

Chemie a Nová maturita

Nejdříve se mi dostaly do ruky materiály Nová maturita II a Chemie - katalog cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky (návrh pro veřejnou diskusi) a potom jsem si v čísle 4/2000 se zájmem přečetl článek Banýra a Čtrnáctové: „Vyhovuje současné pojetí výuky anorganické chemie na všeobecně vzdělávací škole?“. Ano, je velice důležité, aby chemie v Nové maturitě (viz <http://www.maturita20002.cz/>) byla výslednicí důkladné diskuse chemiků ze středních a vysokých škol, Akademie věd a průmyslu s didaktiky a tvůrci Nové maturity. A Chemické listy jsou k tomuto účelu jako stvořené.

Úvodem se nabízí základní otázka týkající se osnov a celé koncepce výuky chemie na středních školách: Má být její náplní příprava na úspěšné absolvování přijímacích testů z chemie na VŠ nebo má poskytnout všem středoškolákům (tedy i budoucím nechemikům) solidní chemické znalosti a tím i kladný, skromněji nezáporný, vztah k chemii. Ideální by byla syntéza obou těchto variant, ale praxe na středních školách mě přesvědčuje o preferenci první eventuality. Je asi přirozené, že středoškolský profesor chemie se pochlubí především počtem svých studentů, kteří úspěšně absolvovali přijímací test z chemie na prestižních lékařských a farmaceutických fakultách než obtížně spočítatelnou množinou těch, které pro chemii získal. Dalším problémem je, že obsah přijímacích testů, právě např. na lékařských fakultách, se liší od obsahu testů na méně prestižních, ale o to více „chemických“ jiných fakultách. Do tohoto stavu přichází unifikovaná Nová maturita. Budou ji VŠ respektovat nebo si každá, jako doposud, ověří chemickou úroveň uchazeče svým specifickým přijímacím testem?

Vrátme se ale k vlastnímu chemickému obsahu Nové maturity. Didakticky je to jistě dobře provázaný celek, ale objem požadovaných znalostí je velmi obsáhlý. Nemohu se ubránit dojmu (a řada mých kolegů také), že kdyby vše co je požadováno v Nové maturitě maturanti zvládli, tak by mohli přímo postoupit do vyššího ročníku chemicky orientované fakulty. V šíři požadovaného rozpětí, formulovaného v Obecných cílech, cituji: „znát zdroje odborných chemických informací“ přes „používat získané chemické poznatky při řešení konkrétních životních situací“ a „rozumět podstatě a umět vyjádřit

vlastní názor na používání různých chemických postupů a metod v praxi“ a dále „vytvořit si a obhájit svůj názor při řešení chemického problému“ k „z nadbytku chemických informací vybrat informace podstatné“, se může orientovat teprve erudovaný chemik, nikoliv maturant z chemie. Neklademe hned v počátku na maturanta nesplnitelné požadavky nebo jde jen o velmi nadneseně formulované cíle?

Tematické okruhy chemie v Nové maturitě jsou tradičně zaměřeny především na teoretické aspekty, praktické pojetí chemie ve smyslu Obecných cílů skoro chybí. Opět se velmi přimlouvám za to, abychom chemii na střední škole posunuli blíže každodennímu životu. Učínme z ní samonosný celek, nepřekrývající se s vysokoškolskými přednáškami a nepodléhající tlakům přijímacího řízení na různé chemické, farmaceutické a lékařské fakulty. Naopak, vyvážené středoškolské osnovy z chemie by měly být východiskem pro vstup na VŠ a tam respektovány. Nepožadujeme na maturantech hlavně encyklopedické vědomosti (např. znalost všech 20 nejdůležitějších aminokyselin, včetně strukturálních vzorců – viz přijímací testy na lékařské fakulty), ale dokonale zvládnuté a pochopené základy oboru. Středoškolská výuka je nezastupitelná především ve formování celoživotního postoje studentů k chemii a proto ji učíme co nejzajímavější. Místo přehnaného nomenklaturního drilu na sloučeninách často smyšlených nebo exotických, se věnujme objasňování chemické podstaty jevů, které nás obklopují a které jsou prakticky významné. Pouze tyto informace mají trvalejší hodnotu a nikoliv pomíjívá schopnost napsat z paměti složitou elektronovou konfiguraci a přitom nevědět, jaký význam má oktanové číslo u benzínu.

Smyslem úvodníku jistě není dopodrobna rozebírat všechny položky nových maturitních testů z chemie. Nelze ale předpokládat, že směšný chemofobní postoj společnosti vyřešíme, když přitvrdíme středoškolskou výuku. Musíme se především snažit o zajímavější pojetí. A to je úkol nejenom pro středoškolské, ale i vysokoškolské pedagogy. Nová maturita je k tomu dobrá příležitost.

Bohumil Kratochvíl

SYNTÉZA A STRUKTURA ZEOLITŮ

JIŘÍ ČEJKA a NADĚŽDA ŽILKOVÁ

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

Došlo dne 28.VII.1999

Klíčová slova: zeolity, syntéza zeolitů, struktura zeolitů

Obsah

1. Úvod
2. Zeolity a molekulová síta
 - 2.1. Zeolity
 - 2.2. Molekulová síta
3. Základní strukturální jednotky zeolitů
4. Struktury zeolitů
5. Syntéza zeolitů
6. Mechanismus syntézy zeolitů
7. Organické templáty a jejich úloha při syntéze zeolitů
8. Izomorfni zavedení iontů železa a titanu do krystalické mřížky ZSM-5
9. Nové trendy v syntéze zeolitů
10. Závěr

1. Úvod

Zeolitická molekulová síta na bázi krystalických hlinitokřemičitanů zaznamenala v posledních několika desetiletích neuvěřitelně rychlý rozvoj, který podstatným způsobem ovlivnil nejen heterogenní katalýzu, ale i procesy využívající jejich adsorpční, separační a iontoměničové vlastnosti. Každoročně se na celém světě vyrobí více než 1 milion tun zeolitů, z čehož asi 80 % se používá jako iontoměniče, 8–10 % jako adsorbenty a asi 10–12 % jako katalyzátory. V práci jsou diskutovány zejména strukturální typy zeolitů používané pro katalytické účely, ale princip jejich syntézy a popis základních struktur zeolitů je zde uveden obecně. Zeolitická molekulová síta jako katalyzátory nebo součásti katalyzátorů našla v posledních desetiletích rozličné využití ve velkých chemickotechnologických procesech a v poslední době také při syntéze chemických specialit a meziproduktů. Více než čtyřicet procent velkotonážních katalytických procesů využívá zeolitické katalyzátory a tento počet rok od roku roste. Postupně stále další reakce jsou studovány na neustále se rozrůstajícím počtu nových strukturálních typů molekulových sít, přičemž dochází ke stále hlubšímu pochopení základních vztahů mezi strukturou molekulových sít, strukturou a vlastnostmi aktivních center a jejich katalytickou aktivitou. V posledních desetiletích byla syntéza zeolitů a mikroporézních molekulových sít věnována řada knih a přehledných článků^{1–11}, které vyčerpávajícím způsobem

shrnují současný stav našich vědomostí o této oblasti. Obdobně lze nalézt řadu publikací diskutujících katalytické vlastnosti zeolitů v mnoha rozmanitých reakcích organických i anorganických molekul^{12–18}. Protože v české literatuře chybí práce týkající se základních strukturálních vlastností zeolitů a možností jejich laboratorní přípravy, je cílem tohoto příspěvku alespoň v omezené míře tuto mezeru zacetit.

V posledních několika desetiletích došlo ke čtyřem zásadním objevům, které podstatně změnily vývoj a využití zeolitů a jim strukturálně blízkých molekulových sít v katalýze. V padesátých letech to byly první úspěšné laboratorní syntézy^{1,2} zeolitů typu X a Y, které našly uplatnění zejména v krakovacích technologiích. Koncem šedesátých let byly připraveny první vysokosilikátové zeolity³, které umožnily vývoj vysoce selektivních procesů v chemii aromatických uhlovodíků a při zpracování methanolu. Na počátku osmdesátých let byla poprvé připravena molekulová síta na bázi hlinitofosforečnanů^{4,5} (podle definice nepatří mezi zeolity, na rozdíl od hlinitokřemičitanových molekulových sít), čímž byly získány nejen nové topologie molekulových sít, ale i molekulová síta s odlišnými vlastnostmi. Počátkem devadesátých let pak byla syntetizována mesoporézní molekulová síta^{19–21} o velikosti porů až 100 Å, což podstatně rozšířilo oblast organických molekul vhodných pro katalytické přeměny na molekulových sítích. Na obr. 1 je zobrazeno několik základních typů zeolitických molekulových sít spolu s velikostí jejich porů, které ukazují rozmanitost strukturálních typů zeolitů a tím i širokou možnost výběru vhodného molekulového síta pro danou aplikaci.

Zájem o katalyzátory na bázi zeolitů je stimulován zejména z následujících důvodů:

- i) zeolity představují vysoce uspořádané, krystalické hlinitokřemičitanové sítě s přesně definovanou kanálovou strukturou,
- ii) počet strukturálních typů zeolitů, lišících se vzájemně velikostí a typem kanálů a přítomností nebo nepřítomností kavit v dané struktuře, již přesáhl sto,
- iii) změnou chemického složení daného strukturálního typu zeolitu je možné ovlivnit koncentraci katalyticky aktivních center umístěných v kanálovém systému,
- iv) jelikož je velikost kanálů zeolitů srovnatelná s kinetickými průměry jednoduchých organických molekul, je možné vhodnou volbou strukturálního typu zeolitu vyloučit některé reaktanty z vlastní katalytické reakce nebo zabránit tvorbě objemných meziproduktů (tvarová selektivita),
- v) lze modifikovat aktivní centra, jejich lokalizaci a okolí na atomární úrovni nahrazením některých prvků v mřížce zeolitu nebo zavedením funkčních skupin do mřížky zeolitu,
- vi) chemické a strukturální vlastnosti molekulových sít je možné cíleně měnit po jejich syntéze následnými modifikacemi,
- vii) molekulová síta jsou nezávadná pro životní prostředí.

V této práci bychom chtěli čtenářům poskytnout základní informace o struktuře vybraných typů zeolitů a možnostech jejich laboratorní syntézy. Pozornost bude věnována pouze mikroporézním zeolitům na bázi hlinitokřemičitanů, zatímco strukturálně blízké hlinitofosforečnany nejsou v této práci zahrnuty. Z důvodu obecnějšího popisu syntetických možností zeolitové chemie, budou zde uvedeny také syntézy křemičita-

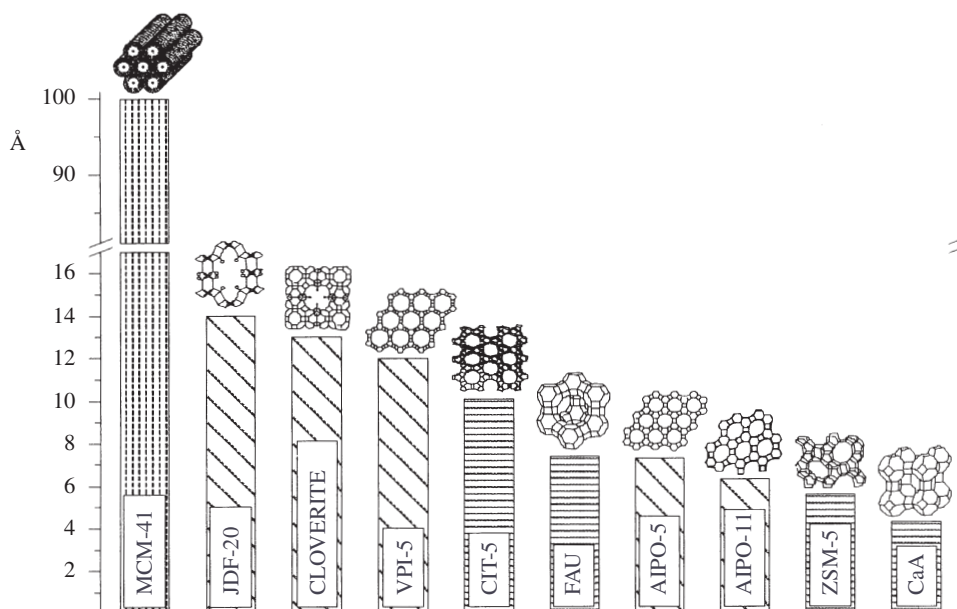
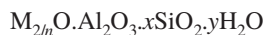
nů se železem a titanem v mřížce, přestože tato molekulová síta nejsou definatoricky zařazována mezi zeolity.

2. Zeolity a molekulová síta

2.1. Zeolity

Zeolity jsou přírodní nebo syntetické krystalické hlinitokřemičitanové sítě, které se skládá z tetraedrů, v jejichž středu je umístěn ion Si^{4+} nebo Al^{3+} a tyto tetraedry jsou vzájemně spojeny kyslíkovými můstky. Jméno „zeolit“ vzniklo spojením dvou řeckých slov *zeo* a *lithos*, která znamenají vroucí a kámen a popisují tak jednu ze základních vlastností zeolitů, tj. reverzibilní adsorpci vody. Název zeolit pro přírodní minerál byl poprvé použit švédským mineralogem Cronstedtem v roce 1756 pro minerál stilbit²². K dnešnímu dni bylo popsáno celkem 48 zeolitických minerálů, přičemž některé z nich byly objeveny teprve v devadesátých letech dvacátého století na Antarktidě. Mezi nejnověji objevené přírodní zeolity patří tschernichit (přírodní analog zeolitu Beta) a mutinait (analog ZSM-5). Syntetických zeolitů bylo připraveno již více než sto a rozmanitostí chemického složení (poměr Si/Al), velikostí a typem kanálové struktury převyšují přírodní zeolity. Základní stavební jednotkou zeolitové struktury je tetraedr SiO_4 (AlO_4), přičemž počet tetraedrů AlO_4 určuje negativní náboj zeolitické mřížky. Tento náboj je kompenzován anorganickými či organickými kationty nebo protony, které jsou umístěny v mimomřížkových polohách. Typickými kationty jsou alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs), kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba), rozmanité organické kationty a v případě kyselých forem zeolitů protony v hydratované formě $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$.

Chemické složení zeolitů je možné popsat následujícím vzorcem:

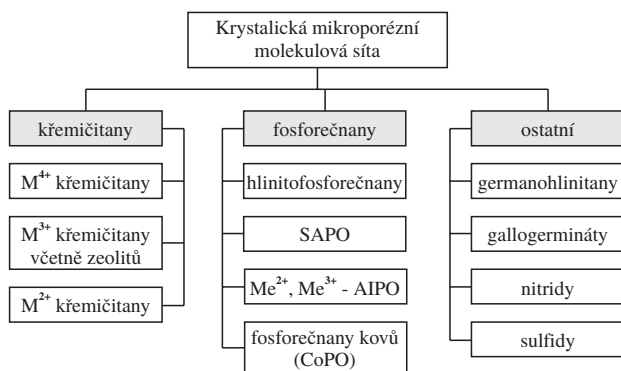


Obr. 1. Velikosti pórů vybraných typů hlinitokřemičitanových a hlinitofosforečnanových molekulových sít

kde M představuje kationty I. nebo II. skupiny, n je mocnost daného kationtu, x je rovno nebo větší než 2, neboť v zeolitech není možné uspořádání dvou atomů hliníku spojených společným kyslíkovým můstkem (viz níže) a y představuje stupeň hydratace zeolitu. Uvnitř vlastní krystalické struktury zeolitu jsou umístěny kanály, případně dutiny, přesně definovaných rozměrů a tvarů. Velikost vstupních oken do kanálové struktury, která je vymezena počtem T atomů ($T = \text{Si}, \text{Al}$ a je rovna 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12 a 14), je v rozmezí 3–10 Å. Tato velikost vymezuje molekuly, které mohou vstupovat do kanálové struktury zeolitu a definuje tak molekulárně síťový efekt. Tato přesně definovaná velikost kanálové struktury zeolitů, s jedním nebo dvěma rozměry vstupních oken, je odlišuje od amorfních mikroporézních materiálů typu aktivního uhlí nebo aluminy, které vykazují vždy jistou distribuci velikostí pórů. Chemické složení hlinitokřemičitanové mřížky zeolitů určuje koncentraci záporného náboje a tím koncentraci kationtů, které tento náboj vyrovnávají. Přestože řada zeolitů byla připravena ve velmi širokém rozmezí Si/Al, nepodařilo se dosud připravit žádný zeolit v celém rozmezí ($\text{Si}/\text{Al} = 1 - \infty$). Podle poměru Si/Al se zeolity většinou dělí na dvě základní skupiny: *i*) s nízkým poměrem Si/Al (< 10) a *ii*) tzv. vysokosilikátové ($\text{Si}/\text{Al} > 10$). U přírodních zeolitů byl nejvyšší poměr Si/Al = 7,6 nalezen u mutinaitu^{6,7}, zatímco u syntetických zeolitů dosahuje poměr Si/Al = ∞ . Tato molekulová síta se označují jako čistě silikátová, zeosily nebo porosily a podle některých definic nejsou zařazena mezi zeolity¹¹.

2.2. Molekulová síta

Protože velmi často dochází k nesprávnému používání názvů „zeolit“ nebo „molekulové síto“, jsou v tabulce I uvedeny základní rozdíly mezi těmito dvěma pojmy. Základní rozdíl spočívá ve skutečnosti, že molekulová síta obecně nejsou omezena pouze na krystalické materiály, ale zahrnují krystalické i amorfní materiály, případně porézní látky s pravidelným uspořádáním na dlouhou vzdálenost (mesoporézní



Obr. 2. Chemické složení krystalických molekulových sít ($M^{4+} = \text{Si, Ge, Ti}$, $M^{3+} = \text{Al, Fe, Ga, In, B}$, $M^{2+} = \text{Zn}$, $S = \text{Si}$, $A = \text{Al}$, Me^{2+} = např. $\text{Co, Ni, Mn, Mg, Zn, Fe}$, $\text{Me}^{3+} = \text{Fe, Ga}$)

Tabulka I

Základní rozdíly mezi zeolity a molekulovými sítmi

| Zeolity | Molekulová síta |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| Mikroporézní krystalická struktura | porézní struktura |
| Hlinitokřemičitanová mřížka | rozmanité chemické složení |
| Tetraedrická koordinace Si a Al | různá koordinace mřížkových prvků |
| Záporný náboj mřížky | různý náboj mřížky |

materiály typu MCM-41). Na obr. 2 jsou uvedeny různé typy mikroporézních krystalických molekulových sít (včetně zeolitů), které ukazují bohatou rozmanitost jejich chemického složení zahrnující některé fosforečnany (kromě molekulových sít analogických zeolitům), arseničnany, hlinitany, ale také sulfidy nebo nitridy. Zatímco atomy křemíku a hliníku vykazují v zeolitech přesně definované tetraedrické okolí, koordinace centrálních atomů může být nejen tetraedrická, ale také trigonální, trigonálně bipyramidální a oktaedrická, dokonce jsou známy i případy dvou různých koordinací stejného prvku v jedné mřížce. V neposlední řadě vykazují zeolity záporný náboj hlinitokřemičitanové mřížky na rozdíl např. od hlinitofosforečnanových molekulových sít (byť v řadě případů stejných topologií jako zeolity), jejichž náboj je nulový.

3. Základní strukturální jednotky zeolitů

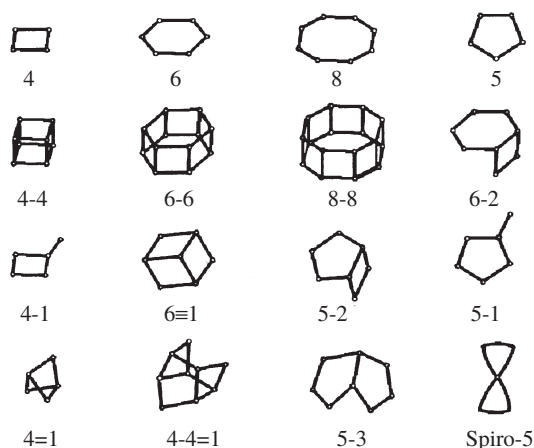
Strukturální chemie křemíku představuje v anorganické chemii asi jednu z nejzajímavějších oblastí udivující četností navzájem velmi odlišných strukturálních motivů a přitom vycházejících ze stejného základního tetraedru SiO_4^{4-} . Tyto tetraedry mohou vytvářet rozmanitá seskupení od nejjednoduššího izolovaného tetraedru, přes rozličné cyklické, ostrůvkovité či řetězcovité struktury, až ke strukturám dvojrozměrným a zejména trojrozměrným, mezi které patří právě zeolity²⁵. Strukturální chemie zeolitů zaznamenala v posledních desetiletích obrovský pokrok, podmíněný zejména rozvojem experi-

mentálních a výpočetních technik. Přestože první struktury zeolitů byly určeny Taylorem²⁶ a Paulingem^{27,28} v roce 1930, struktura řady zeolitických fází nebyla dodnes jednoznačně určena. To je podmíněno nesnadností přípravy dostatečně velkých krystalků zeolitů potřebných pro rentgenovou strukturální analýzu a tedy nutností použít kombinaci práškové rentgenové difrakce spolu s jadernou magnetickou rezonancí pod magickým úhlem (MAS NMR), vysoce rozlišenou elektronovou mikroskopií a molekulovým modelováním.

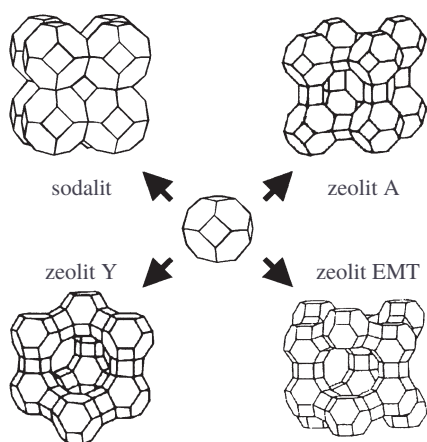
Základní strukturální jednotkou zeolitů je tetraedr TO_4 ($T = \text{Si, Al}$), ve kterém je centrální atom T koordinován čtyřmi kyslíkovými atomy. Možnost zabudování daného iontu do třírozměrné struktury zeolitu závisí zejména na jeho iontovém průměru a schopnosti vytvářet tetraedrickou koordinaci. Velikost iontového průměru kationtu je vztažena k velikosti iontového průměru kyslíku dle Pauligova kritéria²⁹ ($\rho = r_{\text{K}}/r_{\text{O}}$, $r_{\text{O}}^{2-} = 1,35 \text{ \AA}$), přičemž hodnota ρ je pro tetraedrickou koordinaci v rozmezí 0,225–0,414. Tomuto poměru vyhovují nejlépe následující ionty Si^{4+} (0,296), Al^{3+} (0,393), Ge^{4+} (0,393), Mn^{4+} (0,393) a V^{5+} (0,367). Přesto se dosud nepodařilo zabudovat ionty čtyřmocného manganu do křemičitanové mřížky a koordinace vanadu v křemičitanové mřížce není tetraedrická. Na druhou stranu byly připraveny křemičitany různých strukturálních typů s ionty Fe^{3+} (0,467)^{30,31}, Ga^{3+} (0,452) nebo Zr^{4+} (0,541) a v poslední době také s ionty Zn^{2+} (0,548)³². V případě Ti^{4+} (0,415) také nejde o tetraedrickou koordinaci. Z uvedených výsledků vyplývá, že přestože velikost daného iontu hraje důležitou roli, mnohdy mnohem více rozhoduje schopnost tetraedrické koordinace.

Jednotlivé tetraedry v zeolitu jsou propojeny přes kyslíkové můstky, které obklopují centrální atom a jsou umístěny ve vrcholech těchto tetraedrů. Strukturální analýzy prokázaly, že dva sousedící T atomy jsou vždy propojeny pouze jedním můstkovým kyslíkovým atomem, což znamená, že nedochází k propojení dvou T atomů přes společně sdílenou hranu nebo dokonce rovinu tetraedru. Přestože chemické složení zeolitů může být velmi odlišné, výsledná struktura se řídí tzv. Löwensteinovým pravidlem, které říká, že ve struktuře zeolitů nemohou být dva tetraedry hliníku navzájem spojené kyslíkovým můstkem. Z tohoto pravidla vyplývá nejvyšší přípustná koncentrace hliníku v zeolitu, která u zeolitu typu X je rovna 50 % (molární poměr $\text{Si}/\text{Al} = 1 : 1$). U zeolitu X dochází k naprosto pravidelnému střídání tetraedrů SiO_4 a AlO_4 . Rozložení a lokalizace hliníku u zeolitů s vysokou koncentrací křemíku mohou hrát velmi důležitou roli při kysele a redox katalyzovaných reakcích a jsou velmi intenzivně studovány. Přestože se předpokládalo, že ionty hliníku zaujímají vzájemně co nejdálčenější pozice (tzv. Dempseyho pravidlo³³) a řetězce Al-O-Si-O-Al by se ve struktuře neměly vyskytovat, ukazují nejnovější teoretické^{34,35} i experimentální studie na přítomnost těchto tzv. párů hliníku, což ovlivňuje zejména oxidačně redukční vlastnosti kationtů přechodových kovů lokalizovaných v kanálové struktuře zeolitů³⁶.

Strukturální analýza zeolitů ukázala, že tetraedry TO_4 vytvářejí v zeolitech jednoduché útvary složené z několika tetraedrů, které se pravidelně opakují v celé struktuře daného strukturálního typu zeolitu, případně se spojují ve větší jednotky. Na obr. 3 jsou uvedeny tyto tzv. druhotné stavební jednotky (secondary building units – SBU). Jak je z obrázku patrné, nejjednodušší druhotné stavební jednotky jsou rovinné útvary (čtverec, pětiúhelník, šestiúhelník), jiné jsou již trojrozměrné



Obr. 3. Druhotné stavební jednotky zeolitové struktury



Obr. 4. Tvorba zeolitů spojením sodalitových jednotek

a vytvářejí např. krychli nebo šestiboký hranol. Počet T atomů v těchto druhotných stavebních jednotkách je buď sudý, potom tyto jednotky tvoří zejména strukturální typy zeolitů s nízkým poměrem Si/Al, nebo lichý, tyto jednotky jsou typické pro vysokosilikátové zeolity, neboť v nich není možné pravidelné střídání křemíku a hliníku.

4. Struktury zeolitů

Vzájemné spojování druhotných stavebních jednotek vede k tvorbě trojrozměrných útvarů. Jeden z nejznámějších (kubooctaedr, spojka krychle a oktaedru = tzv. sodalitová jednotka) je základním stavebním kamenem celé řady zeolitů (obr. 4). Přímé propojení sodalitových jednotek přes čtyřčetná okna vede k struktuře sodalitu. Pokud tato čtyřčetná okna jsou propojena kyslíkovým můstkem vzniká zeolit A. Spojení sodalitových jednotek šestičetnými okny přes kyslíkové můstky vede k struktuře zeolitu Y nebo EMT (tzv. hexagonální zeolit Y), které se liší vzájemnou polohou sodalitových jednotek v prostoru. Na uvedeném obrázku jsou vidět také rozdílná vstupní okna do kanálové struktury těchto zeolitů, která jsou

vymezena 8 T atomy (nebo kyslíky) u zeolitu A, a dvanácti T atomy u zeolitů Y a EMT. Právě tato velikost vstupních oken do kanálové struktury zeolitů hraje zásadní roli při jejich využití v adsorpci nebo katalýze, neboť vymezuje jednoznačně, které molekuly mohou pronikat do kanálové struktury a které nikoliv (tvarová selektivita vůči reaktantům). Přírodní zeolity se dělí podle velikosti vstupních oken na úzkoporézní (8 T atomů), středně porézní (10 T atomů) a širokoporézní

Tabulka II
Základní strukturální charakteristiky vybraných typů zeolitů

| Zeolit | Strukturální kód | Rozměrnost struktury | Typ kanálu ^a | Velikost póru (Å) |
|-------------------------|------------------|----------------------|-------------------------|-------------------|
| Beta | BEA | 3R | 12 | 7,6×6,4 |
| | | | 12 | 5,5×5,5 |
| Boggsit ^b | BOG | 3R | 10 | 5,2×5,8 |
| | | | 12 | 7,0×7,0 |
| Chabasit ^b | CHA | 3R | 8 | 3,8×3,8 |
| CIT-5 | CFI | 1R | 14 | 10,0×9,9 |
| EMT | EMT | 3R ^c | 12 | 7,1 |
| | | | 12 | 7,4×6,5 |
| Erionit ^b | ERI | 3R | 8 | 3,6×5,1 |
| Zeolit Y ^{b,d} | FAU | 3R ^c | 12 | 7,4 |
| Ferrierit ^b | FER | 2R | 10 | 4,2×5,4 |
| | | | 8 | 3,5×4,8 |
| Gmelinit ^b | GME | 3R | 12 | 7,0 |
| | | | | 3,6×3,9 |
| ITQ-3 | ITE | 3R | 8 | 3,8×4,3 |
| | | | | 5,8×2,3 |
| ITQ-4 | IFR | 1R | 12 | 7,2×6,2 |
| Zeolit A | LTA | 3R | 8 | 4,1 |
| Zeolit L | LTL | 1R | 12 | 7,1 |
| Mazzit ^b | MAZ | 3R | 12 | 7,4 |
| | | | | 3,4×5,6 |
| ZSM-11 | MEL | 3R | 10 | 5,3×5,4 |
| ZSM-5 | MFI | 3R | 10 | 5,3×5,6 |
| | | | 10 | 5,1×5,5 |
| | | | 12 | 6,5×7,0 |
| Mordenit ^b | MOR | 3R | 12 | 2,6×5,7 |
| ZSM-23 | MTT | 1R | 10 | 4,5×5,2 |
| ZSM-12 | MTW | 1R | 12 | 5,5×5,9 |
| MCM-22 | MWW | 3R ^{c,e} | 10 | 5,5×4,0 |
| | | | 10 | 5,5×4,0 |
| Offretit ^b | OFF | 3R | 12 | 6,7 |
| | | | | 3,6×4,9 |
| Paulingit ^b | PAU | 3R ^c | 8 | 3,8 |
| | | | | 3,8 |
| Stilbit ^b | STI | 3R | 10 | 4,9×6,1 |
| | | | | 2,7×5,6 |
| Theta-1 | TON | 1R | 10 | 5,5×4,4 |
| NCL-1 | – | 1R | 12 | 8,6×5,7 |
| UTD-1 | – | 1R | 14 | 10,0×7,5 |

^a Přírodní zeolit, ^b definovaný počtem T atomů, které vymezují velikost vstupního okna, ^c uvnitř struktury jsou přítomny kavity, které jsou rozměrnější než vlastní póry: ^d zeolit Y je izostrukturální s přírodním zeolitem faujasitem, ^e dva na sobě nezávislé kanálové systémy

(12 T atomů). Toto rozdělení se běžně užívá i pro jejich syntetické analogy, přestože v poslední době byly syntetizovány zeolity s kanály, jejichž vstupní okna jsou vymezena jiným počtem T atomů (7, 9 a 14). Zejména syntéza zeolitů se vstupními okny tvořenými 14 T atomy (UTD-1, CIT-5) znamenala velký převrat v syntéze zeolitů¹⁰, neboť velikost vstupních oken do těchto struktur se blíží 10 Å (tabulka II).

Kromě velikosti zeolitických kanálů hraje v adsorpci a katalýze významnou roli také jejich počet a tvar vstupních oken, který v mnoha případech může být výrazně eliptický. Vlastní kanálová struktura (tabulka II) může být jednorozměrná (zeolit L, ZSM-22, ZSM-23, CIT-5), kdy se jednotlivé kanály neprotínají, dvojrozměrná (ferrierit, mordenit) nebo trojrozměrná (ZSM-5, ZSM-11, Beta). V případě trojrozměrné struktury zeolitů X a Y dochází v průsečících jejich kanálové struktury k tvorbě velkých kavit, jejichž rozměr podstatně převyšuje velikost vstupních oken. Vícerozměrné kanálové struktury mohou být tvořeny kanály o stejné velikosti vstupních oken (ZSM-5, zeolit Y) nebo o různé velikosti (ferrierit, mordenit). V případě ferrieritu se protínají 8-četné a 10-četné kanály, zatímco u mordenitu jde o kanály 8-četné a 12-četné. V důsledku rozdílné velikosti těchto kanálů se tyto zeolity v řadě aplikací mohou chovat jako zeolity s jednorozměrnou kanálovou strukturou. V případě přírodního zeolitu paulingitu¹¹ nebo syntetického zeolitu MCM-22 je kanálová struktura tvořena dokonce dvěma vzájemně se neprotínajícími kanálovými systémy. Na obr. 5 jsou schematicky znázorněny řezy strukturami typu ZSM-5, Beta, zeolitu L a CIT-5, které ukazují tvar a velikost jednotlivých kanálů včetně druhotných stavebních jednotek, ze kterých se tyto struktury skládají³⁷.

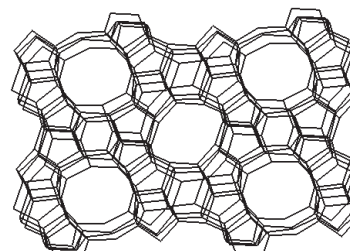
5. Syntéza zeolitů

První úspěšné laboratorní přípravy přírodního analogu mordenitu³⁸ a zeolitů typu A, X a Y byly uskutečněny v čistě anorganickém prostředí koncem čtyřicátých a na počátku padesátých let. Nahrazení anorganických zásad v šedesátých letech tetraalkylamoniovými vyvrcholilo syntézou vysokosilikátových zeolitů ($Si/Al > 10$) typu Beta, ZSM-5 a jeho čistě křemičitanového analogu silikalitu I (cit.^{39,40}). Výsledkem velmi rychlého rozvoje syntézy zeolitů s použitím stále se rozšiřujícího počtu organických bází je více než sto rozdílných strukturních typů zeolitů s velmi širokým poměrem Si/Al . Navíc byly úspěšně provedeny syntézy s nahrazením mřížkového křemíku čtyřmocným Ti^{4+} (cit.^{41,42}) trojmocnými kationty (Fe^{3+} , Ga^{3+} , B^{3+} , In^{3+} , cit.^{30,43-46}) a dokonce dvojmocným Zn^{2+} (cit.⁴⁷).

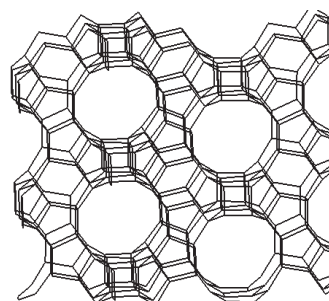
Syntéza zeolitických molekulových sítí může probíhat v kyselém, neutrálním nebo zásaditém prostředí hydrotermálním způsobem při teplotách 100–200 °C a autogenním tlaku. Nejdokonalejší krystalky zeolitů byly připraveny v kyselém prostředí (tzv. fluoridovou metodou), ale její použití je omezeno pouze na laboratorní syntézy. Průmyslové syntézy jsou prováděny v prostředí zásaditém, při $pH = 10-13$. Reakční směs obsahuje zdroje křemíku a hliníku, anorganické kationty nebo organické molekuly (kationty) a rozpouštědlo. V některých syntézách se anorganické kationty a organické molekuly (kationty) používají současně. Většina syntéz se provádí ve vodném prostředí, ale byly popsány také syntézy zeolitů probíhající v organickém prostředí⁴⁸ (např. v ethylenglykolu).

Syntéza zeolitů v zásaditém prostředí při vysokých hod-

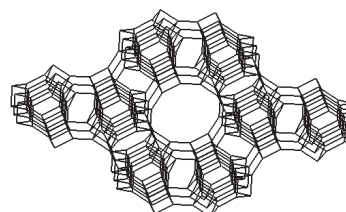
notách pH vede převážně k zeolitům s nižšími poměry Si/Al , zatímco při nižších hodnotách pH vznikají vysokosilikátové zeolity. V průběhu syntézy většinou roste pH reakční směsi, což je důsledkem postupné kondenzace křemičitanových iontů za tvorby $\equiv Si-O-Si \equiv$ vazeb, přičemž dochází k uvolňování hydroxidových iontů do roztoku. Jako alternativní způsob syntézy byla navržena fluoridová metoda^{50,51}, která umožňuje syntetizovat zeolity s vysokým poměrem Si/Al ve slabě kyselém prostředí ($pH \approx 5$). Při těchto hodnotách pH se zvyšuje rozpustnost křemičitanových částic za tvorby hexafluorokře-



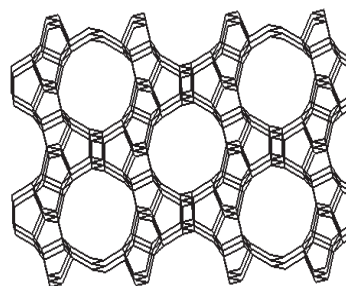
ZSM-5[010]



Beta [100]



zeolit L [001]



CIT-5[010]

Obr. 5. Řezy strukturami typu ZSM-5, Beta, LTL a CIT-5, ukazujícími velikost a tvar kanálové struktury a druhotné stavební jednotky, ze kterých je struktura tvořena³⁷.

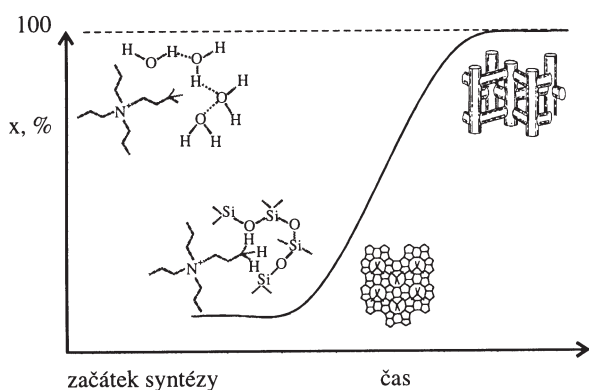
mičitanových aniontů. Tato metoda přináší následující výhody:

- i) umožňuje přímou syntézu amonných forem zeolitů, čímž lze po kalcinaci získat zeolit přímo v H-formě,
- ii) organické templáty (viz kap. 7) nepodléhají tak snadno rozkladu, jako při vysokém pH,
- iii) lze lépe řídit rychlost krystalizace, čehož se často využívá např. k přípravě velkých krystalů zeolitů⁷.

Přes značný pokrok v oblasti syntézy zeolitů je nutné konstatovat, že je stále ještě především otázkou zkušenosti a umění. Je zřejmé, že klíčovými parametry každé syntézy je reakční teplota, doba syntézy a složení reakční směsi, ale ukazuje se, že úspěšnost syntézy závisí také na způsobu přípravy reakční směsi (teplota, pořadí přidávaných složek, stárnutí reakční směsi před vlastní syntézou, očkování, čistota reaktantů, míchání v průběhu syntézy). Z hlediska složení reakční směsi, poměr Si/Al určuje výsledné složení zeolitové mřížky, přičemž byly popsány případy, kdy pouhá změna tohoto poměru při zachování všech ostatních parametrů syntézy vede k přípravě jiného zeolitu (např. Beta – ZSM-12, ferrierit – MCM-22). Množství vody v reakční směsi má vliv na rychlost syntézy, např. syntéza velkých krystalů zeolitů probíhá ve velmi zředěných reakčních směsích. Rostoucí koncentrace hydroxidových aniontů urychluje transport křemičitanových částic v roztoku a tím zkracuje dobu potřebou ke krystalizaci zeolitu. Přítomnost anorganických kationtů má mnohdy řídicí vliv na vznik dané struktury. Tento efekt se mnohem více projevuje u organických kationtů (viz kap. 7), které řídí vznik zeolitické struktury a mají vliv i na koncentraci hliníku v zeolitické mřížce.

