič G. V., Surmačov V. N.: Usp. Khim. 76, 724 (2007).
- Zhang M.-X., Eaton P. E., Gilardi R.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 39, 39 (2000).
- Vágenknecht J., Mareček P., Trzciński W.: J. Energet. Mater. 20, 245 (2002).

23. Klasovítý D., Zeman S., Růžička A., Jungová M., Roháč M.: *J. Hazard. Mater.* 164, 954 (2009).
24. Klasovítý D., Zeman S. (Univ. Pardubice): *Způsob přípravy cis-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo[4,5-d]imidazolu*; Přihláška CZ patentu 2009-503 (28.07.2009).
25. Bergvall C., Sjoeborg P. (Bofors Explosives AB, Swed.): SE 519810 (2003); Chem. Abstr. 139, 216735 (2003).
26. Bellamy A. J., Golding P.: *Proceedings of 11<sup>th</sup> Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“*. Pt. 2, str. 466-475. Univerzita Pardubice, Pardubice 2008.
27. Huynh M.-H. V., Hiskey M. A., Hartline E. L., Montoya D. P., Gilardi R.: *Angew. Chem.* 43, 4924 (2004).
28. Chavez D. E., Tappan B. C., Hiskey M. A., Son S. F., Harry H., Montoya D., Hagelberg S.: *Propellants Explos. Pyrotech.* 30, 412 (2005).
29. Talawar M. B., Sivabalan R., Asthana S. N., Singh H.: *Combust. Explos. Shock Waves* 41, 264 (2005).
30. Klapötke T. M. (ed.): *High Energy Density Materials*. Springer, Heidelberg 2007.
31. Xu Song-ling, Lei Yong-peng, Yang Shi-qing, Zhang Wei: *HanNeng CaiLiao* 14, 340 (2006); Chem. Abstr. 148, 358446 (2008).
32. Wang H., Du Z.: *HanNeng CaiLiao* 13, 196 (2005); Chem. Abstr. 144, 491218 (2006).
33. Eremets M., Gavriiliuk A. G., Trojan I. A., Dzivenko D. A., Boehler R.: *Nat. Mater.* 3, 558 (2004).
34. Wang X., Hu H., Tian A., Wong N. B., Chien S.-H., Li W.-K.: *Chem. Phys. Lett.* 329, 483 (2000).
35. Plantier K. B., Pantoya M. L., Gash A. E.: *Combust. Flame* 140, 299 (2005).
36. Cudzilo S., Trzciński W. A., Kiciński W.: *Proceedings of 12<sup>th</sup> Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“* (Pachmáň J., Šelešovský J., Matyáš R., ed.), str. 98-108. Univerzita Pardubice, Pardubice 2009.
37. Thadhani N. N., Armstrong R. W., Gash A. E., Wilson W. H. (ed.): *Multifunctional Energetic Materials*, Vol. 896. MRS Symposium Proceedings Warrendale 2005.
38. Cook M. A.: *The Science of Industrial Explosives*. Ireco Chemicals, Salt Lake City 1974.
39. Wang X.: *Emulsion Explosives*. Metall. Ind. Press, Beijing 1994.
40. Dubnov L. V., Bacharevič N. S., Romanov L. I.: *Pro-myšlennye vzryvčatye veščestva*, 3. vyd. Izdat. Nedra, Moskva 1988.
41. Zeman S., Tamchyna V.: *Proceedings of 3<sup>rd</sup> World Conf. on Explosives*, str. 499-503. Brighton, GB 2005.
42. Kalacej V. I., Maccevič B. V., Glinskij V. P., Plechanov N. I., Šaligin N. K., Mardasov O. F., Fridman A. G.: *Bezop. Tr. Prom.* 1995, 32.
43. Borman S.: *Chem. Eng. News* 72, 18 (1994).
44. Zeman S., Roháč M.: *HanNeg CaiLiao* 14, 361 (2006); Chem. Abstr. 147, 524763 (2007).
45. Sikder A. K., Sikder N.: *J. Hazard. Mater.* 112, 1 (2004).
46. Anonym: *The Development of Spacecraft Explosives for the Lyndon B. Johnson Space Center*, Naval Surf. Weapons Cent., White Oak, NASA-CR-147547, 1976; Chem. Abstr. 85, 145386 (1976).
47. Provatas A.: *Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances*, Report DSTO-TR-0966, DSTO, Aeronautical & Maritime Res. Lab., Melbourne, April 2000.
48. Sanghavi R. R., Asthana S. N., Singh H.: *J. Polym. Mat.* 17, 221 (2000).
49. Wanhatalo M., Menning D.: *Energetic Thermoplastic Elastomers as Binders in Solid Propellants*, Report FOI-R-0866-SE, Swedish Def. Agency, Tumba 2003.
50. Schmidt R. J., Bottaro J. C. (SRI Int., Menlo Park, Calif.): U.S. 5,316,749; Chem. Abstr. 121, 60802 (1994).
51. Louwers J.: *J. Pyrotech.* 1997, 36.
52. Kosanke K., Kosanke B., Sturman B., Shimizu T., Wilson M. A., von Maltitz I., Hancox R. J., Kubota N., Jennings-White C., Chapman D., Dillehay D. R., Smith T., Podlesak M. (ed.): *Pyrotechnic Chemistry*, Pyrotechnic Ref. Series No. 4, J. Pyrotechnics, Inc., Whitewater 2004.
53. Cudzilo S.: *Propellants Explos. Pyrotech.* 26, 12 (2001).
54. Krone U., Schulz E., Moeller K. (Nico-Pyrotechnik Hanns-Juergen Diederichs G.m.b.H. & Co. KG, Germany): DE 4337071; Chem. Abstr. 122, 243528 (1995).
55. Miyata Y., Abe M., Date S., Kohga M., Hasue K.: *Sci. Technol. Energet. Mater.* 69, 117 (2008).
56. Sarawadekar R. G., Agrawal J. P.: *Def. Sci. J.* 58, 486 (2008).
57. Sewell T. D.: *Cent. Eur. J. Energet. Mater.* 3, 19 (2006).
58. Holian B. L., Hermann T. C., Strachan A., Maillet J.-B. v knize: *Chemistry at Extreme Conditions* (Manaa M. R. ed.), str. 269-296. Elsevier, Amsterdam 2004.
59. Adresa webových stránek seminářů NTREM: <http://www.ntrem.com>.

**S. Zeman and P. Vávra** (*Institute of Energetic Materials, Faculty of Chemical Technology, University, Pardubice*): **Energy Materials – Present State and Trends in Development of Explosives**

The aim of the review is to draw attention to basic aspects of the present state and trends in development of main types of explosives and energy polymers. Some basic terms in the theory of explosion are interpreted. The present states of education, research and technologies of explosives in the Czech and Slovak Republics are characterized.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### BORITAN ZINEČNATÝ JAKO NÁHRADA BROMOVANÝCH RETARDÉRŮ HOŘENÍ V EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH

ROBERT VÍK

*Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická,  
Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14  
Plzeň  
rvik@ket.zcu.cz*

Došlo 12.5.09, přijato 22.10.09

**Klíčová slova:** retardéry hoření, epoxidové pryskyřice, elektronika, desky plošných spojů, bromované retardéry, Restriction of Hazardous Substances (RoHS), boritan zinečnatý, tetrabrombisfenol A

#### Úvod

Epoxidové pryskyřice patří v celé řadě průmyslových odvětví mezi nezastupitelné materiály. Mezi hlavní oblasti použití patří zalévací pryskyřice, lepidla, povrchové ochranné povlaky, konstrukční lamináty a mědi plátované lamináty, určené na výrobu desek plošných spojů. Epoxidové pryskyřice mají po vytvrzení velmi dobré elektroizolační vlastnosti, dobrou adhezi k nejrůznějším typům povrchů a nízkou hustotu. Ve srovnání s jinými běžnými polymery mají velkou odolnost vůči tepelnému namáhání či vůči působení chemikálií a v kombinaci s vhodnou výztuží vykazují také vynikající mechanické vlastnosti.

Velkou nevýhodou epoxidových pryskyřic (i všech ostatních polymerů) je jejich vysoká hořlavost. Tento nedostatek lze alespoň částečně odstranit přidáním látek, které nazýváme retardéry (zpomalovače) hoření. Jejich úkolem je snížit rychlost hoření materiálu a minimalizovat tak škody na lidských životech i škody majetkové<sup>1</sup>. Z hlediska chemického složení se jedná zejména o hydroxidy a soli kovů a organické sloučeniny obsahující halogeny nebo fosfor.

Základním principem mechanismu působení retardérů hoření je fakt, že k jejich tepelnému rozkladu dochází dříve, než u chráněného polymeru a rozkladné produkty různými způsoby zabraňují vzniku i šíření hoření.

Mezi nejsledovanější a nejdiskutovanější skupinu retardérů patří v posledních letech bromované retardéry (brominated flame retardants – BFR). Existuje zhruba 70 látek, které řadíme mezi BFR. Jednou z nejpoužívanějších je tetrabrombisfenol A (TBBPA), k dalším patří hexa-

bromcyklododekan (HBCD) nebo polybromované difenylethery (PBDE)<sup>2,3</sup>.

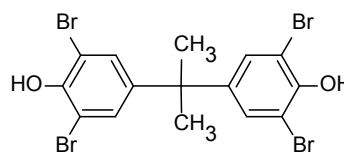
Tetrabrombisfenol A (2,2',6,6'-tetrabrom-4,4'-isopropylidendifenol nebo přesněji 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)-propan) je krystalická pevná látka s bodem tání 182 °C a bodem varu 316 °C. Spotřeba této látky činila v roce 2001 asi 120 000 tun (cit.<sup>3</sup>). Používá se nejčastěji jako retardér hoření v laminátech pro desky plošných spojů (asi 80 % vyrobeného TBBPA), zbytek se používá v konstrukčních plastech (např. kopolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS), polyesterové pryskyřice, polykarbonát). Ve většině případů je TBBPA používán jako reaktivní retardér, což znamená, že je v polymeru vázán kovalentní vazbou. Existují však i aplikace, kdy je použit jako retardér aditivní a je tedy v polymeru obsažen jako volná složka.

#### Změny v souvislosti se směrnicí RoHS

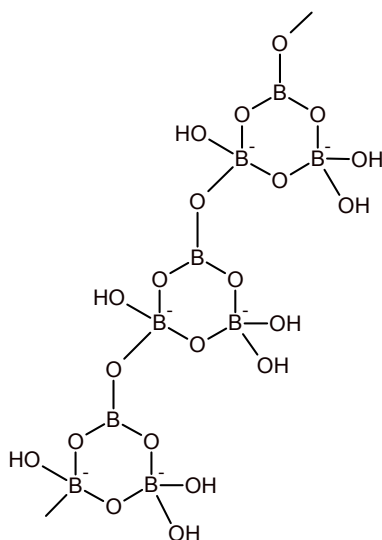
Velké změny v oblasti bromovaných retardérů hoření nastaly v souvislosti s direktivou 2002/95/EC Rady Evropské unie (označována také jako směrnice RoHS – Restriction of the use of Hazardous Substances). Tato směrnice zakazuje používání vyjmenovaných nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Jedná se o olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly (PBB) a polybromované difenylethery (PBDE). Od 1. 7. 2008 je seznam doplněn o další z používaných bromovaných difenyletherů – dekabromdifenylether (DekaBDE), na který byla původně vystavena výjimka<sup>4,5</sup>.

Všichni výrobci a distributoři, uvádějící na trh Evropské unie elektrická a elektronická zařízení, musí garantovat, že tyto výrobky splňují požadavky uvedené směrnice. Ačkoliv direktiva RoHS platí pouze pro státy EU, výrobci elektrického a elektronického zařízení mimo EU mají stejnou povinnost, pokud jsou jejich výrobky do států EU importovány.

Tetrabrombisfenol A sice do omezení daných směrnicí RoHS nespadá, přesto i zde je patrný odklon a snaha o jeho nahrazení alternativním retardérem bez obsahu halogenových prvků. Tyto tendence jsou patrné zejména v evropských zemích a v Japonsku, kde je velká snaha nahradit TBBPA ve své majoritní aplikaci (desky plošných spojů) bezhalogenovým systémem<sup>6,7</sup>.



Obr. 1. Tetrabrombisfenol A



Obr. 2. Molekulární struktura hydratovaného boritanu zinečnatého (atomy zinku nejsou zobrazeny), převzato z cit.<sup>12</sup>

Jednou z často využívaných možností je použití hydroxidů kovů (zejména  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nebo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Tyto sloučeniny při svém endotermickém rozkladu uvolňují vodu, která jednak ředí vznikající hořlavé pyrolyzní produkty, jednak díky vysoké tepelné kapacitě napomáhá absorbovat vznikající tepelnou energii při hoření a tím snižovat teplotu plamene<sup>6</sup>.

Perspektivními alternativami halogenovaných retardérů jsou také sloučeniny fosforu, např. 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenanthren-10-oxid (DOPO) nebo červený fosfor. Použití těchto sloučenin v epoxidových pryskyřicích je výhodné, protože epoxidy obsahují velké množství OH skupin, se kterými tyto sloučeniny za vysokých teplot ochotně reagují<sup>7,9,11</sup>.

Další možností jsou retardéry na bázi sloučenin boru. Při jejich endotermickém rozkladu v rozsahu 290–450 °C dochází k uvolňování molekul vody, kyseliny borité a vzniku ochranné skelné vrstvy oxidu boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$  (cit.<sup>10</sup>).

Mezi nejčastěji používané sloučeniny boru patří boritany. Svým stechiometrickým složením odpovídají boritany solím kyseliny trihydrogenborité nebo hydrogenborité. Ve skutečnosti se však jedná o komplexní sloučeniny, v jejichž struktuře se objevují buď planární skupiny  $\text{BO}_3$  nebo tetraedrické skupiny  $\text{BO}_4$ , případně jejich kombinace. Jedním z nejvýznamnějších boritanů je sloučenina s funkčním vzorcem  $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , která se využívá nejen jako retardér hoření, ale i jako složka potlačující vznik dýmu<sup>12</sup>. Struktura této komplexní sloučeniny, zjištěná pomocí rentgenové difrakční analýzy, je na obr. 2.

## Experimentální část

Cílem experimentu bylo ověřit a srovnat vlastnosti epoxidového kompozitu obsahujícího nový bezhalogenový retardér hoření na bázi boritanu zinečnatého s konvenčním materiálem obsahujícím jako retardér tetrabrombisfenol A. Tento nový retardér se jeví jako velice perspektivní náhrada za používaný bromovaný typ. Složení obou kompozitů je uvedeno v tab. I.

Stávající materiál (označený jako A) byl tvořen epoxidovou pryskyřicí na bázi diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA), která obsahovala 20 hm.% bromu ve formě TBBPA. Jako tvrdidlo byl použit dikyandiamid (DCDA).

Složení druhého kompozitu (označeného jako B), obsahujícího bezhalogenový retardér, je chráněno patentem, podle něž je materiál tvořen modifikovanou epoxynovolakovou pryskyřicí, k vytvrzení bylo použito fenolické tvrdidlo<sup>13</sup>. Jako retardér hoření byl použit boritan zinečnatý (25 hm.%). V obou případech pak byla jako výztuž použita skleněná tkanina typu 7628 z E-skla, tloušťka kompozitů byla 1,5 mm.

Vzhledem k tomu, že pro experiment byly vybrány materiály používané pro desky plošných spojů, je třeba sledovat nejen vliv retardérů na hořlavost materiálů, ale také vliv na elektrické parametry laminátů. Soubor zkoušek byl zvolen tak, aby byly hodnoceny vlastnosti, kterými jsou tyto materiály nejčastěji charakterizovány.

U všech materiálů byla provedena zkouška hořlavosti dle normy UL 94. Dále byly vzorky podrobeny termickým analýzám metodami diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA). Z elektrických vlastností materiálů pak byla sledována relativní permitivita a ztrátový činitel kompozitů při frekvencích 50 Hz a 1 MHz.