6. Mechanismus syntézy zeolitů

Mechanismus krystalizace zeolitů lze zjednodušeně popsat třemi fázemi. V první dochází ke smíchání a rozpuštění reakčních složek ve vodném roztoku nebo tvorbě reakčního gelu, kde jsou jednotlivé částice chaoticky uspořádány. Ve druhé fázi dochází k tvorbě nukleačních center (zárodků) a ve třetí probíhá vlastní růst krystalků. Podrobný popis tohoto mechanismu je v současné době mimo naše možnosti, neboť v tomto mnohasložkovém systému dochází k nespočetným interakcím, chemickým reakcím, rovnováhám, tvorbě jader, růstu krystalků a zároveň naopak rozpouštění. Navíc klasické



Obr. 6. Schéma mechanismu syntézy zeolitu ZSM-5 včetně krystalizační křivky tvaru S popisující stupeň krystalizace (x)

experimentální metody jako rentgenová difrakční analýza nemohou být použity, neboť zejména v prvních fázích syntézy se pohybuje v tzv. rentgenamorfni oblasti. Z tohoto důvodu se ke studiu mechanismu syntézy používá zejména ²⁹Si MAS NMR nebo některé nové techniky, např. rozptyl rentgenova záření při malých úhlech (SAXS)^{52,53} nebo rozptyl neutronů při malých úhlech (SANS)⁵³.

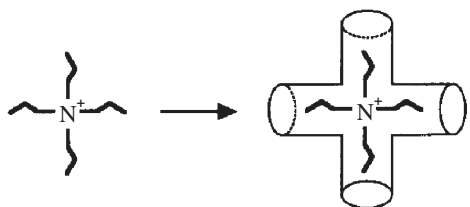
Základní schéma mechanismu syntézy zeolitů je ukázáno na příkladu syntézy zeolitu ZSM-5 s tetrapropylamonium hydroxidem na obrázku 6. Burkett a Davis^{54,55} ukázali, že v první fázi syntézy ZSM-5 dochází k interakci organického templátu s molekulami vody. Ty jsou postupně nahrazovány křemičitanovými anionty, přičemž uspořádání tetraalkylamoniových kationtů je v podstatě stejné jako v syntetizovaném zeolitu. To je vlastně přímým důkazem postupného uspořádávání organicko-anorganické struktury od prvních fází syntézy a skutečně strukturně řídicí funkce organického templátu při tvorbě struktury ZSM-5 zeolitu. Tyto nejjednodušší částice tvořené tetrapropylamoniovými kationty obalené křemičitanovými anionty, posléze narůstají nebo se spojují ve složitější struktury.

Jedním se základních úskalí pochopení syntézy zeolitů bylo prokázání přítomnosti složitějších stavebních jednotek v reakční směsi a objasnění mechanismu jejich další interakce. Původní představy, vycházející z předpokladu, že základní stavební jednotky tvořící strukturu daného zeolitu budou přítomny také v reakční směsi a jejich vzájemným spojováním bude vznikat daná struktura, nebyly experimentálně potvrzeny. Navíc je zřejmé, že pouhou kondenzací druhotných stavebních jednotek (obr. 3) by příslušné zeolity vůbec nemohly vzniknout. Teprve nyní⁵⁶⁻⁵⁸ se podařilo identifikovat některé stavební jednotky přítomné ve vodných roztocích, ze kterých byl připraven zeolit ZSM-5, pomocí kombinace rentgenového rozptylu (XRS), transmisní elektronové mikroskopie (TEM), mikroskopie atomových sil (AFM) a ²⁹Si MAS NMR a také byly identifikovány částice o velikosti 13×40×40 Å, které mají již charakteristické rysy struktury zeolitu ZSM-5.

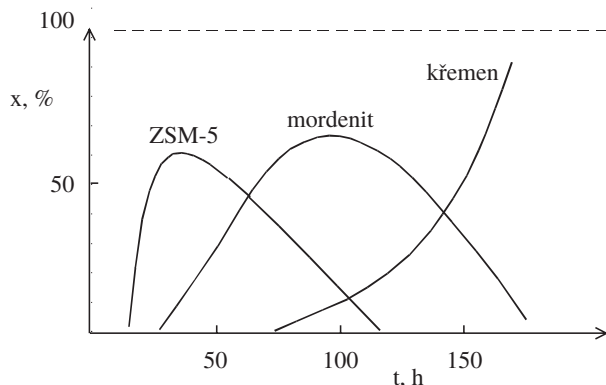
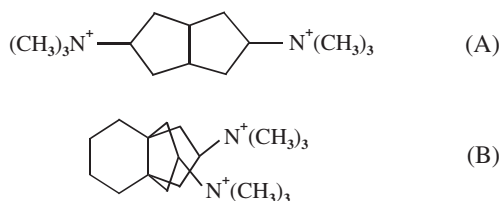
7. Organické templáty a jejich úloha při syntéze zeolitů

Přestože syntézu některých molekulových sít lze provádět v čistě anorganickém prostředí, většina nově připravených zeolitů, a zejména zeolitů s poměrem Si/Al vyšším než 10, byla připravena pouze za přítomnosti vhodných organických molekul (např. tetraalkylamoniové soli, pyridin, různé aminy). Tyto látky, nazývané templáty (šablony), ovlivňují průběh vlastní syntézy a tvorbu molekulových sít. Na obr. 7 je uveden příklad umístění tetrapropylamoniového kationtu v průsečíku kanálů zeolitu ZSM-5, kdy jednotlivé propylové skupiny směřují do kanálů zeolitu. Tento výsledek vedl k navržení modelu částice řídicí strukturu zeolitu (templátu), která v důsledku svého tvaru ovlivňuje vznik a geometrii zeolitové struktury. Templát je proto definován jako organický ion nebo neutrální částice, díky které, po jejím přidání do reakční směsi, krystaluje daná zeolitická struktura, která bez této částice nevzniká.

Skutečnost však zdaleka není tak jednoznačná, jak by mohlo vyplývat z předchozího odstavce a objasnění úlohy templátu v syntéze zeolitů a hledání nových typů templátů pro



Obr. 7. Lokalizace tetrapropylamoniového kationtu v průřezu kanálů zeolitu ZSM-5

Obr. 8. Krystalizace zeolitu ZSM-5 a následné fázové přeměny v anorganickém prostředí (dle cit.⁷, x – stupeň krystalizace)Obr. 9. Organické templáty použité k syntéze zeolitu ZSM-12 (A) a SSZ-26 (B) dle citace⁸

syntézy dalších strukturálních typů molekulových sít patří mezi nejčastěji diskutované otázky v chemii zeolitů. Přes značný pokrok v této oblasti stále zůstává řada otázek nezodpovězena. Mezi ně patří např.:

- i) proč se může jeden templát podílet na tvorbě několika velmi odlišných strukturálních typů zeolitů?
- ii) jaký je vztah mezi velikostí templátu a tvarem a velikostí kanálů zeolitu?
- iii) proč neplatí vztah – malý templát = malé póry, velký templát = velké póry?

Zeolit ZSM-5 je možno připravit například s následujícími templáty (tetrapropylamonium hydroxid, ethanolamin, glycerol, tripropylamin, 1,6-diaminohexan, morfolin, hexandiol), které se velice liší svou velikostí a tvarem, stejně jako v případě syntézy ferrieritu (pyrrolidin, ethylendiamin, 1,3-diaminopropan, piperidin, pyridin). V některých případech velikost templátů převyšuje velikost kanálové struktury, z čehož vyplývá, že při syntéze daného strukturálního typu křemičitanové částice musí od počátku syntézu obklopotvat použitý templát. Typickým příkladem je syntéza chabasitu s trimethyladaman-tylamoniiovým hydroxidem jako templátem, neboť velikost

osmičlenných oken kanálové struktury chabasitu je pouze 3,8 Å.

Na druhé straně je zřejmé, že organické templáty řídí průběh syntézy zeolitů od tvorby nejmenších strukturálních útvarů, modifikují fyzikální a chemické vlastnosti vzniklého gelu a umožňují tvorbu daného zeolitu s vyšším poměrem Si/Al. Kromě zeolitu ZSM-5 se dosud nepodařilo připravit jiné zeolity s poměrem Si/Al > 10 bez pomoci organických bází a i v případě ZSM-5 je tento poměr omezen na Si/Al < 60–70. U řady syntéz bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací templátu v reakční směsi je možné připravit daný strukturální typ zeolitu s vyšším poměrem Si/Al. Je třeba zdůraznit, že zeolity jsou z termodynamického hlediska metastabilní fáze, které vznikají za kineticky vhodných reakčních podmínek². Jejich stabilita je o 7–14 kJ.mol⁻¹ nižší než stabilita křemenu⁴⁹, což může vést k postupné fázové přeměně, jak je naznačeno na obr. 8, zvláště když jeho příprava probíhá v čistě anorganickém prostředí. Přidání organických bází omezuje ve značné míře tyto následné reakce a stabilizuje vzniklou krystalickou mřížku. Navíc použité organické kationty mohou v připravovaném zeolitu kompenzovat negativní náboj mřížky daný přítomností trojmocných kationtů.

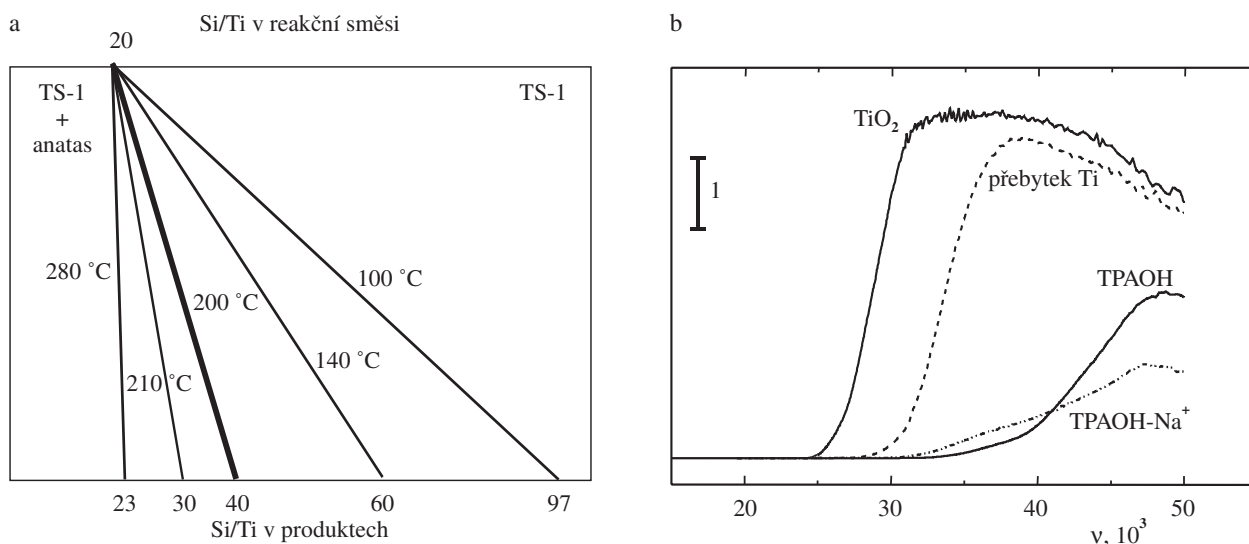
Jedním z prvních a dosud nepříliš četných příkladů syntézy nového strukturálního typu zeolitu navržením vhodného organického templátu je syntéza zeolitu SSZ-26 (cit.^{59,60}). S použitím organického templátu A (obr. 9) byl připraven širokopórovitý zeolit ZSM-12 s jednorozměrnými kanály. Autoři proto modifikovali tento templát připojením dalšího uhlíkatého kruhu (B). S použitím templátu B se jim podařilo připravit nový strukturální typ zeolitu (SSZ-26) s trojrozměrnou kanálovou strukturou. Termogravimetrická a chemická analýza potvrdily, že templát B je umístěn v každém průřezu kanálů.

8. Izomorfní zavedení iontů železa a titanu do krystalické mřížky ZSM-5

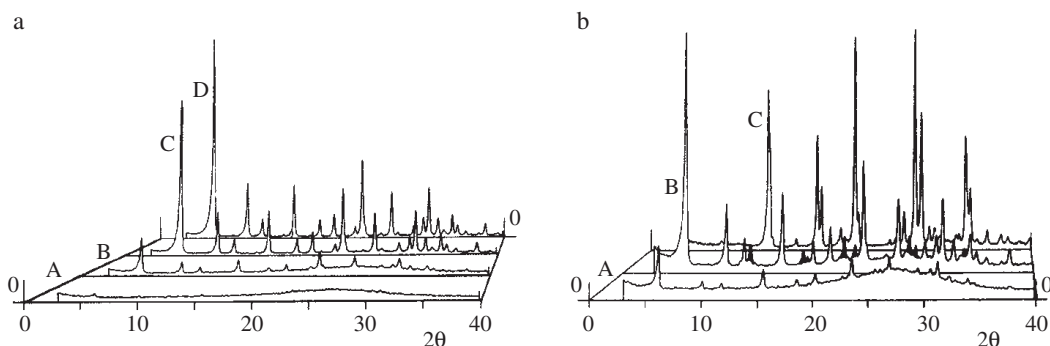
Cílené zabudování dalších iontů do křemičitanové mřížky zeolitů souvisí jednak s tvorbou nových materiálů, jednak s přípravou katalyticky aktivních center o odlišné síle kyselosti nebo redox center umožňujících vedení oxidačních reakcí. V případě molekulových sít na bázi zeolitů je tak možné účelně spojit tvarově selektivní vlastnosti těchto molekulových sít s katalytickou aktivitou jejich center. V této kapitole budou shrnuty základní poznatky o možnosti zabudování iontů Fe³⁺ a Ti⁴⁺ do křemičitanové mřížky typu ZSM-5.

Zatímco zavedení hliníku do křemičitanové mřížky nepřináší obvykle zásadní problémy, zabudování jiných iontů (např. železa nebo titanu) vyžaduje přizpůsobení syntézy znalostem chemie roztoků těchto iontů. Současně však důležitou roli hrají i teplota syntézy a v některých případech také čistota použitých výchozích složek. Na obr. 10a je uvedena teplotní závislost poměru Si/Ti v titanovém analogu zeolitu ZSM-5 (TS-1) ukazující omezení maximální koncentrace titanu v křemičitanové mřížce. Po dosažení poměru Si/Ti = 40, při teplotě 200 °C, vzniká při vyšších teplotách další fáze (anatás), ale nelze již dosáhnout vyšší koncentrace mřížkového titanu⁴².

Důležitou podmínkou úspěšně vedené syntézy zeolitů je znalost chování křemičitanových a dalších iontů ve vodných



Obr. 10. a) Závislost poměru Si/Ti v reakční směsi na složení (Ti)ZSM-5 (TS-1) dle citace⁴². b) Charakteristická spektra částic TiO₂ v UV oblasti pro různě připravené zeolity (Ti)ZSM-5 (TS-1), ν – vlnově



Obr. 11. Časový vývoj rentgenogramů při syntéze zeolity Na-Y z reakční směsí 6,2 Na₂O-1,0 Al₂O₃-10 SiO₂-240 H₂O: a – mikrovlnný ohřev (A – 5 min, B – 10 min, C – 15 min, D – 20 min), b – konvenční ohřev (A – 45 min, B – 90 min, C – 180 min) dle cit.⁹

roztocích při přípravě reakční směsi. Na rozdíl od iontů hliníku, dochází při vysokých hodnotách pH již při laboratorní teplotě k velmi snadné oligomerizaci a polymerizaci hydratovaných železitých nebo titaničitých iontů za vzniku oxidů-hydroxidů železa nebo oxidu titaničitého^{30,61}. Vzniklé oxidy jsou za laboratorní teploty i za vyšších teplot velmi stálé a za daných podmínek se již nerozpouštějí. Zůstávají tak po syntéze ve formě dispergovaných částic v kanálové struktuře zeolitu nebo na jeho vnějším povrchu a omezují podstatně zabudování příslušných iontů do křemičitanové mřížky. Základní podmínkou je potlačení nežádoucích oligo- a polymerizačních reakcí. Z tohoto důvodu první krok syntézy zeolitových analogů se železem nebo titanem se provádí v kyselém prostředí. V případě železa jde o rozpuštění železitých solí v kyselém prostředí a přidání tetraethylorthosilikátu (TEOS). Tímto způsobem dojde k zabudování železitých iontů do křemičitanové matrice^{62,63} vzniklé hydrolyzou TEOS, po kterém již může následovat přidání organického templátu a příslušná úprava pH nezbytná pro vlastní přípravu³⁰.

V případě TS-1 je kromě způsobu přípravy syntézy, která je obdobná syntéze (Fe)ZSM-5, klíčová také čistota výchozích sloučenin. Bylo zjištěno, že přítomnost stopových množství sodných nebo draselných iontů v reakční směsi zabraňuje

zabudování iontů Ti do mřížky zeolitu^{64,65}. Obr. 10b znázorňuje spektra částic TiO₂ ve viditelné a ultrafialové oblasti, která jednoznačně dokazují rozdílnou koncentraci a typ částic TiO₂ v zeolitu při syntézách prováděných za přítomnosti nebo nepřítomnosti sodných iontů. Úspěšná příprava (Ti)ZSM-5 proto začíná hydrolyzou TEOS a tetraethylorthotitanátu, přičemž následně pomalé přidávání tetrapropylamonium hydroxidu (bez sodných iontů) probíhá za teploty 0 °C, aby se předešlo možné polymerizaci částic TiO₂. Po odstranění uvolněného ethanolu a doplnění vody je reakční směs převedena do teflonového autoklávu a vlastní syntéza probíhá při teplotě 175 °C.

9. Nové trendy v syntéze zeolitů

V posledních letech byla v oblasti syntézy zeolitů největší pozornost zaměřena na přípravu nových strukturálních typů zeolitů. To vedlo k přípravě zeolitů se 14-člennými vstupními okny do kanálového systému (UTD-1, CIT-5). Stále ve větší míře se také uplatňuje molekulové modelování při navrhování nových organických templátů, mnohdy velmi zajímavých tvarů^{6,66}.

V neposlední řadě je třeba se zmínit o využití mikrovlnné techniky k syntéze zeolitů a dalších molekulových sítí⁹. Použití mikrovlnné techniky zkracuje podstatně dobu přípravy zeolitů a v některých případech omezuje tvorbu nežádoucích fází. Na obr. 11a je uvedena časová závislost tvorby zeolitu Y, ze které je patrné, že již po 20 minutách syntézy při použití mikrovlnného ohřevu byl získán velmi krystalický zeolit bez dalších příměsí. Naopak v případě konvenčního ohřevu (obr. 11b) se teprve po 45 minutách objevují první náznaky vznikající struktury zeolitu Y. Po 90 minutách je sice patrná vyvinutá struktura tohoto zeolitu, ale zároveň se již objevují linie dalšího zeolitu (zeolit P), který vzniká na úkor zeolitu Y a po 180 minutách byl získán čistý zeolit P (rentgenogram C).

Jedním z dalších směrů v syntéze zeolitů je využití vhodných prekursorů při tvorbě zeolitové struktury. Typickým příkladem je zeolit MCM-22, jehož struktura je tvořena dvěma vzájemně se neprotínajícími kanálovými systémy s 10-četnými vstupními okny (tabulka II), přičemž jeden z těchto systémů obsahuje v průsečíku kanálů objemné kavity^{67,68}. Syntéza zeolitu MCM-22 se provádí ve dvou krocích: v prvním kroku vzniká při použití hexamethyleniminu jako organického templatů vrstevnatá struktura (MCM-22P), ze které teprve při následné kalcinaci při 580 °C vzniká trojrozměrná mřížka zeolitu MCM-22.

Zatímco snaha o zvětšení velikostí vstupních oken do kanálového systému zeolitů dosud ztroskotala na přípravě zeolitů s většími než 14-ti četnými okny (~ 10 Å, UTD-1, CIT-5, viz tabulka II), zdá se, že jedním z nadějných směrů je modifikace výše uvedeného vrstevnatého prekursoru MCM-22P. Tento prekursor je zaveden v ultrazvukové lázni do vodného roztoku hexadecyltrimethylamonium bromidu (využíván pro syntézu MCM-41) a tetrapropylamonium hydroxidu (syntéza ZSM-5), přičemž dojde k nabobtnání tohoto prekursoru a oddálení jednotlivých hlinitokřemičitanových vrstev. Při následné kalcinaci nedochází ke spojení jednotlivých vrstev, na rozdíl od syntézy MCM-22, ale vznikají snadno přístupné hlinitokřemičitanové vrstvy s aktivními centry charakteristickými pro zeolity⁶⁹ (struktura označovaná jako ITQ-2). Protože rychlost reakce zejména objemných molekul je podstatně vyšší pro ITQ-2 než pro MCM-22, lze předpokládat, že tyto dva katalyzátory se neliší v kyselosti a typu aktivních center, ale v rychlosti transportu reaktantů a produktů.

11. Závěr

Chemie zeolitů má za sebou zhruba padesát velmi úspěšných let, během nichž byla připravena celá řada nových strukturních typů zeolitů, které významným způsobem přispěly k rozšíření našich znalostí o mikroporézních molekulových sítích. Řada zeolitů nalezla průmyslové uplatnění a počet jejich aplikací stále roste. Je zřejmé, že nelze vyčerpávajícím způsobem shrnout současné poznatky o syntéze a rozmanitých strukturách zeolitů. Tento příspěvek byl však pokusem uvést alespoň v omezeném rozsahu základní představy o současných znalostech reakčních mechanismů syntézy zeolitů, využití organických templatů a možnostech izomorfní substituce v křemičitanové mřížce. Kromě toho byly uvedeny základní principy tvorby zeolitických struktur a v neposlední řadě i současné trendy v syntéze nových strukturních typů zeolitů.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (č. 104/99/0840) a Grantové agentury Akademie věd České republiky (A4040707).

LITERATURA

1. Breck D. W.: *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*. Wiley, New York 1974.
2. Barrer R. M.: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London 1982.
3. Jacobs P. A., Martens J. A.: *Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal. sv. 33, 1987.
4. Flanigen E. M., Patton R. L., Wilson S. T.: Stud. Surf. Sci. Catal. 37, 13 (1989).
5. Wilson S. T.: Stud. Surf. Sci. Catal. 58, 137 (1991).
6. Davis M. E., Lobo R. F.: Chem. Mater. 4, 756 (1992).
7. Kessler H., v: *Comprehensive Supermolecular Chemistry* (Alberti G., Bein T., ed.), sv. 7, str. 425. Pergamon, London 1995.
8. Lobo R. F., Zones S. I., Davis M. E.: J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem. 21, 47 (1995).
9. Cundy C. S.: Collect. Czech. Chem. Commun. 63, 1699 (1998).
10. *Molecular Sieves, Science and Technology. 1. Synthesis* (Karge H. G., Weitkamp J., ed.). Springer, Berlin 1998.
11. Szostak R.: *Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification*. Blackie Acad. & Prof., London 1998.
12. Čejka J.: Chem. Listy 92, 13 (1998).
13. Venuto P. B.: Microporous Mater. 2, 297 (1994).
14. Corma A.: Chem. Rev. 97, 2373 (1997).
15. Feast S., Lercher J. A.: Stud. Surf. Sci. Catal. 102, 363 (1996).
16. Hölderich W., v: *Comprehensive Supermolecular Chemistry* (Alberti G., Bein T., ed.), sv. 7, str. 671. Pergamon, London 1995.
17. Sheldon R. A., Arends I. W. C. E., Lempers H. E. B.: Collect. Czech. Chem. Commun. 63, 1724 (1998).
18. Čejka J., Žilková N., Šponer J. E., Wichterlová B.: Collect. Czech. Chem. Commun. 63, 1769 (1998).
19. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: Nature 359, 710 (1992).
20. Ying J. Y., Mahnert C. P., Wong M. S.: Angew. Chem., Int. Ed. 38, 56 (1999).
21. Rathouský J., Zukalová M., Zukal A.: Chem. Listy 91, 413 (1997).
22. Cronstedt F. A.: Akad. Hankl. Stockholm 18, 120 (1756).
23. Smith J. V., Pluth J. J., Boggs R. C., Howard D. G.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 363.
24. Galli E., Vezzalini G., Quartieri S., Alberti A., Franzini M.: Zeolites 19, 318 (1997).
25. Heslop R. B., Jones K.: *Anorganická chemie*, str. 219. SNTL, Praha 1976.
26. Taylor W. H.: Z. Kristallogr. 74, 1 (1930).
27. Pauling L.: Z. Kristallogr. 74, 213 (1930).
28. Pauling L.: Proc. Am. Acad. Sci. 16, 453 (1930).
29. Pauling L.: *The Nature of Chemical Bond*. Cornell, Ithaca 1960.
30. Ratnasamy P., Kumar R.: Catal. Today 9, 329 (1991).
31. Čejka J., Wichterlová B., Vondrová A., Vorbeck G., Fricke R.: Zeolites 14, 147 (1994).

32. Takewaki T., Beck L. W., Davis M. E.: *J. Phys. Chem. B* 103, 2674 (1999).
33. Dempsey E., Kuhl G. H., Olson D. H.: *J. Phys. Chem.* 73, 387 (1969).
34. Hunger M., Anderson M. W., Ojo A., Pfeifer H.: *Micro-porous Mater.* 1, 17 (1993).
35. Schroeder K. P., Sauer J.: *J. Phys. Chem.* 97, 6578 (1993).
36. Wichterlová B., Dědeček J., Sobalík Z.: *Proceedings 12th Intern. Zeolite Conference Baltimore 1998*, str. 941. Materials Research Society, Warrendale 1998.
37. *Atlas zeolitových struktur*, v *Zeolites* 17, 1 (1996).
38. Barrer R. M.: *J. Chem. Soc.* 1948, 2158.
39. Argauer R. J., Olson D. H., Landolt G. R.: US 3 702 886.
40. Flanigen E. M., Bennet J. M., Groce R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Smith J. V.: *Nature* 271, 512 (1978).
41. Taramasso M., Perego G., Notari B.: US 4 410 501.
42. Bellussi G., Fattore V.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69, 79 (1991).
43. Szostak R., Thomas T. L.: *J. Catal.* 100, 555 (1986).
44. Kotasthane A. E., Shiralkar V. P., Hegde S. G., Kulkarni S. B.: *Zeolites* 6, 253 (1986).
45. Wichterlová B., Vorbeck G., Fricke R., Richter-Mendau J., Čejka J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, 799 (1992).
46. Vorbeck G., Jänchen J., Parlitz B., Schneider M., Fricke R.: *Chem. Commun.* 1994, 123.
47. Takewaki T., Beck L. W., Davis M. E.: *J. Phys. Chem. B* 103, 2674 (1999).
48. Morris R. E., Weigel S. J.: *Chem. Soc. Rev.* 26, 309 (1997).
49. Petrovic I., Navrotsky A., Zones S. I., Davis M. E.: *Chem. Mater.* 5, 1805 (1993).
50. Flanigen E. M., Patton R. L.: US 4 073 865.
51. Kessler H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 52, 17 (1989).
52. Watson J. N., Iton L. E., Keir R. I., Thomas J. C., Dowling T. L., White J. W.: *J. Phys. Chem. B* 101, 10094 (1997).
53. Dokter W. H., van Gardener H. F., Beelen T. P. M., van Santen R. A.: *Angew. Chem.* 34, 73 (1995).
54. Burkett S. L., Davis M. E.: *J. Phys. Chem.* 98, 4647 (1994).
55. Burkett S. L., Davis M. E.: *Chem. Mater.* 7, 1453 (1995).
56. Ravishankar R., Kirschhock C. E. A., Knops-Gerrits P. P., Feijen E. J. P., Grobet P. J., Vanoppen P., De Schryver F. C., Mieke G., Fuess H., Schoeman B. J., Jacobs P. A., Martens J. A.: *J. Phys. Chem. B* 103, 4960 (1999).
57. Kirschhock C. E. A., Ravishankar R., Verspeurt F., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens J. A.: *J. Phys. Chem. B* 103, 4965 (1999).
58. Kirschhock C. E. A., Ravishankar R., Van Looveren L., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens J. A.: *J. Phys. Chem. B* 103, 4972 (1999).
59. Zones S. I., Olmstead M. M., Santilli D. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1495 (1992).
60. Zones S. I., Santilli D. S.: *Proceedings 9th Intern. Zeolite Conference*, str. 171. Butterworth-Heinemann, Stoneham 1993.
61. Perego G., Millini R., Bellussi G.: cit. 10, str. 188.
62. Hazel D., Schock R. U. Jr., Gorden M.: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2256 (1949).
63. Weber W. J. Jr., Stumm W.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 237 (1965).
64. Notari B.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37, 413 (1988).
65. Bellussi G., Carati A., Clerici M. G., Esposito A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63, 421 (1991).
66. Szostak R.: *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand-Reinhold, New York 1992.
67. Leonowicz M. E., Lawton J. A., Lawton S. L., Rubin M. K.: *Science* 264, 1910 (1994).
68. Lawton S. L., Leonowicz M. E., Partidge R. D., Chu P., Rubin M. K.: *Microporous Mesoporous Mater.* 23, 109 (1998).
69. Corma A., Fornes V., Pergher S. B., Maesen T. L. M., Buglass J. G.: *Nature* 396, 353 (1998).

J. Čejka and N. Žilková (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Synthesis and Structure of Zeolites**

This review provides general description and definition as well as basic information on the synthesis and structure of zeolite molecular sieves. Formation of zeolite structures starting from primary and secondary building units is dealt with. Principles of mechanisms of zeolite synthesis, function of organic templates in the synthesis, and possibilities of isomorphous substitution into the siliceous framework are outlined. New trends in the zeolite synthesis are mentioned. A review with 69 references.

HEXANITROKOBALTITAN SODNÝ, Na₃[Co(NO₂)₆], JAKO ČINIDLO V ORGANICKÉ ANALÝZE

JÍŘÍ GASPARIČ

Katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Karlova, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové

Došlo dne 16.IX.1999

Klíčová slova: hexanitrokobaltitan sodný, nitrosace, nitrace, chelatace, iontově-párová extrakce, stanovení fenolů

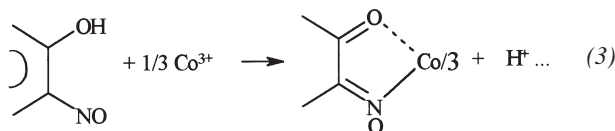
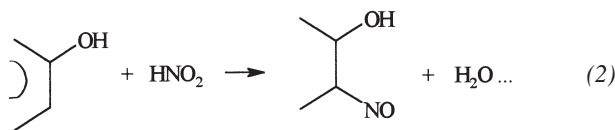
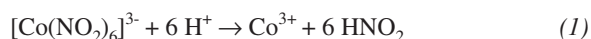
Obsah

1. Úvod
2. Činidlo
3. Aplikace v organické analýze
 - 3.1. Metody založené na nitrosaci a chelataci
 - 3.2. Metody založené na vzniku nitroderivátů
 - 3.3. Metody založené na oxidaci
 - 3.4. Metody založené na tvorbě iontových asociátů
4. Závěr

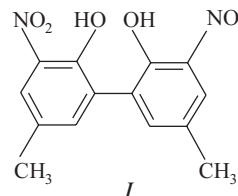
1. Úvod

V roce 1885 Ilinski a von Knorre¹ jako první popsali tvorbu komplexů vznikajících reakcí *o*-nitrosofenolů, jmenovitě 1-nitroso-2-naftolu, se solemi těžkých kovů. Reakce a vlastnosti těchto komplexů byly postupně studovány řadou autorů, viz např.²⁻⁷ a dnes patří 1-nitroso-2-naftol běžně do seznamu organočinidel pro stanovení těchto kovů, zejména Co(III). Protože vzniklé elektricky neutrální komplexy jsou velmi málo rozpustné ve vodě, bylo pro spektrofotometrické účely navrženo použití odpovídajících sulfokyselin, např. 1-nitroso-2-naftol-3,6-disulfonové kyseliny nebo 2-nitroso-1-naftol-4-sulfonové kyseliny^{8,9}. Reakce se používá i v opačném směru, tj. ke spektrofotometrickému stanovení dusitanů¹⁰ nebo resorcinu¹¹. V prvním případě jsou činidla resorcin + zirkonyl chlorid, ve druhém případě bylo doporučeno provádět reakci s dusitanem sodným a Co(II) solí za přítomnosti tenzidu, aby bylo možno vzniklý komplex vyhodnotit spektrofotometricky.

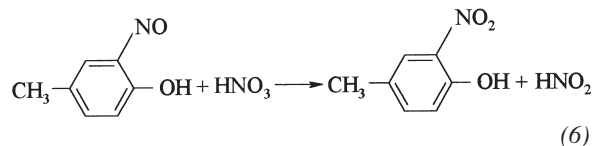
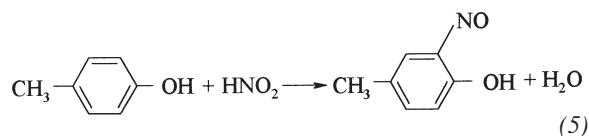
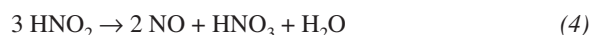
V roce 1955 zavedl Feigl¹² modifikaci této reakce pro důkaz *p*-substituovaných fenolů kapkovou reakcí (spot test). Jako činidla použil hexanitrokobaltitanu sodného v prostředí kyseliny octové a předpokládal tři reakční stupně vedoucí nakonec k tvorbě charakteristicky zbarveného chelátu kobaltu s příslušným *o*-nitrosofenolem:



Po dvaceti letech zjistili Smith a Garstová¹³, že v případě *p*-kresolu není barevným produktem (chromogenem) reakce předpokládaný chelát kobaltu s *o*-nitroso-*p*-kresolem, ale *o*-nitro-*p*-kresol. Reakci 2 molů *p*-kresolu s 1,2 molu činidla prováděli v prostředí asi 30%ní kyseliny octové a identifikaci produktů reakce provedli chromatografií na tenké vrstvě a po izolaci chromogenu pomocí stanovení teploty tání, UF, IČ a NMR a HS spekter. Jako vedlejší produkt reakce identifikovali 2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyl-3,3'-dinitrobifenylole (I). V izo-



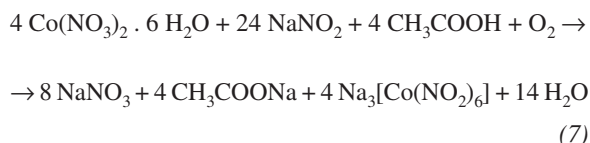
lovaném produktu reakce nenalezli za použití atomové absorpční spektrometrie ani stopu kobaltu. Vznik nitrofenolů vysvětlili tím, že kyselina dusitá vznikající z činidla ve vodném prostředí může disproportionovat za vzniku kyseliny dusičné (4) a ta potom vzniklé nitrosofenoly (5) snadno zoxiduje na nitrofenoly^{14,15} (6).



Obou reakcí využívala řada dalších autorů (viz dále) pro praktické analytické aplikace. Je však velmi zajímavé, že v obou skupinách prací, jejichž chemismus si navzájem zdánlivě odporuje, se autoři vzájemně necitují a neodvolávají se ani na práce objasňující vlastnosti činidla a uvažovaných komplexů, které jsou dnes již dostatečně známy.

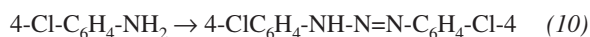
2. Činidlo

Hexanitrokobaltitan sodný se snadno připravuje¹⁶ (7) smísením roztoků



dusičnanu kobaltnatého a dusitanu sodného za přídavku kyseliny octové a poté se směsí prohání 1 hodinu vzduch. Z reakční směsi se produkt vysráží přídavkem ethanolu. Preparát činidla je dnes běžně v prodeji, protože se používá v anorganické analýze pro důkaz¹⁷ a stanovení¹⁸ draslíku. Pro analytické účely bylo navrženo připravit roztok činidla přímým smísením uvedených roztoků bez izolace tuhého preparátu¹⁹. Struktura činidla a vlastnosti jeho vodných roztoků byly velice důkladně studovány²⁰⁻²³. Dnes je jasné, že v krystalickém stavu má hexanitrokobaltitan sodný pravidelnou oktahedrální strukturu se všemi nitroskupinami vázanými přes dusík. Ve vodném roztoku se velice rychle (během několika minut) přeměňuje v tom smyslu, že se nitroligandy zaměňují za ligandy vody, např. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ a případně za skupiny -ONO atd., takže v roztoku se po čase nachází řada komplexů, většinou vždy se čtyřmi nitroskupinami. Rovněž dochází ve vodném roztoku k redukci Co(III) na Co(II) a k oxidaci NO_2^- na NO_2 , který je hydrolyzován na NO_2^- a NO_3^- . Starší roztoky bylo proto doporučeno aktivovat přídavkem dusitanu sodného²⁴. Pod pH 4 se činidlo ve vodném roztoku rozkládá za vývoje N_2O_4 , v alkalickém prostředí se srážejí hydroxidy kobaltu.

Hexanitrokobaltitan je obecně aktivním nitrosacním činidlem²⁵. Tak nitrosuje ve vodném prostředí při pH 4,3–5 ve velmi dobrém výtěžku řadu organických látek obsahujících aminoskupinu. Hydrazidy poskytují příslušné acyl azidy, viz např. (8), arensulfonylhydraziny arensulfonylazidy (9) a primární aromatické aminy 1,3-diaryltriazeny (10). Při reakci s primárními aminy může dojít i k diazotaci a vzniku azobarviv.



3. Aplikace činidla v organické analýze

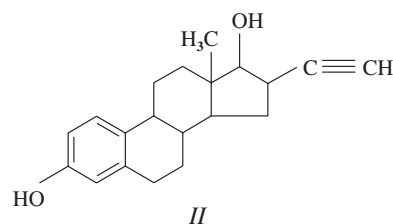
Dosud uveřejněné práce o použití činidla pro důkaz, identifikaci a stanovení organických sloučenin je možno s hlediska chemismu reakce rozdělit do následujících skupin:

3.1. Metody založené na nitrosaci a chelataci

Podle původní Feiglovy myšlenky byly skutečně připraveny reakcí 1 molu hexanitrokobaltitanu se 3 moly *p*-kresolu

v prostředí methanolu a současně dvěma dalšími cestami, a to butylinitritovou metodou a postupem podle Baudische, komplexy *o*-nitroso-*p*-kresolu s trojmocným kobaltem a pomocí NMR a IČ spekter potvrzena jejich struktura s tím, že se jedná o identické látky lišící se jen přítomností vedlejších produktů. Autorům se podařilo ze získaných preparátů izolovat pouze *trans*-izomer²⁶.

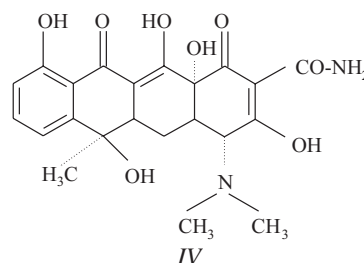
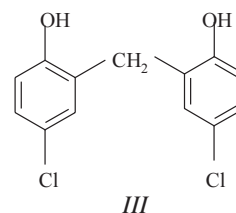
Vzniku barevných komplexů trojmocného kobaltu s *o*-nitrosofenoly podle původního Feiglova návrhu bylo použito v případě 2-naftolu a benzonaftolu po reakci s hexanitrokobaltitanem k jejich identifikaci¹⁹, ale rovněž k nepřímému stanovení celé řady fenolů atomovou absorpční spektrometrií²⁷. V posledním případě připravovali autoři komplexy reakcí v prostředí 0,14–1,00 M kyseliny octové, molární poměr Co^{3+} /fenol zachovávali 1,89 a komplexy extrahovali z reakční směsi methylisobutylketonem. Pozitivní reakci dávaly i fenoly s volnou *p*-polohou. Obdobně byl stanovován i ethinylestradiol²⁸ (II).



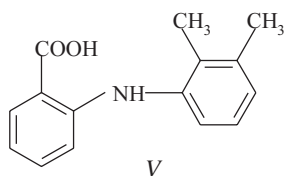
3.2. Metody založené na vzniku nitroderivátů

Objasnění produktů reakce Smithem a Garstovou¹³ vedlo řadu autorů k tomu, že na základě stejných podmínek navrhli postupy jednak pro důkaz a identifikaci, tak pro spektrofotometrické stanovení řady fenolických látek, zejména přírodních látek a léčiv²⁹⁻³⁸, např., dichlorofenu³² (III) a tetracyklinu³⁸ (IV).

V těchto pracích rezultuje při reakci po zalkalizování reakční směsi žluté zbarvení, což autoři logicky přisoudili vzniku příslušných nitrofenolátů. Při interpretaci svých výsledků se odvolávají na práci Smitha a Garstové, avšak produkty barevné reakce žádný z nich neizoloval a neidentifikoval.

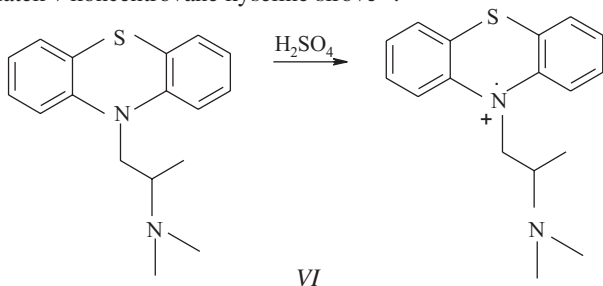


val. Jak dokázaly naše pokusy, není postup podle Smitha a Garstové omezen pouze na *p*-substituované fenoly³⁹. Pravděpodobně sem zřejmě rovněž náleží barevná reakce použitá pro spektrofotometrické stanovení mefenamové kyseliny (V). Autoři⁴⁰ hovoří o vzniku komplexu, podle našich výsledků³⁹ jsou chromogenem reakce nitroderiváty.



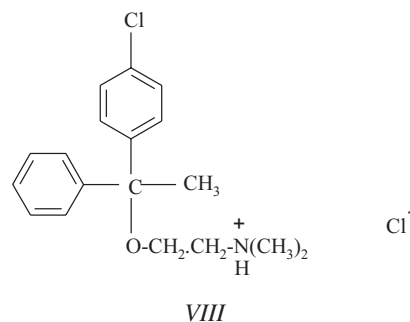
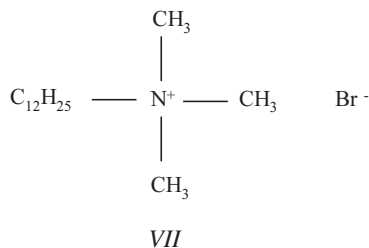
3.3. Metody založené na oxidaci

Do této skupiny je možno zařadit reakce hexanitrokobaltitanu s fenothiazinovými deriváty, prováděné v kyselině fosforečné⁴¹, u nichž se předpokládá, že vzniklá zbarvení je nutno přičíst vzniku příslušných radikálových iontů, např. (VI), protože spektra vzniklých roztoků jsou identická s roztoky těchto látek v koncentrované kyselině sírové⁴².



3.4. Metody založené na tvorbě iontových asociátů

Tato aplikace použitá pro nepřímé stanovení jednak kationaktivních tenzidů⁴³, např. dodecyltrimethylamonium bromidu (VII) a tetraheptylamonium bromidu, jednak kationtů léčiv⁴⁴, např. hydrochloridu chlorphenoxaminu (VIII), je založena na extrakci iontového asociátu kationtu analytu s protiiontem $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ vhodným organickým rozpouštědlem a stanovením kobaltu atomovou absorpční spektrometrií. Extrakčně spektrofotometrických metod se v tomto případě nepoužívá, zřejmě vzhledem k nestabilitě aniontu, projevující se změnami vlnové délky maxima absorpce (viz kapitola 2.).



4. Závěr

Jak je z uvedeného přehledu patrné, stal se hexanitrokobaltitan sodný pro své vlastnosti v organické analýze činidlem aplikovatelným jak v kvalitativní analýze k důkazu látek barevnými reakcemi, tak v kvantitativní analýze spektrofotometrickými metodami (spektrofotometrie ve viditelné oblasti, atomová absorpční spektrometrie) na základě tvorby nitrosoderivátů a jejich chelátů s trojmocným kobaltem nebo na základě tvorby nitroderivátů fenolických látek nebo derivátů difenylaminu. Některé spektrofotometrické reakce využívají i oxidační schopnosti činidla a schopnosti aniontu být vhodným protiiontem při iontové párovém extrakčně spektrofotometrickém stanovení kationtů léčiv či kationaktivních tenzidů. Určitá protichůdná tvrzení ohledně tvorby nitroderivátů *p*-substituovaných fenolů nebo chelátů trojmocného kobaltu s příslušnými fenoly lze vysvětlit tím, že v obou případech bylo použito poněkud odlišných reakčních podmínek, zejména pokud jde o koncentraci činidla, o použitá rozpouštědla (methanol, kyselina octová) a o postup při zpracování reakční směsi před finálním analytickým vyhodnocením. Je současně ukázkou toho, jak je důležité i při banálních analytických využitích reakcí si nejdříve ověřit skutečný chemismus reakce.

LITERATURA

1. Ilinski M., Knorre G.: Chem. Ber. 18, 699 (1885).
2. Cronheim G. E.: J. Org. Chem. 12, 1 (1947).
3. Shimura H.: J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 76, 867, 870 (1955).
4. Callahan C. M., Fernelius W. C., Block B. P.: Anal. Chim. Acta 16, 101 (1957).
5. Chatterji K. K.: Anal. Chim. Acta 20, 423 (1959).
6. Charalambous J., Soobramanian G., Betts A., Bailey J.: Inorg. Chim. Acta 60, 151 (1982).
7. Barjesteh H., Charalambous J., Pathirana N. D.: Polyhedron 12, 883 (1993).
8. Holzbecher Z., Diviš L., Král M., Šůcha L., Vlácil F.: Organická činidla v anorganické analýze. SNTL, Praha 1975.
9. Němcová I., Čermáková L., Gasparič J.: Spectrophotometric Reactions, str. 97. M. Dekker, New York 1996.
10. Gabbay J., Almog Y., Davidson M., Donagi A. E.: Analyst 102, 371 (1971).
11. Iohannes I., Melder L.: Eesti NSV Teaduste Akad. Tolmet. Keemia 37, 112 (1988); Chem. Abstr. 109, 157908 (1988).

12. Feigl F.: *Anal. Chem.* 27, 1315 (1955).
13. Smith R. V., Garst M. J.: *Anal. Chim. Acta* 65, 69 (1973).
14. Bunton C. A., Hughes E. D., Minkoff G. J., Reed R. I.: *Nature* 158, 514 (1947).
15. Ingold C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. vyd., str. 337. Cornell University Press, Ithaca 1969.
16. Sova J., Waisser K., Vanžura J., Jiška S.: *Laboratorní cvičení z anorganické chemie*, str. 103. SPN, Praha 1976.
17. Okáč A.: *Analytická chemie kvalitativní*. Academia, Praha 1966.
18. Ben-Bassat A. H. I.: *Talanta* 16, 280 (1969).
19. Zaitsev V. A.: *Apteknoe Delo* 10 (3), 43 (1961).
20. Schutte C. J. H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 334, 304 (1965).
21. Tarasov V. P., Kapanadze T. Sh., Tsintsadze G. V., Baranovskii I. B., Petrushin S. A., Buslaev Yu. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 276, 382 (1984).
22. Buist R. J., Au-Yeung S. C. F., Eaton D. R.: *Can. J. Chem.* 63, 3558 (1985).
23. Sovilj S. P., Vasic V. M., Stojic D. L.: *Spectrosc. Lett.* 31, 71 (1998).
24. Mao C., Wang N.: *Huaxue Shijie* 35 (1), 44 (1994); *Chem. Abstr.* 122, 84913 (1995).
25. Štefane B., Kočevár M., Polanc S.: *J. Org. Chem.* 62, 7165 (1997).
26. Kalia K. C., Kumar A.: *Indian J. Chem. Soc., Sect. A* 16, 49 (1978).
27. Mitsui T., Fujimura Y.: *Bunseki Kagaku* 23, 1303 (1974).
28. Amer M. M., Walash M. I., Haroun I. A., Ashour F. M.: *J. Pharm. Belg.* 33, 297 (1978).
29. Caldas A.: *Anal. Chim. Acta* 49, 194 (1970).
30. Karawya M. S., Ghourab M. G.: *Egypt. J. Pharm. Sci.* 15, 341 (1974, Publ. 1976); *Chem. Abstr.* 86, 111219 (1977).
31. Korany M. A., Abdel-Salam M., Wahbi A. M.: *Analyst* 102, 683 (1977).
32. Wahbi A.-A. M., Abdine H., Korany M., Abdel-Hay M. H.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61, 1113 (1978).
33. Korany M. A., Abdel-Salam N., Abdel-Salam M.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 61, 169 (1978).
34. Abdel-Salam M., Korany M. A.: *Egypt. J. Pharm. Sci.* 18 (1), 29 (1977. Pub. 1979); *Chem. Abstr.* 92, 116515 (1980).
35. Emmanuel J., Naik P. N.: *Indian Drugs* 20, 389 (1983); *Chem. Abstr.* 99, 181538 (1983).
36. Shingbal D. M., Agni R. M.: *Indian Drugs* 20, 167 (1983); *Chem. Abstr.* 98, 149670 (1983).
37. Wahbi A.-A. M., Mohamed M. E., Kariem E. R. A. G.: *Analyst* 108, 886 (1983).
38. Mahrous M. S., Abdel-Khalek M. M.: *Talanta* 31, 289 (1984).
39. Gasparič J.: nepublikované výsledky.
40. Sastry C. S. P., Mangala D. S., Rao K. E.: *Ind. J. Pharm. Sci.* 47 (3), 123 (1985).
41. Sastry C. S. P., Tipirneni A. S. R. P., Suryanarayana M. V.: *East Pharm.* 32 (378), 131 (1989); *Chem. Abstr.* 111, 219375 (1989).
42. Auterhoff H., Kuehn J.: *Arch. Pharm. (Weinheim)* 306, 241 (1973).
43. Chattaraj S., Das A. K.: *Anal. Lett.* 25, 2355 (1992).
44. Issa Y. M., Amin A. S.: *Analisis* 24, 139 (1996).

J. Gasparič (*Department of Biophysics and Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové*): **Trisodium Hexanitrocobaltate, Na₃[Co(NO₂)₆], as Reagent in Organic Analysis**

Sodium hexanitrocobaltate reacts with phenolic compounds under formation of Co chelates of corresponding o-nitrosophenols or under formation of nitrophenols, depending on reaction conditions. With phenothiazine derivatives in phosphoric acid, oxidation takes place and corresponding radical ions are formed. The formation of nitrophenols and the radical ions of phenothiazine is used for spectrophotometric determinations. The Co chelates and ion associates can be used for the indirect determination of phenols or organic cations by atomic absorption spectrometry. Formation of ion associates of the [Co(NO₂)₆]³⁻ anion with organic cations is also utilized in analysis.

ŠPECIÁCIA A STANOVENIE ORTUTI METÓDAMI VYSOKOÚČINNEJ KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFIE

RADOSLAV HALKO a MILAN HUTTA

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH–2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: halko@fns.uniba.sk, hutta@fns.uniba.sk

Došlo dne 14.VI.1999

Kľúčové slová: HPLC, ortuť, špeciácia

Obsah

1. Úvod
2. Stanovenie ortuti a jej zlúčenín metódami HPLC
 - 2.1. HPLC na reverzných fázach
 - 2.2. Chromatografická separácia iónových párov
 - 2.3. Ionexová chromatografia
 - 2.4. Micelárna kvapalinová chromatografia
3. Záver

1. Úvod

Reálne ohrozenie veľkých skupín populácie pri stále širšom používaní ťažkých kovov v priemysle a v poľnohospodárstve obrátilo pozornosť na štúdium výskytu ťažkých kovov v životnom prostredí. Medzi tieto kovy patrí aj ortuť. Do životného prostredia môže ortuť vstupovať vo forme pár kovovej ortuti, po transformácii prchavých organických zlúčenín ortuti alebo dobre rozpustných anorganických zlúčenín ortuti. Tvorba alkyl-zlúčenín z elementárnej ortuti a anorganických zlúčenín ortuti vo vodách morí a jazier je základným článkom celého reťazca premien ortuti v prírode.

V minulosti environmentalisti a toxikológovia často nerozlišovali rozdielne chemické formy prvkov v látkach, hoci majú rozdielne environmentálne správanie sa. Tiež je veľmi rozdielny ich metabolizmus, účinky na živé organizmy a toxicita. Vzhľadom na uvedené skutočnosti je v súčasnosti nevyhnutné a stále aktuálne poznať okrem celkového obsahu ortuti vo vzorke aj jednotlivé formy látok v ktorých sa ortuť nachádza. Preto sa do analytickej praxe zaviedol pojem špeciácia. Špeciácia nie je presne definovaná a autori si ju vysvetľujú rôzne. Ure^{1,2} definuje špeciáciu ako (a) proces identifikácie a kvantifikácie rozdielnych, definovaných špecií, foriem a fáz prítomných v látke; resp. (b) popísanie množstva a druhov prítomných látok – špecií, foriem alebo fáz. Špecie, formy a fázy sú definované (i) funkčne, (ii) operačne, alebo (iii) ako jednotlivé chemické individuá. Florence³ špeciáciu analýzu definuje ako stanovenie koncentrácie jednotlivých fyzikálno-chemických foriem prvku, ktorých súčet tvorí celkovú koncentráciu prvku vo vzorke. Z analytickeho hľadiska sú

environmentálne zaujímavé zlúčeniny ortuti a elementárna ortuť prevažne definované nasledovne⁴: Hg⁰; Hg₂²⁺; Hg²⁺; CH₃-Hg-X; CH₃-Hg-CH₃ a iné.

Na špeciáciu týchto látok sa používa viacero analytických metód. Jednou z týchto metód je vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC). Pre nízke koncentračné úrovne obsahu ortuti vo vzorkách životného prostredia (μg.l⁻¹) je potrebná jej vhodná izolácia pred separáciou a spojenie chromatografickej metódy s citlivými detekčnými systémami.

2. Stanovenie ortuti a jej zlúčenín metódou HPLC

Podľa spôsobu separácie môžeme HPLC metódy rozdeliť do týchto skupín:

- HPLC na reverzných fázach,
- chromatografická separácia iónových párov,
- ionexová chromatografia,
- micelárna kvapalinová chromatografia.

Krátke charakteristiky týchto metód sú uvedené v tabuľke I.

Pre stanovenie ortuti a jej zlúčenín v životnom prostredí je obvyčajne potrebná jej izolácia. Ortuť a jej organické formy sa silne viažu s tio-, amino- a karboxy-skupinami. Tieto komplexotvorné skupiny sa často nachádzajú v prírodných matriciach (sediment, biologické tkanivá, krv, moč a pod.). Na rozbitie väzieb, ktorými sa ortuť viaže v matriciach, boli úspešne vyskúšané halogénvodíkové kyseliny. Jeden z prvých štandardných postupov na izoláciu CH₃Hg⁺ z prírodných matric publikoval v roku 1969 vo svojich prácach Westö^{5,6}. S rôznymi obmenami^{4,7-14} sa tento postup úspešne používa už 30 rokov na stanovenie CH₃Hg⁺ (aj iných organických zlúčenín ortuti) v životnom prostredí. Spoločnou črtou všetkých postupov odvodených od postupu Westö je využívanie halogénvodíkových kyselín HX (HCl, HBr, HI), extrakcia CH₃HgX kovalentnej zlúčeniny do nepolárneho rozpúšťadla (benzén, toulén a iné) a reextrakcia častice CH₃Hg⁺ do vodných roztokov anorganických a organických síru obsahujúcich zlúčenín. Hlavné modifikácie postupu podľa Westö v kombinácii s HPLC analýzou sa sústreďujú na:

- vynechanie kroku reextrakcie do benzénu,
- nahrádzanie klasickej extrakcie kvapalina–kvapalina inými alternatívami extrakcie
- variácie v zložení roztoku halogénvodíkových kyselín,
- variácie v zložení vodnej reextrakčnej fázy.

2.1. HPLC na reverzných fázach

Stanovenie zlúčenín ortuti kvapalinovou chromatografiou s normálnym usporiadaním fáz¹⁵, bolo postupne vytlačené populárnejšou vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou na reverzných fázach (RP HPLC). Ako mobilné fázy sa bežne používajú zmesi polárnych hydroorganických rozpúšťadiel s vodou (metanol–voda resp. acetonitril–voda)^{16,70}. Problémy pri separácii iónových a nízkomolekulových nepolárnych zlúčenín (napr. CH₃HgCl), ktoré slabo interagujú so stacionárnou

Tabuľka I
 Špeciácia ortuti HPLC metódami

| Stacionárna fáza | Mobilná fáza | Stanovované formy | Matrica a úprava vzorky | Detekcia a medza stanovenia | Lit. |
|---|---|--|--|--|----------------------|
| <i>HPLC na reverzných fázach</i> | | | | | |
| RP Altex Spherisorb ODS (250×4,6 mm, 5 μm) | CH ₃ OH-H ₂ O (40:60), 0,01 % 2-sulfanyletanol, 0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5,5) | C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | morské ryby, extrakcia | DPV 40 pg | 19 |
| RP C18 LiChrosorb ODS (250×4 mm, 5 μm) | CH ₃ OH-H ₂ O (60:40), 0,01 % 2-sulfanyletanol, pH 5,5 (octan amónny) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | amperometrická (Ag-AgCl, elektróda) 0,8–1,9 μg.l ⁻¹ | 21 |
| RP Zorbax ODS (250×4,6 mm, 5 μm) | CH ₃ OH-0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny (3:2), 0,01 % 2-sulfanyletanol (pH 5,7) | C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | ryby, extrakcia | AAS resp. DVP 0,6 ng | 8 9 |
| RP C8 Lichrosorb (10 μm) | CH ₃ OH-H ₂ O (6:94), 25 mg.l ⁻¹ 2-sulfanyletanol | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , n-C ₃ H ₇ Hg ⁺ | – | GF AAS (monitorovanie UV 254 nm) | 18 |
| RP C18 Waters Resolve (150×3,9 mm, 5 μm) | gradient A = 0,05 % 2-sulfanyletanol, 0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5,7), B = A + 75 % ACN, od B = 20 % do B = 100 % | C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Hg ²⁺ , (CH ₃) ₂ Hg | – | ICP-AES 32–62 μg.l ⁻¹ | 25 |
| RP-6 Prepacked (250×4,6 mm, 5 μm) | CH ₃ OH-H ₂ O (60:40), 0,01 % 2-sulfanyletanol | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | MIP 75 ng | 20 |
| RP C18 Waters PicoTag | 3 % ACN, 0,05 % 2-sulfanyletanol, 0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5,3–6,8) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , thimerosal | ryby, čistiaci roztok kontaktných šošoviek, voda | ICP-MS 0,6–1,2 ng.ml ⁻¹ | 12 |
| RP C18 Vydac 201 TP (250×4,6 mm, 10 μm) | 3 % CH ₃ OH, 1,5 % ACN, 0,05 % 2-sulfanyletanol, 0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny (pH 6,8) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | ryby, voda, čistiaci roztok kontaktných šošoviek | ICP-MS 70–160 pg | 13 |
| RP C18 Spherisorb ODS 2 (150×3,2 mm, 5 μm) | 1 % ACN, 0,005 % 2-sulfanyletanol, 0,06 mol.l ⁻¹ octan amónny | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | morská voda off-line prekoncentrácia (ditiokarbamátom) | ICP-MS 16–17 ng.l ⁻¹ | 27 |
| RP C18 Shim-pack CLC-ODS (150×6 mm) | CH ₃ OH-octan amónny (40:60), 0,02 % 2-sulfanyletanol (pH 5) | C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | prirodná voda, biologické vzorky | AFS 5–7 ng | 23 |
| RP C18 Chromsper (200×3 mm, 3 μm) | gradient A = 30 % CH ₃ OH, 0,05 mol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5), 0,1 mmol.l ⁻¹ 2-sulfanyletanol, B = 50 % CH ₃ OH, 0,1 mmol.l ⁻¹ 2-sulfanyletanol, 0,02 mmol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5), od A = 100 % 5 min., lineárne zmena na A = 50 % a B = 50 % v rozsahu 1 min. | CH ₃ Hg ⁺ , CH ₃ OC ₂ H ₄ Hg ⁺ , COOHC ₆ H ₄ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ Hg ⁺ , OHCH ₃ NO ₂ C ₆ H ₂ Hg ⁺ , CH ₃ C ₆ H ₄ Hg ⁺ , Hg ²⁺ , mersalylic acid | pôda a sedimenty | UV 230 nm 7–95,1 mg.l ⁻¹ AFS | 22 10 11 24 |
| RP C18 μBondapak (300×6,4 mm resp. 300×3,9 mm, 10 μm) | 65–85 % CH ₃ OH-H ₂ O resp. 55–85 % ACN-H ₂ O, 0,1 mmol.l ⁻¹ EDTA | Hg ²⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | UV 258 nm – | 45 |
| | CH ₃ OH-H ₂ O (78:22), 0,1 mmol.l ⁻¹ EDTA | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | UV 254 nm 8,8–10,8 ng | 35 |
| RP C18 LiChrospher (150×3 mm, 5 μm) | 0,5 mmol.l ⁻¹ 2-sulfanyletanol, 20 % CH ₃ OH, octan amónny (pH 5,5) | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | sediment, extrakcia | UV 230 nm – | 7 |

Tabuľka I – pokračovanie

| Stacionárna fáza | Mobilná fáza | Stanovované formy | Matrica a úprava vzorky | Detekcia a medza stanovenia | Lit. |
|---|---|--|--|---|----------|
| PLRP-S polystyrén-DVB (150×4,6 mm, 5 µm) | CH ₃ OH-ACN-H ₂ O (59:39:0,5), 50 µmol.l ⁻¹ NaDDC | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | – | UV 254 nm 3–20 ng | 14 |
| RP C18 Spherisorb (Tracer) (150×4,6 mm, 5 µm) | CH ₃ OH-H ₂ O (75:25), 0,05 mol.l ⁻¹ KNO ₃ resp. 0,02 mol.l ⁻¹ KNO ₃ | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | prírodná voda | amperometrická resp. coulometrická 0,16–2,8 ng | 34 |
| RP C18 Nova-pak (150×3,9 mm, 4 µm) resp. RP C18 Spherisorb ODS-2 (150×4,6 mm, 3 µm) | CH ₃ OH-H ₂ O (82:12), 50–100 mmol.l ⁻¹ EDTA, 20 mmol.l ⁻¹ DDC resp. CH ₃ OH- -ACN-H ₂ O (71:8:21), 100 mmol.l ⁻¹ EDTA | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | UV 254 nm 0,15–0,5 ng | 37 |
| RP C18 LiChrosper 100 (250×4 mm, 5 µm) | ACN:H ₂ O (58:42), 0,5 mmol.l ⁻¹ APDC, pH 5,5 (H ₃ COOH, NaOH) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | voda a odpadová voda on-line pre- koncentrácia (LichroCART 100 RP-100) ryby a huby, extrakcia (tiemočovinou) | CV AAS 0,15–5 ng.l ⁻¹ | 39 38 |
| RP C18 Hypersil-ODS (80×4,6 mm, 3 µm) | ACN-H ₂ O (65:35), 0,5 mmol.l ⁻¹ NaPDC, pH 5–6,5 (octan amónny) | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | vlasý | CV AAS (HPLC-UV- -PCO-CVAAS) 4 ng.kg ⁻¹ | 40 |
| RP C18 Chromosphere- -ODS (30×4 mm, 5 µm) | | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | CV AAS 80 pg | 41 |
| RP C18 Hypersil-ODS (80×4,6 mm, 3 µm) | ACN-H ₂ O (65:35), 0,5 mmol.l ⁻¹ NaPDC, pH 5–6,5 (octan amónny) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ OC ₂ H ₄ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | prírodná voda on-line prekoncentrácia (RP C18 Hypersil ODS) | CV AAS 5 ng.l ⁻¹ | 42 |
| RP C18 Hypersil-ODS (60×4,6 mm, 3 µm) | | CH ₃ Hg ⁺ | sedimenty a rybie tkanivo, destilácia | CV AAS 40 pg | 43 |
| RP C18 Hypersil-ODS (80×4,6 mm, 3 µm) | | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ mersalylic acid | sedimenty a biologické tkanivá, destilácia | ICP-MS (HPLC- -HPF/HHPN- -ICP-MS) 10–20 pg | 44 |
| RP C18 Spherisorb ODS-2 (150×4,6 mm, 3 µm) | THF-CH ₃ OH (2:1), 50 mmol.l ⁻¹ EDTA, 0,05 mol.l ⁻¹ octánový pufor (pH 4) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ CH ₃ Hg ⁺ | odpadová voda, kečup, ľudský moč | UV-VIS 475 nm 0,3–0,4 ng | 47 |
| RP C18 µBondapak (300×3,9 mm, 10 µm) a RP C18 Nucleosil (150×4,6 mm, 5 µm) | CH ₃ OH-0,05 mol.l ⁻¹ NaCl (70:30) resp. CH ₃ OH-ACN-5 mmol.l ⁻¹ KH ₂ PO ₄ (1/4/5) | C ₆ H ₅ HgCl, (C ₆ H ₅) ₂ Hg, CH ₃ HgCl | – | UV 254 nm – | 48 |
| RP C18 Brownlee Labs. (200×4,6 mm, 5 µm) | CH ₃ OH-octan amónny (80:20), 0,1 mol.l ⁻¹ MBT (pH 6,2) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | voda, čistiaci roztok kontaktných šošoviek | UV 285 nm 0,3–0,5 ng | 49 |
| RP C18 Hypersil ODS 100-5 (250×4 mm, 5 µm) | CH ₃ OH-octan amónny (40:60), 2,2 mmol.l ⁻¹ metyl tioglykolát (pH 5,8) | C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | vodná vzorka | UV 235 nm 630–650 ng.l ⁻¹ 19–25 ng | 50 51 |
| RP C18 Bishoff ODS-II (125×4,6 mm, 5 µm) | 40 mmol.l ⁻¹ cysteín, 0,1 mol.l ⁻¹ kyselina octová (pH 2,9) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | pečeň delfína | CV AAS 200 ng.g ⁻¹ | 52 |

Tabuľka I – pokračovanie

| Stacionárna fáza | Mobilná fáza | Stanovované formy | Matrica a úprava vzorky | Detekcia a medza stanovenia | Lit. |
|---|---|--|---|---|----------|
| RP C18 Separon SGX (150×3 mm, 5 μm) | 40 % ACN, 0,4 mmol.l ⁻¹ CDTA, pH 2 (H ₂ SO ₄) | Hg ²⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | – | UV-VIS 500 nm (pok. derivatizácia, ditizón, CTMAB 1–5,1 ng | 55 |
| | 20 % ACN, 0,2 mmol.l ⁻¹ CDTA, pH 2 (H ₂ SO ₄) | Hg ²⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | – | TMA (off-line spojenie s HPLC) 0,3 ng | 56 |
| Mikrokolóna STR-ODS-H (125×0,51 mm, 5 μm) | | | odpadová voda | 0,1 ng | 53 |
| ODS LS-40 (Toyosoda) (300×16 μm) | ACN-H ₂ O-(CH ₃) ₂ SO (dimetyl sulfoxid) (70:30:1) resp. 0,2 mol.l ⁻¹ cysteín, 0,02 mol.l ⁻¹ kyselina octová (pH 2,2) | CH ₃ HgSH, C ₂ H ₅ HgSH, CH ₃ (CH ₂) ₂ HgSH, resp. CH ₃ (CH ₂) ₃ HgSH, resp. Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | – | CV AAS 20 ng | 54 |
| RP C18 Lichrospher (250×4 mm, 5 μm) | ACN-0,1 mol.l ⁻¹ Kbr (gradient 35:65–100:0) | HgCl ₂ , (C ₆ H ₅) ₂ Hg, C ₆ H ₅ HgOAc, CH ₃ HgCl | kondenzovaný plyn | CV AAS 10 ng.ml ⁻¹ | 71 |
| <i>Chromatografická separácia iónových párov</i> | | | | | |
| RP C18 IBM (250×4 mm, 5 μm) | CH ₃ OH-H ₂ O (60:40), 0,15 mol.l ⁻¹ NaCl, 0,01 mol.l ⁻¹ TBAB | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ CH ₂ Hg ⁺ | riečna voda | UV 254 nm resp. DCP-AES 0,2–8 ng resp. 175–255 ng | 58 |
| RP C18 Chemcosorb ODS (100×3 mm, 5 μm) | 0,1 mol.l ⁻¹ HClO ₄ ⁻ , 1 mmol.l ⁻¹ KCl, 1 % CH ₃ CN | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | čistiace roztoky kontaktných šošoviek | PAD 1,2–1,8 mg.l ⁻¹ | 59 |
| RP C18 Spherisorb ODS-2 (150×4,6 mm, 5 μm) | 0,5 % L-cysteín (pH 5) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | morská voda 0,03–0,11 ng.ml ⁻¹ | ICP-MS | 61 |
| RP C18 PEEK (50×1,6 mm) | ACN-H ₂ O (20:80), 5 mmol.l ⁻¹ amónium pentánsulfonát (pH 3,4) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | moč | ICP-MS 7 pg | 60 |
| <i>Ionexová chromatografia</i> | | | | | |
| Separon Six (silikagél) CGC (150×3 mm, 5 mm) | 0,1 mmol.l ⁻¹ NaBr, 5 % CH ₃ OH, pH 2 (H ₂ SO ₄) | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | UV-VIS, pokolónová (pok.) derivatizácia ditizón a CTMAHS 1,1–6,2 ng | 64 |
| HPIC-CS-5 (Dionex) | 1 mmol.l ⁻¹ kyselina octová, 1 mmol.l ⁻¹ NaClO ₄ , 5 mmol.l ⁻¹ cysteín, pH 4,4 (NaOH) | Hg ²⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | odpadová voda on-line prekoncentrácia (LiChroCART RP C18 a HPIC CG-5 Dionex) | CV AAS 2–10 ng | 63 |
| <i>Micelárna kvapalinová chromatografia</i> | | | | | |
| RP C18 Spherisorb ODS 2 (250×4,6 mm, 10 μm) modifikovaná 1 mmol.l ⁻¹ DDAB (tvorba vezikúl) | 5 % ACN, 0,2 mmol.l ⁻¹ DDAB, 0,005 % 2-sulfanyletanol, 10 mmol.l ⁻¹ octan amónny (pH 5) | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ | morská voda, ľudská moč, odpadová a morská voda, ľudská moč prekoncentrácia (Sep-Pack RP C18, 2-sulfanyletanol) | CV AAS 0,1–0,2 mg.l ⁻¹ MIP-AES 0,15–0,35 ng.ml ⁻¹ | 66 67 |
| RP C18 Separon CGC (30×3 mm, 5 mm) | 0,05 mol.l ⁻¹ CTMABr, 1 mM-DCTA 4 % 2-propanol, pH 2 (H ₂ SO ₄) | Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺ | – | UV-VIS 500 nm (pok. derivatizácia ditizónom) 1–3 ng | 68 |

fázou, boli riešené tým, že rôzne chemické zlúčeniny ortuti boli separované ako stabilné neutrálne komplexy („charge-neutralization reversed-phase chromatography“)¹⁷.

Ako jedno z prvých komplexotvorných činidiel bol použitý 2-sulfanyletanol¹⁸, ktorý bol pridaný do mobilnej fázy, kde reagoval za vzniku neutrálnych komplexov s organickými zlúčeninami ortuti počas elúcie¹⁹. Ako detekčnú metódu použili elektrochemickú detekciu – diferenčne pulznú voltampometriu (DPV) resp. atómovú absorpčnú spektrometriu^{8,9} (AAS), detektor s mikrovlnne indukovanou plazmou²⁰ (MIP), amperometrickú detekciu²¹, fotometrickú detekciu v ultrafialovej oblasti (UV) pri 230 nm (cit.^{7,22}). Nízke medze stanovenia (5–7 ng) analytov v reálnych vzorkách životného prostredia, ako prírodná voda, biologické vzorky²³ a sedimenty^{10,11,24} boli dosiahnuté použitím atómového fluorescečného spektrometrického detektora (AFS) alebo spojením RP HPLC s atómovou absorpčnou spektrometriou s atomizáciou v grafitovej kvete¹⁸ (GF AAS) a atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou²⁵ (ICP-AES).

V spojení RP HPLC s hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) vyšší obsah organických zlúčenín v mobilnej fáze spôsobuje problémy, ako klesanie citlivosti detektora²⁶ a preto pri izokratckej elúcii sa v mobilnej fáze používa najviac 5 až 30%-ný obsah organického modifikátora^{12,13}. V práci²⁷ použili na zníženie medze stanovenia analytov ICP-MS detekciu v kombinácii s off-line prekoncentráciou zlúčenín ortuti s ditiokarbamátom na Dionex predkolóne. Medza stanovenia pre CH₃HgCl bola 16 ng.l⁻¹ a pre HgCl₂ 17 ng.l⁻¹, čo predstavovalo približne 50 násobný prekoncentračný faktor.

Ditiokarbamáty sú často používanými komplexotvornými činidlami, ktoré vytvárajú stabilné neutrálne komplexy s iónmi kovov, naviazanými na ich tiolovú skupinu. Tvorba komplexov dovoľuje separovať, pri vhodných separačných podmienkach, od seba niektoré kationy kovov²⁸⁻³¹ ako Co(II), Ni(II), Cu(II), Co(II a III), Cd(II), Cr(III), Pb(II), Bi(III), Tl(III), Pt(II), Fe(III), Pa(II) a Hg(II). Štúdie stanovenia zlúčenín ortuti ukazujú, že tvorba ditiokarbamátových komplexov je väčšinou uskutočnená mimo kolóny, tieto sú extrahované do chloroformu a rozpustené v metanole resp. acetonitrile a následne separované RP HPLC metódou. Ligand s nízkou koncentráciou musí byť tiež prítomný v mobilnej fáze, aby sa zabránilo disociácii komplexu^{32,33}. Mobilná fáza bola vhodne zvolená podľa typu detekčnej metódy. Pre UV detekciu a elektrochemickú detekciu to bola zmes metanol–voda³⁴⁻³⁷ a pre atómovú absorpčnú spektrometriu studených pár (CV AAS) a ICP-MS zmes acetonitril–voda^{38-44,71}. Tvorba ditiokarbamátových komplexov s organickými zlúčeninami ortuti (používanými vo farmaceutickom priemysle ako baktericídne látky) bola využitá aj v prácach Parkina^{36,45,46}. Separácie ditiokarbamátových komplexov boli robené na oktadecylsilikagelových analytických kolónach (RP C18) s elučným poradím podľa klesajúcej polarizácie CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺, C₆H₅Hg⁺ ... atď. a ako posledný eluoval komplex Hg²⁺ (cit.^{34,38,39}). Spojenie HPLC s pokolónovou fotochemickou (UV) oxidáciou a CV AAS (UV-PCO-CVAAS) (cit.^{40-43,69}) resp. s rozprašovaním za vysokého tlaku a ICP-MS (HPF/HHPN-ICP-MS) (cit.⁴⁴) ako vysoko citlivými detekčnými metódami, využil Falter⁷⁹ a kol. na stanovenie zlúčenín ortuti v rôznych vzorkách (vlasy, prírodná voda, sedimenty a biologické tkanivá). Najnižšiu medzu stanovenia 0,05 ng.l⁻¹

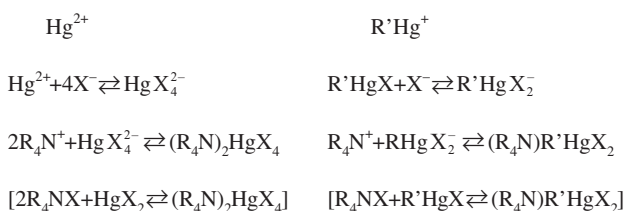
autori dosiahli ak použili on-line prekoncentráciu na RP C18 Hypersil ODS kolóne.

Z ďalších komplexotvorných činidiel vytvárajúcich komplexy so zlúčeninami ortuti a ich stanovení RP HPLC metódou, boli použité: komplexy ditizónu⁴⁷, 6-sulfanylpurinu⁴⁸, 2-sulfanylbentiazolu⁴⁹, metyl sulfanylglykolátu^{50,51}, cysteínu^{52,54} a CDTA (cit.^{55,56}).

2.2. Chromatografická separácia iónových párov

Chromatografická separácia iónových párov na reverzných fázach, môže tiež riešiť problémy separácie iónových látok. Separácia kationov je dosiahnutá ich komplexáciou s vhodným ligandom pridaným do mobilnej fázy a iónovým párovaním negatívne nabitého komplexu s ión-párovacím činidlom alebo výmenou ich katiónu s protiíonom ión-párovacieho činidla³².