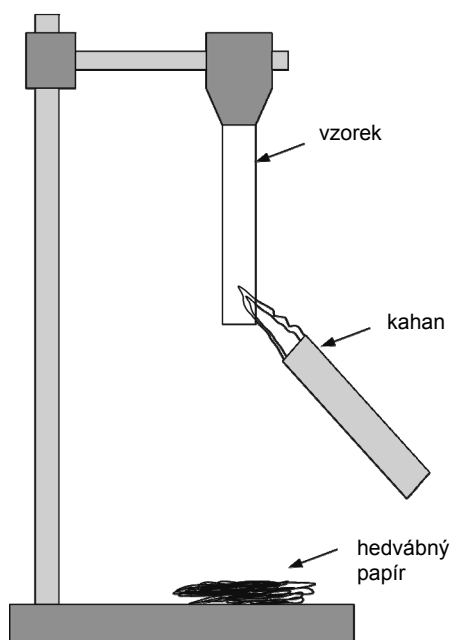
### Hořlavost materiálů

Mezi nejrozšířenější metody pro určení hořlavosti materiálů patří metodika prováděná dle normy UL 94 americké organizace Underwriters Laboratories. V našem případě byla použita zkouška vertikální hořlavosti UL 94V.

Tabulka I  
Složení experimentálního materiálu

| Materiál                | A <sup>a</sup> | B <sup>b</sup>   |
|-------------------------|----------------|--|
| Pryskyřice              | DGEBA          | modifikovaná epoxynovolaková   |
| Skleněná tkanina        | 7628           | 7628   |
| Tvrdidlo                | DCDA           | fenolické  |
| Použitý retardér hoření | TBBPA          | $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ |

<sup>a</sup>A – materiál obsahující tetrabrombisfenol A, <sup>b</sup>B – materiál s novým retardérem na bázi boritanu zinečnatého (DGEBA – diglycidylether bisfenolu A, DCDA – dikyandiamid)



Obr. 3. Schéma uspořádání zkoušky vertikální hořlavosti dle normy UL 94

Její principiální schéma je na obr. 3. Na základě výsledků se dělí materiály podle jejich chování během hoření do tří tříd hořlavosti (V-0, V-1 a V-2).

Zkouší se sada pěti vzorků o rozměrech 13×130 mm. Vzorek je při zkoušce umístěn vertikálně s jedním koncem upnutým v držáku. Pod vzorkem je rozprostřena vrstva jemného hedvábného papíru nebo bavlněné tkaniny. Plamen hořáku kahanu se nastaví mimo vzorek tak, aby výška modrého plamene byla 20 mm. Hořák se umístí na 10 sekund do středu vzorku pod jeho spodní hranu, poté se oddálí do vzdálenosti alespoň 150 mm a měří se doba hoření v sekundách od okamžiku oddálení hořáku do uhasnutí vzorku. Když vzorek přestane hořet, plamen se znovu přiloží na 10 sekund pod vzorek a test se opakuje. Časy hoření zkušební vzorku po prvním i druhém přiblížení

Tabulka II  
Tabulka hodnocení hořlavosti materiálu podle normy UL 94V

| Hodnotící kritéria                            | V-0    | V-1     | V-2     |
|---|--------|---------|---------|
| Čas hoření pro každý vzorek                   | ≤ 10 s | ≤ 30 s  | ≤ 30 s  |
| Čas hoření pro celou sadu 5 vzorků            | ≤ 50 s | ≤ 250 s | ≤ 250 s |
| Čas hoření a doutnání po 2. přiložení plamene | ≤ 30 s | ≤ 60 s  | ≤ 60 s  |
| Zapálení papíru                               | ne     | ne      | ano     |
| Odhoření vzorku po držák                      | ne     | ne      | ne      |

plamene se sečtou a vyhodnocení se provede podle tab. II (cit.<sup>14</sup>).

#### Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Měření bylo provedeno na simultánním termickém analyzátoru SDT Q600 firmy TA Instruments. Přístroj umožňuje provádět současně jak termogravimetrickou analýzu, tak i diferenční skenovací kalorimetrii nebo diferenční termickou analýzu. Přístroj má zabudované horizontální duální termováhy. Vzorková váha monitoruje skutečnou hmotnost vzorku, referenční váha koriguje pomocí speciálního algoritmu TGA měření.

Vzorky byly připraveny vyražením tabletek z laminátů, hmotnost každé tabletky byla přibližně 10 mg. Měření bylo provedeno v proudící vzduchové atmosféře s průtokem vzduchu 100 ml min<sup>-1</sup>. Teplotní rozsah měření byl od pokojové teploty do 850 °C při lineárním teplotním ohřevu rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup>. Všechna měření probíhala v otevřených hliníkových kelímcích.

#### Ztrátový činitel a relativní permitivita

Měření ztrátového činitele  $\tan \delta$  a relativní permitivity  $\epsilon_r$  proběhlo při frekvencích 50 Hz a 1 MHz za použití RLC můstku Hioki 3532-50 HiTESTER s připojeným elektrodovým systémem Tettex 2914. Pro měření byly použity vzorky 100×100 mm, měřící napětí mělo hodnotu 1 V. Hodnota ztrátového činitele byla odečítána přímo, relativní permitivitu bylo třeba dopočítat podle vztahu, uvedeného výrobcem elektrodového systému  $\epsilon_r = C_x \cdot h \cdot 0,5647$ , kde  $C_x$  je kapacita měřeného vzorku [pF] a  $h$  je tloušťka vzorku [cm].

#### Výsledky a diskuse

##### Hořlavost materiálů

V případě laminátu obsahujícího TBBPA (A) došlo k uhasnutí plamene rychle, průměrný čas hoření vzorku byl 7,9 s. Splnil všechna kritéria pro zařazení do třídy V-0. Během hoření se však uvolňoval velice hustý černý dým a značné množství sazí, které navíc při delší expozici způsobovaly podráždění sliznice. Vzhledem k tomu, že hlavním účelem retardérů je poskytnout čas k evakuaci osob a tím i k záchraně životů, je krátký čas hoření jistě pozitivní vlastností. Na druhou stranu orientace v prostoru zaplněném hustým dýmem čas potřebný k opuštění ohroženého místa neúměrně prodlužuje.

U materiálu obsahujícího boritan zinečnatý (B) trvala fáze hoření o poznání déle (tab. III). Počáteční mohutnost plamene se po oddálení plamene sice velice rychle snížila, avšak hoření úplně neustalo a pokračovalo ještě několik vteřin se zmenšenou intenzitou, až postupně přešlo v doutnání. Průměrný čas hoření vzorku byl více než třikrát delší (27,8 s), než v případě materiálu s TBBPA a splnil proto



Tabulka III

Průměrný čas hoření vzorku a součet časů hoření 5 vzorků při zkoušce hořlavosti dle normy UL 94V

| Vzorek                     | A      | B       |
|----------------------------|--------|---------|
| Průměrný čas hoření vzorku | 7,9 s  | 27,8 s  |
| Celkový čas hoření         | 39,5 s | 138,8 s |

pouze kritéria třídy V-1. Naopak výrazně nižší byla tvorba dýmu, který navíc nebyl zdaleka tak neprůhledný a dráždivý, jako tomu bylo v předchozím případě.

Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Jak je patrné z křivky TGA (obr. 4), probíhá tepelný rozklad kompozitu obsahujícího TBBPA ve dvou krocích. V rozsahu teplot 200–300 °C dochází k rozkladu TBBPA a k prvnímu výraznému úbytku hmotnosti (20 %). Jak uvádí např. Luda a spol., příčinou tohoto úbytku je vznikající bromovodík, který slouží jako účinná látka při zhášení plamene<sup>15</sup>:



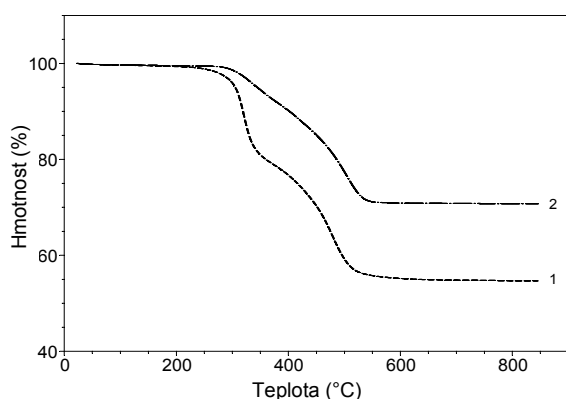
kde R představuje uhlovodíkový zbytek a R• je vzniklý radikál.

Molekuly bromovodíku pak eliminují vodíkové a hydroxylové radikály podle reakcí:

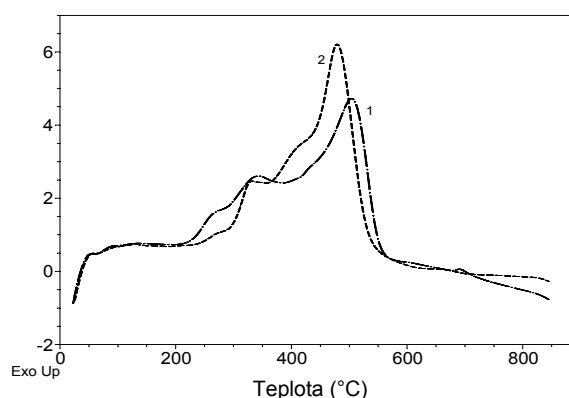


Ve druhé oblasti pak dochází již k degradaci vlastní polymerní matrice (300–500 °C). Na křivce DSC (obr. 5) lze najít pak dva výrazné píky, korespondující s křivkou TGA.

Degradace materiálu obsahujícího boritan zinečnatý probíhá ve třech krocích a úbytek hmotnosti je mnohem



Obr. 4. Průběhy křivek TGA; 1 – TBBPA, 2 – 2 ZnO · 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O



Obr. 5. Průběhy křivek DSC; 1 – TBBPA, 2 – 2 ZnO · 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O

pomalejší. Teplota nástupu první reakce na DSC křivce je 220 °C, druhý výraznější pik se objevuje na 290 °C. Při této teplotě začíná boritan uvolňovat vázanou vodu<sup>16</sup>. Třetí, nejvýraznější reakce, počínající na teplotě 400 °C, odpovídá počátku hoření pojiva a celkové degradaci materiálu.

Ztrátový činitel a relativní permitivita

Z výsledků měření ztrátového činitele při obou frekvencích (tab. IV) je zřejmé, že materiál obsahující 2 ZnO · 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O měl menší hodnotu ztrátového činitele. Hodnota relativní permitivity byla naopak nepatrně vyšší, což je nejspíše způsobeno vyšší polaritou sloučeniny a také tím, že není kovalentně vázána v makromolekule epoxidové pryskyřice jako TBBPA<sup>17</sup>.

Lze tedy říci, že při téměř shodné hodnotě relativní permitivity dosahoval materiál s novým retardérem nižších dielektrických ztrát a celkově tedy lepších výsledků, než materiál s bromovaným retardérem.

Tabulka IV

Hodnoty rel. permitivity a ztrátového činitele materiálů při frekvencích 50 Hz a 1 MHz

|   | 50 Hz        |                      | 1 MHz        |                      |
|---|--------------|----------------------|--------------|----------------------|
|   | $\epsilon_r$ | $\text{tg } \delta$  | $\epsilon_r$ | $\text{tg } \delta$  |
| A | 4,68         | $2,40 \cdot 10^{-2}$ | 3,97         | $3,81 \cdot 10^{-2}$ |
| B | 4,95         | $1,57 \cdot 10^{-2}$ | 4,21         | $2,88 \cdot 10^{-2}$ |

## Závěr

V souvislosti se všeobecnou snahou o snížení dopadů průmyslové výroby na životní prostředí a s počátkem platnosti řady omezujících směrnic v oblasti elektrotechnických výrobků (WEEE, RoHS, REACH) vystupuje proble-

matika retardérů hoření stále častěji do popředí zájmu. Vzhledem k široké škále aplikací, kde jsou tyto látky využívány, je znalost jejich chování v různých prostředích nezbytným klíčem k úspěchu.

Z uvedených výsledků je zřejmé, že nový bezhalogenový typ retardéru hoření na bázi  $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  je schopen v epoxidových pryskyřicích konvenční retardér TBBPA plně nahradit a jeho použití lze jen doporučit. Mírnou nevýhodou je nutnost použití vyšších množství retardéru než v případě TBBPA, vzhledem k jeho nižší účinnosti. Toto negativum se naštěstí při používaných koncentracích neprojeví na zhoršení mechanických vlastností kompozitu<sup>17</sup>. Na druhou stranu se při jeho aplikaci sníží riziko vzniku nebezpečných polybromovaných aromatických sloučenin, které mohou vznikat při hoření TBBPA.

Otázkou tedy zůstávají zejména vlastnosti nutné pro technologické zpracování laminátů, jako je rozměrová stabilita materiálu (jeho délková teplotní roztažnost), kvalita vrtaných otvorů a adheze mědi k povrchu substrátu, které v tomto experimentu nebyly sledovány.

*Příspěvek vznikl v rámci řešení výzkumného záměru MSM 4977751310 – Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice.*

#### LITERATURA

- Čaučík P., Krivošík I., Náplava A., Ondrejmiška K., Špidla I., Špírk E., Vöröšová M.: *Prísady do plastov*. Alfa, Bratislava 1985.
- Poustka J., Hajšlová J., Kazda R.: *Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny*. VÚRV, Praha 2004.
- Georlette P., v knize: *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 8. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001.
- WHO/IPCS, *Environmental health criteria 192, Flame Retardants: A General Introduction*, 1997, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>, staženo 9. září 2005.
- Směrnice 2002/95/EC, 2003, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:31:32002L0095:CS:PDF>, staženo 25. února 2009.
- Weill E., Levchik S.: *J. Fire Sci.* 22, 25 (2004).
- Levchik S., Piotrowski A., Weil E., Yao Q.: *Polym. Degrad. Stabil.* 88, 57 (2005).
- Leisewitz A., Kruse H., Schramm E.: *Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals*, Umweltbundesamt, Berlin 2001, <http://www.oekorecherche.de/english/berichte/volltext/Flame%20Retardants.pdf>, staženo 10. října 2005.
- Joseph P., Ebdon J. R., v knize: *Fire Retardant Materials* (Horrocks A. R., Price D., ed.), kap. 7. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001.
- Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng. R* 63, 100 (2009).
- Mauerer O.: *Polym. Degrad. Stabil.* 88, 70 (2005).
- Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F.: *Polym. Adv. Technol.* 19, 469 (2008).
- Janowitz O., Walter P. (Isovolta AG): WO9511272 (C08K3/38, C08L63/00, C08J5/24).
- Underwriters Laboratories standard UL 94: *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, Underwriters Laboratories, Northbrook 1996.
- Luda A., Balabanovich I., Hornung A., Camino G.: *Polym. Adv. Technol.* 14, 741 (2003).
- Gao Y.-H., Liu Z.-H., Wang X.-L.: *J. Chem. Thermodyn.* 41, 775 (2009).
- Vik R.: *Disertační práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2007.

**R. Vik** (*Department of Technologies and Measurement, Faculty of Electrical Engineering, University of West Bohemia, Plzeň, Czech Republic*): **Zinc Borate as an Alternative Non-Halogen Flame Retardant System in Epoxy Resins**

The most important disadvantage of epoxy resins is their low thermal resistance and fire behavior. Flame retardants (FR) of various types are therefore used. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) is the retardant frequently used in epoxy resins. However, TBBPA may pose an environmental risk and so efforts appear to replace it with a non-halogen alternative. The aim of this work is to compare two epoxy/glass composites containing different flame retardants – conventional TBBPA and a novel halogen-free retardant based on zinc borate ( $2\text{ZnO} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Thermal stability of both composites was studied by TGA and DSC and the UL 94 test was used to evaluate their flammability. In addition, dissipation factor and dielectric permittivity at 50 Hz and 1 MHz were measured. The new retardant can be recommended for substitution of TBBPA in conventional epoxy resins even though it is used in larger amounts.