Rovnováhy uplatňujúce sa pri separácii Hg(II) halogenidov a halogénkomplexov v prítomnosti protiónu (tetra-n-butylamónium halogenidu):



Zvyšovanie pH hodnoty mobilnej fázy znižuje retenčné faktory komplexov kovov. To naznačuje, že elektrostatický efekt medzi stacionárnou a mobilnou fázou má dôležitý vplyv na retenciu komplexov kovov⁵⁷. Ho a Uden⁵⁸, sa zaoberali vplyvom koncentrácie konkurečného aniónu Cl⁻, koncentrácie organického modifikátora (metanol) a koncentrácie ión-párovacieho činidla tetrabutylamónium bromidu (TBABr) v mobilnej fáze na stanovenie ortuti a jej zlúčenín. Typické pre chromatografickú separáciu iónových párov bolo zvyšovanie retenčných faktorov analytov so zvyšovaním koncentrácie ión-párovacieho činidla TBABr. Prídavok organického modifikátora do mobilnej fázy, tiež zlepšuje tvar píkov a zvyšuje účinnosť, čo bolo využité v práci⁵⁹ prídavkom 1% acetonitrilu do mobilnej fázy. V práci⁶⁰ autori úspešne stanovili zlúčeniny ortuti ako štandardného prídavku do vzorky moča ICP-MS detekciu. Autori v práci⁶¹ využili pre separáciu 0,5 % roztok cysteínu (pH 5,0) ako ión-párovacieho činidla. Vynechanie organického rozpúšťadla v mobilnej fáze malo pozitívny vplyv na ICP-MS detekciu.

2.3. Ionexová chromatografia

V ionexovej chromatografii našla uplatnenie pri špeciácii ortuti⁶³ hlavne anexová chromatografia cysteínových komplexov, pravdepodobne kvôli vysokým hodnotám distribučných konštánt Hg (II) na katexoch pri obvyklých zloženiach mobilných fáz, čo si vyžiadalo používanie agresívnych mobilných fáz⁶². Porovnaním rôznych typov stacionárnych fáz na simultánne stanovenie zlúčenín ortuti s pokolónovou derivatizáciou ditizónom v micelárnom prostredí a následnou UV-VIS detekciou, sa zaoberali autori v práci⁶⁴. Z testovaných sorbentov

Separon SIX, Separon SGX-NH₂ a Separon HEMA-S, bol najvhodnejší na separáciu Hg²⁺, CH₃Hg⁺ a C₆H₅Hg⁺ Separon SIX.

2.4. Micelárna kvapalinová chromatografia

Hlavný rozdiel micelárnej kvapalinovej chromatografie (MLC) a klasickej RP HPLC je daný homogenitou hydroorganického roztoku a mikroheterogenitou micelárnych roztokov nad kritickou micelárnou koncentráciou, ako aj z toho vyplývajúcim uplatnením sekundárnej rovnováhy v micelárnych mobilných fázach⁶⁵.

Vlastnosti micelárnych systémov boli využité v prácach^{66,67} kde autori modifikovali povrch stacionárnej fázy pred separáciou roztokom didodecyldimetylamónium bromidu (DDAB). Prídavok DDAB do mobilnej fázy (acetonitril, 2-sulfanyletanol) s 0,2 mmol.l⁻¹ koncentráciou spôsobil tvorbu vezikúl, ktorých prítomnosť umožňovala pri separácii realizovať nielen hydrofóbné interakcie, ale tiež elektrostatické interakcie s ionizovanými analytmi. Použitie surfaktantu tiež zlepšilo detekciu ortuti CV AAS a CV-MIP-AES.

Interakcie medzi analytom, stacionárnou a micelárnou fázou charakteristické pre MLC boli využité v práci⁶⁸ pri špeciácii ortuti ako bromokomplexov na krátkej RP C18 kolóne (30×3 mm). Ako micelárna mobilná fáza bol použitý kationický surfaktant cetyltrimetylamónium bromid (CTMABr) s prídavkom kyseliny 1,2-cyklohexándiaminotetraoctovej (CDTA), 2-propanolu a pH upraveným na hodnotu 2,0 kyselinou sírovou (H₂SO₄). Elučné poradie bolo CH₃Hg⁺, C₆H₅Hg⁺ a Hg²⁺. Komplex [HgBr₄]²⁻ sa separoval iónovýmenným, zatiaľ čo CH₃HgBr a C₆H₅HgBr hydrofóbnym mechanizmom. Na detekciu bol využitý systém s pokolónovou derivatizáciou ditizónom a následnou spektrofotometrickou detekciou komplexov ditizónu pri 500 nm.

3. Záver

Na špeciáciu ortuti HPLC metódami sa zlúčeniny ortuti najčastejšie komplexujú pred alebo počas separácie 2-sulfanyletanolom resp. ditiokarbamátmi ako komplexotvornými činidlami. Uplatnenie tiež našli sekundárne rovnováhy pri separácii zlúčenín ortuti iónovým párovaním a MLC, pridaním vhodného ión – párovacieho činidla resp. surfaktantu. Najčastejšie používanými detekčnými technikami sú techniky molekulevej spektrometrie a atómovej spektrometrie. Výrazný posuv je vidieť v uplatňovaní ICP-MS a elektrochemických metód.

Hlavnými problémami spojenými s uplatňovaním HPLC špeciácie pri analýze komplexných vzoriek (environmentálne, biologické) ovplyvňujúcimi jednak separačný proces a tiež detekčné parametre sú:

- relatívne vysoké požadované koncentrácie ortuti v chemikáliách používaných pre prípravu mobilných fáz, ako aj roztokov pre izoláciu ortuti a organoortuťnatých zlúčenín z komplexných matric⁷²,
 - špeciácia ortuti viazanej v labilných komplexoch,
 - nekontrolovaná sorpcia v zložitých analytických zariadeniach (HPLC – ICP-MS),
 - izolácia analytov bez porušenia rovnováh vo vzorke alebo s akceptovateľným porušením.
- Problematika analýzy ťažkých kovov v komplexných mat-

riciach (napr.^{73,74}), ako aj operačne definovanej špeciácie, využitím mnohokrokových extrakčných postupov (napr.⁷⁵) a jej kombinácie s identifikáciou a kvantifikáciou individuálnych špecií rôznymi kombinovanými technikami, je stále aktuálnou a prítlačivou pre rôzne orientované skupiny analytických chemikov⁷⁶⁻⁷⁸.

Zoznam použitých skratiek a symbolov

| | |
|---------|---|
| CTMAHS | cetyltrimetylamóniumhydrogensulfát |
| DC | ditiokarbamátový komplex |
| DCP | plazma budená jednosmerným prúdom |
| DDC | dietylénditiokarbamátový komplex |
| EDTA | kyselina etyléndiaminotetraoctová |
| MBT | sulfanylbenziazol |
| MIP-AES | atómová emisná spektrometria s mikrovlnne indukovanou plazmou |
| PAD | pulzná amperometrická detekcia |
| PDC | pyrolidinditiokarbamátový komplex |
| TMA | jednouúčelový prístroj na stanovenie ortuti |

Názvy organických zlúčenín ortuti prebratých z anglicky písaných literárnych zdrojov nie sú ešte jasne definované. V slovenskej názvoslovnej praxi organokovových zlúčenín sa odporúča používať namiesto ortuť-hydrargyrium⁷⁹, napr. methylmercury = metylhydrargyrium. Vzhľadom na ojedielnosť používania spomenutého názvoslovia v analytickej chémii a tiež vyhnutiu sa zaužívaného názvoslovia (metylortuť, fenylortuť a pod.), boli v nasledujúcej práci používané sumárne alebo pôvodné názvy prebraté z literatúry.

Táto práca vznikla za finančnej podpory VEGA MŠ a SAV v rámci projektov č. 1/4198/97, č. 1/6222/99 a USA – Slovak Science and Technology Program Award No: 007–95.

LITERATÚRA

1. Ure A. M., v knihe: *Heavy Metals in Soils* (Alloway B. J., ed.), str. 40. Blackie, Glasgow 1990.
2. Ure A. M., Davidson C. M., v knihe: *Chemical Speciation in the Environment* (Ure A. M., Davidson C. M., ed.), str. 1. Blackie, London 1990.
3. Florence T. M.: *Talanta* 29, 354 (1982).
4. Wilken R. D., Hintelmann H., v knihe: *Metal Speciation in the Environment* (Broekaert J. A. C., Gucer S., Adams F., ed.), str. 23. Springer-Verlag, Berlin 1990.
5. Westöö G.: *Acta Chem. Scand.* 20, 2131 (1966).
6. Westöö G.: *Acta Chem. Scand.* 21, 1790 (1967).
7. Wilken R.-D., Hintelmann H.: *Water Air Soil Pollut.* 56, 427 (1991).
8. Holak W.: *Analyst* 107, 1457 (1982).
9. Holak W.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 926 (1989).
10. Hempel M., Chau Y. K., Dutka B. J., McInnis R., Kwan K. K., Liu D.: *Analyst* 120, 721 (1995).
11. Hempel M., Wilken R.-D., Miess R., Hertwich J., Beyer K.: *Water Air Soil Pollut.* 80, 1089 (1995).
12. Bushee D. S.: *Analyst* 113, 1167 (1988).
13. Huang Ch.-W., Jiang S.-J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 681 (1993).
14. Langseth W.: *J. Chromatogr.* 438, 414 (1988).
15. Funasaka W., Hanai T., Fujimura K.: *J. Chromatogr. Sci.* 12, 517 (1974).

16. Churáček J., Jandera P.: *Úvod do vysokoučinné kapalinové chromatografie*. SNTL, Praha 1984.
17. MacCreham W. A., Durst R. A., Bellama J. M.: *Anal. Lett.* 10, 1175 (1977).
18. Brinckman F. E., Blair W. R., Jewett K. L., Iverson W. P.: *J. Chromatogr. Sci.* 15, 493 (1977).
19. MacCreham W. A., Durst R. A.: *Anal. Chem.* 50, 2108 (1978).
20. Kollotzek D., Oechsle D., Kaiser G., Tschöpel P., Tölg G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 318, 485 (1984).
21. Evans O., McKee G. D.: *Analyst* 112, 983 (1987).
22. Hempel M., Hintelmann H., Wilken R.-D.: *Analyst* 117, 669 (1992).
23. Yoshino M., Tanaka H., Okamoto K.: *Bunseki Kagaku* 44, 691 (1995).
24. Hintelmann H., Hempel M., Wilken R.-D.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1845 (1995).
25. Krull I. S., Bushee D. S., Schleicher R. G., Smith Jr. S. B.: *Analyst* 111, 345 (1986).
26. Boom A. W., Browner R. F.: *Anal. Chem.* 54, 1402 (1982).
27. Bloxham M. J., Gachanja A., Hill S. J., Worsfold P. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 145 (1996).
28. Steenkamp P. A., Coetzee P. P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 1017 (1993).
29. King J. N., Fritz J. S.: *Anal. Chem.* 59, 703 (1987).
30. Svoboda L., Prokeš P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, 1843 (1992).
31. Gill M. C., Shih Y. T., Carr P. W.: *Talanta* 36, 293 (1989).
32. Sarzanini C., Mentasti E.: *J. Chromatogr. A* 789, 301 (1997).
33. Dilli S., Haddad P. R., Htoon A. K.: *J. Chromatogr.* 500, 313 (1990).
34. Pilar da Silva M., Procopio J. R., Hernández L.: *J. Chromatogr. A* 761, 139 (1997).
35. Inoue S., Hoshi S., Mathubara M.: *Talanta* 32, 44 (1985).
36. Parkin J. E.: *J. Chromatogr.* 407, 389 (1987).
37. Langseth W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 325, 267 (1986).
38. Aceto M., Foglizzo A. M., Mentasti E., Sacchero G., Sarzanini C.: *J. Environ. Anal. Chem.* 60, 1 (1995).
39. Sarzanini C., Sacchero G., Aceto M., Abollino O., Mentasti E.: *J. Chromatogr.* 626, 151 (1992).
40. Falter R., Schöler H. F.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 492 (1996).
41. Falter R., Schöler H. F.: *J. Chromatogr. A* 675, 253 (1994).
42. Falter R., Schöler H. F.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 353, 34 (1995).
43. Eiden R., Falter R., Augustin-Castro B., Schöler H. F.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 439 (1997).
44. Falter R., Ilgen.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358, 401 (1997).
45. Parkin J. E.: *J. Chromatogr.* 472, 401 (1989).
46. Parkin J. E.: *J. Chromatogr.* 542, 137 (1991).
47. Langseth W.: *Anal. Chim. Acta* 185, 249 (1986).
48. Touabet A., Guermouche M. H.: *J. Chim. Phys.* 88, 487 (1991).
49. Wang Y.-Ch., Whang Ch.-W.: *J. Chromatogr.* 628, 133 (1993).
50. Cammann K., Robecke M., Bettmer J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 30 (1994).
51. Bettmer J., Cammann K., Robecke M.: *J. Chromatogr. A* 654, 177 (1993).
52. Palmisano F., Zamboni P. G., Cardellicchio N.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 648 (1993).
53. Munaf E., Haraguchi H., Ishii D., Takeuchi T., Goto M.: *Anal. Chim. Acta* 235, 399 (1990).
54. Fujita M., Takabatake E.: *Anal. Chem.* 55, 454 (1983).
55. Hutta M., Rippa S., Kandrác J., Chalanyová M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208, 417 (1996).
56. Hutta M., Moskářová M., Žemberyová M., Foltin M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208, 403 (1996).
57. Padarauskas A., Schwedt G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 351, 708 (1995).
58. Ho Y.-S., Uden P. C.: *J. Chromatogr. A* 688, 107 (1994).
59. Hsi T.-S., Tsai J.-S.: *J. Chin. Chem. Soc.* 41, 315 (1994).
60. Shum S. C. K., Pang H., Houk R. S.: *Anal. Chem.* 64, 2444 (1992).
61. Wan Ch.-Ch., Chen Ch.-S., Jiang S.-J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 683 (1997).
62. Strelow F. W. E.: *Talanta* 38, 923 (1991).
63. Sarzanini C., Sacchero G., Aceto M., Abollino O., Mentasti E.: *Anal. Chim. Acta* 284, 661 (1994).
64. Foltin M., Megová S., Procháčková T., Štekláč M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208, 295 (1996).
65. Armstrong D. W., Terrill R. Q.: *Anal. Chem.* 53, 1662 (1981).
66. Aizpún B., Fernández M. L., Blanco E., Sanz-Medel A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1279 (1994).
67. Costa-Fernández J. M., Lunzer F., Pereiro-García R., Sanz-Medel A., Bordel-Gracia.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 1019 (1995).
68. Hutta M., Megová S., Halko R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 228, 159 (1998).
69. Falter R., Schöler H. F.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 348, 253 (1994).
70. Fabbri D., Trombini C.: *Chromatographia* 39, 246 (1994).
71. Schickling C., Broekaert J. A. C.: *Appl. Organomet. Chem.* 9, 29 (1995).
72. Procháčková T., Góra R., Kandrác J., Hutta M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 229, 61 (1998).
73. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
74. Procháčková T., Foltin M.: *Chem. Listy* 89, 770 (1995).
75. Zavadská M., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 93, 91 (1999).
76. Puk R., Weber J. H.: *Appl. Organomet. Chem.* 8, 293 (1994).
77. Baeyens W.: *Trends Anal. Chem.* 11, 245 (1992).
78. Horvat M., v kniže: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mobs Bolonces* (Baeyens W., ed.), str. 1. Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1996.
79. Heger J., Devínsky F.: *Názvoslovie organických zlúčenín*. Univerzita Komenského, Bratislava 1997.

R. Halko and M. Hutta (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Speciation and Determination of Mercurials by High-Performance Liquid Chromatography Methods**

Applications of HPLC to speciation and determination of mercury compounds in biological, clinical and environmental matrices are reviewed. Almost all modes of HPLC (reverse-phase, ion-pair, ion exchange, micellar) used so far for separation of mercury compounds of interest (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Hg}^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, etc.) are discussed. Merits of various detection techniques used for mercury and/or organomercurials determination in combination with HPLC and brief description of isolation techniques are presented.

CHEMICKÁ STRUKTURA ČERNÝCH UHLÍ

PAVEL STRAKA

Ústav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8, e-mail: straka@irsm.cas.cz

Došlo dne 2.VIII.1999

Klíčová slova: černé uhlí, strukturní modely

Obsah

1. Úvod
2. Problémy struktury uhlí
 - 2.1. Sumární vzorec a molekulová hmotnost
 - 2.2. Molekulová hmotnost a molekula uhlí
 - 2.3. Aromaticita a klastry
 - 2.4. Molekulární fáze
 - 2.5. Interakce přenosu náboje
 - 2.6. Vazba vody ve struktuře uhlí
3. Strukturní rysy černých uhlí
 - 3.1. Charakteristika vzorců
 - 3.2. Strukturní parametry černých uhlí

1. Úvod

Uhlí, zejména černé, se stane v nedaleké budoucnosti nejvýznamnějším zdrojem uhlíku na planetě. I když je energetické využití uhlí významné a termodynamická účinnost přeměny energie novými kogeneračními technologiemi značně zlepšena, zůstává skutečností, že nevratnou reakcí organické substance uhlí na CO₂ jsou ničeny cenné organické struktury, které mohou být využity podstatně lépe, nehledě na problém skleníkového efektu. Je proto namístě věnovat pozornost i neenergetickému využití uhlí, jehož základem je poznání jeho chemické struktury. Toto poznání je výchozím bodem všech způsobů pokročilého využití uhlí.

Uhlí je velmi složitá přírodní směs různých makromolekul aromatického charakteru, nízkomolekulárních organických sloučenin (s molekulovou hmotností do 500) a minerálních látek. Nové směry využití uhlí pokročilými technologiemi jsou do značné míry podmíněny zejména znalostí struktury organické substance uhlí, zahrnující makromolekulární a nízkomolekulární složku. Popis této organické substance je značně komplikovaný vzhledem k chemické i fyzikální heterogenitě uhelné hmoty. Schůdná cesta vede přes sledování mikroskopicky rozlišitelných částí uhelné hmoty – macerátových skupin – které dělíme na skupinu liptinitu, vitrinitu a inertinitu. Macerátové skupiny jsou chemicky i fyzikálně více homogenní a vystižení jejich chemické struktury je tak snazší. Liší se od sebe hustotou, optickými a fyzikálními vlastnostmi, aromaticitou a charakterem i obsahem funkčních skupin heteroato-

mů. Výrazně aromatický charakter má inertinit, o poznání méně aromatický je vitrinit; nejnižší aromaticitu vykazuje liptinit, který už obsahuje vyšší alifatický podíl. Macerátové skupiny jsou z původního uhlí separovatelné fyzikálně, na základě rozdílných hustot, a to rozplavením a centrifugací v organických kapalinách s vhodně volenými hustotami nebo kontinuální centrifugací. Získané macerátově obohacené frakce obsahují pak převážně liptinit, vitrinit či inertinit a lze je pak dále analyzovat a charakterizovat strukturními parametry. Tyto parametry umožňují koncipovat modely chemických struktur, vizualizovat je a vypočítat jejich energie. Energetické charakteristiky slouží, spolu s dalšími údaji, k posouzení reálnosti vytvořených modelů a ke srovnání s jinými modely.

Ke stanovení strukturních parametrů jsou používány metody nukleární magnetické rezonance v pevné fázi, rentgenová fotoelektronová spektrometrie, teplotně programovaná redukce za atmosférického tlaku, pokročilé metody infračervené spektrometrie a další instrumentální techniky. K interpretaci výsledků přispělo dosavadní zaměření výzkumu na úlohu heteroatomů, zejména kyslíku, ve struktuře uhlí¹⁻⁶, výzkum typů černých uhlí a macerátových skupin^{7,8}, chování uhlí při tepelném rozkladu^{9,10}, extrakci¹¹⁻¹⁴ a zkvalitnění¹⁵. K výpočtům energetických charakteristik a nekovalentních interakcí jsou využívány metody počítačové chemie^{16,17}.

Cílem předkládané práce je přehledně podat problematiku chemické struktury černých uhlí resp. jejich macerátově obohacených frakcí, popsat strukturní rysy organické substance uhlí a srovnávacím způsobem charakterizovat související strukturní parametry.

2. Problémy struktury uhlí

2.1. Sumární vzorec a molekulová hmotnost

Výchozím bodem při určování chemické struktury macerátové frakce je stanovení sumárního vzorce na základě elementární analýzy a uvažované relativní molekulové hmotnosti (M_r). Tu je ovšem krajně obtížné stanovit, ale lze ji odhadnout z údajů o distribuci hodnot M_r uhelných makromolekul či jejich fragmentů a úvah popisujících především recentní, ale i historické modely uhelných struktur. Kritickým srovnáním odhadů plynoucích z různých přístupů je možné určit přinejmenším rozmezí molekulových hmotností vhodných pro strukturní představu.

Shinn¹⁸ uvádí na základě analýzy produktů šetrného zkvalitnění uhlí hodnotu $M_r = 10023$ pro model se sumárním vzorcem C₆₆₁H₅₆₁O₇₄N₄S₆, Lazarov a Marinov¹⁹ pak 4600 pro strukturní model koksového uhlí sumárního vzorce C₃₂₇H₂₅₇O₁₇N₈S; Takanohashi a spol.²⁰ uvažovali M_r asi 10000 pro model středně prouhelněného čínského uhlí a podobně Nakamura a spol.²¹ – 10580.

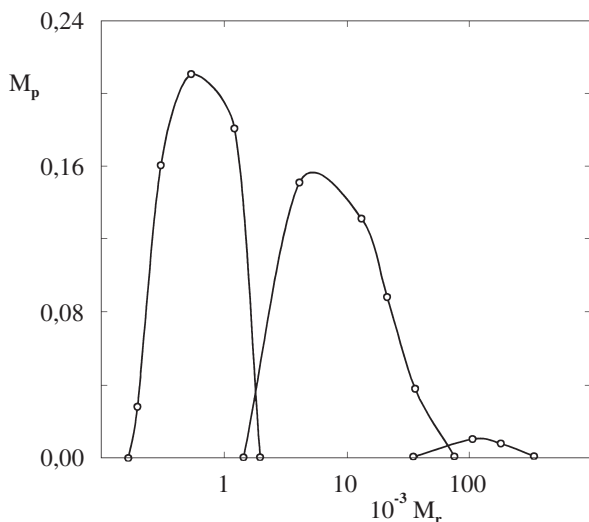
Pro klasické modely²² popisující statisticky průměrné jednotky makromolekulární struktury uhlí byly vypočteny M_r v rozmezí 965–2913 a sumární vzorce C₆₉₋₁₈₄H₅₆₋₁₆₃O₅₋₂₁N₀₋₃S₀₋₅.

Významné jsou i údaje týkající se klastrů. Carlson¹⁶ určil ve své studii M_r připadající na jeden klastř jako 185 pro Wiserův model²³, 189 pro Solomonův model¹⁰ a 176 pro model Shinnův¹⁸. Z modelu Lazarova a Marina¹⁹ vyplývá hodnota M_r na klastř 242, z modelů Mazumbara a Ghoshe²⁴ pak 276–327. Téměř všichni autoři novějších a recentních strukturálních modelů vycházejí z modelu Shinnova. Při konstrukci modelů struktur uhlí i jeho macerátových frakcí lze tedy v prvním přiblížení vyjít z molekulové hmotnosti nepřilíživě odlišné od 10 000 a uvažovat M_r /klastř v rozmezí asi 180–330. Molekulová hmotnost uhlí souvisí s jeho strukturou a s otázkou molekuly uhlí.

2.2. Molekulová hmotnost a molekula uhlí

Určení molekulové hmotnosti a struktura uhlí jsou dva úzce spjaté problémy. Není dosud zcela jasné, zda je možné hodnotu M_r uhlí přesně stanovit. Pro úzkou spojitost molekulové hmotnosti se strukturou uhlí proberme tedy ve stručnosti základní představy o struktuře uhlí a možné přístupy k řešení tohoto problému.

Uhlí je zčásti makromolekulární, černá uhlí středního nebo vyššího stupně prouhelnění (obsah C v organické substanci) ze značné části makromolekulární. Makromolekulární látky jsou ve své struktuře buď lineárně nebo příčně vázané. Lineárně vázané makromolekuly má např. polyetylen nebo celuloza. Lineárně vázané makromolekulární látky jsou v zásadě rozpustné. Příčně vázané trojrozměrné molekuly vytvářející síť mají např. fenolformaldehydové pryskyřice nebo 3D aromatické polyestery. Příčně vázané makromolekulární látky jsou v zásadě nerozpustné, taví se za současného rozkladu sítí a v rozpouštědlech botnají. Protože nebylo dosud nalezeno rozpouštědlo uhelné hmoty a chování uhlí při působení tepla a rozpouštědel odpovídá chování příčně vázaných makromolekulárních látek, je namísto uvažovat uhlí jako látku s příčně vázanými makromolekulami. Makromolekuly uhlí jsou tvořeny aromatickými a aromatickými-hydroaromatickými klastry spojenými v řetězce etherickými vazbami a methylenovými



Obr. 1. Trimodální rozdělení molekulových hmotností strukturálních fragmentů uhlí a molekul uhlí (M_p = hmotnostní podíl)

skupinami. Příčné vazby jsou převážně nekovalentní, v menší míře kovalentní, v každém případě však s účastí vodíku^{25,26}. Velký podíl nekovalentních vazeb výrazně odlišuje uhlí od syntetických polymerů, které byly často uvažovány jako makromolekulární analoga uhlí. Určitý počet aromatických makromolekul, vázaných převážně nekovalentními interakcemi vytváří makromolekulární asociát, který lze chápat jako molekulu uhlí. Tuto molekulu lze modelově charakterizovat buď jako statistický průměr různých makromolekul uhlí, nebo ji vyjádřit konečným počtem modelů makromolekul, nebo ji vyjádřit různými makromolekulami či makromolekulárními uhelnými oligomery, příčně vázanými do asociátu. Každý z těchto přístupů má své přednosti a nedostatky. Statistická průměrná molekula uhlí vystihuje pouze základní strukturální rysy s ohledem na jejich kvantitu. Takto jsou koncipovány klasické modely²². Statistické průměrné molekule lze připisat molekulovou hmotnost. Nedostatkem koncepce průměrné molekuly uhlí je, že reprezentující model často nerespektuje kvantitativní zastoupení struktur síry, pyrrolového a pyridinového dusíku, přesné rozdělení kyslíku do funkčních skupin, dále vazbu vody a odpovídající podíl nekovalentních a kovalentních příčných vazeb. Proto je třeba uvažovat i o druhém přístupu a vyjádřit makromolekuly uhlí několika modely, což provedli např. Mazumdar a Ghosh²⁴. Charakteristika konečným počtem makromolekul již poskytuje větší prostor k vyjádření struktur včetně variability struktur aromatických. Také v tomto případě lze modelům připisat molekulovou hmotnost. V obou přístupech se však uvažuje molekulová hmotnost makromolekul či makromolekulárních uhelných oligomerů, ale nikoli jejich asociátů.

Třetí přístup naznačuje model Solomonův¹⁰ a zřetelně naznačuje model Lazarova a Marina¹⁹, oba respektující nekovalentní vazby. V modelu¹⁹ jsou už tyto vazby zastoupeny v měřítku makromolekulárního asociátu. Právě z tohoto modelu lze vyjít při úvahách o molekulové hmotnosti uhlí.

Určení molekulové hmotnosti uhlí lze provést pouze na základě experimentálních dat. Vzhledem k chemické i fyzikální heterogenitě uhlí je třeba nejprve uvažovat rozdělení molekulových hmotností uhelných oligomerů, fragmentů makromolekul a makromolekul, získané nejlépe po reduktivní alkylationi uhlí²⁷. (Reduktivní alkylation vede ke štěpení uhelných makromolekul na typické fragmenty.) Nejvýznamnější výsledky poskytla reduktivní ethylace a butylace uhlí (C^{daf} 80 %), kterou provedli Sun a Burk²⁸ a jejíž kritické zhodnocení provedli Collins et al.²⁹ Získané fragmenty struktury uhlí poskytly trimodální rozdělení molekulových hmotností s maximy M_r okolo 500, 4000–10000 a 300000, přičemž výrazné výtěžky připadly složkám o M_r okolo 500 a 4000–10000 (obr. 1). Tento závěr poskytuje určité východisko k získání obrazu fyzikální povahy uhelných molekul. Hodnoty M_r do 500 lze podle poznatků o povaze molekulární fáze struktury uhlí (viz dále) připisat sloučeninám vázaným k makromolekulám donor-akceptorovými interakcemi. Významný podíl fragmentů uhelných makromolekul a makromolekul má hodnoty M_r v rozmezí 4000–10000, ale zřejmě existují uhelné makromolekuly s M_r i 10^5 – 10^6 .

2.3. Aromaticita a klastry

Při konstrukci struktury uhlí či frakce je třeba vyjít ze tří základních rysů chemických struktur uhlí: aromaticity, veli-

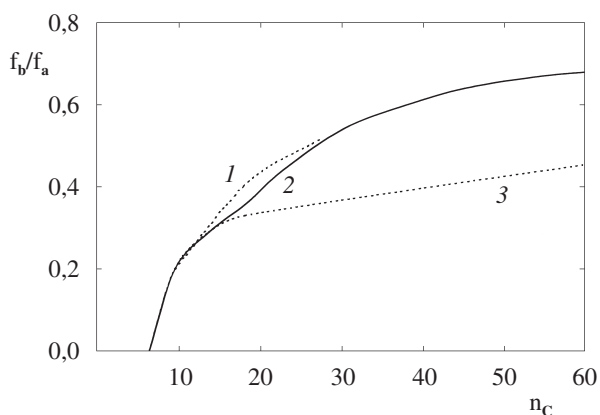
kosti a distribuce aromatických klastrů, dále z funkčních skupin heteroatomů a jejich distribuce a konečně z alifatických složek a jejich distribuce. Klíčovou úlohou je určení velikosti klastru, což je počet aromatických jader kondenzovaných do shluku typického pro danou strukturu.

Je-li aromaticita f_a a označíme-li podíl aromatických můstkových (uzlových, tj. společných alespoň dvěma benzenovým jádřům, neprotonizovaných a nesubstituovaných) atomů uhlíku na aromatických C jako f_b , pak molární zlomek aromatických můstkových atomů uhlíku je f_b/f_a . Protože molární zlomek můstkových aromatických atomů uhlíku závisí na počtu atomů uhlíku v aromatickém klastru³⁰ (obr. 2), lze z této závislosti určit velikost klastru, tj. počet aromatických jader v klastru. Určíme-li totiž poměr f_b/f_a a následně počet atomů C na klastr, pak porovnáním s modelovými aromatickými sloučeninami můžeme určit velikost klastru. Porovnání provádíme jednak s lineárně kondenzovanými aromáty (např. anthracen, fenanthren, naftacen, chrysen, benzofenanthren) a jednak s kruhově kondenzovanými (např. pyren, koronen).

V případě uhlí z ostravsko-karvinského revíru resp. jejich frakcí a dalších uhlí bylo měřením f_a a f_b pomocí ¹³C CP/MAS NMR v pevné fázi a na základě závislosti na obr. 2 nalezeno, že obsahují klustry se 3–5 aromatickými kruhy³¹. Stejný výsledek byl zjištěn u amerických³⁰, čínských^{20,21,32}, bulharských³³ a polských²² uhlí. Na obr. 2 představuje linie 1 funkci pro kruhově kondenzované modelové aromatické sloučeniny, linie 3 pak pro sloučeniny lineárně kondenzované. Linie 2 platí pro kombinaci obou typů modelových sloučenin. K určení počtu atomů C/klastr je nejlépe použít všechny tři funkce. Získá se tak rozmezí počtu atomů C/klastr, které slouží k určení velikosti klastrů (počtu aromatických kruhů ve shluku).

Aromatické klustry vytvářejí delší nebo kratší makromolekulární řetězce, které mohou být k sobě vázány příčnými vazbami, které jsou zčásti kovalentní, zčásti nekovalentní. Podle současných představ jsou příčné kovalentní vazby realizovány především methylenovými můstky. Nekovalentní vazby či interakce jsou uvažovány jako vodíkové můstky, van der Waalovy síly, π - π interakce aromatických jader a interakce přenosu náboje (charge-transfer interactions). Zásadní úlohu zde hrají van der Waalovy síly¹⁶.

S rostoucím prouhelněním a aromaticitou vystupují do



Obr. 2. Závislost molárního zlomku můstkových uhlíků f_b/f_a na počtu aromatických uhlíků v klastru n_c . Linie 1 – kruhově kondenzované aromáty, 3 – lineárně kondenzované, 2 – kombinace obou typů aromatických sloučenin

popředí také π - π interakce. U černých uhlí lze odhadnout, že kovalentní vazby se podílejí na příčném vázání asi 10–30 % (cit.²⁷). Výrazný podíl tedy připadá na vazby nekovalentní, vedle van der Waalových sil i na vodíkové můstky¹⁶.

2.4. Molekulární fáze

Až dosud byly úvahy zaměřeny na makromolekulární fázi chemické struktury frakcí, které ovšem vystihují pouze část skutečnosti, protože vedle této rigidní fáze obsahuje uhlí ještě fázi druhou, mobilní, molekulární, vázanou k fázi makromolekulární. Tato fáze se uplatňuje zejména u uhlí níže prouhelněných, tj. s obsahem C v organické substanci pod 82 hm. %.

Rozsáhlé studie botnání uhlí působením organických rozpouštědel a extrakce uhlí těmito rozpouštědly, včetně extrakcí za nadkritických podmínek, vedly k představě dvoufázového modelu struktury uhlí, který zahrnuje síť příčně vázaných makromolekul uzavírající v sobě směs relativně malých, mobilních molekul. Dvoufázový model byl vyvozen jednak na základě analogického chování polymerů (nerozpustné a botnající polymery obsahují příčně vázané polymerní řetězce, zatímco rozpustné polymery nikoli), jednak z výsledků extrakcí, kdy získané extrakty obsahovaly relativně malé molekuly. Zásadní otázkou je, jaký je podíl obou fází ve struktuře uhlí. Je zřejmé, že podíl molekulární fáze závisí na stupni prouhelnění a s ním spojeného množství vytvořených příčných vazeb mezi makromolekulami, přičemž s rostoucím prouhelněním roste počet příčných vazeb a klesá podíl molekulární fáze. Například při extrakci uhlí pyridinem³⁴ byl pozorován extrakční výtěžek 21,5 % u uhlí s obsahem C v organické substanci (C^{daf}) 72 %, 17 % u uhlí s C^{daf} 81,6 % a pouze 6 % u uhlí s C^{daf} 88 %. Pro uhlí s C^{daf} pod 82 % uvažuje Marzec³⁴ asi 30 % podíl molekulární fáze v organické substanci. Uvažujeme-li uhlí středního stupně prouhelnění (82–92 % C^{daf}), pak za hranici 82 % C^{daf} můžeme očekávat prudký pokles tohoto podílu, a to až na asi 18–6 %, jak dokládají studie^{11,12} na základě extrakce pyridinem při 117 °C resp. 18–22 °C.

Podstatné pro určení podílu molekulární fáze je provádění extrakcí za podmínek zaručujících, že nedojde k termickému štěpení vazeb C–C, C=C, vývinu CO, CO₂, H₂ a vzniku reakční vody. Extrakce vypovídající o molekulární fázi by podle³⁴ měly být proto prováděny při teplotách pod 180 °C, avšak řada závěrů svědčí o tom, že extrakce prováděné pod teplotou počátku plastického stavu uhlí, tj. pod 350 °C, poskytují původní látky, nikoli vzniklé tepelným rozkladem³⁵.

Dále je třeba uvážit, že molekuly mobilní fáze jsou zachyceny v pórech vytvořených trojrozměrnou makromolekulární sítí a vzhledem k omezené velikosti mikropórů je část nedostupná pro extrakci běžnými rozpouštědly při teplotách pod 100 °C. Tento jev byl pozorován např. u alkyl-naftalenů a alkyl-fenolů³⁶ a objasněn na základě porovnání produktů extrakce a zkvalnění sledovaných uhlí. Extrakce musí tedy být prováděny za mírných podmínek, přitom s dostatečnou účinností a získané údaje doplněny údaji o kapalných podílech získaných jinými metodami, např. zkvalňováním nebo pyrolýzou s vodní parou do 300 °C (cit.³⁷), kdy vodní pára působí jako fyzikální, ale i chemický činitel vytlačující z pórů mobilní molekulovou fázi.

Konečně je nutno vzít v úvahu, že molekuly molekulové fáze jsou vázány k makromolekulám donor-akceptorovými vazbami¹³, které jsou důsledkem zvýšené hustoty π elektronů

v heterocyklických kruzích s dusíkem a kyslíkem a snížené hustoty π elektronů v kondenzovaných aromatických systémech. Rozpouštědlo pak musí tyto vazby překonat vytvořením silnějších donor-akceptorových vazeb mezi ním a extrahovanými molekulami než byly původně v uhlí. Pyridin je proto význačným rozpouštědlem, že ruší donor-akceptorové interakce mezi molekulami mobilní fáze a makromolekulární sítí.

Donor-akceptorové interakce jsou podstatou interakcí přenosu náboje (charge-transfer interactions), které budou ještě dále zmíněny.

Účinkem pyridinu lze potlačit až rozrušit vodíkové můstky působící na OH skupinách. Rovněž methylací či acetylací uhlí, kdy OH skupiny jsou odstraněny a vodíkové můstky zcela eliminovány³⁸, dosáhneme stejného účinku. Rozrušení vodíkových můstků je příčinou botnání makromolekulární sítě uhlí.

Na základě uvedených skutečností lze pro odhad molekulo-ové fáze středně prouhelněných uhlí uvažovat hodnoty extrakčních výtěžků při použití pyridinu, doplněné výtěžkem kapalné fáze při pyrolýze uhlí s vodní parou do 300 °C, které uvádí tabulka I. Z údajů v tabulce I vyplývá, že podíl molekulo-ové fáze se pohybuje v širokém rozmezí 1–24 %, spíše však 6–24 %. Uvážíme-li, že látky této fáze se vyskytují nejen v otevřených, ale i v uzavřených pórech, pak je nutno ještě přihlídnout k výsledkům extrakcí po předehřevu uhlí na 350–400 °C, kdy se i tyto póry stávají přístupnými působení rozpouštědla. Ouchi¹¹ uvádí po předehřevu středně prouhelněných uhlí v autoklávu a následně extrakci pyridinem výtěžky 12,7–24,6 %, což je ve shodě s rozmezím podle Vahrmana a Wattse³⁹ 10–25 %.

Pro středně prouhelněná uhlí byly dále nalezeny výtěžky molekulo-ové fáze přinejmenším 11 %, jak ukázala sdělení^{39,40}, pracující se šetrným tepelným rozkladem uhlí na tenké vrstvě (4 mm) do 300 °C a vakuovou destilací tepelně exponovaných uhlí do 300 °C. Hlavní podíl relativně malých molekul uvažované fáze obsahoval sloučeniny s molekulo-ovou hmotností do 300. Obdobné výsledky byly dosaženy pyrolýzou s vodní parou do 300 °C (cit.³⁷).