## STANOVENÍ PLASMATICKÝCH KONCENTRACÍ KYSELINY SALICYLOVÉ PŘI OVĚŘOVÁNÍ SPOLUPRÁCE PACIENTA V LÉČBĚ KYSELINOU ACETYLSALICYLOVOU

ŠTEFAN ALUŠÍK<sup>a,b</sup>, VĚRA JEDLIČKOVÁ<sup>a</sup>, ZOLTÁN PALUCH<sup>a</sup> a MAGDALENA LEJSKOVÁ<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> I. interní klinika, Fakultní Thomayerova nemocnice, Vídeňská 800, 140 59 Praha 4, <sup>b</sup> Institut pro postgraduální vzdělávání ve zdravotnictví, Praha stefan.alusik@ftn.cz

Došlo: 14.8.09, přepracováno 14.10.09, přijato 25.1.10.

Klíčová slova: kyselina acetylsalicylová, kyselina salicylová, krevní plasma, compliance

### Úvod

Malé dávky kyseliny acetylsalicylové (ASA) jsou nejčastější antiagregační léčbou používanou v prevenci kardiovaskulárních onemocnění. U značné části nemocných je však antiagregační efekt kyseliny acetylsalicylové nedostatečný. Problematika rezistence na účinek kyseliny acetylsalicylové (ASA rezistence) je dnes široce diskutována<sup>1,2</sup>. Jednou z příčin jejího nedostatečného efektu je i tzv. non-compliance\* (nonadherence)<sup>3</sup>. Její rozpoznávání je obtížné a spolehlivá data v literatuře chybí. Kromě toho se literární údaje o non-compliance ke kyselině acetylsalicylové pohybují v širokém rozmezí od extrémně nízkých (0,4 %) až po nezvykle vysoké (42 %) a podle složení souboru pacientů a použité metodiky. K nejpřesnějším, ale také k nejnáročnějším metodám pro ověření compliance, patří stanovení koncentrace léčiv v biologických tekutinách, nejčastěji v krevní plasmě. Zajímala nás compliance v našem souboru starých, polymorbidních pacientů. Užívání kyseliny acetylsalicylové bylo ověřováno stanovením farmakokinetiky plasmatické koncentrace kyseliny salicylové, hlavního metabolitu kyseliny acetylsalicylové. Koncentrace kyseliny salicylové v plasmě<sup>6</sup> za 4 hodiny po požití 100 mg čisté kyseliny acetylsalicylové dosahovala 2,5 µg ml<sup>-1</sup>, po 6 hodinách kolem 1 µg ml<sup>-1</sup> a po 8 hodinách kolem 0,7 µg ml<sup>-1</sup>. Pro porovnání<sup>7</sup> průměrná hodnota kyseliny salicylové v séru u jedinců neužívajících kyselinu acetylsalicylovou byla 9,7 ng ml<sup>-1</sup>.

### Experimentální část

#### Soubor pacientů a metody

Soubor vyšetřených tvořilo 97 pacientů ambulantně sledovaných, kteří dlouhodobě (déle než 6 měsíců) z důvodů sekundární prevence měli předepisováno 100 mg kyseliny acetylsalicylové denně (Anopyrin, Zentiva, Česká republika). Všichni pacienti potvrdili, že předepsané léčivo užívají pravidelně. Kontrolní skupinu tvořilo 33 pacientů neužívajících Anopyrin, ani jiné léky obsahující kyselinu acetylsalicylovou. Žádný z pacientů nebyl vegetarián. Obě skupiny byly podrobně klinicky a laboratorně vyšetřeny podle protokolu a jejich charakteristika je uvedena v tab. I. Ze studie byli vyloučeni pacienti s akutním onemocněním, poruchou funkce jater nebo ledvin, chronickou respirační insuficiencí, nádorovým onemocněním. Studie byla povolena místní etickou komisí.

K ověření, zda pacienti užívají kyselinu acetylsalicylovou, byla u všech stanovena plasmatická koncentrace kyseliny salicylové, hlavního metabolitu kyseliny acetylsalicylové.

#### Použité přístroje

Stanovení probíhalo na HPLC chromatografu s fluorescenční detekcí v této sestavě: automatický dávkovač

Tabulka I  
Charakteristika pacientů léčených kyselinou acetylsalicylovou a kontrolní skupiny

| Charakteristika                              | Léčená skupina<br><i>n</i> = 97 | Kontrolní skupina<br><i>n</i> = 33 |
|--|---------------------------------|------------------------------------|
| Věk, roky                                    | 67,5 ± 10,6                     | 66 ± 10,1                          |
| Ženy, <i>n</i> (%)                           | 46 (42,6)                       | 15 (45,5)                          |
| BMI, kg m <sup>-2</sup> <sup>a</sup>         | 26,9 ± 4,6                      | 28,0 ± 4,5                         |
| Leukocyty, 10 <sup>9</sup> dm <sup>-3</sup>  | 6,8 ± 1,5                       | 7,0 ± 1,4                          |
| Erytrocyty, 10 <sup>9</sup> dm <sup>-3</sup> | 4,5 ± 0,4                       | 4,5 ± 0,5                          |
| Hemoglobin, 10 <sup>9</sup> dm <sup>-3</sup> | 142 ± 13,8                      | 143 ± 12,8                         |
| Trombocyty, 10 <sup>9</sup> dm <sup>-3</sup> | 222 ± 42,3                      | 213 ± 41,6                         |
| Glykémie, mmol dm <sup>-3</sup>              | 5,9 ± 1,5                       | 5,7 ± 1,3                          |
| Celkový cholesterol, mmol dm <sup>-3</sup>   | 4,5 ± 0,9                       | 4,9 ± 1,5                          |
| Kreatinin, µmol dm <sup>-3</sup>             | 89,9 ± 16,7                     | 87,3 ± 17,6                        |
| C-reaktivní protein, mg dm <sup>-3</sup>     | 6,6 ± 5,4                       | 5,3 ± 3                            |

<sup>a</sup> BMI = Body Mass Index = hmotnost (kg) / [výška (m)]<sup>2</sup>

\* Compliance (med.): dodržování předepsaného léčebného režimu. Termín non-compliance se v medicíně používá zejména pro neužívání předepsaných léčiv pacientem.

vač vzorků Shimadzu Sil-Advp, pumpa Shimadzu LC-10Advp, odplynovač Degasser DGU-14A a fluorescenční detektor typu RF-10AXL (Shimadzu, Japonsko). Sběr dat a vyhodnocení výsledků bylo provedeno počítačovým programem CLASS VP verze 5.0, (Shimadzu, Japonsko).

#### Chemikálie, standardy, roztoky

K přípravě mobilní fáze A byl použit acetonitril (ACN) pro kapalinovou chromatografii (Merck, Německo), k přípravě mobilní fáze B 0,033 M roztok  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Merck, Německo) a 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Merck, Německo) v poměru 25:75 (pH 2,5). K přípravě vzorků byla použita deionizovaná voda Milli-Q kvality. K přípravě standardního roztoku byla použita salicylová kyselina čistoty 99,9 % (Fluka Chemie, Švýcarsko).

#### Příprava vzorků a chromatografie

Krevní vzorky od pacientů byly odebrány v intervalu od 1 do 4 hodin po udávaném užití kyseliny acetylsalicylové do odběrových zkumavek s obsahem heparinu. Poté byly zkumavky centrifugovány 10 min při 3000 otáčkách za minutu. Po odsátí plasmy byly její vzorky zmrazeny na  $-28^\circ\text{C}$  a analyzovány do 14 dnů.

Do 1 ml plasmy bylo přidáno 2 ml zředěné  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 ml 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  v 500 ml vody). Takto upravený vzorek byl extrahován v SPE (Solid Phase Extraction) kolonkách OASIS-HLB (Waters GmbH, ČR). Eluce vzorku do HPLC

vialek byla provedena 1 ml methanolu. Takto připravený vzorek byl analyzován HPLC. Výsledky byly získány z pětibodové kalibrační křivky ( $y = 1,4807 x^2 + 13089 x$ ;  $R^2 = 1$ ). RSD se pohybovalo od 0,1 % do 2,2 %.

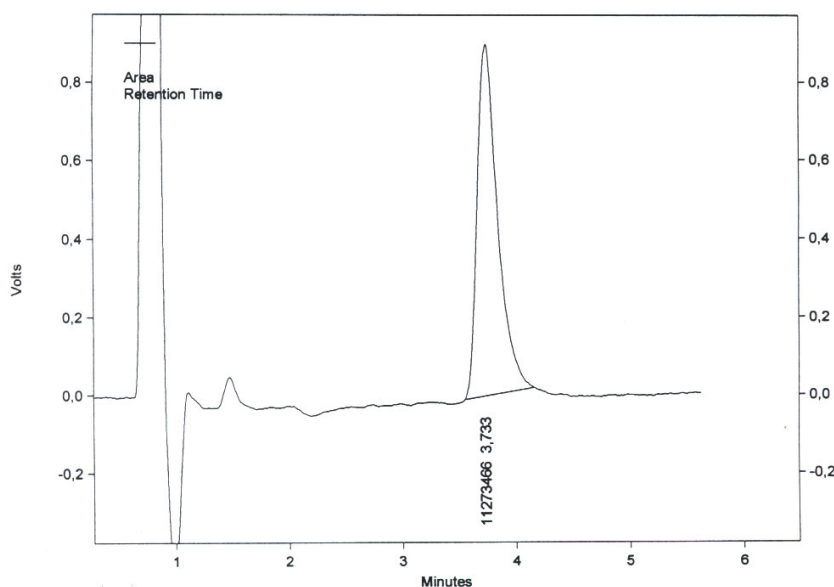
K vlastní analýze byla použita chromatografická kolona typu LiChrospher 60 RP- select-B,  $125 \times 4 \text{ mm}$  s částicemi  $5 \mu\text{m}$  (Merck, Německo). Teplota kolony byla  $35^\circ\text{C}$ , nastříkovaný objem vzorku byl  $15 \mu\text{l}$ , průtok mobilní fáze  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  a doba analýzy 4,5 min. Parametry fluorescenčního detektoru: Ex 300 nm, EM 500 nm. Typický chromatogram je uveden na obr. 1.

Koncentrace kyseliny salicylové v plasmě jsou uváděny jako aritmetické průměry  $\pm$  SD i jako mediány pro jednotlivé časové intervaly po užití 100 mg kyseliny acetylsalicylové u léčených pacientů i v kontrolní skupině.

#### Výsledky

V kontrolní skupině pacientů neužívajících kyselinu acetylsalicylovou se koncentrace kyseliny salicylové pohybovaly v rozmezí 2,2 až  $77,3 \text{ ng ml}^{-1}$ , s průměrem  $30,8 \pm 18,8 \text{ ng ml}^{-1}$  a mediánem  $26,6 \text{ ng ml}^{-1}$ .

Z 97 léčených pacientů, se koncentrace kyseliny salicylové pohybovaly u 19 (19,6 % všech vyšetřených) v rozmezí od 3,5 do  $59,3 \text{ ng ml}^{-1}$  (průměr  $30,7 \pm 16,0$ ; medián  $29,9 \text{ ng ml}^{-1}$ ), tj. byly identické jako u osob z kontrolní skupiny neléčené kyselinou acetylsalicylovou.



Obr. 1. Chromatografický záznam analýzy plasmy s kyselinou salicylovou ( $0,8 \text{ mg l}^{-1}$ ) metodou HPLC s fluorescenční detekcí (Ex 300, Em 500 nm). Kolona  $\text{C}_{18}$  LiChrospher 60RP Select B  $5 \mu\text{m}$ , ( $125 \times 4 \text{ mm}$ ); mobilní fáze: acetonitril: fosfátový pufr: 25:75; pH 2,5; průtok mobilní fáze  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Podrobnosti v textu – Metodika

Tabulka II

Plasmatické koncentrace kyseliny salicylové po údajném užití léku, v jednotlivých časových intervalech po hodinách; u pacientů s předepisovanou kyselinou acetylsalicylovou

| Čas po podání<br>h                                   | <i>n</i> | Medián<br>[ $\mu\text{g ml}^{-1}$ ] | Průměr $\pm$ SD<br>[ $\mu\text{g ml}^{-1}$ ] |
|--|----------|-------------------------------------|--|
| <i>Pacienti užívající kyselinu acetylsalicylovou</i> |          |                                     |  |
| 1,0–1,9  | 26       | 4,31                                | 4,68 $\pm$ 1,91                              |
| 2,0–2,9  | 27       | 2,50                                | 2,49 $\pm$ 0,66                              |
| 3,0–4,0  | 25       | 1,38                                | 1,54 $\pm$ 0,59                              |
| 1,0–4,0  | 78       | 2,57                                | 2,92 $\pm$ 1,78                              |
| <i>Pacienti neužívající lék (non-compliance)</i>     |          |                                     |  |
| 1,0–4,0  | 19       | 0,030                               | 0,031 $\pm$ 0,016                            |

Proto jsme tuto skupinu 19 pacientů považovali za non-compliantní, tj. neužívající předepsanou léčbu. U dalších 78 léčených pacientů byla průměrná koncentrace kyseliny salicylové ve sledovaném období  $2,9 \pm 1,8 \mu\text{g ml}^{-1}$ , medián  $2,6 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Koncentrace v jednotlivých časových intervalech jsou uvedeny v tab. II a graficky znázorněny na obr. 2.

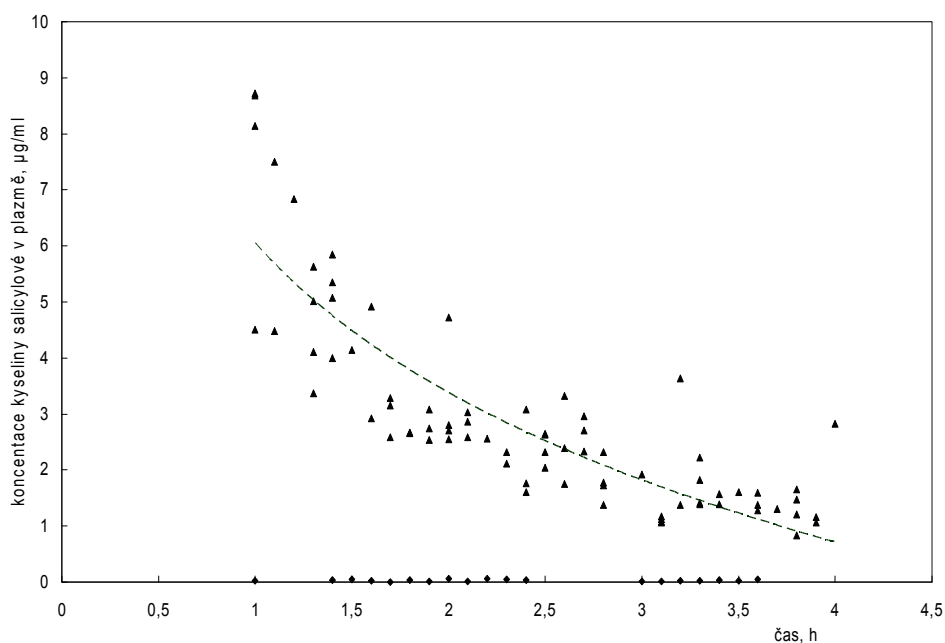
## Diskuse

Pro ověření užívání kyseliny acetylsalicylové jsme použili metodiku stanovení plasmatické koncentrace kyseliny

liny salicylové, jejího hlavního metabolitu. Nevýhodou je, že kyselina salicylová a salicyláty se v nízkých koncentracích nacházejí i u jedinců, kteří kyselinu acetylsalicylovou neužívají<sup>8</sup>. Do organismu se tyto látky dostávají hlavně potravou (zejména ovoce a zelenina), nebo vstřebáváním pokožkou, protože salicyláty jsou součástí různých kosmetických přípravků, šamponů a lokálních léčiv. Zvýšené sérové koncentrace kyseliny salicylové byly zjištěny u vegetariánů<sup>7</sup>. Přes značné individuální rozdíly však medián koncentrace kyseliny salicylové u vegetariánů byl přibližně 100× nižší než ve skupině pacientů užívajících 75 mg kyseliny acetylsalicylové denně. Koncentrace kyseliny salicylové v plasmě v naší kontrolní skupině odpovídaly nálezům Blacklocka<sup>7</sup> a byly více než stonásobně nižší v porovnání s maximálními koncentracemi u pacientů, kteří dlouhodobě užívali 100 mg kyseliny acetylsalicylové denně.