Tabulka I

Extrakční výtěžky při použití pyridinu, doplněné výtěžkem kapalné fáze při pyrolýze uhlí s vodní parou do 300 °C

| C ^{daf} [hm.%] | Podmínky | Extrakční výtěžek [hm.%] | Cit. |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|------|
| 83 | Soxhlet | 22 | 15 |
| 84,8 | extrakce třepáním | 13,8 | 12 |
| 84,8 | Soxhlet 18–22 °C | 13,9 | 12 |
| 85,5 | Soxhlet | 24 | 15 |
| 87,5 | Soxhlet | 4 | 15 |
| 88,0 | Soxhlet 117 °C | 17,1 | 11 |
| 88,3 | Soxhlet 117 °C | 18,4 | 11 |
| 89,5 | Soxhlet 117 °C | 6,1 | 11 |
| 89,5 | Soxhlet | 1 | 15 |
| 89,3 | Grafe 116 °C | 6,4 | 15 |
| 89,3 | Autokláv 2,45 Mpa | 9,5 | 15 |
| 80 | Pyrolýza s vodní parou do 300 °C | 3 | 37 |

Lze tedy uzavřít, že molekulo-ová fáze se podílí na organické části uhlí středně prouhelněných asi 6–25 %. U výše prouhelněných uhlí (C^{daf} nad 92 %) bude pak obsah molekulo-ové fáze výrazně nižší. Minoritní až výrazně minoritní podíl této fáze vedl k představě jednofázového modelu uhlí, který uvažuje pouze makromolekulární fázi. Podle této představy je uhlí tvořeno sítí propletených makromolekul spojených pouze nekovalentními vazbami a vykazující viskoelastické vlastnosti^{42,43}. Jednofázový model lze uplatnit už u středně prouhelněných uhlí, protože např. u uhlí z Dolu Paskov, ostravsko-karvinský revír, byl nalezen extrakční výtěžek pouze 6 % (cit.¹⁴).

Uvažovaná molekulo-ová fáze obsahuje sloučeniny s molekulo-ovou hmotností asi do 500 (cit.³⁹). Obsahuje jednak kyslíkaté sloučeniny fenolického typu, včetně alkyfenolů, dále homology pyridinu a pyrrolu, dále alifatické uhlovodíky C₆–C₂₆, a to jak s přímým tak s rozvětveným retězcem, alicyklické uhlovodíky, zejména alkylované cyklopentany a cyklohexany, a aromatické uhlovodíky, zvláště alkybenzeny a alkylnaftaleny. Byly však nalezeny i aromatické uhlovodíky se třemi až pěti kruhy, avšak alkylnaftaleny u vícejaderných aromátů zcela jasně převládaly. Superkritickou extrakcí uhlí ostravsko-karvinského revíru oxidem uhličitým⁴¹ (30 MPa, 150 °C) byly nalezeny alky C₁₀–C₂₄ a cyklopentany.

2.5. Interakce přenosu náboje

Z nekovalentních interakcí, podstatných pro udržení trojrozměrné struktury uhlí a vzniku mikroporozity v uhlí, byly zmíněny vodíkové můstky a van der Waalsovy síly, dále pak π - π interakce aromatických klastrů a systémů. Zásadní důležitost vodíkových můstků a van der Waalsových sil doložil Carlson¹⁶, značný význam π - π interakcí u uhlí středního prouhelnění pak Quinga a Larsen⁴⁴.

Ve struktuře uhlí se uplatňují ještě interakce přenosu náboje, diskutované u molekulo-ové mobilní fáze a extrakcí. U uhlí s C^{daf} 84 a 87 % byly studovány Nishiokou, Gebhardem a Silbernagelem⁴⁵. Tyto interakce, vázané na struktury s atomy O a N, působí nejen mezi makromolekulární sítí a molekulo-ové fází, ale také jako příčné nekovalentní vazby mezi makromolekulami. Dokladem toho je působení aminů jakožto silnějšího elektron-donoru než pyridin na uhlí při extrakci. Aminy samy nejsou dobrými rozpouštědly pro středně prouhelněná uhlí, avšak ve směsi s pyridinem značně zvyšují extrakční výtěžek. Při extrakci uhlí o C^{daf} 84,1 % samotným pyridinem bylo dosaženo 15 % výtěžku, avšak 4,4–10 % přídatkem triethylaminu se zvýšil výtěžek extrakce na 23–24 %. To lze vysvětlit tak, že přídatkem aminu se rozrušily interakce přenosu náboje v síti a pyridin rozpustil uvolněné látky. Interakce přenosu náboje působí tedy se vši pravděpodobností jako dosti silné nekovalentní vazby.

2.6. Vazba vody ve struktuře uhlí

Voda se váže k uhlí jak fyzikální adsorpcí, tak chemisorpcí a může být vázána v mikropórech, mezo- i makropórech. Heterogenní povaha a porézní systém uhlí poskytují řadu možností interakcí vody s uhlím a jejich úplné poznání je zatím dosti vzdálené.

K organickým strukturám uhlí se voda váže především díky svému polárnímu charakteru, který má svůj původ ve

značné elektronegativitě kyslíku. Zatím lze říci, že jsou nejméně tři způsoby, jak se tato vazba realizuje. Spiro a Kosky⁴⁶ uvažují ve svém modelu nízko prouhelněného černého uhlí vodu vázanou na hydroxylové skupiny vodíkovými můstky. Stejnou vazbu lze předpokládat i u uhlí středně prouhelněných, protože i zde existují fenolické klastry schopné vázat vodu stejnými způsoby.

Další způsob vazby vody uvádějí Mu a Malhotra⁴⁷ ve své kinetické studii desorpce vody z amerického černého uhlí, sledovanou infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací. Voda se váže dosti silně na karbonylovou skupinu, a to buď vodíkovým můstkem jako H₂O nebo v podobě hydroxoniového iontu H₃O⁺.

Je známo, že molekuly vody vytvářejí shluky, což prokazuje např. Carlon⁴⁸. Tyto shluky jsou náhodně rozmístěny a jsou uloženy v mikropórech uhlí⁴⁷, kde se mohou vázat ke strukturám uhlí van der Waalsovými silami a vodíkovými můstky.

Na základě těchto poznatků byly v nově navrhovaných modelech liptinitové, inertinitové a vitrinitové frakce^{49,50} vyjádřeny vazby molekuly vody prostřednictvím vodíkových můstků.

3. Strukturní rysy černých uhlí

Vzhledem k variabilitě klastrů a funkčních skupin se struktura černých uhlí vyjadřuje modely. Tvorba modelů představuje zvláštní problém, který vyžaduje samostatné sdělení. Protože základem modelování struktur je vystižení strukturálních rysů pomocí strukturálních parametrů, bude nejprve věnována pozornost těmto parametrům. Pro rozmanitost uhlí se obvykle volí vzorky z jedné lokality a získané parametry se srovnávají s literárními údaji. Získávání a výklad strukturálních parametrů je nejlépe demonstrovat na příkladu, pro který byly

vybrány parametry vzorků uhlí z ostravsko-karvinského revíru a jejich frakce³¹. Stanovení strukturálních parametrů předchází charakteristika vzorků.

3.1. Charakteristika vzorků

Vzorky představují macerálově obohacené frakce separované rozplavením v organických kapalinách a centrifugací ze tří černých uhlí ostravsko-karvinského revíru. Uhlí pocházejí z Dolu 9. květen (vzorky Kv.1 a 2) a Dolu Fučík (vzorek F). K separaci byly použity směsi tetrachlormethanu a xylenu o různých hustotách⁵¹ v rozmezí 1,21–1,50 g.cm⁻³. Typické charakteristiky použitých uhlí a získaných frakcí obsahují tabulky II a III (cit.^{31,49}).

Z tabulek II a III je patrné, že vybraná uhlí jsou středně prouhelněná. Taková uhlí jsou ve světových ložiskách hojně zastoupena, a proto vhodná k demonstraci. Z tabulky III vyplývá, že separované frakce byly liptinitické (č. 1 a 10), vitrinitické (č. 2, 5–7, 11 a 12) a inertinitické (č. 4, 8 a 9).

Tabulka II

Technická, elementární a petrografická analýza tří výchozích černých uhlí ostravsko-karvinského revíru³¹; W^a – obsah vody v analytickém vzorku, A^d – obsah popela v suchém vzorku, V^{daf} – obsah prchavé hořlaviny, S_t^d – obsah veškeré síry v suchém vzorku; H, C, S, N, O – elementární analýza organické substance (hmot.%)

| Uhlí | W ^a | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | H | C | S | N | O |
|------|----------------|----------------|-----------------------------|------------------|------|-------|------|------|------|
| Kv.1 | 1,5 | 1,6 | 0,6 | 26,3 | 4,92 | 88,32 | 0,49 | 1,34 | 4,93 |
| Kv.2 | 1,9 | 4,2 | 0,4 | 29,2 | 5,50 | 85,92 | 0,38 | 1,38 | 6,82 |
| F | 1,9 | 5,4 | 0,5 | 36,3 | 5,34 | 84,09 | 0,42 | 1,69 | 8,46 |

Tabulka III

Analýzy macerálově obohacených frakcí tří černých uhlí ostravsko-karvinského revíru³¹; d – zdánlivá hustota frakce (g.cm⁻³), V, L a I – obsahy macerálových skupin vitrinitu, liptinitu a inertinitu (obj.%). Ostatní symboly jako v tabulce II

| d | W ^a | A ^d | V ^{daf} | H | C | S | N | O | V | L | I |
|---|----------------|----------------|------------------|------|-------|------|------|------|----|----|----|
| <i>Macerálové frakce uhlí Kv.1 (č. 1–4)</i> | | | | | | | | | | | |
| 1,21–1,24 | 1,9 | 0,8 | 32,5 | 5,86 | 87,82 | 0,39 | 1,29 | 4,64 | 11 | 78 | 11 |
| 1,24–1,27 | 1,5 | 0,4 | 28,2 | 5,07 | 87,53 | 0,34 | 1,43 | 5,63 | 57 | 13 | 30 |
| 1,27–1,33 | 1,2 | 0,9 | 26,1 | 4,84 | 88,54 | 0,40 | 1,33 | 4,89 | 37 | 12 | 51 |
| 1,33–1,45 | 1,6 | 6,7 | 23,5 | 4,47 | 87,88 | 0,21 | 1,22 | 6,22 | 24 | 8 | 68 |
| <i>Macerálové frakce uhlí Kv.2 (č. 5–9)</i> | | | | | | | | | | | |
| 1,21–1,24 | 3,6 | 3,8 | 31,5 | 5,86 | 86,36 | 0,32 | 1,45 | 6,22 | 62 | 25 | 13 |
| 1,24–1,27 | 2,3 | 1,8 | 31,0 | 5,53 | 86,41 | 0,31 | 1,42 | 6,33 | 67 | 17 | 16 |
| 1,27–1,33 | 1,6 | 1,5 | 29,1 | 5,19 | 86,41 | 0,34 | 1,41 | 6,39 | 71 | 8 | 21 |
| 1,33–1,45 | 1,9 | 5,1 | 29,2 | 5,13 | 86,38 | 0,34 | 1,25 | 6,90 | 37 | 7 | 56 |
| +1,50 | 1,3 | 37,1 | 26,9 | 4,40 | 85,95 | 0,83 | 1,32 | 7,50 | 24 | 2 | 74 |
| <i>Macerálové frakce uhlí F (č. 10–13)</i> | | | | | | | | | | | |
| 1,21–1,24 | 1,6 | 1,3 | 41,0 | 6,35 | 83,72 | 0,55 | 1,63 | 7,75 | 26 | 52 | 22 |
| 1,24–1,27 | 1,6 | 1,4 | 40,2 | 5,64 | 83,66 | 0,55 | 1,71 | 8,44 | 52 | 26 | 22 |
| 1,27–1,33 | 1,9 | 2,9 | 36,2 | 5,35 | 84,23 | 0,45 | 1,69 | 8,28 | 61 | 11 | 28 |
| 1,33–1,45 | 1,7 | 9,9 | 33,8 | 5,08 | 84,49 | 0,52 | 1,54 | 8,37 | 40 | 12 | 48 |

3.2. Strukturální parametry černých uhlí

Strukturální parametry zahrnují charakteristiky aromatického systému, alifatické části a funkčních skupin heteroatomů.

Aromatický systém je charakterizován aromaticitou, velikostí klastrů, molárním zlomkem f_b/f_a , počtem aromatických C na klastr a počtem substituovaných míst na klastru (stupeň substituce). Tyto parametry jsou získány metodou ^{13}C CP/MAS NMR, a to kombinací integrální metody a techniky dipolar-dephasing (DD)³⁰. Aromaticita souvisí s velikostí klastrů⁵², což pro demonstrování frakce ukazuje tabulka IV (cit.⁴⁹).

Z tabulky IV vyplývá, že liptinitické frakce (č. 1 a 10) obsahují tříjaderné, vitrinitické frakce (č. 2, 5–7, 11 a 12) tří- až čtyřjaderné klastry, ale i klastry pětijaderné a inertinitické frakce (č. 4, 8 a 9) čtyř- až pětijaderné klastry. Vitriniticko-inertinitické frakce (č. 3 a 13) obsahují tří- až čtyřjaderné klastry. (Petrografický rozbor je v tabulce III.)

Pro účely strukturální studie je třeba odlišit alifaticky vázaný uhlík od aromatického, což úzce souvisí s aromaticitou uhlí či frakce, a určit stupeň substituce. U sledovaných frakcí bylo nalezeno⁵⁰, že na klastr připadá většinou 4–5 substituentů.

S aromaticitou spojené parametry, molární zlomek můstkových aromatických atomů uhlíků (f_b/f_a), počet aromatických C na klastr (aromC/klastr), počet substituovaných míst na klastru (subst/klastr) a M_r připadající na klastr (M_r /klastr) uvádí tabulka V (cit.⁵⁰).

Výsledky získané při studiu aromatické povahy organické substance uvažovaných frakcí byly porovnány s výsledky měření uvedených strukturálních parametrů amerických středně prouhelňných uhlí Argonne Premium Coals, prezentovaných Solumnem, Pugmirem a Grantem³⁰. Tito autoři uvádějí hodnoty f_b/f_a , počet aromatických C/klastr, počet substituovaných míst na klastru (subst/klastr) a M_r /klastr, které shrnuje tabulka VI.

Byl-li molární zlomek f_b/f_a frakcí uhlí OKR 0,29–0,36 (tab. V), pak srovnávací hodnoty (tab. VI) byly v rozmezí 0,29–0,40, což můžeme označit za dobrou shodu. Podobně lze jako dobrou shodu výsledků hodnotit počet aromatických C/klastr, který byl u uvažovaných frakcí 13–21 (tab. V) a u srovnávaných uhlí 14–20 (tab. VI). Počty substituovaných míst v klastru, které byly v obou seriích shodně 4–5, pouze ve dvou případech frakcí uhlí ostravsko-karvinského revíru byla nalezena hodnota 6. Molekulová hmotnost připadající na klastr byla u sledovaných frakcí 229–377 (tab. V) a u srovnávaných uhlí 299–316 (tab. VI). Užší rozmezí M_r /klastr u srovnávací serie může být zapříčiněno menším počtem srovnávacích vzorků a větším u serie uvažovaných frakcí. Sledované molekulové hmotnosti byly srovnatelné a obdobné. Vcelku byly hodnoty parametrů související s aromaticitou u obou serií shodné.

Dále je třeba charakterizovat a kvantifikovat funkční skupiny heteroatomů, z nichž nejdůležitější jsou skupiny kyslíku.

Kyslík se v struktuře černého uhlí vyskytuje jako etherický, hydroxylový a karbonylový. Obecně lze říci, že převládající formou je etherický kyslík, významný je podíl hydroxylového kyslíku; naproti tomu zastoupení karbonylového kyslíku je menšinové až velmi nízké^{53,54}, jak demonstuje tabulka VII. Stanovení funkčních skupin kyslíku v uhlí je vhodné provádět difuzně reflexní infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací a statistikou částečných nejmenších čtverců (DRIFTS-PLS)^{2,55}.

Tabulka IV

Aromaticita (f_a) a velikost aromatických klastrů v macerálových frakcích uhlí ostravsko-karvinského revíru⁴⁹

| Uhlí | Číslo frakce | f_a | Velikost klastru |
|------|--------------|-------|------------------|
| Kv.1 | 1 | 0,70 | 3 |
| | 2 | 0,75 | 3–4 |
| | 3 | 0,78 | 3–4 |
| | 4 | 0,81 | 4–5 |
| Kv.2 | 5 | 0,69 | 3–4 |
| | 6 | 0,71 | 3–4 |
| | 7 | 0,74 | 4–5 |
| | 8 | 0,74 | 4–5 |
| | 9 | 0,80 | 4–5 |
| F | 10 | 0,65 | 3 |
| | 11 | 0,69 | 3 |
| | 12 | 0,71 | 3 |
| | 13 | 0,74 | 3 |

Tabulka V

Parametry aromatických klastrů u frakcí uhlí ostravsko-karvinského revíru⁵⁰. Symboly v textu

| Uhlí | Frakce | f_b/f_a | Arom.C/ klastr | Subst/ klastr | M_r /klastr |
|------|--------|-----------|-------------------|------------------|---------------|
| Kv.1 | 1 | 0,31 | 13–14 | 5 | 257–274 |
| | 2 | 0,32 | 13–17 | 4 | 236–314 |
| | 3 | 0,33 | 13–18 | 4 | 229–308 |
| | 4 | 0,36 | 15–21 | 4 | 255–355 |
| Kv.2 | 5 | 0,32 | 13–17 | 6 | 264–346 |
| | 6 | 0,32 | 13–17 | 5 | 252–334 |
| | 7 | 0,35 | 14–20 | 5 | 261–376 |
| | 8 | 0,35 | 14–20 | 5 | 261–377 |
| | 9 | 0,36 | 15–21 | 4 | 269–362 |
| F | 10 | 0,30 | 13–15 | 6 | 265–324 |
| | 11 | 0,29 | 13–14 | 5 | 253–291 |
| | 12 | 0,31 | 13–15 | 5 | 264–270 |
| | 13 | 0,30 | 13–15 | 4 | 254–285 |

Tabulka VI

Parametry aromatických klastrů uhlí Argonne Premium Coals³⁰. Symboly v textu

| Uhlí | f_b/f_a | Arom.C/ klastr | Subst/ klastr | M_r / klastr |
|------------------|-----------|-------------------|------------------|-------------------|
| Illinois No. 6 | 0,31 | 15 | 5 | 316 |
| Pittsburgh No. 8 | 0,31 | 15 | 4 | 294 |
| Stockston seam | 0,29 | 14 | 4 | 275 |
| Upper Freeport | 0,36 | 18 | 5 | 302 |
| Pocahontas | 0,40 | 20 | 4 | 299 |

Tabulka VII

Rozdělení kyslíku v organické substanci frakcí černých uhlí ostravsko-karvinského revíru⁵³⁻⁵⁵ (symboly v textu)

| Uhlí | Frakce | O [hmot.%] | O _{-O-} [%] | O _{OH} [%] | O _{CO} [%] | % O celkem |
|------|--------|---------------|-------------------------|------------------------|------------------------|---------------|
| Kv.1 | 1 | 4,64 | 52 | 47 | 1 | 100 |
| | 2 | 5,63 | 68 | 30 | 2 | 100 |
| | 3 | 4,89 | 64 | 35 | 1 | 100 |
| | 4 | 6,22 | 57 | 40 | 3 | 100 |
| Kv.2 | 5 | 6,22 | 58 | 41 | 1 | 100 |
| | 6 | 6,33 | 58 | 41 | 1 | 100 |
| | 7 | 6,39 | 60 | 39 | 1 | 100 |
| | 8 | 6,90 | 62,3 | 37,3 | 0,4 | 100 |
| | 9 | 7,50 | 59 | 40 | 1 | 100 |
| F | 10 | 7,55 | 52 | 41 | 7 | 100 |
| | 11 | 8,44 | 56 | 37 | 7 | 100 |
| | 12 | 8,28 | 50 | 41 | 9 | 100 |
| | 13 | 8,37 | 49 | 40 | 11 | 100 |

V případě frakcí uhlí ostravsko-karvinského bylo nalezeno^{2,53-55}, že z celkového množství kyslíku je 49–68 % vázáno v etherických vazbách (O_{-O-}), 30–47 % v hydroxylových skupinách (O_{OH}) a 1–11 % v karbonylových skupinách (O_{CO}).

Dalším heteroatomem je dusík, který se ve struktuře uhlí vyskytuje ve formě pyrrolu a pyridonu, pyridinu, aromatických aminů, dále jako kvarterní (např. protonizovaná forma pyridinu, pyridinium) a oxidovaný (vazby N–O). Převládajícími formami jsou pyrrolová a pyridinová, přičemž pyrrolová forma je uváděna jako dominantní, nebo i výrazně dominantní. Stanovení pyrrolového (N₅) a pyridinového (N₆) dusíku u uhlí uvedených v tabulce II, provedená rentgenovou fotoelektronovou spektrometrií (XPS), ukázala⁵⁶, že poměr N₅/N₆ je 1,34–2,34. U amerických černých uhlí byl zjištěn tento poměr⁵ v rozmezí 1,8–2,4. Obsah pyrrolové formy byl tedy převažující vzhledem k pyridinové nebo dvojnásobný. Převažující nebo i dominantní obsah pyrrolové formy byl pozorován také u britských černých uhlí⁵⁷. Měření metodou XANES (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy)⁵⁸ potvrzují převažující obsah této formy a dále prokazují i pyridonovou formu a přítomnost aromatických aminů jakožto minoritní složky.

Dalšími minoritními složkami jsou formy pyridinia a oxidovaného dusíku. Zatímco z celkového množství organicky vázaného dusíku je obsah pyrrolového dusíku 55–65 resp. 55–68 % a pyridinového 26–33 resp. 29–41 %, pak obsah N pyridinia^{5,59} je pouze 3–14 resp. 0,6–0,8 % a oxidovaného N 0,4–5,1 %. Nejpravděpodobnější formou oxidovaného dusíku je pyridin-N-oxid.

Význam studia forem organického dusíku je nejen pro koncipování struktur uhlí, ale také v tom, že složení emisí oxidů dusíku při spalovacích procesech je dáno rozdělením dusíku do funkčních skupin, zejména do pyrrolové a pyridinové formy. Vztah mezi funkčními skupinami dusíku a složením oxidů dusíku není jednoduchý^{6,60}, ale základem je poměr obsahů N₅/N₆, z něhož lze složení oxidů dusíku předpovědět.

Dalším heteroatomem je síra, která vystupuje v organické substanci uhelné hmoty v podobě thiolů, organických sulfidů a disulfidů a thiofenických struktur⁶¹.

Formy síry jsou sledovány v podstatě čtyřmi metodami. Vedle zmíněných metod XPS a XANES je to technika XAFS (sulfur K-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy) a dále teplotně programovaná redukce forem organické síry za atmosférického tlaku³ (AT-TPR).

Metodou XPS byla odlišena alifatická a aromatická resp. thiofenická síra⁶². Sledovaná americká, španělská, novozélandská a jugoslávská uhlí obsahovala z celkového množství organické síry 26–29 % alifaticky vázané síry a 64–70 % aromatické a thiofenické síry. Vyskytly se však vzorky obsahující 66 % alifatické síry a 34 % aromatické resp. thiofenické síry.

Metodou XANES⁶³ byl vedle podílu alifatické síry stanoven podíl aromatické S a podíl thiofenické S. Modelovou sloučeninou alifaticky vázané síry je v případě uhlí dibenzylsulfid nebo methylbenzylsulfid; u aromatické síry je to diarylsulfid a u thiofenické benzo- nebo dibenzothiofen. Obsah alifatické síry se pohyboval v rozmezí 13–33 % z celkové organické síry, obsah aromatické síry byl mezi 20–34 % a thiofenické mezi 41–60 %.

Studie technikou XAFS⁴ byly zaměřeny na macerátové skupiny resp. frakce amerických černých uhlí. Ve sledovaných frakcích bylo nalezeno 13–32 % alifatické S a 62–70 % thiofenické S, přičemž obsah alifatické S byl u liptinitických (tj. méně aromatických) frakcí větší než u více aromatických frakcí vitrinitu a inertinitu.

Klíčovou metodou pro charakterizaci dominantních forem organické síry a forem jejich relativního obsahu je metoda AT-TPR, aplikovaná u vitrinitických frakcí polských uhlí³. Tato metoda prokázala, že u frakcí s 81 hmot.% C v organické substanci převládají arylalkylsulfidy; diarylsulfidy a thiofeny jsou v menšině. Naproti tomu frakce s 83–85 % C obsahují diarylsulfidy a hlavně jednoduché thiofeny. Vzroste-li obsah C na 88 %, převládnu thiofeny s několika připojenými aromatickými kruhy, tj. více aromatizované, a konečně při obsahu 90 % C zcela dominují multikondenzované aromatické klastry thiofenu.

U frakcí ostravsko-karvinských uhlí byly technikou XPS a porovnáním s frakcemi polských uhlí Hornoslezské pánve nalezeny alkylsulfidy typu dibenzylsulfidu a methylbenzylsulfidu (25–44 % z celkové organické síry), jednoduché thiofeny s diarylsulfidy (37–77 %) nebo více kondenzované thiofeny⁵⁹ (56–71 %). Obsah organické síry v uhelné substanci je většinou malý, např. 0,5–1 hmot.%.

Z uvedených údajů úhrnně vyplývá, že černá uhlí mají tyto strukturní rysy:

- tří- až pětjaderné aromatické klastry,
- buď zřetelně vyšší nebo srovnatelný podíl etherického kyslíku v porovnání s hydroxylovým, přičemž obsahy etherického a hydroxylového kyslíku jsou řádově vyšší než obsah kyslíku karbonylového,
- stejný nebo dvojnásobný nebo i vyšší podíl pyrrolového dusíku v porovnání s pyridinovým,
- malý podíl organicky vázané síry, která byla prokázána jednak jako thiofenická nebo diarylsulfidická, jednak jako alifaticky vázaná sulfidická, jejímž modelem je dibenzylsulfid.

Z uvedených poznatků a strukturních rysů lze vyjít při koncipování modelů struktur uhlí. Modely uhelných molekul resp. makromolekulárních asociátů budou předmětem následujícího sdělení.

Seznam symbolů

| | |
|-------------------|--|
| A ^d | obsah popela v suchém vzorku |
| C _{arom} | množství aromatických uhlíků |
| C _{dat} | obsah uhlíku v organické substanci |
| d | zdánlivá hustota |
| f ^a | aromaticita |
| f _b | podíl můstkových uhlíků |
| I | inertinit |
| Kv.1, Kv.2, F | vzorky uhlí |
| L | liptinit |
| M _c | molekulová hmotnost uhlí vztážená na atom uhlíku |
| M _r | relativní molekulová hmotnost |
| N ₅ | pyrrolový dusík |
| N ₆ | pyridinový dusík |
| n _C | počet atomů uhlíku v molekule uhlí |
| O _{celk} | celkový kyslík |
| O _{CO} | karbonylový kyslík |
| O _{-O-} | etherický kyslík |
| O _{OH} | hydroxylový kyslík |
| S _t | celková síra v suchém vzorku |
| V | vitrit |
| V ^{daf} | prchavá hořlavina |
| W ^a | voda v analytickém vzorku |

Zkratky

| | |
|----------------------------|---|
| ¹³ C CP/MAS NMR | nukleární magnetická rezonance v pevné fázi |
| AT-TPR | programově řízená redukce za atm. tlaku |
| DD | technika dipolar-dephasing |
| DRIFTS-PLS | difúzně reflexní infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací a statistickou částečných nejmenších čtverců |
| XAFS | X-ray absorption fine structure spectroscopy |
| XANES | X-ray absorption near-edge structure spectroscopy |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy |

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou Akademie věd České Republiky jako grantový projekt č. A2046902.

LITERATURA

- Straka P., Buchtele J., Machovič V.: *Acta Montana, Ser. B*, 1995 (5), 75.
- Straka P., Endrýsová J.: *Chem. Pap.* 53(5), 283 (1999).
- Maes I.: *Fuel* 76, 391 (1997).
- Huffman G. P.: *Energy Fuels* 5, 574 (1991).
- Kelemen S. R., Gorbaty M. L., Kwiątek P.: *Energy Fuels* 8, 896 (1994).
- Pels J. R.: *Carbon* 33, 1641 (1995).
- Buchtele J., Straka P.: *II. Seminarium Powierzchnia Wegla '93, Kraków 1993*, str. 19.
- Straka P., Buchtele J.: *7th Int. Conf. on Coal Science, Banff – Alberta/Canada 1993*, str. 371.
- Straka P.: *Sborník geologických věd, Technologie – geochemie* 24, 153 (1989).
- Solomon P. R.: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 169, 61 (1981).
- Ouchi K.: *Fuel* 62, 1227 (1983).
- Klotzkin M. P.: *Fuel* 64, 1092 (1985).
- Marzec A.: *Fuel Proces. Technol.* 2, 35 (1979).
- Šindler S., Včelák V., Buchtele J.: *Sborník VŠCHT Praha D 31*, 371 (1974).
- Whitehurst D. D., Mitchell T. O., Farcasiu M.: *Coal Liquefaction*. Academic Press, New York 1980.
- Carlson G. A.: *Intern. Conf. on Coal Science, Newcastle upon Tyne 1991*, str. 24.
- Carlson G. A.: *Energy Fuels* 6, 771 (1992).
- Shinn J. H.: *Fuel* 63, 1187 (1984).
- Lazarov L., Marinov S. P.: *Fuel Proces. Technol.* 15, 411 (1987).
- Takanohashi T.: *8th Int. Conf. on Coal Science, Oviedo 1995*, str. 55.
- Nakamura K.: *Energy Fuels* 9, 1003 (1995).
- Jasienko S.: *Chemiczne modele struktury wegla*. Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1995.
- Wiser W. H.: *NATO ASI Ser. C* 124, 325 (1984).
- Mazumdar B. K., Ghosh G.: *Intern. Conf. on Coal Science, Pittsburgh 1983*, str. 342.
- Kovac J.: *Macromolecules* 11, 362 (1978).
- van Krevelen D. W.: *Coal – Typology, Physics, Chemistry, Constitution*, 3. vyd. Elsevier, Amsterdam 1993.
- Gorbaty M. L.: *Fuel* 73, 1819 (1994).
- Sun J. Y., Burk E. H.: *Proceedings of a Workshop, University of Tennessee, Knoxville 1975*.
- Collins C. J., Hombach H. P., Maxwell B. E., Benjamin B. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 851 (1980); 103, 1213 (1981).
- Solomon M. S., Pugmire R. J., Grant D. M.: *Energy Fuels* 3, 187 (1989).
- Straka P., Endrýsová J., Zubková H.: *Uhlí–Rudy–Geol. Průzkum* 5, 99, (1998).
- Fan Li, Yong-Fa Zhang, Ke-Chang Xie: *8th Intern. Conf. on Coal Science, Oviedo 1995*, str. 243.
- Lazarov L., Simeonov M. F., Marinov S. P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 319, 552 (1984).
- Marzec A.: *Fuel Proces. Technol.* 14, 39 (1986).
- van Krevelen D. W., v knize: *Coal – Typology, Physics, Chemistry, Constitution*, 3. vyd. Elsevier, Amsterdam 1993.
- Mudamburi Z., Given P. H.: *Dependence of Liquefaction of Some American and British Coals*. Final Report, Part III, Rept. No. DOE/PC/40784-TI. US Dept. of Energy, Oak Ridge.
- Razvigorova M.: *Fuel* 74, 1333 (1995).
- Larsen J. W., Green T. K., Kovacz J.: *J. Org. Chem.* 50, 4729 (1985).
- Vahrman M., Watts R. H.: *Fuel* 51, 235 (1972).
- Vahrman M., Watts R. H.: *Fuel* 51, 130 (1972).
- Straka P., Buchtele J.: *9th Intern. Conf. on Coal Science, Essen 1995*, str. 243.
- Cody G. D., Davis A., Hatcher P. G.: *Energy Fuels* 7, 455 (1993).
- Cody G. D., Davis A., Hatcher P. G.: *Energy Fuels* 7, 463 (1993).
- Quinga E. M. Y., Larsen J. W.: *Energy Fuels* 1, 300 (1987).
- Nishioka M., Gebhard L. A., Silbernagel B. G.: *Fuel* 70, 341 (1991).

46. Spiro C. L., Kosky P. G.: *Fuel* 61, 1080 (1982).
47. Mu R., Malhotra V. M.: *Fuel* 70, 1233 (1991).
48. Carlon H. R.: *Infrared Phys.* 19, 549 (1979).
49. Straka P., Buchtele J., Náhunková J.: *Acta Montana, Ser. B No. 9 (112)*, 47 (1999).
50. Straka P., Buchtele J., Náhunková J.: *10th Intern. Conf. on Coal Science, Taiyuan 1999*, sv. I, str. 113.
51. Sýkorová I.: *Disertační práce*. Ústav geologie a geotechniky ČSAV, Praha 1982.
52. Tekely P., Nicole D., Delpuech J. J., v knize: *Advanced Methodologies in Coal Characterization*. Elsevier, Amsterdam 1990.
53. Straka P., Machovič V., Buchtele J., Endrýsová J.: *Acta Montana Ser. B No. 7 (105)*, 63 (1997).
54. Straka P., Sýkorová I., Brožová Z.: *Uhlí–Rudy–Geol. Průzkum* 3, 223 (1996).
55. Straka P., Machovič J., Buchtele J., Endrýsová J.: *Chem. Listy* 92, 499 (1998).
56. Straka P., Marinov S., Tyuliev G.: *Acta Montana, Ser. B*, v tisku.
57. Burchill P., Welch L. S.: *Fuel* 68, 100 (1989).
58. Mullins O. C., Kirtley S. M., van Elp, Cramer S. P.: *Appl. Spectrosc.* 47, 1268 (1993).
59. Straka P.: *Acta Montana, Ser. B*, v tisku.
60. Cagniant D., Gruber R.: *Energy Fuels* 12, 672 (1998).
61. Jasienko S.: *Chemia i fizyka węgla*. Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1995.
62. Gorbaty M. L., Kelemen S. R., George G. N., Kwiatek P. J.: *Fuel* 71, 1255 (1992).
63. George G. N., Gorbaty M. L., Kelemen S. R., Sansone M.: *Energy Fuels* 5, 93 (1991).

P. Straka (*Institute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Chemical Structure of Bituminous Coals**

Problems of chemical structure of bituminous coals are summarized. The concept of coal as an aggregate of coal macromolecules or oligomer molecules linked by non-covalent bonds is discussed. For low-rank coals, a two-phase model is accepted, for high-rank coals, a one-phase model can be considered. Aromaticity and related parameters as well as oxygen, nitrogen and sulfur functionalities are quantified, compared with other data and their role in coal structure is expressed. Finally, structural features of bituminous coals are listed: the cluster size is 3–5 rings, ether and hydroxy oxygens predominate over carbonyl oxygen, pyrrole and pyridine nitrogen are main forms of the nitrogen content, diaryl sulfides, dibenzothiophene and higher-fused thiophenes are prevailing forms of organic sulfur, whereas dialkyl sulfides are minority components.

KATALYTICKÁ REDUKCIA DUSIČNANOV V PITNEJ VODE NA Pd-Cu KATALYZÁTOROCH

DANA GAŠPAROVIČOVÁ a MILAN KRÁLIK

Katedra organickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 23.VIII.1999

Kľúčové slová: dusičnany, dusitany, amoniak, katalýza, paládium, meď, hydrogenácia

Obsah

1. Úvod
2. Spôsoby odstraňovania dusičnanov z pitnej vody
3. Katalytická redukcia dusičnanov
 - 3.1. Katalyzátory katalytickej redukcie dusičnanov
 - 3.2. Vplyv reakčných podmienok na aktivitu a selektivitu katalytickej redukcie dusičnanov
4. Záver

1. Úvod

Obsah dusičnanov v povrchových aj v podzemných vodách vo všetkých priemyselných krajinách v ostatných rokoch značne stúpol. Hlavnou príčinou zvyšovania koncentrácie dusičnanov je intenzifikácia poľnohospodárskej výroby – zvýšené hnojenie poľnohospodárskych úžitkových plôch dusíkatými hnojivami, rozvoj urbanizácie a dopravy, nedostatočné spracovanie odpadových vôd z priemyselných výrobní^{1,2}. Koncentrácie dusičnanov v odpadových vodách z výroby priemyselných hnojív, z výroby výbušnín a zo živočíšnej výroby sa pohybujú od desiatok až po tisícky mg.l^{-1} (cit.³). Ak sa tento vývoj znečisťovania povrchových a podzemných vôd nezastaví, v priebehu niekoľkých desaťročí je pravdepodobné znehodnotenie väčšiny zdrojov pitnej vody^{4,5}. Problémy, spojené s vysokými koncentraciami dusičnanov v pitnej vode, majú predovšetkým zdravotno-hygienický charakter. Mikroorganizmy, prítomné v tráviacej sústave ľudského organizmu, sú schopné redukovať dusičnany na toxické dusitany, ktoré môžu byť príčinou methemoglobínémie, hlavne u kojencov. Nebezpečenstvo pre človeka vzniká aj možnosťou tvorby nitrózoamínov, ktoré patria ku karcinogénnym látkam⁴. Podľa nových pravidiel EÚ a STN 75 7111 bola pre pitnú vodu stanovená najvyššia koncentrácia dusičnanov 50 mg.l^{-1} a dusitanov $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. V súčasnosti sa diskutuje o norme 20 mg.l^{-1} dusičnanov v pitnej vode. Pitná voda k príprave umelej stravy pre kojencov nesmie presiahnuť hranicu 15 mg.l^{-1} (cit.^{2,6}).

Vzhľadom na stúpajúci obsah dusičnanov v povrchových a podzemných vodách a nimi spôsobené problémy pri používaní týchto vôd je zrejme, že procesy odstraňovania dusičnanov z pitnej vody sú veľmi dôležité, čo zdôrazňuje aj dôležitosť

výskumu týchto procesov. Veľmi často sa používa označenie „pitná voda“ pre vodu, ktorá v ostatných parametroch (biologická nezávadnosť, nízka koncentrácia ťažkých kovov a pod.) má kvalitu pitnej vody, ale svojím obsahom dusičnanov ($50\text{--}200 \text{ mg.l}^{-1}$) nespĺňa limit. Potom sa hovorí o odstraňovaní dusičnanov z pitnej vody.

Cieľom tohoto príspevku je stručné zhodnotenie postupov odstraňovania dusičnanov z pitnej vody s dôrazom na rozvíjajúci sa postup katalytickej hydrogenácie odstraňovania dusičnanov z pitných vôd.

2. Spôsoby odstraňovania dusičnanov z pitnej vody

Na odstraňovanie dusičnanov v rámci úpravy vody sú v súčasnosti k dispozícii metódy, ktoré možno vo všeobecnosti rozdeliť na: a) fyzikálno-chemické b) biologické a c) chemické^{2,6}.

Iónová výmena je v technológii vody najčastejšie používanou fyzikálno-chemickou metódou². V porovnaní s reverznou osmózou⁷ a s elektrodialýzou⁴ je iónová výmena ekonomicky výhodnejší proces na odstraňovanie dusičnanov z povrchových vôd. Je založená na schopnosti určitých látok – ionexov vymeniť ióny z vlastných molekúl za ióny z roztokov, ktoré cez ne pretekajú⁸. Ionexy sú nerozpustné vysokomolekulové látky, ktoré obsahujú ionizovateľné skupiny. Na odstraňovanie dusičnanov sa najčastejšie používajú anexy na báze poly(styrén-divinylbenzenu) s trimetylamóniovými skupinami, ktoré sú naviazané cez metylénovú skupinu na fenylové skupiny polymérneho reťazca⁹⁻¹¹. Kladný náboj tetraalkylamóniového dusíka je kompenzovaný chloridovými alebo hydroxylovými skupinami, ktoré sú v procese odstraňovania dusičnanov nahrádzané s NO_3^- až do stavu takmer úplnej náhrady. Problémom iónovej výmeny je regenerácia ionexov a odpadové vody s vysokým obsahom soli^{5,12}.

Obrátená (reverzná) osmóza je metóda, ktorou sa oddeľujú ióny rozpustené vo vode v dôsledku osmotického tlaku, ktorý vzniká na rozhraní dvoch kvapalín navzájom oddelených polopriepustnou membránou. Ak je vonkajší tlak na roztok väčší ako osmotický tlak roztoku, rozpúšťadlo sa vytlačí cez membránu z roztoku. Membrány sú vyrobené z acetátu celulózy, z aromatických polyamidov a pod., a ich životnosť je 2–3 roky^{2,12}. K nevýhodám tohto postupu patria vysoké investičné náklady a nevyhnutnosť likvidácie koncentrovaných odpadov⁸.

Elektrodialýza patrí podobne ako obrátená osmóza k membránovým separačným procesom a takisto sa uplatňuje najmä pri čistení koncentrovaných odpadových vôd (nad 1000 mg.l^{-1}). Pri elektrodialýze sa používajú iónovoselektívne ionexové membrány – väčšinou na princípe zosieteného polyméru¹².

Vyššie uvedené fyzikálno-chemické metódy vyžadujú predúpravu vody, sú prístrojovo pomerne náročné, sú limitované vysokými prevádzkovými nákladmi a likvidáciou koncentrovaných odpadov. Uplatňujú sa najmä pri čistení koncentrovaných priemyselných odpadových vôd². Účinnosť odstraňovania dusičnanov z priemyselných vôd použitím týchto

metód⁷ je v rozsahu 40–85 %. Na odstraňovanie dusičnanov z pitnej vody je použiteľná iónová výmena, ktorá však produkuje veľké množstvo odpadov, a tým neposkytuje konečné riešenie problému^{5,8}. Použitie inej z vyššie spomínaných fyzikálno-chemických metód v procese odstraňovania dusičnanov z pitnej vody je ekonomicky nevýhodné, nakoľko obsah dusičnanov v povrchových a podzemných vodách je oveľa nižší – cca 100 až 200 mg.l⁻¹.

Pri biologických spôsoboch odstraňovania dusičnanov z pitnej vody sa využívajú biologické pochody redukcie dusičnanov prebiehajúce v dusíkovom cykle v prírode^{1,4}. Priebeh samočistiacich procesov v prírode je však značne pomalý, čo súvisí s nízkou koncentráciou mikroorganizmov v prírodnom prostredí a tiež s fyzikálno-chemickými podmienkami (teplota, koncentrácia kyslíka, zdroj organického uhlíka a pod.). Vytvorením vhodných podmienok pre rast mikroorganizmov dochádza k zintenzívneniu týchto procesov¹⁻³. Asimilácia a amonifikácia dusičnanov sú pri biologickom odstraňovaní dusičnanov z vôd zanedbateľné a nemajú technologický význam. Naopak, dusičnanová denitrifikácia má v obehu dusíka v prírode a pri čistení vody (odstraňovanie dusičnanov) nezastupiteľné miesto.

Denitrifikácia je biochemická disimilačná redukcia dusičnanov a dusitanov na dusík alebo plynné oxidy dusíka^{1,4,13}. Aeróbné baktérie, ako alternatívny elektrónový akceptor, v anaeróbnom prostredí viažu a následne spracujú NO₃⁻, a podobne aj NO₂⁻. Väčšina denitrifikačných baktérií sú heterotrofné baktérie, ktoré sú schopné spotrebovať ako zdroj elektrónov, aj za neprítomnosti kyslíka, rôzne organické zlúčeniny uhlíka (cukry, organické kyseliny, aminokyseliny). Najväčšie spoločenské izolovaných baktérií obsahuje rod *Pseudomonas*. Iné dôležité rody sú *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Chromobacterium*, *Paracoccus*. Typická autotrofná denitrifikačná baktéria je *Thiobacillus denitrificans*^{1,2,13}. Hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú biologickú denitrifikáciu sú^{2,4}:

- teplota – vhodná teplota vody je v rozsahu 5–25 °C, optimálna okolo 20 °C,
- hodnota pH – rozsah hodnôt pH pre denitrifikáciu je v rozmedzí 5,8–9,2 s optimom v neutrálnej alebo slabooalkalickej oblasti¹⁴, tj. 7,0–8,0,
- anaeróbné prostredie, vplyv koncentrácie rozpusteného kyslíka – prítomnosť rozpusteného kyslíka spomaľuje denitrifikačný proces, pretože potláča syntézu disimilačných enzýmov a ako akceptor elektrónov bráni redukcii dusičnanov⁸,
- zdroj organického uhlíka na pokrytie energetických a rastových nárokov heterotrofných denitrifikačných baktérií,
- neprítomnosť toxických látok – silnými inhibítormi sú soli ťažkých kovov ako Cd, Cu, Hg, Cr. Boli pozorované aj inhibičné vplyvy sulfidov a kyanidov².

Biologické denitrifikačné procesy, ktoré sa v súčasnosti využívajú najmä pri čistení zriedených priemyselných a splaškových vôd, nevyžadujú úpravu vody a sú v porovnaní s fyzikálno-chemickými metódami ekonomicky výhodnejšie. Nevýhodou biologických denitrifikačných metód je potreba odstraňovania biomasy pri bežnom čistení vody, možná kontaminácia pitnej vody baktériami a pomalosť procesu^{1,6,15}. Použitie biologických metód v procese odstraňovania dusičnanov z pitnej vody (100–200 mg.l⁻¹ NO₃⁻) je v štádiu pokusov². Problém intenzifikácie denitrifikácie sa dá riešiť reaktormi, v ktorých sa využíva suspendovaná a nárastová biomasa¹⁶⁻¹⁹. Ako veľmi

efektívne sa ukazuje použitie reaktorov s granulovanou biomasou a fluidizovanou vrstvou²⁰⁻²³. Efektívny návrh biologickej denitrifikácie vyžaduje optimalizačné výpočty s použitím vhodného matematického modelu, pričom sa využívajú vedomosti a skúsenosti z modelovania odstraňovania dusičnanov v priemyselných odpadových vodách²⁴⁻²⁶.

K chemickým metódam, ktoré je možné použiť v procese odstraňovania dusičnanov z vôd môžeme zaradiť metódy redukcie dusičnanov na dusík. Chemická redukcia dusičnanov zliatinami železa sa však z ekonomických dôvodov nevyužíva⁷. Alternatívou riešenia problému odstraňovania dusičnanov z pitnej vody je progresívna chemická metóda – metóda katalytickej redukcie vodných roztokov dusičnanov vodíkom na dusík s použitím heterogénnych katalyzátorov. Táto metóda sa javí v porovnaní s biologickou denitrifikáciou ako ekonomicky výhodnejší proces, vhodný k úprave dusičnanmi znečistenej podzemnej aj povrchovej vody, ako aj úžitkovej vody pre potravinársky priemysel^{6,27}.

3. Katalytická redukcia dusičnanov

Katalytická redukcia dusičnanov, ako metóda odstraňovania dusičnanov z pitnej vody, bola prvýkrát publikovaná Vorlopom²⁷ v roku 1989. V tomto procese sa dusičnany redukujú vodíkom na heterogénnych Pd-Cu katalyzátoroch v postupnosti následných reakcií cez intermediárny dusitan, oxid dusnatý, oxid dusný až na molekulový dusík, resp. pri nevhodnom vedení procesu až na amoniak²⁸.

Z hodnôt štandardných Gibbsových energií reakcií vzniku dusíka (3.3) a vzniku amoniaku (3.4) (tabuľka I) je zrejmé oveľa vyššia hnacia sila na vznik amoniaku, čo je jeden z najväčších problémov katalytickej redukcie dusičnanov. Najnovšie pravidlá EU a STN 75 7111 pripúšťajú pre pitnú vodu koncentráciu NH₄⁺ maximálne 0,5 mg.l⁻¹ a NH₃ najviac^{2,6} 0,01 mg.l⁻¹. Na dosiahnutie hraničnej hodnoty pre amoniak (0,5 mg.l⁻¹) je žiadúca vysoká selektivita katalyzátora na tvorbu dusíka. Zo súčtu štandardných Gibbsových reakčných energií reakcií (3.2) a (3.5) je zrejmy pozitívny vplyv kyslého prostredia na rýchlosť procesu.

Na základe porovnania aktivity katalytických systémov autotrofnej-chemolitrofnej denitrifikácie s biokatalyzátorom (denitrifikačné mikroorganizmy – *Paracoccus denitrificans* DSM 1403) a katalytickej redukcie dusičnanov s použitím katalyzátora Pd (5 %)-Cu (1,25 %)/ γ -Al₂O₃ – prášok s priemerom zrna menším ako 20 μ m, je aktivita Pd-Cu katalyzátora v procese odstraňovania dusičnanov z pitnej vody (3,13 mg NO₃⁻.min⁻¹.g⁻¹_{kat.}) za rovnakých reakčných podmienok a na 1 g katalyzátora 30krát vyššia v porovnaní s aktivitou biokatalyzátora (0,097 mg NO₃⁻.min⁻¹.g⁻¹_{BFM} (BFM – biomasa, aktívna na odstraňovanie dusičnanov))^{27,30}. Aktivity katalyzátorov sú uvádzané ako miligramy odstránených NO₃⁻ za 1 minútu na jednotkové množstvo katalyzátora po úplnom spotrebovaní NO₃⁻ a NO₂⁻ iónov pri začiatočnej koncentracii dusičnanov 100 mg.l⁻¹.

3.1. Katalyzátory katalytickej redukcie dusičnanov

Aktivita a selektivita Pd-Cu katalyzátorov v procese katalytickej redukcie vodných roztokov dusičnanov je ovplyvnená

Tabuľka I

Reakčné entalpie a štandardné Gibbsove energie katalytického odstraňovania dusičnanov, vypočítané použitím HSC programu²⁹

| Reakcia | $\Delta_r H_{298K}$ | $\Delta_r G_{298K}$ | Označenie |
|---|---------------------|---------------------|-----------|
| $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ | -181 | -178 | (3.1) |
| $2 \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ | -67 | -95 | (3.2) |
| $2 \text{NO}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ | -744 | -683 | (3.3) |
| $2 \text{NO}(\text{aq}) + 5 \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ | -885 | -734 | (3.4) |
| $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | -111 | -160 | (3.5) |
| $2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}$ | -1173 | -1133 | (3.6) |

spôsobom prípravy katalyzátora, pomerom kovov, spôsobom redukcie kovov a použitým nosičom³⁰⁻⁴².

Hydrogenačné katalyzátory Pd(5 %)/ γ -Al₂O₃, Pd(5 %)/C, Pt(5 %)/C, Ru(5 %)/ γ -Al₂O₃, Ir(2 %)/ γ -Al₂O₃, Rh(2 %)/ γ -Al₂O₃, Raney-Cu, Raney-Ni (priemer zrna 20 μm) nevykazujú bez dotácie iného kovu žiadnu katalytickú aktivitu odstraňovania dusičnanov^{31,32}. Z bimetalických anorganických katalyzátorov, pripravených impregnačnou metódou – nanosením druhého kovu (Cu, Ni, Ag, Pt, Co, Fe, Au, Pb, Hg, Zn, Sn, In) na paládiový katalyzátor – Pd (5 %)/ γ -Al₂O₃, len Pd-Cu katalyzátory vykazujú popri vysokej aktivite odstraňovania dusičnanov (3,13 mg NO₃⁻·min⁻¹·g_{kat.}⁻¹) aj nízku tvorbu amoniaku^{15,28} (5,1 mg·l⁻¹).

Použitie inej preparačnej metódy na báze vyzrážania soli kovu s následnou redukciovou v kvapalnej fáze³³ vedie u Pd-Cu, Pd-Zn, Pd-Sn a Pd-In katalyzátorov k zníženiu tvorby amoniaku (1,8 mg·l⁻¹). Pd-Cu katalyzátor, pripravený metódou zrážania, však vykazuje prudký pokles katalytickej aktivity. Aktivita Pd-Sn katalyzátora je pri rovnakej selektivitě 4krát vyššia ako u Pd-Cu, prípadne Pd-Zn a 2krát vyššia ako u Pd-In katalyzátorov. Pri sledovaní dlhodobej aktivity však Pd-Sn katalyzátor vykazuje drastické zníženie aktivity a veľmi silný prírastok tvorby amoniaku³³.

Hoci distribúcia paládnatej a meďnatej fázy, ktorá bola dosiahnutá zlepšenými spôsobmi prípravy Pd-Cu katalyzátora^{34,35}, umožňuje vysokú tvorbu dusíka, celková reakčná selektivita katalytickej hydrogenácie dusičnanov s anorganickými katalyzátormi Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ je nedostatočná na priame čistenie vody. Zvýšenie selektivity na dusík nebolo dosiahnuté ani v prípade použitia SiO₂ ako nosiča Pd-Cu katalyzátora¹⁵.

Pri použití zmesi bi- a monometalického práškového katalyzátora Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ a Pd/SiO₂ katalyzátora (vhodný na selektívnu redukciovú dusitanov)³⁶ v pomere 0,8 g Pd-Cu bimetalického katalyzátora a 0,6 g Pd katalyzátora poklesla tvorba amoniaku z 5,1 mg·l⁻¹ na 2,4 mg·l⁻¹. V tomto postupe pri znížení prietoku vodíka na hodnotu 0,2 ml·min⁻¹ je možné zredukovať 100 mg·l⁻¹ dusičnanov bez prekročenia prípustnej hranice NH₄⁺ v pitnej vode. Pd/SiO₂ je zdrojom dodatočných Pd aktívnych centier pre selektívnu transformáciu dusitanov na dusík. Aktivita zmesi horeuvedených katalyzátorov však prudko poklesla (0,05 mg NO₃⁻·min⁻¹·g_{kat.}⁻¹), ale v porovnaní s biologickou denitrifikáciou je ešte stále vyššia¹⁵.

Pri štúdiu chemickej stability Pd-Cu katalyzátorov na anorganických nosičoch v procese katalytickej redukcie dusičnanov v kontinuálnom reakčnom systéme počas viac než 100 dní pokusu nebola pozorovaná dezaktivácia Pd-Cu katalyzátora a úbytok paládia alebo meďi^{15,37}. Taktiež nebola pozorovaná

ani oxidácia meďi amoniakom za chladu, ktorá vedie k vzniku tzv. „Schweitzerovho modrého likéru“. Tieto experimentálne objavy dokazujú vysokú aktivitu odstraňovania dusičnanov metódou katalytickej redukcie a chemickú stabilitu Pd-Cu katalyzátorov na anorganických nosičoch³⁵. Jedinou nevýhodou týchto katalyzátorov je tvorba amoniaku – následného produktu, ktorý je v pitnej vode neželateľným pre známe príčiny.

Pd-Cu katalyzátory pripravené použitím sol-gel metódy, ktorá je vhodná na dosiahnutie rovnako veľkých guľčkových zmesných oxidov s priemerom v rozmedzí 0,1–2 mm, kde pri kogelácii môže byť kovový komponent dobre distribuovaný na povrchu, vykazujú tvorbu amoniaku³⁸ 4,6–9 mg·l⁻¹. Rozomletím týchto katalyzátorov (170–220 mesh, tj. 136–176 μm) značne vzrástla ich aktivita, ale nebola dosiahnutá vyššia selektivita na dusík. Práškový Pd/2Cu-Al₂O₃ katalyzátor vykazuje pri najnižšej tvorbe amoniaku 4,6 mg·l⁻¹ (selektivita 80 mol.%) špecifickú aktivitu odstraňovania NO₃⁻ iónov 61,1 mg·min⁻¹·g_{Pd}⁻¹.

V procese katalytickej redukcie dusičnanov sú aktívne aj polymérne Pd-Cu katalyzátory, pripravené na mikropóreznej živici DOWEX 50Wx4 (sulfónovaný kopolymér styrénu s divinylbenzénom) s veľkosťou častíc⁴³ 80–160 μm . V dôsledku nízkej termickej stability zosietených polymérov na báze kopolymérov styrénu s divinylbenzénom⁴⁴ sa používajú iné postupy zabudovania kovového paládia a kovovej meďi do polymérneho nosiča⁴⁵⁻⁴⁷ ako v prípade anorganických Pd-Cu katalyzátorov. Polymérne Pd-Cu katalyzátory, pripravené metódou iónovej výmeny kyslej formy ionexu s octanmi príslušných kovov a následnou redukciovou s vodíkom, obsahujú kyslé centrá a vykazujú vyššiu selektivitu na dusík ako v prípade redukcie s NaBH₄. Spôsoby nanášania kovov (súčasne, postupne) nemali výrazný vplyv na aktivitu a selektivitu katalyzátora. Najaktívnejší polymérny katalyzátor Pd(2 %)-Cu(0,5 %)/Dowex 50Wx4, pripravený súčasným nanášaním kovov a redukciovou s vodíkom, má začiatkovú špecifickú aktivitu redukcie dusičnanov 2,82 mg_{NO₃}⁻·g_{Pd}⁻¹·min⁻¹, pri koncentracii amoniaku v roztoku 0,6 mg·l⁻¹. Svoju aktivitu si katalyzátor udržuje aj v ďalších dvoch behoch, avšak koncentrácia amoniaku narastá v dôsledku zníženia kyslých centier vo vnútri katalyzátora, čo poukazuje na význam kyslého prostredia⁴³.

Príslušné selektivitu na dusík, dusitany a amoniak sú veľmi závislé na spôsobe prípravy katalyzátora, ktorý vplyva na distribúciu aktívnych centier (štruktúru), priestorovú distribúciu fáz kovovej meďi a paládia a silne modifikuje povrchové vlastnosti Pd-Cu katalyzátorov^{35,48}.

Na identifikáciu povahy aktívnych centier bimetalických Pd-Cu katalyzátorov, ktoré boli pripravené rozdielnymi postupmi impregnácie komerčnej alumíny bola použitá infračervená spektrometria (IRS) CO adsorbovaného na povrchu Pd-Cu katalyzátora. FT-IR merania a katalytické testy ukázali, že povrchové usporiadanie a vlastnosti Pd-Cu katalyzátorov sú značne modifikované spôsobom prípravy katalyzátora⁴⁸.

Batista³⁵ a Skoda⁴⁸ pri štúdiu Pd-Cu katalyzátorov na anorganických nosičoch γ - resp. δ -alumina) získali pomocou práškovej röntgenovej difrakcie (XRD) len píky prislúchajúce alumine. Charakteristické odrazy pre Pd, Cu fázy, obsiahnuté v katalyzátoroch, neboli zaznamenané, čo naznačuje prítomnosť vysoko dispergovaných kovových fáz v týchto katalyzátoroch⁴⁸. XRD analýza Pd-Cu katalyzátorov, pripravených metódou sol-gel³⁸, ukázala, že veľkosť častíc paládia v týchto katalyzátoroch je 50–70 nm. Avšak posunutie Pd píku môže indikovať tvorbu zliatin. Veľkosť častíc paládia v Pd-Cu katalyzátoroch, pripravených impregnáciou komerčnej γ -alumíny, vzrástla na 100–140 nm. Prítomnosť kovovej medi nebola zaznamenaná ani v jednom prípade³⁸. XRD bola úspešne použitá na určenie veľkosti častíc paládia na polymérnom nosiči⁴⁹. Pomocou XRD bola zmeraná aj veľkosť častíc mikrokryštalických Pd-Cu zliatin s veľkosťou 2–4 nm, nanosených na SiO₂. Výsledky XRD boli zhodné s výsledkami, získanými transmisnou elektrónovou mikroskopiou⁵⁰ (TEM), ktorá umožňuje pozorovať vnútornú jemnú štruktúru a usporiadanie aktívnych centier na nosiči^{51–54}.

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) Pd-Cu katalyzátorov na γ -alumine ukázala³⁵, že tieto katalyzátory sú tvorené jednotlivými kryštálmi (20 μ m) a aglomerátmi. Prítomnosť aglomerátov indikuje, že počas prípravy týchto katalyzátorov dochádza k menšej sintrácii jednotlivých kryštálov³⁵.

Röntgenová fotoelektrónová spektrometria⁵⁵, označovaná ako ESCA alebo XPS, bola použitá na určenie distribúcie paládia v katalytickej polymérnej častici⁴⁹.

Batista a spol.³⁵ použili na získanie profilov elementárneho zloženia Pd-Cu katalyzátorov Augerovú elektrónovú spektrometriu (AES), ktorá je vhodnou metódou na analýzu tenkých vrstiev povrchu⁵⁵. AES potvrdila vplyv podmienok prípravy Pd-Cu katalyzátorov na priestorovú distribúciu kovových fáz³⁵. AES bola aplikovaná aj pri štúdiu Pd-Cu zliatin na charakterizáciu povrchu Pd-Cu kryštálu^{56–59}.

Pri štúdiu Pd-Cu katalyzátorov^{38,60,61} bola použitá aj teplotne programovaná redukcia (TPR), ktorá je schopná rýchlo a presne určiť rozdiely medzi príbuznými katalyzátormi, pripravenými rôznymi postupmi⁶². Na základe výsledkov TPR a XRD Strukul³⁸ predpokladá, že počas redukcie bimetalických Pd-Cu katalyzátorov dochádza k tvorbe zliatin.

K metódam, ktoré sa aplikujú na analýzu jednotlivých kryštálov patrí skenovacia tunelová mikroskopia (STM), nízkoenergetická elektrónová difrakcia (LEED) a nízkoenergetický iónový rozptyl (LEIS)^{51,63}. Kombinácia metód LEED a LEIS bola použitá na štúdium zloženia a povrchovej štruktúry Pd zliatin na Cu kryštáloch. Výsledky štúdia ukázali, že paládium sa zabudováva do povrchu medi pri izbovej teplote, pričom dochádza k tvorbe dvoch typov povrchových zliatin^{64,65}.

Z rozboru vlastností a charakterizácie Pd-Cu katalyzátorov vyplýva, že na dosiahnutie selektívnej redukcie dusičnanov na dusík je potrebné Pd-Cu katalyzátory počas prípravy

modifikovať tak, aby sa chemický potenciál Pd/Cu aktívnych centier pre hydrogenáciu dusičnanov rovnal chemickému potenciálu Pd aktívnych centier pre následnú selektívnu redukciu intermediárnych dusitanových iónov na molekulový dusík.

3.2. Vplyv reakčných podmienok na aktivitu a selektivitu katalytickej redukcie dusičnanov

Kľúčový vplyv na úspešnú realizáciu procesu katalytickej redukcie dusičnanov má príprava katalyzátora. Aktivita odstraňovania dusičnanov a tvorba amoniaku sú taktiež závislé na reakčných podmienkach:

a) pH – špecifická aktivita odbúravania dusičnanov a selektivita tvorby dusíka vzrastá s klesajúcou hodnotou pH veľmi prudko. Pri nízkych hodnotách pH je potlačená aj „prehydrogenácia“ dusičnanov na amoniak. Avšak pri pH < 5 bol pozorovaný pokles aktivity Pd-Cu katalyzátora, ktorý bol spôsobený rozpúšťaním Cu v kyslej oblasti³¹. Pri redukcii dusičnanov vznikajú OH⁻ ióny v stechiometrickom množstve, čo vedie k nárastu pH. S ohľadom na predchádzajúce skutočnosti a na požiadavku, že hodnota pH vyčistenej pitnej vody musí mať pH vyššie ako 6,5 (cit.³¹) je účelné regulovať hodnotu pH vody (napr. s prídavkom 0,1–1 N-HCl alebo ešte lepšie s CO₂) na hodnotu pH v rozmedzí 6–7 (cit.⁶).

b) Teplota katalytickej redukcie dusičnanov môže byť v rozmedzí 5–40 °C, s optimom⁶ 10–25 °C. So stúpajúcou teplotou narastá aktivita katalyzátorov na odstraňovanie dusičnanov, ale taktiež aj tvorba amoniaku³⁶. Aktivita je však v porovnaní s biologickou denitrifikáciou dostatočná aj pri teplote nižšej ako 15 °C, pričom je selektivita redukcie na dusík vyššia. Chladenie podzemnej vody za účelom zvýšenia selektivity procesu je z technologického hľadiska neekonomické, a preto je potrebné akceptovať teplotu čistenej podzemnej vody³¹ (10–15 °C).

c) Začiatková koncentrácia dusičnanov – reakčná rýchlosť redukcie dusičnanov na Pd-Cu katalyzátoroch stúpa so stúpajúcou koncentráciou dusičnanov^{36,37}.

Reakčné podmienky katalytickej redukcie dusičnanov – teplota, pH a počiatočná koncentrácia dusičnanov sú parametre určené podzemnou alebo povrchovou vodou a z technologického hľadiska je ich optimalizácia neúčelná³¹.

d) Prietok vodíka – znížením prietoku vodíka dochádza k poklesu aktivity katalyzátora. Pri prietoku vodíka nižšom ako 100 ml.min⁻¹ redukujú Pd-Cu práškové katalyzátory dusičnany za „vodíkom limitujúcich“ podmienok, ktoré zlepšujú selektivitu, a preto voľbou menšieho prietoku H₂ môže byť úspešne minimalizovaná tvorba amoniaku ako vedľajšieho neželateľného produktu³⁶.

e) Redukčné činidlo – za účelom zlepšenia selektivity procesu je možné použiť ako redukčné činidlo vodík zriedený s dusíkom. Pri tomto redukčnom činidle sa tvorí menšie množstvo voľných NO₂ iónov a následne aj menšie množstvo amoniaku³⁴.

Ako redukčné činidlo môže byť použitá aj kyselina mravčia⁶⁶, ktorá sa na rôznych vzácnych kovoch môže rozložiť⁶⁷ na H₂ a CO₂. Vodík, vznikajúci z kyseliny mravej *in situ*, je k dispozícii ako redukčné činidlo a simultánne tvorený CO₂ na povrchovej vrstve katalyzátora zvyšuje pufrovú kapacitu vody. Hydroxidové ióny, vznikajúce počas redukcie v stechiometrickom množstve, sa môžu zachytiť cez tvorbu hydrogén-

uhličitanov, čím sa zabráni nárastu pH v časticiach katalyzátora a následne zníženiu aktivity a selektivity katalyzátora⁶⁶.

V prípade použitia kyseliny mravčej ako redukčného činidla sa amoniak tvorí až potom, keď NO_3^- sú prakticky odbúrané a v žiadnom časovom bode odbúravaného NO_3^- nebol stanovený NO_2^- ako medziprodukt. Pravdepodobne sa NO_2^- ióny za daných podmienok tak rýchlo redukujú, že nedochádza k dokázateľnej akumulácii NO_2^- v reaktore. Katalyzátory – Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In, pripravené metódou zrážania, vykazujú pri použití HCOOH vyššiu aktivitu a, až na Pd-In, aj vyššiu selektivitu ako v prípade vodíka. Najnižšiu tvorbu amoniaku vykazoval Pd-Sn katalyzátor⁶⁶ – 1,7 mg.l⁻¹.

4. Záver

Problematika odstraňovania dusičnanov z pitnej vody je a pravdepodobne bude na dlhšie obdobie aktuálna. Z fyzikálno-chemických metód, ktoré sú v porovnaní s biologickými metódami finančne nákladné, je na odstraňovanie dusičnanov z pitnej vody použiteľná iónová výmena, pri ktorej však treba riešiť spracovanie stredne koncentrovaných roztokov dusičnanov. Biologické metódy sú časovo náročné a ich nevýhodou je možná kontaminácia pitnej vody baktériami. Nový pohľad na biologické odstraňovanie dusičnanov môžu priniesť testy vysokoúčinných reaktorov so suspendovanou biomasou, prípadne s fluidným usporiadaním. Avšak i tak zostane problém nutnosti prídavku organického uhlíka a nevhodnosť tohto postupu pre vody s nízkou teplotou (pod 15 °C). V zmysle týchto konštatovaní sa na odstraňovanie dusičnanov z pitnej vody javia ako vhodné iónovymenné postupy a katalytické odstraňovanie dusičnanov. Úlohou katalytickej redukcie dusičnanov na heterogénnych Pd-Cu katalyzátoroch – je dosiahnuť redukciu dusičnanov na plynný dusík bez toho, aby bola pitná voda znečistená neželateľným množstvom amoniaku. Pre úspešnú priemyselnú aplikáciu je však potrebná optimalizácia Pd-Cu katalyzátorov s ohľadom na dostatočnú aktivitu redukcie dusičnanov a vysokú selektivitu tvorby dusíka. Ako perspektívne sa ukazuje aj uplatnenie membránových reaktorov⁶⁸, ktoré dovoľujú vhodne riadiť koncentráciu vodíka v okolí katalytických centier, a tým ovplyvňovať selektivitu reakcií.

LITERATÚRA

1. Hiscock K. M., Lloyd J. W., Lerner D. N.: *Water Res.* 25, 1099 (1991).
2. Bodík I., Drtil M., Hutňan M., Turanová Z., Derco J., Králik M., Németh P.: *Progresívne metódy čistenia odpadových vôd – odstraňovanie dusíka a fosforu*, 1. časť. STU, Bratislava 1992.
3. Blažej A.: *Chemické aspekty životného prostredia*. ALFA, SNTL, Bratislava 1981.
4. Tölgýessy J.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. VEDA, Bratislava 1989.
5. Sell M., Bischoff M., Bonse D.: *Vom Wasser* 79, 129 (1992).
6. Vorlop K. D., Tacke T., Sell M., Strauss G.: *DE 3830850* (1988); *Chem. Abstr.* 112, 204421 (1990).
7. Patterson J. W.: *Industrial Wastewater Treatment Technology*. Butterworth Publishers, Stoneham 1985.
8. Martoň J., Tölgýessy J., Hyánek L., Piatrik M.: *Získava-*

9. Švec F.: *Polymerní katalyzátory*. Academia, Praha 1987.
10. Rohm and Haas: *The Use of Amberlyst*. Rohm and Haas Co., Philadelphia, June 1991.
11. Bayer: *LEWATIT-LEWASORB: Kationenaustascher als Katalysatoren*. Bayer AG., Leverkusen 1985.
12. Tölgýessy J., Piatrik M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. STU, Bratislava 1992.
13. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čistenie odpadných vod*. SNTL, Praha 1991.
14. Painter H.A.: *Water Res.* 4, 393 (1970).
15. Hörold S., Vorlop K. D., Tacke T., Sell M.: *Catal. Today* 17, 21 (1993).
16. Derco J.: *Proceedings of Regional Course of Trilateral Cooperation Austria, Hungary and Slovakia on Environmental Engineering, Bioengineering and Risk Assessment*. Bratislava, November 29 – December 3, 1998, str. 29.
17. Bodík I., Derco J., Drtil M.: *Vodní hospodářství* 41, 28 (1991).
18. Bodík I., Derco J., Hutňan M.: *Vodní hospodářství* 41, 131 (1991).
19. Drtil M., Bodík I., Derco J., Hutňan M.: *Nutrient Removal from Wastewaters. European Conference on Nutrient Removal from Wastewaters, Leeds, England, 2–4 September 1992* (Horan N. J., Lowe P., Stentiford I., ed.), str. 103. Technomic., Lancaster 1995.
20. Kratochvíl K., Drtil M., Hutňan M., Bilanin M., Derco J., Fargašová A.: *Vodohospodársky spravodajca* 39, 9 (1996).
21. Kratochvíl K., Drtil M., Hutňan M., Bilanin M., Derco J., Fargašová A.: *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší* 47, 23 (1997).
22. Kratochvíl K., Drtil M., Derco J., Bilanin M.: *Vodohospodársky spravodajca* 39, 15 (1996).
23. Derco J., Palkovicsová A., Mikitová M.: *Proceedings from 25th Internat. Conference "SSCHE '98", May 25.–29. 1998, Jasná, Demänovská dolina 1998*, str. 102.
24. Derco J., Kovács A., Žarnovský L., Berešíková Z., Černák R.: *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší* 45, 347 (1995).
25. Derco J., Králik M., Hutňan M., Bodík I., Černák R.: *Wat. Sci. Tech.* 30, 345 (1994).
26. Derco J., Kovács A., Králik M., Shansab S.: *Math. Comput. Modell. Dynamic. Syst.* 5 (4), 313 (1999).
27. Vorlop K. D., Tacke T.: *Chem.–Ing.–Tech.* 61, 836 (1989).
28. Tacke T., Vorlop K. D., Sell M., v knize: *Dechema Monographien*, sv. 122, str. 15. Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparateswesen, Chemische Technik und Biotechnologie, Frankfurt am Main 1991.
29. Roine A.: *Manuály k programu: HSC Chemistry Ver. 1.10*. Outokumpu Research Oy, Pori, May 1987.
30. Tacke T., Vorlop K. D.: *Dechema Biotechnology Conferences* (Behrens D., Driesel A. J., ed.), sv. 3, časť B, str. 1007. VCH, Weinheim 1989.
31. Hörold S., Tacke T., Vorlop K. D.: *Environ. Tech.* 14, 931 (1993).
32. Vorlop K. D., Hörold S., Pohlandt K.: *Chem.–Ing.–Tech.* 64, 82 (1992).
33. Prüsse U., Hörold S., Vorlop K. D.: *Chem.–Ing.–Tech.* 69, 93 (1997).

34. Pintar A., Kajiuchi T.: *Acta Chim. Slovenica* 42, 431 (1995).
35. Batista J., Pintar A., Ceh M.: *Catal. Lett.* 43, 79 (1997).
36. Tacke T., Vorlop K. D.: *Chem.–Ing.–Tech.* 65, 1500 (1993).
37. Pintar A., Batista J., Kajiuchi T.: *Appl. Catal. B* 11, 81 (1996).
38. Strukul G., Pinna F., Marella M., Meregalli L., Tomaselli M.: *Catal. Today* 27, 209 (1996).
39. Hähnlein M., Prüsse U., Hörold S., Vorlop K. D.: *Chem.–Ing.–Tech.* 69, 90 (1997).
40. Prüsse U., Hörold S., Vorlop K. D.: *Chem.–Ing.–Tech.* 69, 100 (1997).
41. Berndt H., Moennich I., Luecke B., Hähnlein M., Vorlop K. D.: *EuropaCat-3 Kraków 1997* (Haber J., Dyrek K., Lagan J. M., ed.), sv. 1, str. 384.
42. Hähnlein M., Prüsse U., Daum L., Vorlop K. D.: *EuropaCat-3 Kraków 1997* (Haber J., Dyrek K., Lagan J. M., ed.), sv. 2, str. 647.
43. Gašparovičová D., Králik M., Hronec M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 502 (1999).
44. Fišera R., Králik M.: *Chem. Listy* 92, 395 (1998).
45. Jeřábek K., Setínek K., Švajgl O., Pražák V., Šrejber J., Musil V.: *CS* 275 309.
46. Hanson D. L., Katzer J. R., Gates B. C., Schuit G. C. A., Harnsberger H. F.: *J. Catal.* 32, 204 (1974).
47. Uematsu T., Umino M., Shimazu S., Mura M., Hashimoto H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59, 3637 (1986).
48. Skoda F., Astier M. P., Pajonk G. M., Primet M.: *Catal. Lett.* 29, 159 (1994).
49. Králik M., Hronec M., Jorik V., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: *J. Mol. Catal.* 101, 143 (1995).
50. Renouprez A., Lebas K., Bergeret G.: *J. Mol. Catal.* 120, 217 (1997).
51. Somorjai Gabor A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, New York 1994.
52. Giorgio S., Chapon C., Henry C. R.: *Langmuir* 13, 2279 (1997).
53. Schmidt A. A., Eggers H., Herwing K., Anton R.: *Surf. Sci.* 349, 301 (1996).
54. Schmidt A. A., Anton R.: *Surf. Sci.* 322, 307 (1995).
55. Miertuš S.: *Atómová a molekulová spektroskopia*. ALFA, Bratislava 1992.
56. Loboda-Cackovic J.: *Vacuum* 47, 1405 (1996).
57. Hammoudeh A., Loboda-Cackovic J., Mousa M. S., Block J. H.: *Vacuum* 48, 187 (1997).
58. Loboda-Cackovic J.: *Vacuum* 48, 571 (1997).
59. Loboda-Cackovic J.: *Vacuum* 48, 913 (1997).
60. Fernández-García M., Anderson J. A., Haller G. L.: *J. Phys. Chem.* 100, 16247 (1996).
61. Fernández-García M., Márquez Alvarez C., Haller G. L.: *J. Phys. Chem.* 99, 12565 (1995).
62. Klusoň P., Červený L., Had J.: *Chem. Listy* 88, 750 (1994).
63. Ponec V., Bond G. C.: *Catalysis by Metals and Alloys*. Elsevier, Amsterdam 1995.
64. Yao J., Shen Y. G., Connor D. J., King B. V.: *Surf. Sci.* 359, 65 (1996).
65. Shen Y. G., Yao J., O'Connor D. J., King B. V., Macdonald R. J.: *Solid State Commun.* 100, 21 (1996).
66. Prüsse U., Kröger M., Vorlop K. D.: *Chem.–Ing.–Tech.* 69, 87 (1997).
67. Iglesia E., Boudart M.: *J. Phys. Chem.* 95, 7011 (1991).
68. Daub K., Emig G., Chollier M.-J., Callant M., Dittmeyer R.: *Chem. Eng. Sci.* 54, 1577 (1999).

D. Gašparovičová and M. Králik (*Department of Organic Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Catalytic Reduction of Nitrates in Drinking Water over Pd-Cu Catalysts**

The review deals with the hot world global problem – removal of nitrates from drinking water. Short descriptions of potential techniques like ion exchange, electrodialysis, reverse osmosis, microbiological treatment and catalytic reduction with hydrogen are given; the last two are the most perspective. The catalytic reduction is discussed in more detail. Palladium catalysts modified with other metals, mainly copper and tin, are discussed from the viewpoints of the used support (either inorganic or functionalized organic resins), method of preparation (impregnation and ion-exchange methods) and appropriate reaction conditions (pH, temperature) aimed at good accessibility of catalytic sites and achieving high selectivity.

KOVALENTNÍ CHROMATOGRAFIE

ZDENĚK GLATZ

*Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
e-mail: glatz@chemi.muni.cz*

Došlo dne 19.VII.1999

Klíčová slova: kovalentní chromatografie

Obsah

1. Úvod
2. Princip metody
3. Syntéza sorbentů pro kovalentní chromatografii
4. Experimentální podmínky pro kovalentní chromatografii
 - 4.1. Vazba bílkovin
 - 4.2. Eluce
 - 4.3. Regenerace sorbentu
5. Využití kovalentní chromatografie
 - 5.1. Izolace bílkovin a peptidů
 - 5.2. Imobilizace ligandů pro afinní chromatografii
 - 5.3. Ostatní aplikace
6. Závěr

1. Úvod

Během posledních dvaceti let došlo k nebývalému rozvoji molekulární biologie a biochemie. Tato expanze byla umožněna především rozvojem technologie rekombinantní DNA, metody hybridomů a buněčných kultur a v neposlední řadě rozvojem metod a technik pro separaci a purifikaci biomakromolekul.