Literárních údajů o farmakokinetice malých dávek kyseliny acetylsalicylové je poskrovnu, ale i tak se všechny shodují na značných individuálních rozdílech v koncentracích kyseliny salicylové, podobně jako v našem souboru, a to bez ohledu na to, zda šlo o jednoduché přípravky, nebo o přípravky se zpomaleným uvolňováním kyseliny acetylsalicylové<sup>9–11</sup>.

V literatuře<sup>12–14</sup> se non-compliance u antiagregační léčby nejčastěji pohybuje kolem 10 %. V našem souboru byla non-compliance vyšší, podobně jako v souboru Cottera<sup>15</sup>, kde dosahovala 16 %. I horní hranice non-compliance v našem souboru dosahující téměř 20 % je však menší při porovnání s údaji z klinických studií<sup>16</sup>. Ve studii BRAVO



Obr. 2. Farmakokinetika koncentrace kyseliny salicylové v krevní plasmě po podání kyseliny acetylsalicylové. Závislost koncentrace kyseliny salicylové na časovém intervalu od údajného užití léčiva.  $\blacklozenge$  non-compliance: pacienti neužívající předepsanou kyselinu acetylsalicylovou,  $\blacktriangle$  compliance: pacienti užívající předepsanou kyselinu acetylsalicylovou

byla předčasně ukončena léčba u 22,9 % pacientů zařazených ve skupině s podáváním pouze kyseliny acetylsalicylové a ve skupině pacientů užívajících kyselinu acetylsalicylovou s lotrafibanem dokonce u 29,3 % zařazených<sup>17</sup>. Vysazení léčby kyselinou acetylsalicylovou přitom má za následek výrazné zhoršení prognózy u pacientů se středním a vysokým rizikem při diagnóze ischemické choroby srdeční<sup>18</sup>.

Kromě obvyklých příčin non-compliance<sup>3</sup> se v našem souboru mohl uplatňovat zejména vyšší věk pacientů, polymorbidita a polymedikace. Důležitý je i fakt, že vysazení kyseliny acetylsalicylové nevede k bezprostředním subjektivním projevům zhoršení stavu, jako je tomu např. při vysazení furosemidu u kardiaka. Věk nad 65 let a zvýšená dávka kyseliny acetylsalicylové (300 mg vs. 30 mg) byly nezávislé rizikové faktory pro non-compliance k této léčbě<sup>19</sup>. Důležitým faktorem je i dlouhodobost léčby. Většina pacientů v našem souboru užívala kyselinu acetylsalicylovou déle než 1 rok. S délkou terapie se non-compliance zvyšuje. V souboru nemocných s ischemickou chorobou srdeční<sup>20</sup> spontánně přerušilo léčbu 18 % pacientů do 1 roku. Výsledky epidemiologických studií ukazují, že do 1 roku od začátku léčby ukončí léčbu 20–30 % pacientů s chronickým onemocněním<sup>21,22</sup>. Odhaduje se, že v USA a ve vyspělých zemích dlouhodobě pokračuje v zavedené léčbě pouze zhruba polovina pacientů. Řada studií tak dokazuje, že ověřování spolupráce pacientů při léčbě kyselinou acetylsalicylovou by v rutinní klinické praxi mělo patřit ke standardním postupům. Popsaná metoda je nenáročná, rychlá a dostatečně citlivá.

## Závěr

Stanovení plasmatických koncentrací kyseliny salicylové, jak zde bylo popsáno, se jeví jako metoda vhodná k ověření compliance léčených pacientů. Jak ukázaly výsledky, téměř 20 % našich pacientů předepisovanou léčbu neužívalo. Při diskusi o rezistenci k léčbě kyselinou acetylsalicylovou je nutné problematice non-compliance věnovat daleko více pozornosti. Ověření koncentrací kyseliny salicylové v plasmě je na místě při jakýchkoliv pochybnostech o užívané léčbě.

## LITERATURA

1. Patrono C., García Rodríguez L. A., Landolfi R., Baigent C.: *N. Engl. J. Med.* 353, 2373 (2005).
2. Sanderson S., Emery J., Baglin T., Kimmonth A. L.: *Ann. Intern. Med.* 142, 370 (2005).
3. Rosner F.: *Mt. Sinai J. Med.* 73, 553 (2006).
4. Tantry U. S., Bliden K. P., Gurbel P. A.: *J. Am. Coll. Cardiol.* 46, 1705 (2005).
5. Rieckmann N., Kronish I. M., Haas D., Gerin W., Chaplin W., Burg M. M., Vorchheimer D., Davidson K. W.: *Am. Heart. J.* 152, 922 (2006).
6. *Aspirin enteric coated antiplatelet therapy with acetylsalicylic acid*. Bayer AG, Leverkusen 1999.

7. Blacklock C. J., Lawrence J. R., Wiles D., Malcolm E. A., Gibson I. H., Kelly C. J., Paterson J. R.: *J. Clin. Pathol.* 54, 553 (2001).
8. Paterson J. R., Blacklock C., Campbell G., Wiles D., Lawrence J. R.: *Clin. Pathol.* 51, 502 (1998).
9. Benedek I. H., Joshi A. S., Pieniaszek H. J., King S. Y. P., Kornhauser D. M.: *J. Clin. Pharmacol.* 35, 1181 (1995).
10. Ruffin M. T., Krishnan K., Rock C. L., Normolle D., Vaerten M. A., Peters-Golden M., Crowell J., Kelloff G., Boland C. R., Brenner D. E.: *J. Natl. Cancer Inst.* 89, 11521 (1997).
11. Cerletti C., Dell'Elba G., Manarini S., Pecce R., Di Castelnuovo A., Scorpiglione N., Feliziani V., DeGaetano G.: *Clin. Pharmacokinet.* 42, 1059 (2003).
12. Komiya T., Kudo M., Urabe T., Mizuno Y.: *Stroke* 25, 2337 (1994).
13. Tarjan J., Salamon A., Jager R., Poór F., Barczy V., Dinnyés J., Hamvas J., Kinczel A., Pál A., Blaskó G.: *Orv. Hetil.* 140, 2339 (1999).
14. Serebruany V. L., Hanley D. F. jr., Atar D., Ferguson J. J.: *Stroke* 35e, 143 (2004).
15. Cotter G., Shemesh E., Zehavi M., Dinur I., Rudnick A., Milo O., Vered Z., Krakover R., Kaluski E., Kornberg A.: *Am. Heart J.* 147, 293 (2004).
16. Serebruany V. L., Oshrine B. R., Malinin A. I., Atar D., Michelson A. D., Ferguson J. J.: *Am. Heart J.* 150, 882 (2005).
17. Topol E., Easton D., Harrington R. A., Amarenco P., Calif R. M., Graffagnino C.: *Circulation* 108, 399 (2003).
18. Biondi-Zoccai G. G. L., Lotrionte M., Agostoni P., Abbate A., Fusaro M., Burzotta F., Testa L., Sheiban I., Sangiorgi G.: *Eur. Heart J.* 27, 2667 (2006).
19. De Schryver E. L., van Gijn J., Kappelle L. J., Koudstttaal P. J., Algra A.: *J. Neurol.* 252, 1316, (2005).
20. Kulkarni S. P., Alexander K. P., Lytle B., Heiss G., Peterson E. D.: *Am. Heart J.* 151, 185 (2006).
21. Papaioannou A., Kennedy C., Dolovich L., Lau E., Adachi J.: *Drugs Aging* 24, 37 (2007).
22. Barron T., Connolly R., Bennet K., Feely J., Kennedy J.: *Cancer* 109, 832 (2007).

**Š. Alušik, V. Jedličková, Z. Paluch, and M. Lejsková** (*Department of Internal Medicine I, Thomayer University Hospital and Institute for Postgraduate Medical Education, Prague*): **Determination of Plasma Salicylic Acid Levels to Assess Compliance to Acetylsalicylic Acid Therapy**

The compliance of patients receiving long-term acetylsalicylic acid therapy was tested by determining plasma levels of salicylic acid by HPLC. The same determination was performed in a control group of untreated patients. Almost 20 % of the examined patients were not using the prescribed therapy.

## STANOVENIE KONCENTRÁCIE Cd, Pb A As PRINCÍPOM PRIETOKOVEJ ELEKTROCHÉMIE V SEDIMENTOCH, VO VYBRANÝCH VODNÝCH NÁDRŽIACH BANSKO-ŠTIAVNICKÉHO REGIÓNU

JANA URMINSKÁ, JANA PORHAJAŠOVÁ  
a PETER ONDRIŠÍK

*Katedra environmentalistiky a zoológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita Nitra, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika*

*Jana.Urminska@uniag.sk*

Došlo 4.8.08, prepracované 16.11.09, prijaté 18.2.10.

Kľúčové slová: Banská Štiavnica, EcaFlow 150GLP, prietoková elektrochémia, sediment, ťažké kovy, životné prostredie

### Úvod

Princípy prietokovej elektrochémie, coulometrie a vnútroelektródových coulometrických titrácií sa v súčasnosti využívajú na rýchle stanovenie stopových aj vyšších koncentrácií ťažkých kovov v rôznych vzorkách zo životného prostredia. Galvanostatická prietoková coulometria<sup>1</sup> je pomerne dávno známa analytická metóda, avšak jej širšiemu využitiu bránil spočiatku nedostatok vyspelej elektroniky a neskoršie existencia už zaužívaných metód analýz, ktorým prietoková coulometria mohla len ťažko konkurovať. Z hľadiska aplikácií umožňuje stanovenie anorganických ako aj organických látok, iónových i neiónových – pokiaľ sú elektrochemicky aktívne. Oblasť využitia sa teda čiastočne prekrýva s atómovou a molekulovou spektroskopiou, niektorými separačnými metódami ako je iónová chromatografia, izotachofóreza, ale aj klasickými titračnými metódami<sup>1</sup>. Princípom metódy galvanostatickej prietokovej coulometrie je elektrochemická premena analytu na povrchu pracovnej elektródy nýtým konštantným prúdom. V princípe ide o chronopotenciometriu, pretože sa sleduje zmena potenciálu pracovnej elektródy v čase a práve na základe chronopotenciometrického záznamu sa určí dosiahnutie úplnej konverzie analytu v difúznej vrstve. Na indikáciu dosiahnutia úplnej elektrochemickej konverzie<sup>3</sup> nemusí sa používať samostatný indikačný systém, samotná pracovná elektróda slúži tak na elektrochemickú konverziu ako aj na indikáciu priebehu elektrolyzy. Tým sa výrazne zjednoduší experiment a znižuje sa možnosť vzniku chýb<sup>1</sup>. Automatický

laboratórny analyzátor EcaFlow 150GLP (Istran, s.r.o., Bratislava) umožňuje bezkalibračné stanovenie stopových prvkov už od úrovne okolo 1 ppb, analýza je plne automatizovaná, merania uskutočnené coulometricky majú veľmi široký lineárny koncentračný rozsah, ktorý siaha od koncentrácií niekoľko sto ng dm<sup>-3</sup> po niekoľko mg dm<sup>-3</sup>, systém je extrémne variabilný, umožňuje prakticky každý druh elektrochemických meraní. Výsledky štúdií sedimentov sú zaujímavé nielen z hľadiska posúdenia ich kontaminácie v mieste sedimentácie, ale aj z hľadiska poznania vývoja a posúdenia zdrojov znečistenia, ktoré nebezpečné látky produkujú. Za hlavné kontaminanty, ktoré negatívne pôsobia v životnom prostredí, sa považujú rôzne chemické látky, ale najmä rizikové ťažké kovy. Zvýšená pozornosť sa venuje problematike ich vplyvu na prostredie a predovšetkým na živé organizmy<sup>2,4,6,9,13</sup>. Kontaminované sedimenty predstavujú pre vodné živočíchy neprirodzené a nebezpečné prostredie, pre ryby a dafnie predstavujú toxický potenciál a u vodných rias a rastlín potencujú nadmerný rast (eutrofizácia) a častý úhyn<sup>8,11,15</sup>.

Cieľom výskumu bolo analyzovať dnové sedimenty princípom prietokovej elektrochémie vo vybraných vodných nádržiach v okolí Banskej Štiavnice a stanoviť koncentrácie kadmia, olova a arzenu v týchto sedimentoch.

### Experimentálna časť

Hodnotenie kvality sedimentov, bolo založené na chemických analýzach vodných nádrží Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava a Windsachta, podľa „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží“<sup>7</sup>, podľa „Kanadskej normy pre sedimenty“<sup>4,5</sup> a podľa „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva SR 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde“<sup>10</sup>. V hodnotení koncentrácií ťažkých kovov v sedimentoch sme sa zamerali na celkové obsahy Cd, Pb a As ako rizikových chemických prvkov životného prostredia Slovenskej republiky. Analýzu vzoriek dnových sedimentov sme uskutočnili podľa certifikátu č. 01871/101/1/2001 počítačovou metódou analytickej prietokovej coulometrie pomocou prietokového analyzátoru EcaFlow 150GLP (vykonané analýzy boli realizované v Stredisku biológie a ekológie rastlín SPU Nitra). EcaFlow je určený na stanovenie stopových a vyšších koncentrácií kovov a niektorých látok vo vodách, pôdach a rastlinách a vo vodných roztokoch vzoriek. Meracím princípom stanovenia je rozpúšťacia chronopotenciometria a prietoková coulometria v prietokovej elektrochemickej cele s poréznu, tubulárnou alebo plochou pracovnou elektródou. Stopové množstvá kovov sa elektrolyticky prekoncentrujú na pracovnej elektróde, a potom sa opätovne rozpúšťajú konštantným prúdom alebo pomocou vhodnej chemickej reakcie. Analytickým signálom je chronopotenciometrický prechodový čas, z ktorého za predpokladu použitia konštantného rozpúšťacieho prúdu možno vypočítať

tať množstvo kovu a jeho koncentráciu vo vzorke:

$$c = \frac{i \cdot t}{(R \cdot z \cdot F \cdot V)}$$

kde  $R$  – stupeň elektrochemickej konverzie,  $i$  – rozpúšťací prúd,  $t$  – prechodový čas,  $z$  – nábojové číslo,  $F$  – Faradayova konštanta a  $V$  – objem prekoncentrovanej vzorky. V prípade použitia za stanovených podmienok je zaistená úplná elektrochemická konverzia ( $R = 1$ ) tak pre proces nahromadenia ako aj pre rozpúšťanie, v tejto zostave je metóda bezkalibračná (absolútna). Na kalibráciu a na overenie správnosti výsledkov meraní sa používa automatizovaná technika štandardného prídavku.

### Funkcia prístroja

Počítačom riadený prietokový analyzátor umožňuje prekoncentráciu kovov v prietokovej elektrochemickej cele pri konštantnom potenciáli pracovnej elektródy v trojelektrodovom zapojení a jej elektrochemické rozpustenie pomocou konštantného prúdu. Zariadenie umožňuje priame coulometrické a voltametrické merania a možno ho využiť aj na vnútroelektrodové titrácie. V priebehu prekoncentrácie sa sleduje prúd pracovnej elektródy, vo fáze rozpúšťania jej potenciál, ktorý sa zaregistruje technikou „memory mapping“. Tento spôsob záznamu časovej zmeny potenciálu umožňuje jednoduchou matematickou integráciou zistiť chronopotenciometrický prechodový čas. Obslužný program umožňuje nastavenie vstupných parametrov a po rozpúšťacom stupni automaticky vyhodnotí namerané údaje. Systém môže pracovať v bezkalibračnom režime za predpokladu úplnej elektrochemickej konverzie tak počas koncentrácie ako aj rozpustenia. V tomto prípade sa v matematickom výpočte dosadí za  $R$  číslo 1. V prípade nižšej alebo neznámej elektrochemickej konverzie sa používa kalibrácia, a to tiež technikou štandardného prídavku. Kalibrácia i meranie vzoriek prebiehajú plne automaticky. EcaFlow 150GLP pozostáva z prietokového systému (Flow System), elektronickej riadiacej časti (Control Unit) a počítača triedy AT (Istran, s.r.o., Bratislava).