Jednou z těchto metod je rovněž kovalentní chromatografie. Zatímco většina chromatografických metod používaných pro separaci bílkovin a jiných biomakromolekul je založena na nekovalentní interakci mezi příslušnou biomakromolekulou a chromatografickým sorbentem, kovalentní chromatografie, jak již vyplývá z názvu, naopak využívá tvorby kovalentní vazby mezi danou biomakromolekulou a sorbentem. Tato vazba přitom musí být dostatečně stabilní a současně reverzibilní, přičemž podmínky pro její rozrušení musí být natolik mírné, aby nedošlo k denaturaci separované biomakromolekuly.

Potenciálním místem pro kovalentní vazbu u bílkovin jsou různé skupiny aminokyselinových zbytků polypeptidického řetězce. NH_2 a COOH skupiny jsou využívány především k ireverzibilní imobilizaci bílkovin, což determinuje chemismus příslušných reakcí. Jediným případem funkční skupiny, který splňuje v plné míře uvedené požadavky, jsou SH skupiny cysteinylových zbytků. Tyto skupiny se vyskytují u bílkovin v hojné míře a velice často se podílejí na jejich funkci např. u enzymů, hormonů, receptorů atd¹. Liší se přitom ve své reaktivitě, a co je neméně významné, mohou být do molekuly

bílkoviny cíleně vneseny. Tyto skutečnosti dělají z kovalentní chromatografie relativně univerzální techniku, která však ještě v současné době není dostatečně doceněna.

Kovalentní chromatografie, jejíž koncept byl vypracován již před delší dobou, je založena až na několik výjimek na reakcích SH skupin. Jednou z prvních metod pro kovalentní chromatografii vypracovali Eldjarn a Jellum², kteří pro vazbu SH skupin využili Hg imobilizovanou na Sephadexovém nosiči. Tuto vazbu lze rozrušit nadbytkem alifatického thiolu nebo HgCl_2 , který je rovněž možné použít pro regeneraci sorbentu.

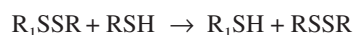
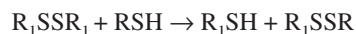
Schechter a spol.³ použili pro vazbu bílkovin prostřednictvím methioninových zbytků sorbent obsahující reaktivní halogen ve formě $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Vzniklý sulfoniový komplex je možné rozrušit 2-merkaptioethanolem, daný sorbent však již nelze zregenerovat.

V roce 1973 Brocklehurst a spol.⁴ publikovali metodu, která doposud nejlépe splňuje požadavky na „ideální“ kovalentní chromatografii. Tato metoda je založena na thiol-disulfidické výměnné reakci mezi 2-pyridyldisulfidovým zbytkem navázaným na sorbentu a SH skupinami příslušné bílkoviny. S poslední inovací metody kovalentní chromatografie přišli Carlsson a Batista-Viera^{5,6}, kteří pro vazbu sloučenin obsahujících SH skupiny použili sorbent nesoucí disulfidoxidové skupiny. Vzhledem ke skutečnosti, že kovalentní chromatografie založená na thiol-disulfidické výměnné reakci a na reakci s disulfidoxidy zaujímá dominantní postavení, bude uvedeným metodám věnována hlavní část tohoto sdělení.

Ve výčtu metod nelze opomenout práci Podhradského a spol.⁷, kteří pro separaci látek obsahujících SH skupiny, jako jsou glutathion, 3-sulfanylpropionová kyselina, koenzym A a N-acetylcystein, použili sorbent s navázaným 4[(2-dikyanmethylen)hydrazino]-3-nitrofenylovým ligandem. Eluce je dosaženo díky neustále se obnovující rovnováze mezi ligandem, separovanými thioley a protony elučního roztoku.

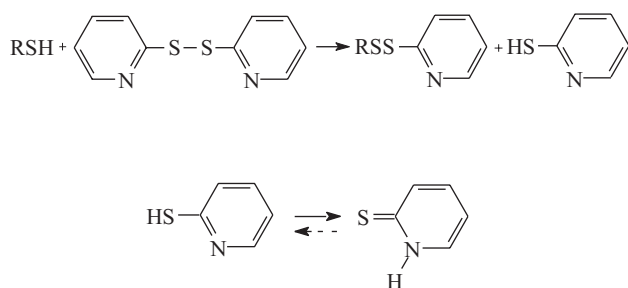
2. Princip metody

Thiol-disulfidická výměnná reakce je speciální forma alkylace – tzv. S-alkylace. Jedná se o dvojestupňovou výměnu, při které je nejprve tvořen směsný disulfid jako meziproduct:



Tato reakce může být rovněž označena jako redoxní proces, neboť při ní dochází ke změně oxidačního stavu atomů síry.

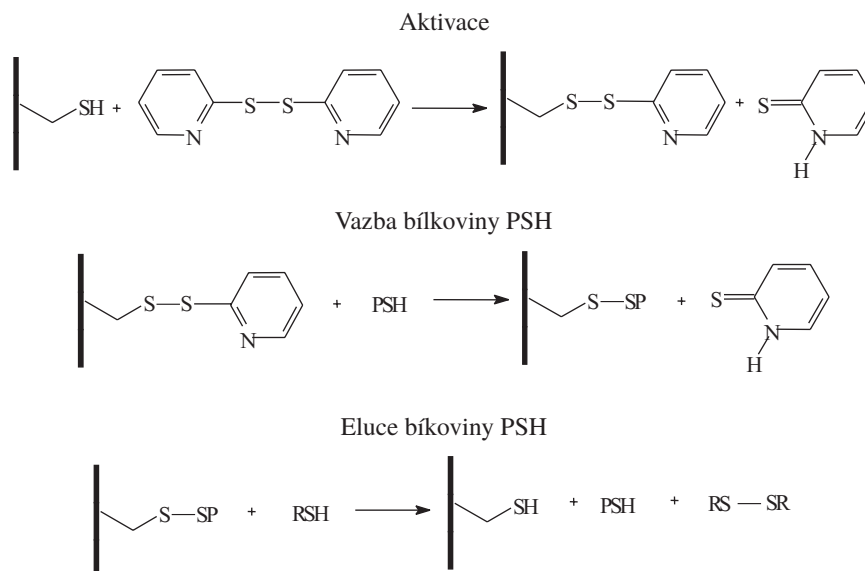
Zvláštním případem thiol-disulfidické výměnné reakce je reakce mezi alifatickými thioley a tzv. „reaktivními“ disulfidy, jako jsou 2,2'-dipyridyldisulfid, 6-[(5-karboxy-2-pyridyl)disulfanyl]nikotinová kyselina a 3-[(5-karboxy-2-nitrofenyl)disulfanyl]-4-nitrobenzoová kyselina. Jde o aromatické disulfidy, jejichž odpovídající thiolová forma je stabilizována rezonančně nebo thiol – thionovou tautomerií. Rovnováha uvedené reakce je díky tomu posunuta na stranu tvorby thiolu na rozdíl od thiol-disulfidické výměnné reakce alifatických



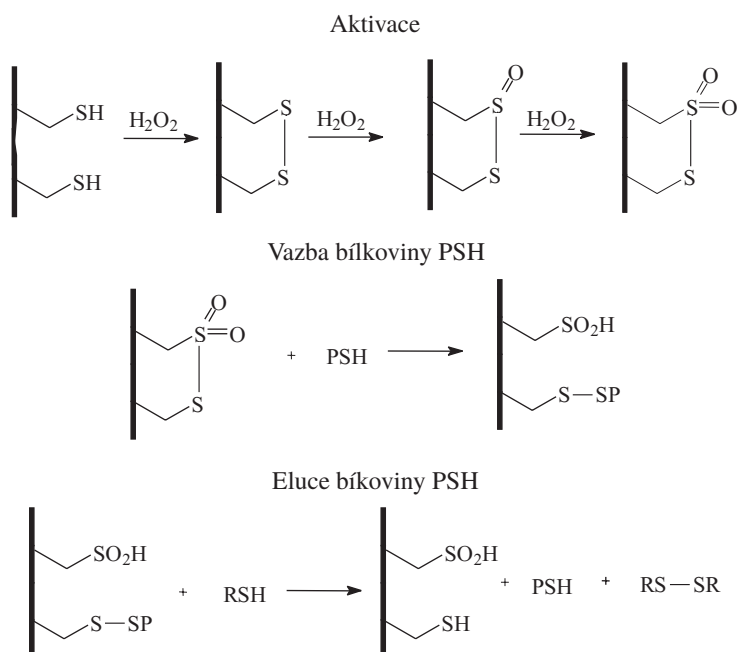
Obr. 1. Reakce 2,2'-dipyridyldisulfidu s alifatickým thiolem RSH

disulfidů, u kterých se rovnovážná konstanta reakce blíží 1. Typickým příkladem je reakce mezi alifatickým thiolem a 2,2'-dipyridyldisulfidem, při které je alifatický thiol kvantitativně převeden na směsný disulfid a ekvimolární množství thionu (obr. 1). Těto vlastnosti reaktivních disulfidů bylo využito v celé řadě aplikací, jako např. pro stanovení volných SH skupin bílkovin^{8,9}, pro detekci bílkovin obsahujících SH skupiny po izoelektrické fokusaci¹⁰, pro pre- a postkolonovou derivatizaci thiolů při HPLC^{11,12} a CZE¹³ atd.

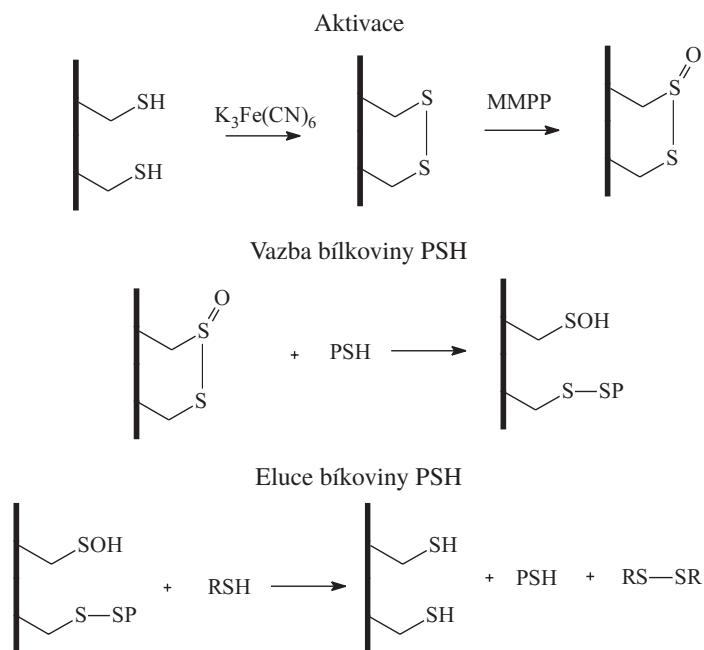
Na identickém principu je rovněž založena metoda kovalentní chromatografie. Thiolové skupiny navázané na chromatografickém sorbentu jsou aktivovány reakcí s 2,2'-dipyridyl-



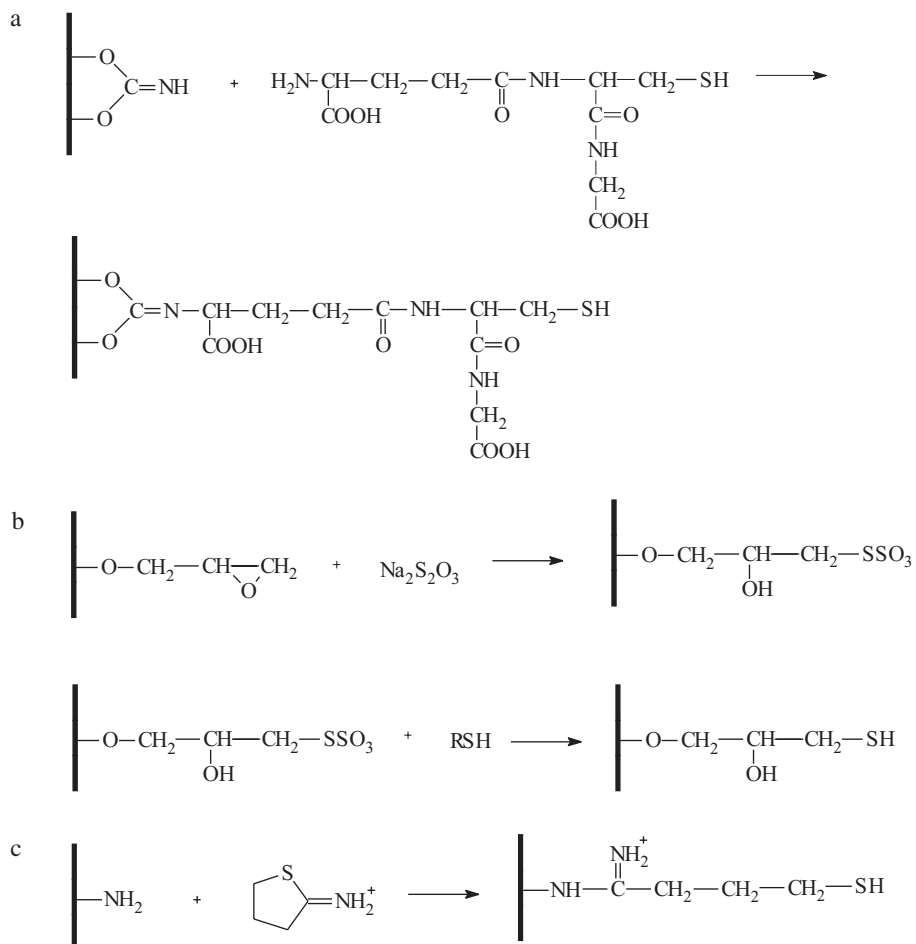
Obr. 2. Princip kovalentní chromatografie založené na thiol-disulfidické výměnné reakci



Obr. 3. Princip kovalentní chromatografie založené na reakci s disulfidoxidy



Obr. 4. Princip kovalentní chromatografie založené na reakci s disulfidoxidy



Obr. 5. Syntéza sorbentů pro kovalentní chromatografii dle Brocklehursta (a), Axéna (b) a Jayabaskarana (c)

disulfidem za vzniku směsného disulfidu – 2-pyridyldisulfidu. Ten reaguje s SH skupinou bílkoviny, přičemž dochází ke vzniku disulfidické vazby mezi bílkovinou a sorbentem a uvolnění 1,2-dihydro-2-pyridinthionu. K eluci se následně použije v přebytku některý z alifatických thiolů – cystein, redukovaný glutathion, β -merkptoethanol nebo dithiothreitol (obr. 2).

Obdobnou reaktivitu vykazují imobilizované disulfidoxidy – disulfid-1,2-dioxid nebo disulfidoxid. Lze je připravit oxidací sorbentu obsahujícího thiolové skupiny peroxidem vodíku, respektive ferrikyanidem draselným a magnesium monoperoxyftalátem – MMPP. Carlsson a Batista-Viera nejprve syntetizovali sorbent s imobilizovanou disulfidoxidovou skupinou⁵. U tohoto sorbentu však dochází při vazbě látek obsahujících thiolovou skupinu ke vzniku sulfinátové skupiny $-SO_2H$, která se již nedá regenerovat (obr. 3). Sorbent tak při opakovaném používání ztrácí vždy polovinu své vazební kapacity. Tento problém se podařilo odstranit syntézou sorbentu nesoucího disulfidoxidovou skupinu⁶. Při vazbě totiž vzniká sulfenylová skupina – SOH, která je při eluci plně regenerována zpět na skupinu thiolovou (obr. 4). Také u těchto sorbentů se eluce provádí pomocí alifatických thiolů.

3. Syntéza sorbentů pro kovalentní chromatografii

Jak je zřejmé z předchozích údajů, výchozí sorbent pro kovalentní chromatografii musí obsahovat volné thiolové skupiny, které jsou aktivovány nebo oxidovány. Pro jeho přípravu bylo použito několik metod. Brocklehurst a spol.⁴ použili agarosu aktivovanou CNBr, na kterou vážali glutathion prostřednictvím NH_2 skupiny (obr. 5a). Takto imobilizovaný glutathion však obsahuje dvě ionizovatelné COOH skupiny, vzniklý sorbent je tedy záporně nabitý a je nutné při jeho použití potlačit nespecifické iontové interakce.

Jiný přístup zvolili Axén a spol.¹⁴, kteří jako výchozí matici využili agarosu aktivovanou epichlorhydrinem, tj. s navázanou epoxy skupinou. Ta reaguje s thiosíranem za vzniku Bunteho soli, která je redukována dithiothreitem (obr. 5b). Vzniklé thiopropylové raménko neobsahuje na rozdíl od glutathionu nabitě skupiny. Obě metody se rovněž liší dosaženým stupněm substituce, který se u glutathion-agarosy pohybuje okolo 1 μ molu thiolových skupin na ml matrice, u thiopropyl-agarosy 20 μ molů na ml.

Jayabaskaran a spol.¹⁵ připravili sorbent s thiopropylovým raménkem reakcí aminosubstituované Sepharosy s 2-iminothiolanem (obr. 5c). Dosáhli přitom substituce 1–2 μ molu thiolových skupin na ml.

Tabulka I
Přehled komerčně dostupných sorbentů pro kovalentní chromatografii

| Sorbent | Příprava | Dodavatel |
|--------------------|--|-----------|
| Cystein-agarosa | CNBr + cystein | Sigma |
| Thiopropyl-agarosa | epichlorhydrin + + $Na_2S_2O_3$ + DTT | Pharmacia |
| Glutathion-agarosa | CNBr + glutathion | Pharmacia |

Řada sorbentů pro kovalentní chromatografii na bázi thiol-disulfidické výměnné reakce je komerčně dostupná, liší se přitom způsobem přípravy, přítomností raménka a stupněm substituce (tab. I). Je samozřejmé, že uvedené sorbenty v jejich thiol formě je možné použít pro přípravu sorbentu s disulfidoxidovými skupinami.

4. Experimentální podmínky pro kovalentní chromatografii

Vzhledem k téměř identickému principu obou uvedených modifikací kovalentní chromatografie, jsou experimentální podmínky pro jejich provedení velice blízké.

4.1. Vazba bílkovin

Vazba bílkovin obsahujících SH skupiny na příslušný chromatografický sorbent probíhá za mírných podmínek (pH 4–8) spontánně, k vazbě přitom může docházet jak na koloně, tak vsádkově. Maximální vazebné kapacity je dosahováno při nižším pH (4–5), což však vyžaduje delší inkubační dobu. Naopak při neutrálním pH je reakce rychlejší s nižším stupněm vazby. Tato skutečnost je dána zvyšující se stabilitou a snižující se reaktivitou SH skupin při nižších hodnotách pH.

U 2-thiopyridyldisulfidových sorbentů dochází při vazbě bílkovin k uvolňování 1,2-dihydro-2-pyridinthionu, který absorbuje při 343 nm, a lze tak sledovat vazebný proces. 1,2-dihydro-2-pyridinthion však absorbuje rovněž při 260 nm a pokud je vlastní průběh separace monitorován spektrofotometricky při 280 nm, dochází k interferenci.

Nenavázané a nespecifické vázané bílkoviny je nutné před vlastní elucí z kolony vymýt. Složení promývacího pufru je dáno stabilitou navázaných bílkovin. Obvykle je nezbytné zvýšit iontovou sílu použitého pufru pro minimalizaci iontových interakcí přidávkem 0,1–0,3 M-NaCl, v některých případech je nezbytný přídavek detergentů jako jsou Triton nebo Tween pro eliminaci hydrofobních interakcí. Ve většině aplikací lze přitom použít stejný pufr jak pro nanášení vzorku, tak i eluci.

4.2. Eluce

Kovalentně vázané bílkoviny se po promytí uvolní činnými redukujícími disulfidické můstky, nejčastěji alifatickými nízkomolekulárními thioley, a to při neutrálním nebo slabě alkalickém pH. U sorbentů pro kovalentní chromatografii založené na thiol-disulfidické výměně však identickým způsobem reaguje nezreagovaný 2-thiopyridyldisulfidový zbytek za uvolnění 1,2-dihydro-2-pyridinthionu, který kontaminuje eluované bílkoviny a interferuje při detekci. U sorbentů s disulfidoxidovými skupinami tento problém nenastává. Uvolněné bílkoviny však v obou případech obsahují přebytek alifatického thiolu a jeho disulfidické formy. Ty je vhodné před následnou manipulací se vzorkem odstranit, nejčastěji gelovou permeační chromatografií.

Pro selektivní eluci bílkovin lišících se počtem a charakterem thiolových skupin lze použít sekvenční eluční metodu vypracovanou Hillsonem¹⁶. Bílkoviny jsou postupně eluovány L-cysteinem (5–25 mM), redukovaným glutathionem (50 mM), β -merkptoethanolem (20–50 mM) a dithiothreitem

Tabulka II
Přehled využití kovalentní chromatografie pro purifikaci bílkovin a peptidů

| Purifikovaná bílkovina nebo peptid | Zdroj | Lit. |
|--|-----------------------------|-------|
| Papain | <i>Carica papaya</i> | 4 |
| Ureasa | <i>Canavalia ensiformis</i> | 17,18 |
| Kolagen | telecí chrupavka | 19 |
| Merkaptoalbumin | hovězí serum | 20,21 |
| Actinidin | <i>Actinidia chinensis</i> | 22,23 |
| Chymopapain | <i>Carica papaya</i> | 23,24 |
| Membránové bílkoviny typ 3 | membrána erytrocytů | 25 |
| Metallothionein | telecí játra | 26 |
| Histon F3 | telecí thymus | 27 |
| Cys-Met-hexadekapeptid | syntetický | 28 |
| Thiol-disulfidoxidoreduktasa | hovězí játra | 29 |
| Protein-disulfidomerasa + glutathion-insulintranshydrogenasa | hovězí játra | 30 |
| Ficin | <i>Ficus glabrata</i> | 31 |
| Aldehyddehydrogenasa | ovčí játra | 32 |
| Sulfhydryloxidasa | kravské mléko | 33,34 |
| Receptor pro glukokortikoidy | kryší játra | 35 |
| Kathepsin | hovězí slezina | 36 |
| Lecithin-cholesterol-acyltransferasa | lidská plazma | 37 |
| Penicilinacylase | <i>Escherichia coli</i> | 38 |
| Δ -(L-a-aminoadipyl)-L-cysteiny-D-valin | kultivační medium | 39 |
| Thymidylátsynthasa | <i>Lactobacillus casei</i> | 40,41 |
| Membránová bílkovina M1 | vir chřipky | 42 |

Tabulka III
Přehled využití kovalentní chromatografie pro imobilizaci ligandů pro afinitní chromatografii

| Použitý ligand | Purifikovaná bílkovina | Lit. |
|--|--------------------------|-------|
| Cytochrom c | cytochrom c oxidasa | 43,44 |
| 3-(2-Pyridyldithio)propionylcalmodulin | cNMP fosfodiesterasa | 45 |
| Monoklonální protilátka anti β -galaktosidasa (Fab fragment) | β -galaktosidasa | 15 |
| Redukovaný glutathion | glutathion-S-transferasa | 46 |

(20–50 mM) v Tris – HCl, fosfátovém nebo acetátovém pufru pH 7–8. Touto metodou lze separovat i strukturně podobné bílkoviny.

4.3. Regenerace sorbentu

Před opakovaným použitím je nutné sorbent, který je po eluci v thiolové formě, regenerovat. Sorbenty pro thiol-disulfidickou výměnnou reakci se aktivují reakcí s 2,2'-dipyridyldisulfidem. Stupeň substituce sorbentu určuje koncentraci tohoto činidla. Regenerace sorbentů pro reakci disulfidoxidových skupin se provádí opakovanou oxidací thiolových skupin.

5. Využití kovalentní chromatografie

5.1. Izolace bílkovin a peptidů

Kovalentní chromatografie našla uplatnění především při separaci bílkovin a peptidů obsahující SH skupiny. Pokud

daná bílkovina SH skupinu neobsahuje, lze ji do její struktury cíleně vnést reakcí např. s N-sukcinimidyl-3-(2-pyridyldithio)-propionátem. V tabulce II je uveden přehled bílkovin a peptidů, pro jejichž izolaci byla použita metoda kovalentní chromatografie.

5.2. Imobilizace ligandů pro afinitní chromatografii

Sorbenty pro kovalentní chromatografii byly rovněž využity pro imobilizaci ligandů pro afinitní chromatografii; jedná se přitom o orientovanou imobilizaci. Uvedený ligand musí samozřejmě obsahovat volnou SH skupinu pro vazbu na sorbent, příslušná SH skupina se však nesmí podílet na interakci ligandu s cílovou biomakromolekulou. Další výhodou této metody imobilizace je její reverzibilní charakter. Po regeneraci a opakované aktivaci lze sorbent využít i v jiných aplikacích. Některé příklady imobilizace za použití kovalentní chromatografie jsou uvedeny v tabulce III.

5.3. Ostatní aplikace

Enzymové imunostanovení. Yamamota a spol.^{47,48} použili kovalentní chromatografii pro zvýšení citlivosti enzymového imunostanovení protilátek Ab^x v krevním séru. Ke vzorku séra je přidán příslušný antigen značený β-galaktosidasou Ag^{*}. Po inkubaci je vzorek nanášen na kolonku s protilátkou Ab proti IgG, imobilizovanou prostřednictvím thiol-disulfidické výměnné reakce. Tato protilátka váže binární komplex protilátka-antigen značený enzymem Ab^x-Ag^{*}, čímž dochází k jeho zakoncentrování. Po vymytí balastních bílkovin a nenávaného antigenu, je vzniklý ternární komplex Ab-Ab^x-Ag^{*} uvolněn pomocí dithiothreitolu. Na základě změřených enzymové aktivity eluátu je tak možné stanovit koncentraci původní protilátky Ab^x.

Obdobným způsobem je rovněž možné stanovit koncentraci antigenů Ag^x, přičemž do vzorku séra je přidáván jak značený antigen Ag^{*}, tak i odpovídající protilátka Ab^x. Vlastní stanovení je přitom založeno na kompetitivní reakci protilátka-značený antigen Ab^x-Ag^{*} versus protilátka-neznačený antigen Ab^x-Ag.

Extrakce na pevné fázi. Kabzinski a spol.⁴⁹⁻⁵² využili kovalentní chromatografii pro extrakci a kvantifikaci metallothionenů z nejrůznějších vzorků biologického materiálu. Tyto bílkoviny se podílejí na příjmu, transportu, uchovávání esenciálních kovů (Cu, Zn,) a těžkých kovů (Cd, Hg, Pb, atd.) a na jejich případné detoxikaci. Koncentrace metallothionenů je tedy dobrým měřítkem expozice organismu působení těžkých kovů jak v životním prostředí, tak i v průmyslu.

Imobilizace enzymů. Kabzinski⁵³ použil sorbent pro kovalentní chromatografii pro imobilizaci enzymů za účelem konstrukce enzymové elektrody na stanovení ureasy.

6. Závěr

Kovalentní chromatografie by se měla stát neodmyslitelnou metodou pro separaci bílkovin a jiných makromolekul. Cílem tohoto sdělení je tuto nepříliš známou a používanou metodu přiblížit širší odborné veřejnosti, poukázat na její výhody a nevýhody a napomoci tak jejímu většímu rozvoji. Obdobné sdělení v češtině nebylo dosud publikováno.

LITERATURA

- Friedman M.: *The Chemistry and Biochemistry of the Sulfhydryl Group in Amino Acids, Peptides and Proteins*. Academic Press, London 1992.
- Eldjarn L., Jellum E.: *Acta Chem. Scand.* 17, 2610 (1963).
- Schechter Y., Rubinstein M., Patchornik A.: *Biochemistry* 16, 1424 (1977).
- Brocklehurst K., Carlsson J., Kierstan M. P. J., Crook E. M.: *Biochem. J.* 133, 573 (1973)
- Carlsson J., Batista-Viera F.: *Biotechnol. Appl. Biochem.* 14, 114 (1991)
- Batista-Viera F., Manta C., Carlsson J.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* 44, 1 (1994).
- Podhradský D., Antalík M., Šturdík E.: *J. Chromatogr.* 455, 344 (1988).
- Ellman G. L.: *Arch. Biochem. Biophys.* 82, 70 (1959)
- Schmidt U., Pfeleiderer G., Bartkowiak F.: *Anal. Biochem.* 138, 217 (1984).
- Bours J., Ahrend M. H. J.: *Anal. Biochem.* 190, 244 (1990).
- Kuwata K.; Uebori M.; Yamada K.; Yamazaki Y.: *Anal. Chem.* 54, 1082 (1982).
- Nozal M. J., Bernal J. L., Toribio L., Marinero P., Moral O., Manzanos L., Rodriguez E.: *J. Chromatogr.* 778, 347 (1997).
- Rusell J., Rabenstein D. L.: *Anal. Biochem.* 242, 136 (1996).
- Axén R., Drevin H., Carlsson J.: *Acta Chem. Scand. Ser. B* 29, 471 (1975).
- Jayabaskaran Ch., Davison P. F., Paulus H.: *Prep. Biochem.* 17, 121 (1987).
- Hillson D. A.: *J. Biochem. Biophys. Methods* 4, 101 (1981).
- Norris R., Brocklehurst K.: *Biochem. J.* 159, 245 (1976).
- Carlsson J., Olsson I., Axén R., Drevin H.: *Acta Chem. Scand. Ser. B* 30, 180 (1986)
- Sykes B.C.: *FEBS Lett.* 15, 180 (1976).
- Carlsson J., Svenson A.: *FEBS Lett.* 42, 183 (1974).
- Millot M. C., Seville B.: *J. Chromatogr.* 408, 263 (1987).
- Paul J., Malthouse J. P., Brocklehurst K.: *Biochem. J.* 159, 221 (1976).
- Brocklehurst K., Baines B. S., Malthouse J. P.: *Biochem. J.* 197, 739 (1981).
- Baines B. S., Brocklehurst K., Carey P. R., Jarvis M., Salih E., Storey A. C.: *Biochem. J.* 233, 119 (1986).
- Thomas M. P., Verma C. Boyd S. M., Brocklehurst K.: *Biochem. J.* 306, 39 (1995).
- Kahlenberg A., Walker C.: *Anal. Biochem.* 74, 337 (1976).
- Squibb K. S., Cousins R. J.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 75, 806 (1977).
- Oster O., Buchlow G.: *Z. Naturforsch.* 32, 12 (1977).
- Lindeberg G., Tengborn J., Bennich H., Rangarsson U.: *J. Chromatogr.* 156, 366 (1978).
- Hillson D. A., Freedman R. B.: *Biochem. Soc. Trans.* 7, 573 (1979).
- Hillson D. A., Freedman R. B.: *Biochem. J.* 191, 373 (1980).
- Kitson T. M.: *J. Chromatogr.* 234, 181 (1982).
- Sliwowski M. X., Sliwowski M. B., Horton H. R., Swaisgood H. E.: *Biochem. J.* 209, 731 (1983).
- Janolino V. G., Swaisgood H. E.: *J. Dairy Sci.* 73, 308 (1990).
- Idziorek T., Sablonniere B., Formstecher P., Dumur V., Dautrevaux M.: *J. Steroid Biochem.* 23, 593 (1985).
- Willenbrock F., Brocklehurst K.: *Biochem. J.* 227, 511 (1985).
- Holmquist L.: *J. Biochem. Biophys. Methods* 14, 323 (1987).
- Boccu E., Gainferrara T., Gardossi L., Veronese F. M.: *Farmaco* 45, 203 (1990).
- Orford C. D., Adlard M. W., Perry D.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50, 523 (1991).
- Bradshaw T. P., Dunlap R. B.: *Biochim. Biophys. Acta* 1163, 165 (1993).
- Bradshaw T. P., Dunlap R. B.: *Biochemistry* 32, 12774 (1993).

42. Fedorova N. V., Ksenofontov A. L., Viryasov M. B., Baratova L. A., Tomofeeva T. A., Zhirnov O. P.: *J. Chromatogr. B* 706, 83, (1998).
43. Bill K., Casey R. P., Broger C., Azzi A.: *FEBS Lett.* 120, 248 (1980).
44. Bill K., Azzi A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 106, 1203 (1982).
45. Kincaid R. L., Vaughan M.: *Biochemistry* 22, 826 (1983)
46. Glatz Z., Psoťová J., Janiczek O., Chroust K., Jowett T.: *J. Chromatogr. B* 688, 239 (1997).
47. Yamamoto R., Umeda Y., Kosaka A., Kato K.: *J. Biochem. (Tokyo)* 89, 223 (1981).
48. Yamamoto R., Hattori S., Inukai T., Matsuura A., Yamashita K., Kosaka A., Kato K.: *Clin. Chem.* 27, 1721 (1981).
49. Kabzinski A. K. M., Takagi T.: *Biomed. Chromatogr.* 9, 123 (1995).
50. Kabzinski A. K. M.: *J. Chromatogr.* 766, 121 (1997).
51. Kabzinski A. K. M.: *Biomed. Chromatogr.* 12, 281 (1998).
52. Kabzinski A. K. M.: *Talanta* 46, 335 (1998).
53. Kabzinski A. K. M.: *Chromatographia* 43, 513 (1996).

Z. Glatz (*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Covalent Chromatography**

Covalent chromatography is an important, highly specific separation technique. In covalent chromatography, proteins and other ligands bearing accessible thiol groups form a mixed disulfide with the gel. The proteins are thus covalently linked to the stationary phase from which they can be subsequently eluted by addition of a reducing agent. Basic principles of the method are given together with the methods for the synthesis of gels. In addition, the paper describes several special applications of covalent chromatography.

Vedoucí oddělení výzkumu a vývoje
ve farmaceutické firmě v americkém vlastnictví přijme:

asistentu/asistentku

pro vědeckou mezinárodní komunikaci a řešerše v oblastech chemie a farmakologie.
Dobrá znalost psané a mluvené angličtiny a počítačů nutná. Znalost němčiny vítána.

Písemné nabídky:

*Interpharma Praha, a.s.,
Komořanská 955, 143 10 Praha 12*

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ ARSENU DIFERENČNĚ PULSNÍ KATODICKOU STRIPPING VOLTAMETRIÍ NA STACIONÁRNÍ RTUŤOVÉ KAPCE

JAROMÍRA CHÝLKOVÁ^a, JAROSLAV POLÁK^b
a RICHARD MÉSZÁROS^a

^aÚstav ochrany životního prostředí, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 523 10 Pardubice, ^bVýzkumné vývojové centrum, Chemopetrol a.s., 436 70 Litvínov, e-mail: polakja@chemopetrol.cz

Došlo dne 1.IX.1999

Klíčová slova: stanovení arsenu, rtuťová kapka, voltametrie

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
 - 2.1. Použité chemikálie a roztoky
 - 2.2. Použité přístroje
3. Výsledky a diskuse
4. Závěr

1. Úvod

Voltametrický přístup ke stanovení arsenu umožňuje rychlé stanovení jak trojmocné, tak pětímocné formy tohoto toxikologicky významného prvku, přestože analyticky využitelná oxidační forma je pouze As^{3+} . As^{5+} sice v alkalickém prostředí podléhá anodické oxidaci na rtuťové kapkové elektrodě¹, avšak k analytickým účelům se tohoto děje prakticky nevyužívá a zpravidla vyžaduje As^{5+} předběžnou chemickou redukci. Vhodným základním elektrolytem pro polarografické stanovení As(III) bývá kyselina chlorovodíková².

V oblasti znečištění životního prostředí připadá v úvahu stanovení velmi malých koncentrací As ve složitých maticích. Pokud se tento prvek nachází v roztoku, je stabilnější pětímocná forma, neboť As^{3+} snadno podléhá chemické a biochemické oxidaci. Nedílnou součástí stanovení stopových koncentrací je akumulací krok. Vzhledem k tomu, že arsen je ve rtuti nerozpustný, využívá se při jeho nahromadění na rtuťové kapce vzniku intermetalických sloučenin.

V literatuře je uvedeno značné množství různých postupů pro polarografické, případně voltametrické stanovení arsenu. Stanovení As diferenční pulsní polarografií lze nalézt např. ve sděleních^{3,4}, využití anodické stripping voltampérometrie je uvedeno v pracích^{5,6}. Řada postupů je věnována stanovení arsenu po jeho separaci ze vzorku, např. využitím iontoměničů⁷, extrakcí⁸, separací z plynné fáze po redukci na arsin^{9,10} apod. Velmi vhodné je využití katodické rozpouštěcí volt-

ametrie v přítomnosti prvků, tvořících s arsenem vhodné intermetalické sloučeniny. V práci¹¹ je uvedeno stanovení As v přítomnosti selenu, využití iontů měďnatých bylo poprvé publikováno Sadanou ve sdělení¹². Autoři Greulach a Henze¹³ využili rovněž iontů Cu^{2+} v elektrolytu obsahujícím mannit pro stanovení arsenu v pátém oxidačním stupni. Adsorptivní katodické rozpouštěcí voltametrie As (po tvorbě komplexu s pyrrolidin dithiokarbamátem) bylo využito v práci¹⁴. V některých případech je třeba též určit zastoupení oxidačních forem As ve vzorku (speciace). Touto problematikou se zabývá např. práce¹⁵.

Základem postupu, který je prezentován v této práci, je původní Sadanova metoda¹², která pro analýzu reálných vzorků vyžadovala značné úpravy.

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie a roztoky

Standardní zásobní roztok arsenu o koncentraci $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním pevného As_2O_3 p.a. (Lachema, Brno) v 1 ml 15 % KOH a doplněním na definovaný objem redestilovanou vodou. Pracovní standardy o koncentracích 10^{-4} , 10^{-5} a $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byly připravovány ředěním a okyseleny HCl na výslednou koncentraci 1 mol.l^{-1} . Před oxidací byly chráněny přídatkem hydrazinu. Byly používány pouze jeden den.

Zásobní roztok měďnaté soli o koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním krystalického $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ p.a. (Lachema, Brno) v definovaném objemu vody. Stabilita roztoku byla zajištěna okyselením HNO_3 . Přesná koncentrace byla stanovena chelatometricky.

Roztok hydrazinu, používaný jako antioxidant, byl připravován každý den čerstvým rozpuštěním 1 g $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$ ve 100 ml vody.

K mineralizaci byly používány kyseliny H_2SO_4 , HClO_4 a HNO_3 (suprapur, Merck).

2.2. Použité přístroje

Analýzy byly prováděny na elektrochemickém analyzátoru EP 100 (HŠC servis, Bratislava) s využitím tříelektrodového systému – tužkové rtuťové elektrody, nasycené argent-chloridové elektrody a pomocné platinové elektrody.

Stanovení probíhalo v prostředí 0,75 M až 3,5 M-HCl, 0,25 % hydrazinu, za přítomnosti měďnatých iontů o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Doba akumulace byla 90 s nebo 180 s. Potenciál akumulace byl $-0,4 \text{ V}$. Další nastavené parametry přístroje jsou shrnuty v tabulce I.

3. Výsledky a diskuse

Experimentální podmínky doporučené ke stanovení arsenu Sadanou¹² pro oblast stopové analýzy nevyhovují. Metoda je málo citlivá a poskytuje nereprodukovatelné výsledky.