Optimalizované parametre merania na prietokovom analyzátore: spôsob merania je galvanostatické nahromadenie a anodické rozpúšťanie, prúd nahromadenia:  $-5000 \mu\text{A}$ , počiatočný potenciál:  $-1800 \text{ mV}$ , koncový potenciál:  $300 \text{ mV}$ , rozpúšťací prúd:  $200 \mu\text{A}$ , doba ustálenia:  $10 \text{ s}$ , max. trvanie merania:  $30 \text{ s}$ , regeneračný potenciál:  $10 \text{ mV}$ , objem vzorky:  $1,0 \text{ ml}$ , objem na premytie:  $3 \text{ ml}$ , objem na meranie pozadia:  $4 \text{ ml}$ , prietok:  $2,5\text{--}3,0 \text{ ml min}^{-1}$ , objem štandardného prídavku:  $0,10 \text{ ml}$ .

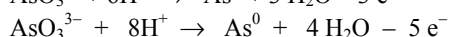
### Výsledky

Optimalizovaný postup bol použitý na analýzu reálnych vzoriek sedimentov z vytypovaných vodných nádrží. Pre stanovenie celkových obsahov kontaminantov sme použili frakciu sedimentu so zrnitosťou pod  $0,125 \text{ mm}$ .

Vzorky sme sušili pri teplote  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a rozomleli na analytickú jemnosť  $0,09 \text{ mm}$ . K  $25 \text{ g}$  sedimentu sme pridali  $125 \text{ cm}^3$   $2 \text{ M-HNO}_3$  a vzorky sme extrahovali pretrepávaním počas  $120 \text{ min}$  a získali sme výluh.

### Stanovenie arzénu

Na stanovenie sa použila prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria:  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  sa elektrochemicky vylúčili na pracovnej elektróde (E-T/Au alebo E-TH/Au) ako elementárny arzén:



V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustil, pričom sa zaregistroval chronopotenciogramom, z ktorého bolo vypočítané množstvo a koncentrácia arzénu vo vzorke. Ako roztoky boli použité základný elektrolyt R-101S a  $0,01 \text{ M-KMnO}_4$ . Štandardné roztoky pre zostrojenie kalibračnej krivky boli pripravované z certifikovaného referenčného materiálu As:  $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ ;  $20 \mu\text{g dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ ;  $50 \mu\text{g dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ . Roztok pre techniku štandardných prídavkov bol pripravený v roztoku R-101S z certifikovaného referenčného materiálu:  $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ . Úprava vzoriek: k mierne okyslenej vzorke sme po kvapkách pridávali roztok manganistanu draselného dovtedy, kým roztok nenadobudol trvalo ružové sfarbenie.

### Stanovenia kadmia a olova

Stopové prvky sa elektrochemicky vylúčili z roztoku vzorky na povrchu poréznej pracovnej elektródy:  $\text{M}^{z+} \rightarrow \text{M}^0 - z \cdot \text{e}^-$  ( $E$  56 LMF). Vylúčenie sa uskutočnilo pri konštantnom prúde nanútenom na pracovnú elektródu. V druhom, rozpúšťacom kroku sa vylúčené kovy konštantným prúdom opačnej polarítity rozpustili, pričom sa zaregistroval signál. Ako roztoky boli použité – základný elektrolyt R-001 –  $0,1 \text{ M-Na}_2\text{SO}_4$ ;  $0,01 \text{ M-CH}_3\text{COOH}$ ;  $0,01 \text{ M-CH}_3\text{COONa}$ . Štandardný roztok bol pripravený v roztoku  $0,1 \text{ M-HCl}$  z príslušných referenčných materiálov:  $100 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Cd}$  a  $500 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Pb}$ . V procese bola použitá modelová vzorka, ktorá slúžila na overenie správnej činnosti analyzátora. Bola pripravená 10násobným zriedením štandardného roztoku s  $0,1 \text{ M-HCl}$  ( $10 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Cd}$ ,  $50 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Pb}$ ).

Úprava elektródy: systém sa naplnil roztokom elektrolytu, štandardu a modelovej vzorky. Do cely sa vložila nová elektróda E56-LMF a cela sa pripojila na panel prístroja. Elektróda sa aktivovala pripojením  $-3000 \text{ mV}$  pri zapnutom čerpadle po dobu  $9 \text{ s}$  a po vypnutí čerpadla pri potenciáli  $-2000 \text{ mV}$  po dobu  $10 \text{ min}$ . Cez celu tiekol prúd, ktorého hodnota z počiatočného  $-2$  až  $-5 \text{ mA}$  pomaly poklesla na  $-0,5$  až  $-1 \text{ mA}$ . Cela sa potom po dobu  $1 \text{ min}$  premývala roztokom základného elektrolytu pri potenciáli  $-3000 \text{ mV}$ . Vykonali sa 3 prípravné merania na  $1 \text{ ml}$  modelovej vzorky pri štandardne nastavených ostatných parametroch.



Pre veľkú časť Štiavnického pohoria je charakteristické<sup>12</sup>, že je budované najmä trefohornými vulkanickými horninami premenenými hydrotermálnou činnosťou. Sulfatickým zvetrávaním dochádza k oxidácii sulfidov a následnému uvoľňovaniu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Výsledkom je znižovanie hodnôt pôdnej reakcie. Uvedenú skutočnosť potvrdzujú aj výsledky stanovenia pH (pH/KCl 3,68–5,52) v záujmových oblastiach, ktoré sú však bezprostredne situované do oblastí výskytu hydrotermálne premenených vulkanických hornín<sup>12</sup>. V našom prípade namerané hodnoty pH/KCl v dnových sedimentoch bansko-štiavnickej oblasti sa pohybovali v rozmedzí 5,6–6,9. V závislosti od meniacich sa fyzikálnych a chemických vlastností sedimentu sa menia aj väzby jednotlivých kontaminantov a následne aj ich migračné schopnosti, resp. vlastnosti toxikologické<sup>8,13</sup>. Väčšina ťažkých kovov intenzívne migruje v životnom prostredí pri pH < 7. V závislosti od podmienok sedimentácie sú potenciálne kontaminanty akumulované predovšetkým v miestach so slabou cirkuláciou vody, s vysokým podielom jemnozrnných ílovitých sedimentov s vysokým obsahom organickej hmoty.

Z odberu vzoriek sedimentov vybraných vodných nádrží bansko-štiavnického regiónu, sme zistili nasledovné koncentrácie rizikových ťažkých kovov: pre kadmium koncentrácie v rozmedzí 0,022–22,60 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; pre olovo 12,93–59,04 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; pre arzén 0,022–0,481 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; z odberových miest: Počúvadlo (pre Cd 0,022–0,054 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 18,76 až 24,27 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,022–0,104 mg kg<sup>-1</sup>), Malá Richňava (pre Cd 5,60–12,11 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 12,93 až 44,43 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,074–0,112 mg kg<sup>-1</sup>), Veľká Richňava (pre Cd 9,11–13,50 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 13,01–19,95 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,072–0,186 mg kg<sup>-1</sup>), Windsachte (pre Cd 6,06 až 22,60 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 40,87–59,04 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,069 až 0,481 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty).

Vzorky sedimentov boli hodnotené podľa pokynu,

rozhodnutia a normy (tabuľka I). Zvýšenú pozornosť zo štúdia koncentrácií vybraných ťažkých kovov v sedimentoch vodných nádrží si zasluhuje predovšetkým kadmium a olovo. Podľa hodnotenia „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/98-2“ (cit.<sup>7</sup>) kadmium prekročilo TV-cieľovú hodnotu zanedbateľného rizika v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty), Veľkej Richňave (9,11–11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (6,06–6,73 mg kg<sup>-1</sup>); MPC – maximálnu prípustnú hodnotu v Malej Richňave (12,11 mg kg<sup>-1</sup>), Veľkej Richňave (13,17–13,50 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–20,12 mg kg<sup>-1</sup>). Podobne podľa hodnotenia „Kanadskej normy pre sedimenty“ (cit.<sup>5</sup>), kadmium prekročilo A koncentráciu neohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup>), Veľkej Richňave (9,11 až 11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (6,06–6,73 mg kg<sup>-1</sup>); hodnotu B koncentráciu ohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (12,11 mg kg<sup>-1</sup>), vo Veľkej Richňave (13,17 až 13,50 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–22,60 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky 531/1994-540“ (cit.<sup>10</sup>), kadmium prekročilo B\* koncentráciu ohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup>), vo Veľkej Richňave (9,11 až 11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–22,60 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Kanadskej normy pre sedimenty“ (cit.<sup>5</sup>), olovo prekročilo A hodnotu v Malej Richňave (32,85 až 44,43 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (40,26–59,04 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky 531/1994-540“ (cit.<sup>10</sup>), olovo prekročilo hodnotu A\* koncentráciu neohrozujúcu živé organizmy vo Windsachte (58,12–59,04 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty).

Najzávažnejším kontaminantom tuhej fázy sedimentu je kadmium a olovo<sup>14</sup>. Ako vyplýva zo samotnej geochemickej podstaty prvkov<sup>13</sup>, silnú preukaznú významnosť vykazujú spomedzi sledovaných prvkov kadmium, kde

Tabuľka I

Limitné hodnoty pre sledované prvky v sedimentoch podľa Metodického pokynu MŽP SR č. 549/98-2; Kanadskej normy pre sedimenty a Rozhodnutia MP SR 531/1994-540

| Prvok | Metodický pokyn <sup>a</sup> |                              | Kanadská norma <sup>b</sup> |                              | Rozhodnutie <sup>c</sup> |                              |
|-------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
|       | MŽP SR 549/98-2              | [mg kg <sup>-1</sup> sušiny] | pre sedimenty               | [mg kg <sup>-1</sup> sušiny] | MP SR 531/1994-540       | [mg kg <sup>-1</sup> sušiny] |
| As    | TV                           | 29,0                         | A                           | 6,0                          | A*                       | 29,0                         |
|       | MPC                          | 55,0                         | B                           | 33,0                         | B*                       | 30,0                         |
| Cd    | TV                           | 0,8                          | A                           | 0,6                          | A*                       | 0,8                          |
|       | MPC                          | 12,0                         | B                           | 10,0                         | B*                       | 5,0                          |
| Pb    | TV                           | 85,0                         | A                           | 31,0                         | A*                       | 58,0                         |
|       | MPC                          | 530,0                        | B                           | 250,0                        | B*                       | 150,0                        |

<sup>a</sup> TV – cieľová hodnota zanedbateľného rizika, MPC – maximálna prípustná koncentrácia, <sup>b</sup> A – koncentrácie neohrozujúce živé organizmy, B – koncentrácie ohrozujúce živé organizmy, <sup>c</sup> A\* – koncentrácie neohrozujúce živé organizmy, B\* – koncentrácie ohrozujúce živé organizmy

tento rizikový prvok doprevádza, ako potvrdzujú viaceré štúdie, olovo skoro vo všetkých prírodných prostrediach. Pôvod týchto ťažkých kovov môžeme hľadať v miestnom geologickom podloží, ale aj vo výrazných minulých antropogénnych aktivitách (rozsiahla banská činnosť). Sediment je zložitým dynamickým systémom, v ktorom dochádza ku chemicko-fyzikálnym zmenám v dôsledku činnosti environmentálnych faktorov prírodného aj antropogénneho charakteru.

## Záver

Metóda galvanostatickej prietokovej coulometrie sa ukázala ako jednoduchá, rýchla a vhodná metóda na stanovenie vybraných ťažkých kovov vo vzorkách sedimentov. Metóda má dostatočne široký koncentračný rozsah a je dostatočne citlivá. Materiálové náklady na analýzy boli veľmi nízke a meranie procesu, vďaka počítačovému riadeniu bolo jednoduché a spoľahlivé. Z environmentálneho hľadiska možno sedimenty považovať za kvalitatívny indikátor stavu životného prostredia. V zmysle použitej metódy možno na sledovanom území vyčleniť výrazné stupne kontaminácie. Z aspektu potenciálneho vplyvu sedimentačného prostredia na životné prostredie možno uvažovať o väčšom negatívnom vplyve kadmia a olova na ekosystémy. Zaznamenali sme zvýšené koncentrácie týchto prvkov prekračujúce limitné koncentrácie vo vodných nádržiach Windsachta, kde sa odoberal dnový sediment z vypustenej nádrže, Veľká Richňava a Malá Richňava.

## LITERATÚRA

1. Beinrohr E., Střelec M., Čácho, F., Manová, A., Mocák J.: *ChEMagazín* 14, 10 (2006).
2. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách životního prostředí*, Ministerstvo zemědělství ČR, druhé vydanie, Praha 1994.
3. Bishop E.: *Coulometric Analysis* (Wilson C. L., Wilson D. W., ed.) Elsevier, Amsterdam 1975.
4. Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňkovská B., Musil J., Pařízek J., Píša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z. (ed.): *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*, 1. vyd. Academia, Praha 1991.
5. Kanadská norma pre sedimenty: *Canadian Sediment Quality Guideline for the Protection of Aquatic Life*, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg 2002.
6. Khun M., Jurkovič L., Urminská J.: *Slov. Geol. Magazine* 6, 17 (2000).
7. Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/98-2 *na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží*, Bratislava 1998.
8. Potančok V.: *Ekologické a veterinárne laboratória*, Spišská Nová Ves 1997.
9. Rapant S., Khun M., Jurkovič L., Letkovičová M.: *Slov. Geol. Magazine* 8, 137 (2002).
10. Rozhodnutie Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540 *o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok*. Vestník MP, Bratislava 1994.
11. Sawidis T., Chettri M. K., Zachariadis G. A., Stratis J. A.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 32, 73 (1995).
12. Styk J.: *Dizertačná práca*. Slovenská poľnohospodárska univerzita, Nitra 2000.
13. Urminská J.: *Dizertačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 2002.
14. Urminská J., Urminská D., Vollmannová A., Tóth T.: *FEBS J.* 276, supplement 1, 294 (2009)
15. Wen X., Allen H. E.: *Sci. Tot. Environ.* 227, 101 (1999).

**J. Urminská, J. Porhajašová, and P. Ondříšek**  
(*Department of Environmental Science and Zoology, Faculty of Agrobiological and Food Resources, Slovak Agronomical University, Nitra, Slovak Republic*): **Determination of Cd, Pb and As Concentrations by Flow Electrochemical Methods in Sediments from the Artificial Water Reservoirs of the Banská Štiavnica Region**

The sediment analyses were carried out by automatic flow coulometry with a much higher flow rate than in classical stripping voltammetry the concentrations of the above metal ions in the  $\text{mg dm}^{-3}$  range and a lower range in the calibrationless mode. The measured concentrations of Cd were 0.022–22.60  $\text{mg kg}^{-1}$  and those of Pb 12.93–59.04  $\text{mg kg}^{-1}$  in the water reservoirs.

## VÝUKA CHEMIE

### SOUČASNÉ ŠKOLSTVÍ A VÝUKA CHEMIE V ČESKÉ REPUBLICĚ

HANA ČTRNÁCTOVÁ<sup>a</sup> a JIŘÍ ZAJÍČEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Masarykova střední škola chemická, Křemencova 12, 116 28 Praha 1  
ctr@natur.cuni.cz, zajicek@mssch.cz

Došlo 4.2.10, přijato 24.3.10.

Klíčová slova: základní školy, střední školy, výuka chemie, školský zákon, učební osnovy, standardy vzdělávání, rámcové a školní vzdělávací programy

#### 1. Úvod

Od počátku 90. let minulého století docházelo k rychlým změnám v celé naší společnosti a mnoho z nich se výrazně projevilo také ve školství. Jednou z prvních změn byla změna organizační struktury škol. Byly zakládány nové školy, vedle státních škol vznikaly školy soukromé a církevní. V období 1990–1995 vzniklo v ČR celkem 316 nových základních škol – nárůst o 8,1 % a dokonce 655 nových středních škol – nárůst o 51,5 %. Vzhledem k ekonomické náročnosti provozu škol a také vzhledem k nižšímu počtu žáků však postupně řada škol zaniká a situace v této oblasti se stabilizuje.

V první polovině 90. let se také výrazně měnil obsah a rozsah vyučovaných předmětů, často podle vlastních návrhů jednotlivých škol. Různorodost výuky jednotlivých předmětů na stejných typech škol vedla nakonec v polovině 90. let k nutnosti zajistit určitou standardní kvalitu a kvantitu výuky daného předmětu na daném typu školy. Proto MŠMT ČR přistoupilo postupně k vydání standardů vzdělávání a posléze i učebních plánů a učebních osnov pro základní a střední školy. Již od konce 90. let však bylo zřejmé, že je třeba přistoupit k ještě výraznějším změnám v samotné výuce jednotlivých předmětů a jejím hodnocení.

V r. 1999 byly zahájeny přípravy na novou podobu maturitní zkoušky, která by vedle části školní zahrnovala i část společnou. V r. 2004 se pak Česká republika stává členem EU a její školství, stejně jako ostatní oblasti života společnosti musí respektovat pravidla EU.

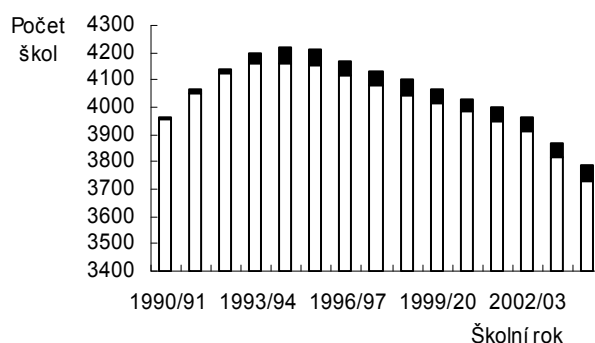
Řada změn tohoto období se dotýká i výuky chemie na základních a středních školách v České republice. Člá-

nek si v návaznosti na příspěvky<sup>1,2</sup>, publikované v 90. letech, klade za cíl seznámit odbornou a učitelskou veřejnost s nejdůležitějšími etapami vývoje školství a výuky chemie u nás od poloviny 90. let 20. století do současnosti a s jejich perspektivou v dalším období.

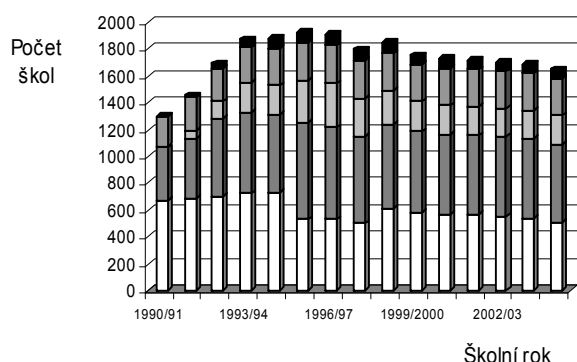
#### 2. Základní a střední školy v České republice

Zakládání nových škol byla na počátku 90. let minulého století jedna z nejvíce patrných změn v oblasti školství<sup>3–5</sup>. Počet základních škol (ZŠ) se nejprve rychle zvyšoval (viz obr. 1). Ve školním roce 1989/1990 bylo v České republice 3900 pouze státních základních škol, v roce 1990/1991 již 3958 státních škol a první 3 základní školy církevní nebo soukromé. Ve školním roce 1994/95 dosáhl počet základních škol v ČR svého maxima, bylo zde celkem 4216 základních škol, z toho bylo 4163 státních a 53 církevních nebo soukromých škol. To je nárůst o 316 nových škol, tj. o 8,1 %. Tak, jak se snižoval počet žáků a zvyšovala ekonomická náročnost financování škol, docházelo postupně k jejich zániku nebo slučování. Ve školním roce 1999/2000 bylo v ČR celkem 4068 škol, z toho bylo 4017 státních a 51 církevních nebo soukromých škol, ve školním roce 2004/2005 zde bylo celkem pouze 3785 základních škol, z toho bylo 3732 státních a 53 církevních nebo soukromých škol<sup>6,7</sup>. Celkový počet základních škol se tedy v průběhu 15 let nakonec snížil o 115 škol, tj. o 3 % ve srovnání s r. 1990. Církevní a soukromé školy tvořily v tomto období většinou pouze 1 až 1,5 % ze všech základních škol v ČR.

Počet středních škol (SŠ) se v letech 1990–2005 také výrazně měnil (viz obr. 2). Ve školním roce 1989/1990 bylo v České republice 1272 pouze státních středních škol, z toho 223 gymnázií (G), 382 středních odborných škol (SOŠ) a 667 středních odborných učilišť (SOU), v roce



Obr. 1. Základní školy v letech 1990–2005, □státní ZŠ, ■církevní a soukromé ZŠ



Obr. 2. Střední školy v letech 1990–2005; □SOU, ■státní SOŠ, ■církevní a soukromé SOŠ, ■státní gymnázia, ■církevní a soukromá gymnázia

1990/1991 již 1301 středních škol (228 G, 402 SOŠ a 671 SOU), z toho bylo 1295 státních škol a prvních 6 středních škol církevních nebo soukromých.

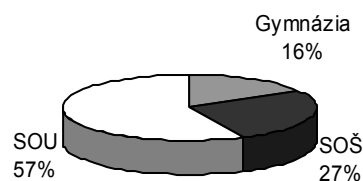
Ve školním roce 1994/95 zde bylo již celkem 1880 středních škol (349 G, 800 SOŠ a 731 SOU).

V následujícím školním roce se část SOU změnila v integrované střední školy (ISŠ). Celkový počet středních škol v ČR tak dosáhl ve školním roce 1995/1996 svého maxima, bylo jich celkem 1927 (361 G, 832 SOŠ, 201 ISŠ a 533 SOU), z toho 392, tj. 20 % církevních nebo soukromých středních škol. To je nárůst o 655 nových škol, tj. o 51,5 %.

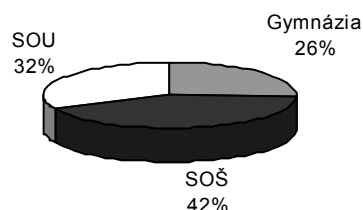
Také středních škol začalo ve 2. polovině 90. let ubývat. Důvodem byla opět především náročnost financování těchto škol a snižující se počet žáků. Zvláště pak klesal zájem o studium SOU. Ve školním roce 1999/2000 bylo v ČR celkem 1754 středních škol (345 G, 826 SOŠ a ISŠ a 583 SOU), z toho 294, tj. 16,8 % církevních nebo soukromých středních škol. Ve školním roce 2004/2005 zde bylo celkem pouze 1650 středních škol (345 G, 797 SOŠ a ISŠ a 508 SOU), z toho 287, tj. 17,4 % církevních nebo soukromých středních škol<sup>6,7</sup>. Celkový počet středních škol se tedy v průběhu 15 let nakonec zvýšil o 378 škol, tj. 29,7 %. Církevní a soukromé školy tvořily v tomto období většinou 15–20 % ze všech středních škol v ČR.

Základní školy jsou od r. 1996 opět devítileté (1. stupeň je pětiletý, 2. stupeň je čtyřletý). Předmět chemie je zařazován obvykle v posledních dvou ročnících ZŠ v celkovém rozsahu 3–4 hodiny týdně dohromady pro oba ročníky. V r. 1990 pokračovalo po ukončení základní školy 15,9 % žáků ve studiu na gymnáziích, 27,5 % žáků ve studiu na SOŠ a 56,6 % žáků přešlo na nejrůznější SOU<sup>6,8</sup>. V r. 1990 tedy více než polovina žáků studovala SOU, v r. 1995 tvořili již většinu žáci gymnázií a SOŠ. Na gymnáziích studovalo 18,0 % žáků, na SOŠ již 40,3 % žáků a na SOU jen 41,7 % žáků. Tento trend pokračoval i v následujících letech. V r. 2000 pokračovalo ve studiu na gymnáziích již 26,1 % žáků, ve studiu na SOŠ 40,3 % žáků a pouze 33,6 % žáků přešlo na nejrůznější SOU. Podobně i v r. 2005 studovalo na gymnáziích 26,2 % žáků,

a



b

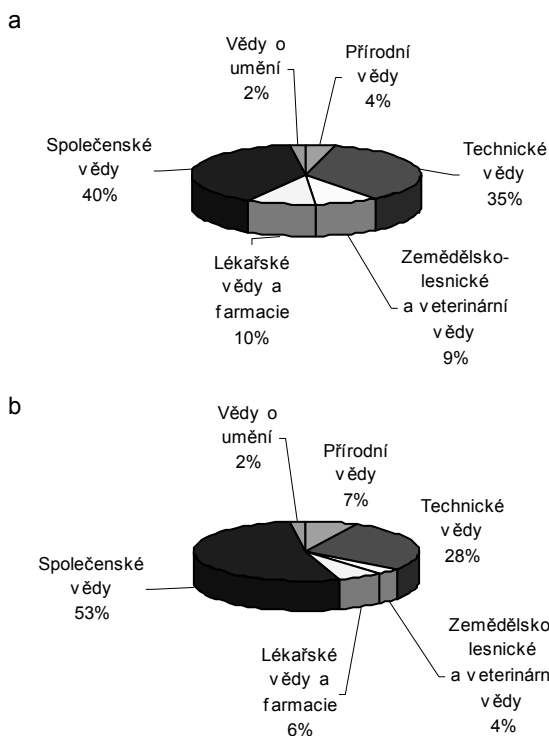


Obr. 3. a) Žáci středních škol v roce 1990/91; b) Žáci středních škol v roce 2004/05

na SOŠ 41,6 % žáků a na SOU pouze 32,2 % žáků<sup>7,8</sup>. Studium střední školy nebo učiliště s chemickým zaměřením si zvolilo v tomto období 3,5–5,5 % žáků. S některou z forem výuky chemie se však na střední škole setkala a bude setkávat většina žáků.

Střední školy existují v současnosti jako státní, soukromé a církevní školy s nejrůznějším zaměřením a pojetím výuky. Jejich působení se rozšiřuje na víceletých gymnáziích i na žáky 10 až 15 let. Gymnázia jsou nyní čtyřletá, šestiletá nebo osmiletá, SOŠ jsou čtyřletá a SOU dvou až pětiletá. Chemie se obvykle vyučuje v pěti až šesti ročnících víceletých gymnázií, ve třech nebo čtyřech ročnících vyšších gymnázií a v jednom až dvou ročnících ostatních nechemických středních škol. Na závěr studia si chemii jako maturitní předmět podle údajů České školní inspekce volí jen 5,6 % všech žáků středních škol.

V r. 1990 pokračovalo po absolvování střední školy na vysokých školách 41,3 % studentů ve studiu společenských věd a umění, 35,4 % studentů ve studiu technických věd, 10,1 % studentů ve studiu lékařství a farmacie, 8,9 % studentů ve studiu zemědělství a veterinární medicíny a pouze 4,3 % studentů ve studiu přírodních věd<sup>6,8</sup>. V r. 1995 studovalo na vysokých školách společenské vědy a umění 50,2 % studentů, technické vědy 29,6 % studentů, lékařství a farmacii 8,5 % studentů, zemědělství a veterinární medicínu 6,3 % studentů a přírodní vědy 5,4 % studentů. V r. 2000 pokračovalo po absolvování střední školy na vysokých školách 54,1 % studentů ve studiu společenských věd a umění, 29,5 % studentů ve studiu technických věd, 6,3 % studentů ve studiu lékařství a farmacie, 3,9 % studentů ve studiu zemědělství a veterinární medicíny a 6,2 % studentů ve studiu přírodních věd.



Obr. 4. a) Studenti vysokých škol v roce 1990/91; b) Studenti vysokých škol v roce 2004/05

V r. 2005 studovalo na vysokých školách společenské vědy a umění 54,8 % studentů, technické vědy 27,6 % studentů, lékařství a farmacii 6,3 % studentů, zemědělství a veterinární medicínu 3,9 % studentů a přírodní vědy 7,4 % studentů<sup>7,8</sup>.

Od r. 1990 stále stoupá zájem o společenskovední a umělecké obory, v období posledních 15 let je tento nárůst 13,5 % studentů. Současně se snižuje zájem o technické obory, ale i o lékařství, farmacii, zemědělsko-lesnické obory a veterinářství, celkový pokles činí 16,6 % studentů. Počet studentů přírodních věd se v tomto období zvyšoval, ze 4,3 % v roce 1990 na 7,4 % v r. 2005. Největší zájem je o obory biologické a ekologické. Naproti tomu počet studentů chemie na vysokých školách univerzitního nebo technického směru se snížil ze 3,0 % v roce 1990 na 2,0 % v r. 2005.

### 3. Základní dokumenty pro výuku chemie na základních a středních školách

V průběhu 20 let byla provedena celá řada nejen organizačních změn, ale také změn pedagogických dokumentů pro výuku na základních a středních školách. Obsah a rozsah výuky chemie, stejně jako ostatních vyučovacích předmětů, určovaly až do r. 1989 učební osnovy, které byly jednotné a závazné pro daný typ škol.

Počátkem 90. let však již nebylo nutné tyto učební

osnovy respektovat a výuka chemie na různých školách stejného typu se začala více či méně lišit. Za této situace přistoupilo MŠMT v polovině 90. let k vydání standardů vzdělávání. Prostřednictvím *Standardu základního vzdělávání*<sup>9</sup> a následně *Standardu vzdělávání pro čtyřleté gymnázium*<sup>10</sup> a *Standardu středoškolského odborného vzdělávání*<sup>11</sup> hodlal stát zaručit všem žákům plnohodnotné a srovnatelné vzdělání. Standardy obsahovaly vzdělávací cíle, které v sobě zahrnovaly vědomosti, dovednosti a kompetence, hodnoty a postoje, a tzv. kmenové učivo. Toto učivo bylo rozděleno podle vzdělávacích oblastí, kde chemie byla zařazena do oblasti přírodovědné. Vzdělávací standardy, platné pro ZŠ od r. 1995 a pro SŠ od r. 1996 a 1997, byly ovšem natolik stručné, že byly postupně na konci 90. let znovu doplněny učebními osnovami<sup>12–18</sup>.

V r. 2000 byl zahájen na jednání EU v Lisabonu tzv. *Lisabonský proces*. Jako hlavní strategický cíl bylo stanoveno přebudovat do r. 2010 systém evropského vzdělávání tak, aby se Evropa stala „nejkonkurenceschopnější a nejdynamičtější ekonomikou na světě, čerpající ze znalostí a dovedností a schopnou nepřetržitého hospodářského růstu při současném dosažení většího množství lepších pracovních příležitostí a větší sociální soudržnosti“<sup>19,20</sup>. V souladu s tímto strategickým cílem byl v r. 2002 schválen pracovní program: *Vzdělávání a odborná příprava 2010*, který vytyčuje 3 strategické záměry a 13 dílčích cílů potřebných k jeho dosažení<sup>19,20</sup> (viz tab. I).

Česká republika se již před vstupem do EU na Lisabonském procesu aktivně podílela. Má zástupce v pracovních skupinách, vytvořených ER k jednotlivým cílům, kde se diskutují a řeší konkrétní otázky a úkoly vztahující se k jednotlivým dílčím cílům a připravují metody, jimiž by se dalo dosažení cílů sledovat a hodnotit. Zasedání ER pak v r. 2003 schválilo procentuální změny pěti konkrétních vzdělávacích ukazatelů, které stanovují snížení počtu lidí předčasně opouštějících školu na 10 %, zvýšení počtu absolventů matematických, přírodovědných a technických oborů o 15 %, zvýšení počtu 22letých lidí s ukončeným vyšším středním vzděláním na 85 %, snížení počtu 15letých s pouze základním vzděláním o 20 % a vzrůst počtu lidí ve věku mezi 25–64 lety zapojených do celoživotního vzdělávání alespoň na 12,5 %.

Význam a vliv Lisabonského procesu na další vývoj vzdělávání u nás se ještě více projevil po vstupu České republiky do EU v r. 2004. Jeho cíle a záměry jsou začleňovány do strategických dokumentů vzdělávání ČR, což je usnadněno tím, že se u nás v současné době mění struktura národního systému vzdělávání. Výchozím dokumentem této změny je *Národní program rozvoje vzdělávání*, tzv. *Bílá kniha*<sup>21</sup>, který byl publikován na začátku r. 2001. Bílá kniha je pojata jako „systémový projekt, formulující myšlenková východiska, obecné záměry a rozvojové programy, které mají být směrodatné pro vývoj vzdělávací soustavy ve střednědobém horizontu“. Aby tento projekt nezůstal jen teorií, MŠMT následně zpracovalo *Dlouhodobý záměr vzdělávání a rozvoje vzdělávací soustavy ČR*<sup>22</sup>, jak v jejím duchu reformovat českou vzdělávací soustavu. Obsáhlý dokument navrhuje konkrétní způsoby, náklady

Tabulka I

Vzdělávání a odborná příprava 2010 – strategické záměry a cíle

| Strategický záměr   | Dílčí cíle  |
|---|---|
| 1. Zlepšování kvality a efektivity systémů vzdělávání a odborné přípravy v EU | 1.1 Zlepšení vzdělávání učitelů<br>1.2 Rozvíjení klíčových kompetencí ve společnosti založené na znalostech<br>1.3 Zajištění přístupu k informačním a komunikačním technologiím pro všechny<br>1.4 Zvýšení počtu studentů matematických, přírodovědných a technických oborů<br>1.5 Zlepšení efektivity využívání zdrojů |
| 2. Zajištění přístupu ke vzdělávání a odborné přípravě pro všechny            | 2.1 Vytvoření prostředí otevřeného pro učení<br>2.2 Zvýšení atraktivity učení<br>2.3 Podporování aktivního občanství, rovných příležitostí a sociální soudržnosti   |
| 3. Otevření systémů vzdělávání a odborné přípravy okolnímu světu              | 3.1 Posílení vazeb mezi světem práce, výzkumem a celou ostatní společností<br>3.2 Rozvíjení podnikatelského myšlení<br>3.3 Zkvalitňování studia cizích jazyků<br>3.4 Posílení mobility a výměn<br>3.5 Rozvíjení evropské spolupráce   |

a časové horizonty realizace školské reformy. Současně se připravoval *Zákon o předškolním, základním, středním, vyšším odborném a jiném vzdělávání, tzv. Školský zákon*<sup>23–25</sup>, který byl schválen na podzim roku 2004. Většina jeho nařízení vstoupila v platnost k 1. 1. 2005. Školský zákon představuje zákonnou normu pro uvedené stupně vzdělávání ve školách a školských zařízeních, stanoví podmínky, za nichž se výchova a vzdělávání uskutečňuje, vymezuje práva a povinnosti fyzických a právnických osob při vzdělávání a vymezuje působnost orgánů vykonávajících státní správu a samosprávu ve školství. V rámci obecných ustanovení zákon nově zavádí systém vzdělávacích programů.

Nejvyšší stupeň představuje *Národní program vzdělávání*, který by mělo zpracovat MŠMT ve spolupráci s dalšími partnery. Program by měl obsahovat hlavní zásady kurikulární politiky státu, rozpracovat cíle vzdělávání, vymezit hlavní oblasti vzdělávání, obsahy vzdělávání a prostředky, které jsou nezbytné k dosahování těchto cílů. Tento bod školského zákona zatím není naplněn.

Druhou úrovní kurikulárních dokumentů, také zpracovávanou centrálně, jsou *rámcové vzdělávací programy (RVP)*. Ty vymezují obecně závazné požadavky pro jednotlivé stupně školství a jednotlivé obory vzdělávání a určují rámec pro vlastní učební plány. Rámcové programy také obsahují zásady pro tvorbu kurikulárních dokumentů třetí úrovně – školních vzdělávacích programů.

*Školní vzdělávací programy (ŠVP)* jsou kurikulární dokumenty, podle nichž se má realizovat vzdělávání na dané konkrétní škole. Každá škola si podle specifikací rámcových vzdělávacích programů vytváří vlastní školní vzdělávací programy, což by mělo otevřít prostor pro uplatnění potenciálu jednotlivých škol, pro jejich profilování a zvětšení jejich autonomie.

Výuka chemie, která se v současnosti, stejně jako výuka ostatních předmětů, řídí uvedenými dokumenty, má na úrovni ZŠ a SŠ v zásadě dvojitý charakter, a to všeobecně vzdělávací nebo odborný. Výuku chemie na všeobecně

vzdělávací úrovni zajišťují základní školy a gymnázia, jejichž kurikulární dokumenty připravuje Výzkumný ústav pedagogický (VÚP), a dále pak střední odborné školy s nechemickým zaměřením, jejichž dokumenty připravuje Národní ústav odborného vzdělávání (NÚOV), dříve Výzkumný ústav odborného školství (VÚOŠ). Tento ústav garantuje i odbornou výuku chemie na středních odborných školách s chemickým zaměřením.

#### 4. Výuka chemie na základních školách a gymnáziích

Výuka chemie na základních školách (ZŠ) a gymnáziích (G) se až do r. 1989 řídila centrálně platnými a závaznými učebními osnovami, jejichž zásadní změna nastala od konce 60. let 20. století pouze jednou, a to po r. 1976. Nově vytvořené učební osnovy zavedly dnes již klasické pořadí tematických celků: obecná chemie – anorganická chemie – organická chemie – biochemie na úroveň ZŠ a G. Chemie byla zařazena do posledních dvou ročníků ZŠ (po 2 hodinách týdně) a tří ročníků G (po 2–3 hodinách týdně). Od začátku 90. let byly učební osnovy různě upravovány, ale koncepce výuky chemie, zavedená na konci 70. let 20. století, se neměnila. Tak, jak přestávaly být učební osnovy pro výuku chemie závazné, vytvářela si řada škol jejich různé modifikace. Postupně také docházelo ke zkrácování hodinové dotace povinné výuky chemie a ke zkrácení nebo úplnému rušení laboratorních cvičení z chemie. Úroveň výuky chemie na různých školách, i stejného typu, se tak stávala velmi různorodou. Proto byly postupně vydány standardy vzdělávání<sup>9,10</sup> a posléze vzdělávací programy pro základní školy<sup>12–14</sup> a upravené učební osnovy pro gymnázia<sup>15</sup>. V současnosti se výuka chemie na základních školách a gymnáziích řídí rámcovými vzdělávacími programy (RVP). RVP pro základní vzdělávání<sup>26</sup> byl vydán r. 2005, RVP pro gymnázia<sup>27</sup> v r. 2007.

Jaké jsou základní charakteristiky těchto dokumentů? Pokud se týká cílů výuky, jsou stanoveny jako tzv. kompetence, ty základní jsou označeny jako *klíčové kompetence*. Patří mezi ně kompetence k učení, kompetence k řešení problémů, kompetence komunikativní, kompetence sociální a personální a kompetence občanské. V jednotlivých tématech jsou pak cíle stanoveny jako *očekávané výstupy* žáků. Pokud se týká obsahu učiva je rozděleno do tzv. oblastí, přičemž chemie spadá do oblasti *Člověk a příroda* spolu s fyzikou, přírodopisem (biologií), zeměpisem (geografií) a na gymnáziu i s geologií. V každé vzdělávací oblasti je nejprve uvedena její charakteristika a cílové zaměření, pak následuje vzdělávací obsah jednotlivých vzdělávacích oborů oblasti. Pokud jde o obor chemie, je vymezení očekávaných výstupů i obsah učiva poměrně dost stručné.

Na základní škole tvoří obsah učiva tato hesla:

Směsi (směsi a jejich vlastnosti, voda, vzduch), Částečné složení látek (složení látek, prvky, chemické sloučeniny), Chemické reakce (chemické reakce a jejich klasifikace, faktory ovlivňující rychlost reakcí, chemie a elektřina), Anorganické sloučeniny (oxidy, kyseliny a hydroxidy, soli kyslíkaté a bezkyslíkaté), Organické sloučeniny (uhlovodíky, paliva, deriváty uhlovodíků, přírodní látky), Chemie a společnost (chemický průmysl v ČR, průmyslová hnojiva, tepelně zpracovávané materiály, plasty a syntetická vlákna, detergenty a pesticidy, insekticidy, hořlaviny, léčiva a návykové látky).

Na gymnáziu je vymezení obsahu učiva ještě stručnější:

Obecná chemie (soustavy látek a jejich složení, veličiny a výpočty v chemii, stavba atomu, periodická soustava prvků, chemická vazba a vlastnosti látek, tepelné změny při chemických reakcích, rychlost chemických reakcí a chemická rovnováha), Anorganická chemie (vodík a jeho sloučeniny, s-prvky a jejich sloučeniny, p-prvky a jejich sloučeniny, d- a f-prvky a jejich sloučeniny), Organická chemie (uhlovodíky a jejich klasifikace, deriváty uhlovodíků a jejich klasifikace, heterocyklické sloučeniny, syntetické makromolekulární látky, léčiva, pesticidy, barviva a detergenty), Biochemie (lipidy, sacharidy, proteiny, nukleové kyseliny, enzymy, vitaminy a hormony).

RVP tedy heslovitě uvádějí pouze témata, která si mají žáci osvojit, ale nikoli již jejich pořadí, obsah, rozsah a úroveň osvojení. Tato obecně formulovaná hesla a očekávané výstupy učitelé respektují, ale pro tvorbu ŠVP a jejich reálnou výuku jsou obvykle málo dostačující. Proto se základem pro stanovení obsahu a rozsahu učiva chemie stávají rozmanité učebnice, které byly v posledních 20 letech postupně vydány.

Učebnic chemie pro základní školy bylo vydáno celkem více než 10 řad. Ty nejnovější v pestré grafické a barevné úpravě, doplněné pracovními sešity, příručkami pro učitele i CD nebo DVD nosiči. Učebnic pro gymnázia vyšly pouze 4 řady, jsou maximálně dvoubarevné a doplněné pouze sbírkami úloh k procvičení. Autoři učebnic se snaží uvést a charakterizovat odborné pojmy z daného tématu, včetně pojmů, které se staly součástí učiva

v posledních letech. Příkladem mohou být publikace *Přehled chemie pro základní školy*<sup>29</sup>, který obsahuje více než 600 pojmů a termínů, nebo *Přehled středoškolské chemie*<sup>30</sup>, který obsahuje více než 2000 pojmů, termínů a názvů látek. Obě vycházejí z používaných učebnic chemie.

Jaké jsou tedy základní problémy současné výuky chemie na základních školách a gymnáziích? Vzhledem k tomu, že učivo chemie je v RVP stanoveno velmi obecně, výuka tohoto předmětu je stále na různých školách stejného typu velmi rozdílná a lze jen obtížně zjišťovat a srovnávat úroveň osvojení daného učiva žáky<sup>31</sup>. Kritériem se pak většinou stávají rozmanité požadavky středních, resp. vysokých škol při přijímacím řízení, které opět vycházejí z dostupných učebnic pro ZŠ a SŠ. Proto se učitelé snaží seznámit žáky se značným množstvím pojmů, které jsou v těchto učebnicích uváděny a které učitelé považují za danou normu, aniž by byl dán čas a prostor pro dostatečné osvojení těchto pojmů. Pojmy jsou navíc většinou uváděny pouze teoreticky a často zcela chybí jakékoliv jejich praktické experimentální ověření<sup>32,33</sup>. Důsledkem je pak pouze krátkodobé zapamatování poznatků bez jejich hlubšího pochopení, bez uvědomění si jejich vzájemných vztahů a schopnosti je dále využívat. S tím souvisí malá oblíbenost předmětu chemie na těchto typech škol i menší zájem o další studium chemie na SŠ nebo VŠ, zaměřených na chemii.

## 5. Výuka chemie na středních odborných školách chemických

Střední odborné školy s chemickým zaměřením patřily ve 2. polovině 20. století k prestižním středním školám se značným počtem žáků. Zájem o studium na všech 16 SOŠ, kde byla chemie jedním z profilujících předmětů, převyšoval nabídku těchto škol. 90. léta 20. století přinesla řadu změn ve všech oblastech života společnosti, mimo jiné se v povědomí veřejnosti značně snížila popularita oboru chemie a obecně se za vydatné podpory médií rozšířoval negativní postoj populace k chemickému průmyslu a všemu chemickému vůbec. Navíc se značně zvýšil počet středních škol, včetně víceletých gymnázií (viz obr. 2), které představovaly pro mnoho žáků nové možnosti studia. V důsledku všech těchto jevů počet žáků se zájmem o studium chemie postupně klesal. Navíc situaci značně zkomplikovalo i prodloužení povinné školní docházky na ZŠ o jeden rok. Výpadek jednoho ročníku způsobil nemalé ekonomické potíže na mnoha SŠ. Po dobu čtyř let byla kapacita škol naplněna pouze ze 75 %, čemuž odpovídal i rozpočet. Nicméně provozní náklady na výuku se zcela proporcionálně nesnížily. Některé střední průmyslové školy s chemickým zaměřením se proto snažily zavádět či udržet různé formy nástavbového, dálkového nebo večerního studia. Zájem o dálkové a večerní studium postupně klesal, takže v současnosti není chemie touto formou na SOŠ prakticky vyučována. Také nástavbové studium (či později vyšší odborné školy) se neukázalo v konkurenci

vysokoškolských oborů (zejména bakalářských) jako příliš životaschopné.

S jistou setrvačností byly až do poloviny 90. let minulého století vyučovány většinou pouze „klasické“ chemické obory, především *Chemická technologie* a *Analytická chemie*. Z marketingového hlediska však nebyla tato koncepce udržitelná. Proto některé chemické průmyslovky ve spolupráci s VÚOŠ (nyní NÚOV) začaly pracovat na přípravě nově koncipovaného studijního oboru s názvem *Aplikovaná chemie*. Tento nový flexibilní obor měl umožnit žákům volbu konkrétního zaměření až po přijetí na SŠ, tedy v době, kdy získají lepší představu o rozdílech mezi různými zaměřeními oboru. Kromě postupně inovovaných původních oborů Analytická chemie a Chemická technologie tak vzniklo těchto šest zaměření oboru Aplikovaná chemie: analytická chemie, chemická technologie, farmaceutické substance, ochrana životního prostředí, podnikový management a výpočetní technika v chemii.

Původně jednoduchá myšlenka s oddálením volby zaměření oboru se však zkomplikovala po změnách v legislativě, kdy každé jedno zaměření se stalo samostatným oborem a žáci v průběhu studia museli změnit studijní obor. Došlo tedy k paradoxu, kdy byli přijímáni na obor Aplikovaná chemie (bez zaměření), který ale neměl žádné absolventy a absolvovali obory, na které nebyl nikdo přijímán. Výuka oboru Aplikovaná chemie byla zavedena od r. 1997, počínaje 1. ročníkem. Tento obor není jediným chemicky orientovaným oborem, ale z pohledu chemických průmyslovek je považován za obor klíčový.

V rámci studia byla chemie i nadále vyučována podle osvědčeného modelu z 80. let 20. století, podobně jako na

ZŠ a G: obecná a anorganická chemie (1. ročník), organická chemie (2. ročník), fyzikální chemie (3. ročník), biochemie (4. ročník). Dále potom byly zařazovány další odborné předměty, tj. analytická chemie (od 2. ročníku), chemická technologie (od 2. či 3. ročníku podle zaměření), chemická technika (od 3. ročníku). Mimo to zde byly vyučovány specializační předměty, např. chemie léčiv, monitorování životního prostředí a další. Ve všech zaměřeních byla nově zavedena i výuka biologie, která se v chemických oborech do té doby vyučovala jen omezeně.

Nedílnou součástí výuky byla vždy i praktická výuka v laboratořích, důležitá pro splnění požadavků na profil absolventa. Laboratorní výuka však byla značně ztížena novými zákony o chemických látkách a chemických přípravcích<sup>34,35</sup> a vyhláškou<sup>36</sup>, kterou se stanoví práce a pracoviště zakázané mj. mladistvým. Při laboratorní výuce mladistvých již podle těchto předpisů nebylo možné dále používat některé chemické látky<sup>37,38</sup>.

Naštěstí na chemických průmyslovkách pracovali učitelé, kteří splňovali kvalifikační požadavky pro výkon činnosti tzv. autorizované osoby podle uvedených zákonů a žáci vyšších ročníků SŠ již nepatří mezi mladistvé podle uvedené vyhlášky, ale horší situace byla na ZŠ. Řada z nich neměla pracovníky s požadovanou kvalifikací pro práci s chemikáliemi. Navíc na ZŠ spadají do kategorie mladistvých podle uvedené vyhlášky všichni žáci. To vedlo v mnoha případech k tomu, že ZŠ omezily a nebo úplně zrušily chemický experiment jako součást výuky. Tato změna samozřejmě negativně ovlivnila i zájem žáků o studium chemie na středních školách.

Tabulka II  
Střední odborná škola s oborem Aplikovaná chemie

| Název a adresa školy  | Počet tříd<br>1. ročníku (září 2009) |
|---|--------------------------------------|
| Masarykova střední škola chemická – Praha   | 2                                    |
| Střední odborná škola a Střední odborné učiliště – Kralupy nad Vltavou                    | 1                                    |
| Střední průmyslová škola keramická – Bechyně  | 0                                    |
| Střední průmyslová škola keramická a sklářská – Karlovy Vary                              | 1                                    |
| Střední uměleckoprůmyslová škola sklářská – Železný Brod                                  | 1                                    |
| Střední odborná škola technická a zahradnická – Lovosice                                  | 1                                    |
| Střední škola EDUCHEM, a.s.   | 1                                    |
| Střední průmyslová škola – Ústí nad Labem   | 1                                    |
| Střední průmyslová škola chemická – Pardubice   | 3                                    |
| Střední škola informatiky a služeb – Dvůr Králové nad Labem                               | 1                                    |
| Střední průmyslová škola chemická – Brno  | 2                                    |
| Střední průmyslová škola – Otrokovice   | 1                                    |
| Střední škola logistiky a chemie – Olomouc  | 1                                    |
| Střední průmyslová škola chemická akademika Heyrovského a Gymnázium – Ostrava             | 2                                    |
| Střední odborná škola průmyslová a Střední odborné učiliště strojírenské – Hranice        | 1                                    |
| Integrovaná střední škola – Centrum odborné přípravy a Jazyková škola – Valašské Meziříčí | 0                                    |



Kromě toho v důsledku rozšíření výuky na víceletých gymnáziích a dalšího poklesu počtu žáků ukončujících ZŠ po roce 2000 nadále klesá počet zájemců o studium chemie na středních školách. Proto se počet těchto škol snižuje, školy hledají doplňkové obory (technická nebo přírodovědná lycea, gymnaziální obory) a některé SŠ zaměřené na výuku chemie prakticky zanikají.

V roce 2004 přichází nový školský zákon<sup>23</sup>, který mimo jiné přináší kurikulární reformu a zavádí *rámcové vzdělávací programy* (RVP). Ty nahrazují, jako na jiných typech škol, standardy vzdělávání a učební osnovy. RVP stanovují pouze nezbytný základní „rámec“ pro výuku jednotlivých oborů a ponechávají značné možnosti pro doplnění výuky podle specifik jednotlivých škol. Ty si na jejich základě vytvářejí své *školní vzdělávací programy* (ŠVP), které již nepodléhají schválení ze strany nadřízených orgánů, ale jsou schvalovány pouze ředitelem školy. Pro Aplikovanou chemii byl RVP<sup>28</sup> schválen v r. 2007 a výuka podle ŠVP musela být tedy podle zákona zahájena nejpozději v r. 2009. Chemie je zde součástí oblasti *Přírodovědné vzdělávání* a obsah učiva chemie tvoří tato hesla:

Obecná chemie (chemické látky a jejich vlastnosti, částicové složení látek, atom, molekula, chemická vazba, chemické prvky, sloučeniny, chemická symbolika, značky a názvy prvků, oxidační číslo, vzorce a názvy jednoduchých sloučenin, periodická soustava prvků, směsi homogenní a heterogenní, roztoky, látkové množství, chemické reakce, chemické rovnice, základní typy chemických reakcí, jednoduché výpočty z chemických vzorců, chemických rovnic a složení roztoků), Anorganická chemie (anorganické látky, oxidy, kyseliny, hydroxidy, soli, základy názvosloví anorganických sloučenin, vybrané prvky a jejich anorganické sloučeniny), Organická chemie (vlastnosti atomu uhlíku, klasifikace a názvosloví organických sloučenin, typy reakcí v organické chemii, organické sloučeniny v běžném životě a odborné praxi), Biochemie (chemické složení živých organismů, přírodní látky, bílkoviny, sacharidy, lipidy, biokatalyzátory, biochemické děje).

Obecně lze říci, že v RVP došlo k posílení všeobecného vzdělání, což se pochopitelně muselo promítnout v rámci maximální povolené hodinové dotace na omezení některé další výuky, a to zejména odborných předmětů. Školy navíc musí připravit žáky na jednotnou maturitní zkoušku, která obsahuje právě předměty všeobecně vzdělávací. Značný důraz je kladen na výuku jazyků a výpočetní techniky. RVP přináší také velmi pozitivní zjednodušení – jednotlivá zaměření oboru Aplikovaná chemie již nejsou samostatné obory, ale opravdu jen zaměření. Navíc je ponechána možnost školám vytvářet i další zaměření podle aktuálních potřeb.

Přehled škol, které dnes mohou vyučovat obor Aplikovaná chemie, uvádí tab. II.

## 6. Závěr

Navzdory požadavku doby vychovat mladé lidi, kteří by obstáli v rychlém tempu života 21. století, setrvává naše

výuka chemie stále dost silně v obsahovém a metodickém pojetí výuky minulých desetiletí. Absolventi různých typů škol vstupující do pracovního procesu by měli dokázat vyhledávat informace v různých informačních zdrojích, umět propojovat informace z různých oblastí, využít informace pro samostatné řešení problémů, zvládnout problémy prodiskutovat s dalšími lidmi a při práci s nimi spolupracovat, výsledky řešení problémů umět prosadit a v těchto dovednostech se zdokonalovat po celý život. Zde je tedy perspektiva i pro další rozvoj výuky chemie na ZŠ a SŠ.

Především by bylo třeba zpracovat Národní program vzdělávání a vymezit tak nové cíle, obsah a prostředky výuky. V další fázi by se tyto závěry měly více promítnout do stávajících RVP a ŠVP, a posléze i do učebnic chemie.

Velký důraz je třeba klást i na přípravu učitelů chemie, která by měla splňovat požadavky moderní výuky a na kterou by měl navazovat promyšlený systém celoživotního vzdělávání učitelů.

*Příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu CITIES (129 193-CP-1-2006-1-DE-COMENIUS-C21) a ESTABLISH (244749-FP7/2007-2013).*

## LITERATURA

- Čtrnáctová H., Banýr J.: Chem. Listy. 91, 59 (1997).
- Banýr J., Čtrnáctová H.: Chem. Listy. 94, 248 (2000).
- Zákon č. 171/1990 Sb., o soustavě základních a středních škol (školský zákon). Sbírka zákonů 1990.
- Zákon č. 522/1990 Sb., o soustavě základních a středních škol (školský zákon), ve znění zákona č. 171/1990 Sb. Sbírka zákonů 1990.
- Zákon č. 134/1993 Sb., o soustavě základních a středních škol (školský zákon), ve znění zákona č. 188/1988 Sb., zákona č. 171/1990 Sb. a zákona č. 522/1990 Sb. Sbírka zákonů 1993.
- Statistická ročenka České a Slovenské federativní republiky 1990-1992. SEVT, Praha 1991–1993.
- Statistická ročenka České republiky 1993–2005. ČSÚ – Scientia, Praha 1994–2006.
- Čtrnáctová H.: Učební úlohy – I. díl, 2. vyd. Karolinum, Praha 2009.
- Standard základního vzdělávání. Věstník MŠMT ČR, ročník LI, sešit 9, září 1995.
- Standard vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu. Věstník MŠMT ČR, ročník LII, sešit 4, duben 1996.
- Standard středoškolského odborného vzdělávání. VÚOŠ, Praha 1997.
- Vzdělávací program Základní škola. Fortuna, Praha 1996.
- Vzdělávací program Obecná a občanská škola. Portál, Praha 1996.
- Vzdělávací program Národní škola. SPN, Praha 1997.
- Učební dokumenty pro gymnázia. Fortuna, Praha 1999.
- Učební osnovy všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední odborné školy. VÚOŠ, Praha 1998.
- Učební osnovy odborných předmětů pro střední od-

- borné školy. VÚOŠ, Praha 1998.
18. Čtrnáctová H.: *Miedzynarodowe seminarium problemów dydaktyki chemii (Uniwersytet Opole)*, IX, 136 (2000).
  19. *Vzdělávání a odborná příprava v Evropě: různé systémy, společné cíle do roku 2010. Pracovní program MŠMT formulující cíle systémů vzdělávání a odborné přípravy*. MŠMT, Praha 2003.
  20. Čtrnáctová H., Čížková V., Marvánová H., Pisková D.: *Přírodovědné předměty v kontextu kurikulárních dokumentů a jejich hodnocení*. Univerzita Karlova, Praha 2007.
  21. Kotásek J. a kol.: *Národní program rozvoje vzdělávání v České republice (Bílá kniha)*. MŠMT, Praha 2001.
  22. *Dlouhodobý záměr vzdělávání a rozvoje vzdělávací soustavy České republiky*. MŠMT, Praha 2001.
  23. Zákon č. 561/2004 Sb., *o předškolním, základním, středním, vyšším odborném a jiném vzdělávání (školský zákon)*. Sbírka zákonů 2004.
  24. Zákon č. 562/2004 Sb.,  *kterým se mění některé zákony v souvislosti s přijetím školského zákona*. Sbírka zákonů 2004.
  25. Zákon č. 563/2004 Sb., *o pedagogických pracovnících a o změně některých zákonů*. Sbírka zákonů 2004.
  26. *Rámcový vzdělávací program pro základní vzdělávání*. VÚP Praha, Praha 2005.
  27. *Rámcový vzdělávací program pro gymnázia*. VÚP Praha, Praha 2007.
  28. *Rámcový vzdělávací program pro obor vzdělávání Aplikovaná chemie*. NUOV Praha, Praha 2007.
  29. Čtrnáctová H., Kolář K., Svobodová M., Zemánek F.: *Přehled chemie pro základní školy*. SPN, Praha 2006.
  30. Vacík J. aj.: *Přehled středoškolské chemie*. SPN, Praha 1995.
  31. Budiš J., Šibor J., Čtrnáctová H., Bílek M.: *Biologie, chemie, zeměpis*. 14, 31 (2005).
  32. Čtrnáctová H.: *Chemické rozhledy* 5, 125 (2004).
  33. Čtrnáctová H.: *Current Trends in Chemical Curricula* (Charles University). 10 (2008).
  34. Zákon č. 157/1998 Sb., *o chemických látkách a chemických přípravcích*. Sbírka zákonů 1998.
  35. Zákon č. 356/2003 Sb., *o chemických látkách a chemických přípravcích*. Sbírka zákonů 2003.
  36. Vyhláška č. 288/2003,  *kterou se stanoví práce a pracovní podmínky, které jsou zakázány mladistvým, a podmínky, za nichž mohou mladiství výjimečně tyto práce konat z důvodu přípravy na povolání*. Sbírka předpisů 2003.
  37. Zajíček J., Beneš P.: *Použití chemických látek ve škole*. Fortuna, Praha 2001.
  38. Marvánová H., Čtrnáctová H., Vasilešská M.: *Nebezpečné látky ve školní laboratoři*. Univerzita Karlova, Praha 2007.

**H. Čtrnáctová<sup>a</sup> and J. Zajíček<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> Department of Teaching and Didactics of Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, <sup>b</sup> Masaryk Secondary School of Chemistry, Prague): **The Education and Teaching of Chemistry in the Czech Republic Today**

The education in the Czech Republic went through numerous changes in the last twenty years. Both the organizational structure of the schools and the curriculum have changed. This article characterizes the most important of these changes at primary and secondary schools. It shows the changes in the numbers of respective school types during 1990–2005, as well as the changes in primary schools' graduates' interests in study at secondary schools and secondary schools' graduates' interests in study at colleges.

Furthermore, the article focuses on the contents changes in the primary and secondary schools' teaching related to the programme documents of European Union and the Czech Republic. We give special attention to the contents of the subject of chemistry, at both primary and secondary schools, with general scope or chemistry specialization.

---

**OBSAH****ÚVODNÍK** 753**REFERÁTY****Nitrované mastné kyseliny – nová skupina signálních molekul** 756

H. Němčáková, I. Hnízdová, L. Luhová a M. Petřivalský

**Geochemie fullerenu** 762

O. Frank, J. Jehlička, P. Vítek, L. Juha, V. Hamplová a Z. Pokorná

**Viditelná fotoluminiscence materiálů na bázi křemíku** 770

J. Dian a I. Jelínek

**Princípny a využitie synchronnej fluorescence pri analýze mnohozložkových vzoriek** 778

J. Tóthová a J. Sádecká

**Technologie výroby biopaliv druhé generace** 784

Jan Hromádko, Jiří Hromádko, P. Miler, V. Hönig a M. Cindr

**Energetické materiály – současnost a trendy vývoje výbušin** 791

S. Zeman a P. Vávra

**LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY****Boritan zinečnatý jako náhrada bromovaných retardérů hoření v epoxidových pryskyřicích** 798

R. Vik

**Stanovení plasmatických koncentrací kyseliny salicylové při ověřování spolupráce pacienta v léčbě kyselinou acetylsalicylovou** 803

Š. Alušík, V. Jedličková, Z. Paluch a M. Lejsková

**Stanovenie koncentrácie Cd, Pb a As princípom prietokovej elektrochémie v sedimentoch, vo vybraných vodných nádržiach bansko-štiavnického regiónu** 807

J. Urminská, J. Porhajašová a P. Ondrišík

J. Urminská, J. Porhajašová a P. Ondrišík

**VÝUKA CHEMIE****Současné školství a výuka chemie v České republice** 811

H. Čtrnáctová a J. Zajíček

---

**CONTENTS****EDITORIAL** 753**REVIEW ARTICLES****Nitrated Fatty Acids – New Class of Signalling Molecules** 756

H. Němčáková, I. Hnízdová, L. Luhová, and M. Petřivalský

**Geochemistry of Fullerenes** 762

O. Frank, J. Jehlička, P. Vítek, L. Juha, V. Hamplová, and Z. Pokorná

**Visible Photoluminescence of Silicon-Based Materials** 770

J. Dian and I. Jelínek

**Principles and Applications of Synchronous Fluorescence in Multicomponent Analysis** 778

J. Tóthová and J. Sádecká

**Technologies in Second-generation Biofuel Production** 784

Jan Hromádko, Jiří Hromádko, P. Miler, V. Hönig, and M. Cindr

**Energy Materials – Present State and Trends in Development of Explosives** 791

S. Zeman and P. Vávra

**LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS****Zinc Borate as an Alternative Non-Halogen Flame Retardant System in Epoxy Resins** 798

R. Vik

**Determination of Plasma Salicylic Acid Levels to Assess Compliance to Acetylsalicylic Acid Therapy** 803

Š. Alušík, V. Jedličková, Z. Paluch, and M. Lejsková

**Determination of Cd, Pb and As Concentrations by Flow Electrochemical Methods in Sediments from the Artificial Water Reservoirs of the Banská Štiavnica Region** 807

J. Urminská, J. Porhajašová, and P. Ondrišík

**EDUCATION IN CHEMISTRY****The Education and Teaching of Chemistry in the Czech Republic Today** 811

H. Čtrnáctová and J. Zajíček

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 104 (2010), čís./no. 8 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 134, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 120 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/ FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/ CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, M. Koman, J. Koubek, T. Míšek, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2010 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plně předplatné 2010 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: P. Holý • Dáno do tisku 22.7.2010.**