Změnou složení roztoku a některých technických parametrů přístroje lze však docílit podstatného zlepšení spolehlivosti a správnosti stanovení.

K významnému zlepšení citlivosti metody vede zvýšení

Tabulka I

Parametry pro stanovení As na přístroji EP100

| Elektroda | HMDE | Technika | DP |
|----------------|----------|-----------------|-----------|
| Zapojení | 3el | Proudový rozsah | 4 μ A |
| Velikost kapky | 200 ms | Počátek scanu | - 400 mV |
| Počet kapek | 2 | Konec scanu | - 900 mV |
| Filtr | 2 | Rychlost scanu | 25 mV/s |
| Polarizace 1 | - 400 mV | Krok scanu | 5 mV |
| Doba 1 | 90 s | Počet cyklů | 0 |
| Míchání | 0 | Polarizace 4 | 0 mV |
| Polarizace 2 | - 900 mV | Doba 4 | 0 s |
| Doba 2 | 0 s | Míchání 4 | 0 |
| Míchání 2 | 0 | Amplituda pulzu | -30 mV |
| Polarizace 3 | 0 mV | Délka pulzu | 60 ms |
| Doba 3 | 0 s | | |
| Míchání 3 | 0 | | |

koncentrace měďnatých iontů v analyzovaném prostředí. Toto bylo potvrzeno celou řadou pokusů, kdy koncentrace arsenu byla volena v rozsahu $2 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ až $2 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. Roste-li v analyzovaném roztoku koncentrace měďnatých iontů do hodnoty $2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹, dochází ke zvyšování píků arsenu a zároveň se posouvá jejich maximum směrem k negativnějším potenciálům. Další přídavky měďnatých iontů vedou spíše k mírnému snížení citlivosti, maxima se však stále posouvají k negativním potenciálům. Například při analýze arsenu o koncentraci $2,19 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ při potenciálu akumulace -0,4 V a době akumulace 60 s se zvedne výška píků asi čtyřnásobně, změní-li se koncentrace mědi z hodnoty $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ na $2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹. Při dodržení původně doporučené koncentrace Sadaou tj. $8 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ Cu²⁺, by metoda neposkytla pro danou koncentraci As žádnou odezvu.

Obdobné trendy lze pozorovat, mění-li se doba akumulace. Čím více mědi je v analyzovaném roztoku, tím je posun polohy píků k negativnějším potenciálům, při zvyšující se době akumulace, významnější. Tuto skutečnost je třeba brát v úvahu především při analýzách malých koncentrací, pro něž se volí delší akumulací doby. Hrozí zde nebezpečí, že pík arsenu splyne s píkem rozkladu základního elektrolytu. Po zvážení všech skutečností byla pro analýzy doporučena koncentrace $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ Cu²⁺.

Tabulka II

Výsledky vyhodnocení kalibračních křivek arsenu programem ADSTAT (základní elektrolyt: 0,75 mol.l⁻¹ HCl, 0,25 % NH₂NH₂·2 HCl, $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹, doba kapky: 200 ms, potenciál akumulace: -400 mV)

| Koncentrační rozsah [mol.l ⁻¹] | Doba akumulace [s] | Vypočtená rovnice přímký [cm] | Hodnota x pro y = 0 [mol.l ⁻¹] | Mez stanovitelnosti y _s [cm] x _s [mol.l ⁻¹] | Korelační koeficient |
|--|--------------------|--|--|---|----------------------|
| 3,53.10 ⁻⁸ až 4,66.10 ⁻⁷ | 30 | y = 5,10.10 ⁶ x - 0,13 | 2,54.10 ⁻⁸ | 0,60 1,44.10 ⁻⁷ 0,74 | 0,9984 |
| 1,75.10 ⁻⁸ až 3,05.10 ⁻⁷ | 60 | y = 1,24.10 ⁶ x - 0,28 | 2,26.10 ⁻⁸ | 8,23.10 ⁻⁸ 1,07 | 0,9985 |
| 1,75.10 ⁻⁸ až 2,76.10 ⁻⁷ | 90 | y = 1,71.10 ⁷ x - 0,14 | 8,25.10 ⁻⁹ | 7,09.10 ⁻⁸ 1,09 | 0,9976 |
| 7,0.10 ⁻⁹ až 1,16.10 ⁻⁷ | 120 | y = 4,13.10 ⁷ x - 0,40 | 9,72.10 ⁻⁹ | 3,61.10 ⁻⁸ 1,37 | 0,9978 |
| 3,52.10 ⁻⁹ až 5,88.10 ⁻⁸ | 150 | y = 8,40.10 ⁷ x - 0,77 | 1,33.10 ⁻⁸ | 2,54.10 ⁻⁸ 1,01 | 0,9963 |
| 1,76.10 ⁻⁹ až 2,79.10 ⁻⁸ | 180 | y = 1,45.10 ⁸ x - 0,63 | 4,32.10 ⁻⁹ | 1,13.10 ⁻⁸ 0,25 ^a | 0,9966 |
| 1.10 ⁻⁸ až 8.10 ⁻⁸ | 180 | y ^a = 1,40.10 ⁸ x - 0,25 | 1,8.10 ^{-9a} | 2,05.10 ^{-9a} 1,2 | 0,998 ^a |
| 1,75.10 ⁻⁹ až 2,73.10 ⁻⁸ | 210 | y = 1,46.10 ⁸ x - 0,53 | 3,64.10 ⁻⁹ | 1,19.10 ⁻⁸ | 0,9963 |

^a Počítáno pro plochu píku arsenu, cm²

Voltametrické stanovení As za přítomnosti mědi probíhá v kyselém prostředí HCl. Vzhledem k tomu, že se literární poznatky o vlivu protonů různily, byla věnována pozornost i kyselosti analyzovaných roztoků. V rozsahu koncentrací 0,75 mol.l⁻¹ až 4,5 mol.l⁻¹ bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací HCl ve stanovovaném roztoku se pík arsenu zvyšuje a zároveň se posouvá směrem k pozitivnějším potenciálům. Vzhledem k tomu, že dlouhodobý kontakt elektrod s vysoce kyselým roztokem může vést k jejich poškození, je vhodné provádět většinu analýz v prostředí 0,75 až 1 mol.l⁻¹ HCl. Přítomnost hydrazinu, který zajišťuje v analyzovaném roztoku stabilitu trojmocného arsenu, je dostačující v koncentraci 0,25 %.

Vedle složení analyzovaného roztoku je stanovení arsenu ovlivňováno i podmínkami analýzy. Bylo zjištěno, že ke zlepšení reprodukovatelnosti metody vede vyřazení míchání při akumulaci. Dále je třeba věnovat pozornost hodnotě klidového potenciálu, což je potenciál přiváděný na elektrodu v době přípravné fáze měření, např. při eliminaci kyslíku. Pokud je elektroda polarizována potenciálem spadajícím do oblasti redukce Cu²⁺, není dosaženo stabilní odezvy měření a píky As se při opakovaných analýzách neustále zvyšují. Tento jev se nejlépe odstraní vypínáním elektrod mezi jednotlivým měřením, což software většiny analyzátorů umožňuje. Vhodný potenciál akumulace při daném elektrodovém uspořádání byl zjištěn experimentálně a ukázalo se, že metoda má nejvyšší odezvu při potenciálu -0,4 V.

Při respektování výše navržených změn byla dále studována linearita výšky píku na stanovovaném množství arsenu pro jednotlivé doby akumulace, které byly měněny v rozsahu 30 s až 270 s. Naměřené závislosti byly vyhodnoceny programem ADSTAT, výsledky jsou shrnuty v tabulce II. Z tabulky je vidět, že všechny uvedené kalibrační křivky jsou posunuty napravo od nulového bodu, neboť protínají záporný úsek na ose y. U reálných vzorků však nelze vyhodnocovat výsledky podle kalibračních křivek naměřených ve vodných roztocích. Využívá se metody standardního přídatku, která respektuje matici vzorku. Ta poskytuje správné výsledky pouze tehdy, je-li splněna lineární závislost měřené veličiny na koncentraci a to ve tvaru $y = k \cdot x$, nebo $y = k \cdot x + q$. Kladný úsek na ose y se dá experimentálně snadno zjistit změřením slepého pokusu. Záporný úsek se experimentálně zjistit nedá. Při vyhodnocování neznámých vzorků zbývá záporný úsek zanedbat a vyhodnocovat hledanou koncentraci podle vztahu $y = k \cdot x$. Z výsledků v tabulce vyplývá, že při akumulační době 90 s a 180 s jsou hodnoty x pro y = 0 (koncentrace, která se při stanovení ztrácí) velmi nízké, což vede k negativní chybě -11,63 % až -2,98 % pro koncentrační rozsah 9,09.10⁻⁸ mol.l⁻¹ až 2,76.10⁻⁷ mol.l⁻¹ (pro 90 s) a v případě 180-ti sekundové akumulace, vyhodnocují-li se plochy píků, stanovení nepřekročí v rozsahu koncentrací 1.10⁻⁸ mol.l⁻¹ až 2,76.10⁻⁷ mol.l⁻¹ chybu -18 %. Proto byly výše uvedené časy vybrány pro realizaci studované metody. Jejich volba závisí na velikosti stanovované koncentrace. Kalibrační křivky naměřené pro doby akumulace 240 s a 270 s vykazovaly linearitu jen ve velmi úzkém intervalu koncentrací a to cca 1.10⁻⁹ mol.l⁻¹ až 3.10⁻⁹ mol.l⁻¹ As, navíc naměřené hodnoty vykazovaly značný rozptyl. Tyto dlouhé akumulační časy nejsou prakticky využitelné.

Poznatky, které vyplynuly z experimentální studie metody a závěry, ke kterým se dospělo, byly testovány na opakovaném stanovení 159,5 ng As v prostředí 0,75 mol.l⁻¹ HCl, 0,25 %

hydrazinu za přítomnosti 1,5.10⁻³ mol.l⁻¹ Cu²⁺, při době akumulace 90 s a potenciálu akumulace -0,4 V. Z tabulky III je vidět, že chyba stanovení nepřesáhla 6 %, což lze považovat v oboru stanovovaných koncentrací za dobrý výsledek. Následující tabulka IV přináší výsledky analýz 15,8 ng As v 10 ml analyzovaného roztoku, které byly rovněž realizovány za výše uvedených podmínek, jen doba akumulace byla prodloužena na 180 sekund. Vyhodnocení metodou standardního přídatku vycházelo z ploch píků. Z uvedených hodnot je vidět, že stanovení je zatíženo systematickou chybou, její velikost však nepřesáhla -13 %, což v oboru analyzovaných koncentrací lze brát za přijatelné.

V reálných vzorcích převládá pětimocná forma arsenu, kterou je třeba před vlastním stanovením zredukovat na As³⁺. To lze provést v prostředí HCl (1:1) pomocí 2% roztoku KI, za laboratorní teploty. Kvantitativní reakce proběhne do 10 minut. Redukci je třeba provádět pod inertní atmosférou.

Upravená metoda byla aplikována ke stanovení arsenu v různých typech reálných vzorků. Jednalo se o minerální vody, o výluhy stabilizátu elektrárenského popílku a o mine-

Tabulka III

Výsledky opakovaného voltametrického stanovení 159,5 ng As³⁺ v 10 ml roztoku (základní elektrolyt: 0,75 mol.l⁻¹ HCl, 0,25 % NH₂NH₂.2 HCl, 1,5.10⁻³ mol.l⁻¹ Cu²⁺, doba akumulace: 90 s, doba kapky: 200 ms, potenciál akumulace: -400 mV)

| Měření ^a | Stanoveno [ng] | Δ [ng] | Δ [%] |
|---------------------|----------------|--------|-------|
| 1 | 165,5 | 6 | +3,9 |
| 2 | 168,1 | 8,6 | +5,4 |
| 3 | 151,0 | 8,5 | -5,3 |
| 4 | 168,3 | 8,8 | +5,5 |
| 5 | 151,3 | 8,2 | -5,1 |

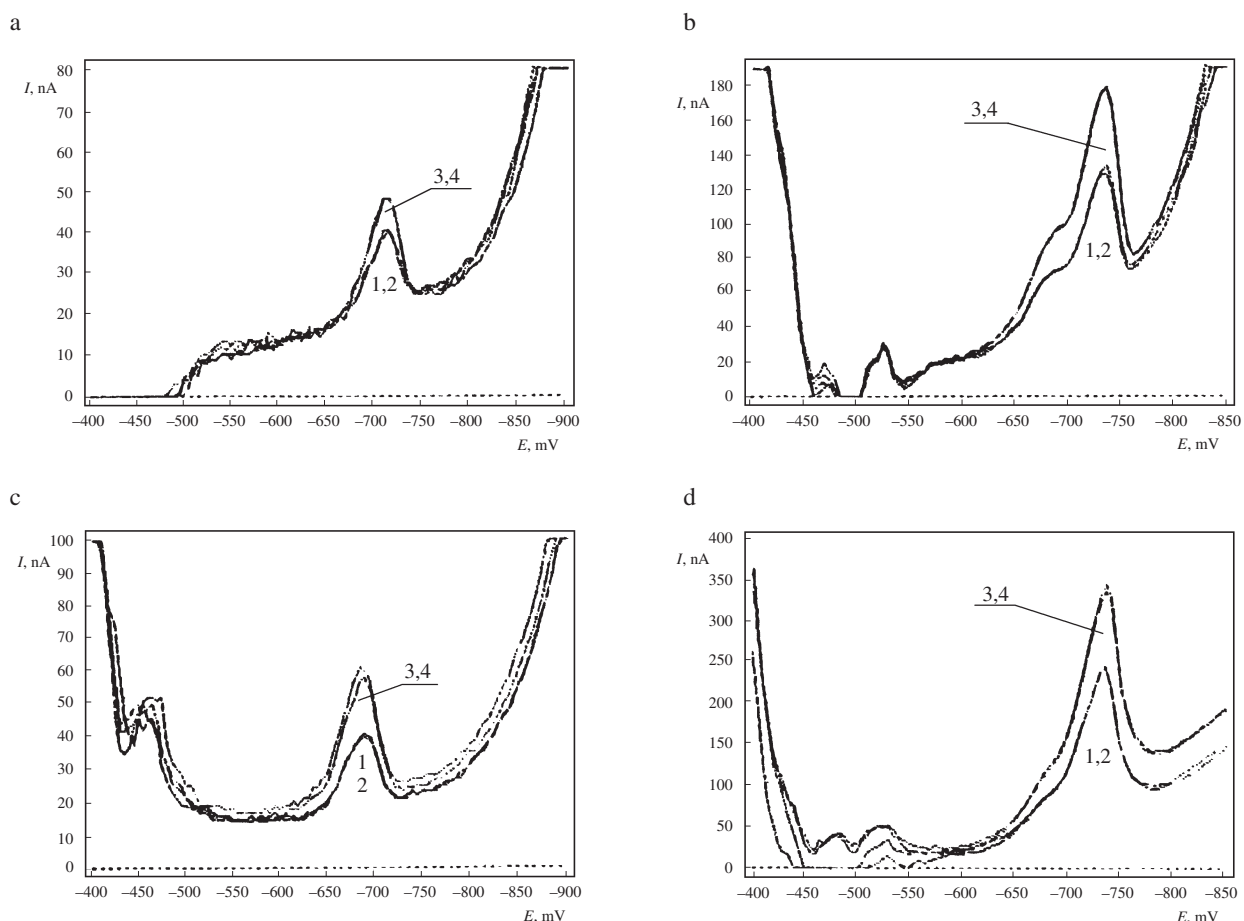
^a Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 160,9; směrodatná odchylka: 8,9; 95 % interval spolehlivosti: dolní mez: 149,8, horní mez: 171,9

Tabulka IV

Výsledky opakovaného voltametrického stanovení 15,8 ng As³⁺ v 10 ml roztoku (základní elektrolyt: 0,75 mol.l⁻¹ HCl, 0,25 % NH₂NH₂.2 HCl, 1,5.10⁻³ mol.l⁻¹ Cu²⁺, doba akumulace: 180 s, doba kapky: 200 ms, potenciál akumulace: -400 mV)

| Měření ^a | Stanoveno [ng] | Δ [ng] | Δ [%] |
|---------------------|----------------|--------|-------|
| 1 | 14,13 | 1,67 | -10,6 |
| 2 | 14,64 | 1,16 | -7,4 |
| 3 | 15,02 | 0,78 | -5,0 |
| 4 | 14,16 | 1,64 | -10,3 |
| 5 | 15,57 | 0,23 | -1,5 |

^a Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 14,70; směrodatná odchylka: 0,61; 95 % interval spolehlivosti: dolní mez: 13,94, horní mez: 15,46, 99 % interval spolehlivosti: dolní mez: 13,45, horní mez: 15,95



Obr. 1. Záznam voltametrických píků arsenu pro stanovení v reálných vzorcích (podmínky redukce: $5,8 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, $1,8 \%$ KI, pod inertní atmosférou, doba redukce: 10 minut, podmínky analýzy zredukovaného vzorku: doba akumulace: 90 s nebo 180 s, doba kapky: 200 ms, potenciál akumulace: -400 mV , základní elektrolyt: $1,17$ nebo $3,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, $0,25 \%$ $\text{HN}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$, množství Cu^{2+} iontů $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; a – Břilská kyselka, b – IDA, c – vyluh stabilizátu I, d – lidská moč IV; 1,2 – vzorek, 3,4 – standardní přípravek

Tabulka V

Výsledky analýzy As^{5+} ve vodných vyluzích stabilizátoru popíšku z elektrárny Chvaletice a v moči sklářských dělníků (Podmínky redukce: v prostředí $5,8 \text{ M-HCl}$ a $1,8 \%$ KI, pod inertní atmosférou, doba redukce 10 min. Parametry stanovení: potenciál akumulace: -400 mV , doba akumulace: 90 s a 180 s, doba kapky: 200 ms, metoda standardního přídatku. Základní elektrolyt: $1,7$ nebo $3,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, $0,25 \%$ $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$, $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$)

| Druh vzorku | Stanovení arsenu metodou AAS [$\mu\text{g.l}^{-1}$] | Nalezené množství As^{5+} [$\mu\text{g.l}^{-1}$] |
|----------------|---|---|
| Stabilizát I | 16,0 | 13,71 |
| Stabilizát II | 185,0 | 139,91 |
| Stabilizát III | 129,0 | 64,94 |
| Moč I | – | 4,32 |
| Moč II | – | 7,85 |
| Moč III | – | 5,48 |
| Moč IV | – | 12,71 |

ralizovanou moč sklářských dělníků. Ukázky píků As pro jednotlivé typy vzorků jsou uvedeny na obr.1, nalezené hodnoty jsou pak shrnuty v tabulce V. Výsledky stanovení ve vyluzích stabilizátů byly porovnávány s metodou AAS. Ve dvou vzorcích byly stanoveny přibližně stejné hodnoty, u třetího se metody neshodly, což může být způsobeno náhodnou chybou na obou stranách.

4. Závěr

Předložená metoda umožňuje stanovení celkového obsahu arsenu v prakticky libovolném typu vzorku. Popsanými úpravami postupu byly odstraněny problémy, které se vyskytovaly v předchozích publikovaných postupech voltampérometrického stanovení tohoto prvku. Během analýz reálných vzorků se neobjevily žádné problémy a proto lze konstatovat, že metoda je využitelná v praxi.

LITERATURA

- Cozzi D., Vivarelli S.: *Anal. Chim. Acta* 5, 215 (1951).
- Meites L.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5927 (1954).

3. Myers D. J., Osteryoung J.: *Anal. Chem.* 45, 267 (1973).
4. Henry F. T., Kirch T. O., Thorpe T. M.: *Anal. Chem.* 51, 215 (1979).
5. Davis P. H., Dulude G. R., Griffin R. M., Matson W. R., Zink E. W.: *Anal. Chem.* 50, 137 (1978).
6. Bodewig F. G., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 344, 187 (1982).
7. Henry F. T., Thorpe T. M.: *Anal. Chem.* 52, 80 (1980).
8. Lexa J., Štulík K.: *Talanta* 29, 1089 (1982).
9. Polák J.: *Chem. Listy* 78, 88 (1984).
10. Möller A., Scholz F.: *Anal. Proc.* 32, 495 (1995).
11. Holak W.: *Anal. Chem.* 52, 2189 (1980).
12. Sadana R. S.: *Anal. Chem.* 55, 304 (1983).
13. Greulach U., Henze G.: *Anal. Chim. Acta* 306, 217 (1995).
14. Zima J., van den Berg C. M. G.: *Anal. Chim. Acta* 289, 291 (1994).
15. Henze G., Wagner W., Sander S.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358, 741 (1997).

J. Chýlková^a, J. Polák^b, and R. Mészáros^a (^a*Institute of Environment Protection, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*, ^b*Research and Development Centre, Chemopetrol, Litvínov*): **Determination of Arsenic by Differential Pulsion Cathodic Stripping Voltammetry on Stationary Mercury Drop**

The described method of arsenic determination based on the differential pulse cathodic dissolution stripping voltammetry of As(III) in the presence of Cu²⁺ ions (*Anal. Chem.* 55, 304 (1983)) was modified for any sample types in contrast to the original procedure which was suitable practically only for very pure matrices such as drinking water. The present method is appropriate, e.g., for arsenic determination in food, ashes, and agriculture products. Due to inexpensive instrumentation, the method is easily accessible to laboratories engaged in this area.

STANOVENÍ DIMETRIDAZOLU VE FINÁLNÍCH KRMIVECH A PREMIXECH DOPLŇKOVÝCH LÁTEK METODOU HPLC S UV DETEKČÍ. MEZILABORATORNÍ POROVNÁVACÍ ZKOUŠKA METODY

MICHAL DOUŠA

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Brno; Regionální laboratorní oddělení Plzeň, Slovanská alej 20, 317 60 Plzeň

Došlo dne 23.VIII.1999

Klíčová slova: HPLC, dimetridazol, krmivo

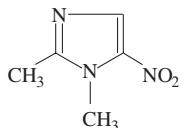
Úvod

Dimetridazol, derivát nitroimidazolu (obr. 1), se používá jako chemoterapeutikum v krmivech pro krůty v dávce 90 mg.kg⁻¹ finálního krmiva¹ k prevenci a terapii histomoníazy. Jeho příprava, struktura a aktivita byly již popsány²⁻⁶.

Pro stanovení dimetridazolu byla vyvinuta řada metod. Jednoduchá kolorimetrická metoda stanovení dimetridazolu v krmivech⁷ byla doporučena sdružením Association of Official Analytical Chemists jako metoda oficiální⁸, přestože metoda stanovení je rušena řadou dalších látek, které jsou přítomny v krmivech. Vzhledem k přítomnosti funkční nitroskupiny v molekule dimetridazolu byly aplikovány rovněž polarografické metody^{9,10}, které byly modifikovány řadou autorů s detekčním limitem od 0,05 mg.kg⁻¹ (cit.¹¹) do 2,0 mg.kg⁻¹ (cit.¹²). Polarografická metoda pak byla rovněž doporučena Analytical Methods Committee jako jedna z nejlepších metod stanovení dimetridazolu v krmivech¹³. Pro stanovení dimetridazolu v krmivech v koncentračním rozsahu 20 až 200 mg.kg⁻¹ byla také popsána metoda plynové chromatografie¹⁴.

Jako alternativní metoda k polarografickým metodám se jeví metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie. Metoda HPLC vyvinuta Buizerem a Severijnenem¹⁵ vyžaduje příliš dlouhou celkovou dobu analýzy, zejména co se týče vlastní přípravy extraktu, která vyžaduje reextrakci dimetridazolu z vodně-methanolickeho roztoku do chloroformu a vlastní chromatografická separace se provádí na normální fázi Silica za použití mobilní fáze chloroform–methanol s UV detekcí. Jones a spolupracovníci vyvinuly jednoduchou metodu stanovení HPLC po extrakci zkušebního vzorku směsným rozpouštědlem acetonitril–voda přímou analýzou na reverzní fázi s UV detekcí. Bohužel dochází k interferencím furazolidonu a 3,5-dinitro-*o*-toluamidu, které se mohou kombinovat společně s dávkovaným dimetridazolem¹⁶.

Řada publikovaných prací se soustřeďuje především na



Obr. 1. Strukturální vzorec dimetridazolu

stanovení dimetridazolu a jeho hlavního metabolitu – 2-hydroxymethyl-1-methyl-5-nitroimidazolu¹⁰ a to především ve zvířecích tkáních, plazmě a výkalech. Stanovení dimetridazolu a jeho metabolitu v prasečích tkáních s elektrochemickou detekcí publikoval Carignan a spolupracovníci¹⁷. Výhodou elektrochemické detekce je velmi nízká mez detekce, která se pohybuje kolem 0,1 µg.kg⁻¹. Stanovení dimetridazolu a hydroxydimetridazolu v mase metodou HPLC na reverzní fázi s UV detekcí při 318 nm s použitím dvou interních standardů (2-(2-methyl-5-nitro-1*H*-imidazol-1-yl)ethanol a 1-ethyl-2-methyl-5-nitroimidazol) publikovali Rychener a spolupracovníci¹⁸. Vzhledem k matici vzorku se používá složitě přečištěný ethylacetátového extraktu a to reextrakcí do 0,25 mol.l⁻¹ HCl a po úpravě pH opětovnou extrakcí do dichlormethanu, odpaření k suchu a rozpuštění ve vodném roztoku 50 % methanolu. V případě pozitivních nálezů je pak obsah dimetridazolu potvrzen metodou GC-MS. Metodu stanovení ipronidazolu, ronidazolu a dimetridazolu a jejich metabolitů vedle sebe ve vajíčkách, plazmě a výkalech publikoval Aerts a spolupracovníci¹⁹. Přečištění vodného extraktu se provádí na kolonách Extrelut (Merck, Darmstadt, SRN), následnou elucí isooktanem a převedením do mobilní fáze, vlastní separace se provádí na reverzní fázi C₁₈ s UV detekcí při 313 nm.

Experimentální část

Princip metody

Dimetridazol se stanoví po extrakci ze vzorku směsným rozpouštědlem methanol–voda a přečištěním extraktu na pevné fázi (v krmných směsích) resp. jeho nařazením na požadovanou koncentraci (premixy doplňkových látek), metodou RP-HPLC na C₁₈ s UV detekcí při vlnové délce 309 nm.

Přístroje a zařízení

Extrakce vzorků byla provedena na laboratorní třepače LT 2 (Laboratorní přístroje, Česká republika) a přečištění extraktu bylo provedeno na kolonkách Sep-Pak Plus Cartridges Alumina B (Waters, Milford, USA). Kapalinový chromatograf sestával z vysokotlaké pumpy W515 (Waters, Milford, USA), autosampleru W717 Plus Autosampler (Waters, Milford, USA), spektrofotometrického detektoru W486 (Waters, Milford, USA) a datastanice PC Compaq. Byla použita chromatografická kolona NovaPak C₁₈, 4 µm, 3,9×150 mm (Waters, Milford, USA).

Chemikálie

Methanol a acetonitril byly čistoty HPLC grade (J. T. Baker, USA).

Mobilní fáze byla připravena smísením 300 ml acetonitrilu a 700 ml demineralizované vody (Milli-Q systém, Millipore, Bedford, MA, USA).

Kalibrační roztoky o koncentraci 4,0; 8,0; 16,0 a 40,0 mg.l⁻¹ byly připravené postupným ředěním základního roztoku dimetridazolu v methanolu (Riedel-deHaën, SRN) o koncentraci 200 mg.l⁻¹ extrakčním roztokem methanol–voda, který byl připraven smísením 100 ml demineralizované vody a 900 ml methanolu.

Způsob měření (standardní operační procedura)

Vzorek se upravuje homogenizací a mletím na částice o velikosti 0,5 mm tak, aby se zabránilo přehřátí vzorku během homogenizace a mletí. 5 až 20 g zkušební vzorku podle obsahu dimetridazolu se extrahuje 100 ml extrakčního roztoku methanol–voda 30 minut v 250 ml kónické baňce na laboratorní třepačce.

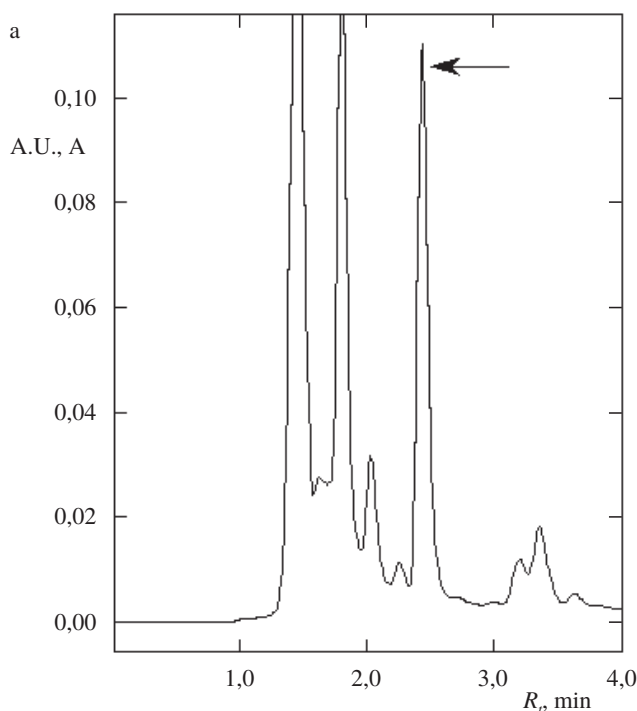
Při analýze krmných směsí se odstraní balastní látky extrakcí na pevné fázi alumina B. Kolonka se připojí k polyethylenové injekční stříkačce o objemu 5 ml, do které se odlije asi 4 ml přefiltrovaného extraktu, na kolonku se nanese asi 1 ml extraktu a kolonka se nechá 5 sekund kondicionovat. Pak se extrakt pomalu protlačí připojenou kolonkou, přičemž první podíl eluátu (asi 0,2 ml) se nezachycuje a další podíl se použije k nástřiku na chromatografickou kolonu (takto přečištěný eluát je nutné promíchat).

Při analýze premixu doplňkových látek se extrakt pouze naředí extrakčním roztokem na koncentraci asi 20 mg.l⁻¹.

HPLC podmínky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
HPLC podmínky

| Parametr | Hodnota |
|---------------------|-------------------------------|
| Kolona | NovaPak C18, 4 μm, 3,9×150 mm |
| Průtok mobilní fáze | 0,7 ml.min ⁻¹ |
| Teplota kolony | okolí |
| Detektor UV | 309 nm |
| Objem nástřiku | 10 μl |



Výsledky a diskuse

Výběr vzorků

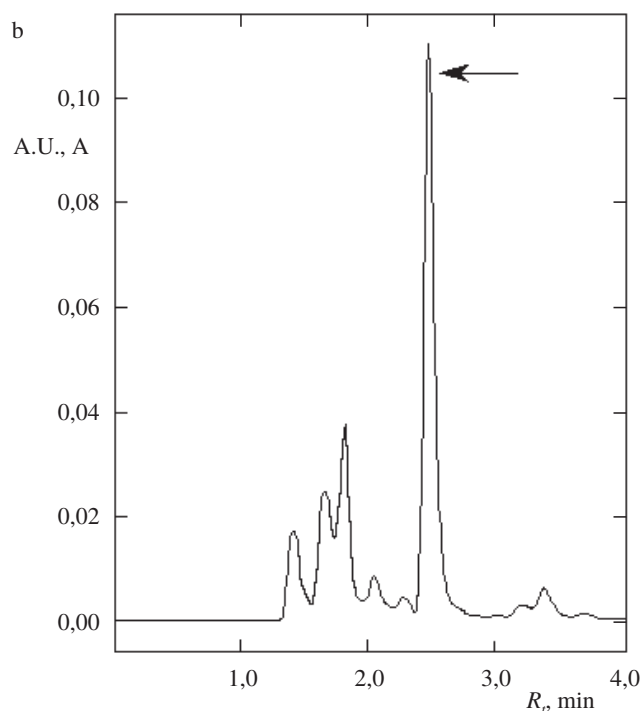
Na analýzy byly použity reálné vzorky krmných směsí odebraných v rámci státního kontroly, zákon o krmivech podle²⁰ §16 a §17.

Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce a mez stanovitelnosti byla vypočtena z kalibračního modelu, kdy mez detekce odpovídá hodnotě koncentrace, pro kterou je dolní mez (1-α)%ního intervalu spolehlivosti predikce signálu z kalibračního modelu rovna kritické úrovni a mez stanovitelnosti je nejmenší hodnota signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního modelu dostatečně malá a obvykle se pokládá hodnotě²¹ 0,1. Mez detekce má hodnotu 0,4 mg.l⁻¹, tj. pro danou standardní operační proceduru 1,9 mg.kg⁻¹ a mez stanovitelnosti má hodnotu 0,6 mg.l⁻¹, tj. pro danou standardní operační proceduru 2,9 mg.kg⁻¹.

Robustnost metody – vliv matrice vzorku

Vliv matrice vzorku jsme prokazovali proměřením kalibračních roztoků připravených s matricí vzorku (obr. 2a) a po přečištění matrice (obr. 2b) na pevné fázi Alumina B. Testováním Studentovým t-testem koeficientů regresní rovnice *b* (s matricí vzorku) proti *b'* (po přečištění matrice vzorku) je vypočtená hodnota *t* = 14,758. Porovnáním *t* ≥ *t*(*P* = 0,95; *f* = 3) dospějeme k závěru, že tento rozdíl je statisticky významný. Byl prokázán vliv matrice vzorku a je vždy nutné provést přečištění matrice na pevné fázi.



Obr. 2. Vliv matrice vzorku na separaci dimetridazolu: a – bez přečištění matrice, b – přečištění matrice na pevné fázi Alumina B; reverzní fáze C₁₈, 4 μm, 3,9×150 mm, UV detekce: 309 nm, mobilní fáze – acetonitril + voda (300+700, V+V), průtok: 0,7 ml.min⁻¹, objem nástřiku: 10 μl

Správnost a přesnost

Vzhledem k tomu, že neexistují certifikované referenční materiály byla správnost metody (těsnost shody získané hodnoty s hodnotou skutečnou) ověřena analýzou modelových vzorků. Byly připraveny modelové vzorky krmiva (40 % pšenice, 30 % ječmen, 10 % sojový extrahovaný šrot, 10 % masokostní moučka, 5 % úsušky píce a 5 % vápenec) s přídávkem dimetridazolu o koncentrační hladině 50, 100, 150 a 210 mg.kg⁻¹ a pro každou koncentrační hladinu byl vzorek analyzován 5 krát jako vzorek krmné směsi. Výsledky a vypočtené statistické parametry (hladina významnosti $P = 0,95$) jsou uvedeny v tabulce II. Celková výtěžnost metody pro koncentrační hladiny 50 až 210 mg.kg⁻¹ je (99,0±1,2) %. Nalezené hodnoty modelového vzorku byly s očekávanými hodnotami srovnány pomocí lineární regrese. Očekávané hodnoty byly považovány za nezávisle proměnné, nalezené hodnoty jako závisle proměnné. Konstanta a regresního vztahu (konstantní soustavná odchylka) má hodnotu $-0,208 \pm 4,827$ a statisticky se neliší od nuly, konstanta b regresního vztahu (proporcionální soustavná odchylka) má hodnotu $0,9993 \pm 0,0335$ a neliší se statisticky od jedničky. Metoda poskytuje správné výsledky.

Dále byly připraveny modelové vzorky krmiva (50 % pšenice, 10 % ječmen a 40 % vápenec) s přídávkem dimetridazolu o koncentrační hladině 1 000, 5 000, 15 000 a 31 000 mg.kg⁻¹ a pro každou koncentrační hladinu byl vzorek analyzován 5 krát jako vzorek premixu doplňkových látek. Výsledky a vypočtené statistické parametry (hladina významnosti $P = 0,95$) jsou uvedeny v tabulce III. Celková výtěžnost metody pro koncentrační hladiny 1000 až 31000 mg.kg⁻¹ je (99,2±0,4) %. Nalezené hodnoty modelového vzorku byly s očekávanými hodnotami srovnány pomocí lineární regrese. Očekávané hodnoty byly považovány za nezávisle proměnné, nalezené hodnoty jako závisle proměnné. Konstanta a regresního vztahu (konstantní soustavná odchylka) má hodnotu $-9,096 \pm 110,6$ a statisticky se neliší od nuly, konstanta b regresního vztahu (proporcionální soustavná odchylka) má hodnotu $0,9929 \pm 0,006$ a neliší se statisticky od jedničky. Metoda poskytuje správné výsledky.

Přesnost metody (míra těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek za předem specifikovaných podmínek) byla omezena na výpočet opakovatelnosti, která byla vypočtena ze směrodatné odchylky rozpětí obou paralelních stanovení reálných vzorků. Celkový počet vzorků, který byl použit k výpočtu, je 92 a po vyloučení odlehklých výsledků (Cochranův test) pro obsahy 20 až 190 mg.kg⁻¹ má opakovatelnost hodnotu 4,0 mg.kg⁻¹.

Reprodukovatelnost metody byla stanovena mezilaboratorním porovnávacím testem.

Mezilaboratorní kruhový test

Mezilaboratorního kruhového testu (stanovení dimetridazolu v premixech) se zúčastnilo 14 laboratoří za podmínek normy International Organization for Standardization ISO 5725-1986 (cit.²²) a bylo provedeno vyhodnocení ukazatele opakovatelnosti a reprodukovatelnosti dané metody. Ke statistickému testování odlehlosti hodnot byl použit Cochranův jednostranný test odlehlosti a Grubbsův test v kombinaci s tímto postupem:

Tabulka II

Výtěžnost metody – výsledky měření a vypočtené statistické parametry pro vzorky krmných směsí

| | | | | |
|--|-------|------|------|-------|
| Očekávaná hodnota [mg.kg ⁻¹] | 52,0 | 105 | 157 | 210 |
| Nalezená hodnota [mg.kg ⁻¹] | 52,8 | 104 | 156 | 211 |
| Výtěžek metody [%] | 100,7 | 99,1 | 99,4 | 100,2 |
| Interval spolehlivosti | 8,7 | 3,6 | 5,2 | 1,9 |
| Relativní směrodatná odchylka [%] | 3,50 | 1,43 | 2,10 | 0,76 |

Tabulka III

Výtěžnost metody – výsledky měření a vypočtené statistické parametry pro vzorky premixů

| | | | | |
|--|-------|-------|--------|--------|
| Očekávaná hodnota [mg.kg ⁻¹] | 1 030 | 5 100 | 15 500 | 31 100 |
| Nalezená hodnota [mg.kg ⁻¹] | 1 025 | 5 057 | 15 440 | 30 870 |
| Výtěžek metody [%] | 99,5 | 98,9 | 99,1 | 99,3 |
| Interval spolehlivosti | 1,2 | 1,5 | 1,4 | 2,3 |
| Relativní směrodatná odchylka [%] | 0,48 | 0,62 | 0,55 | 0,93 |

Tabulka IV

Výsledky mezilaboratorního testu – premix P1

| Laboratoř | Opakování 1 | Opakování 2 | Průměr |
|---|-------------|-------------|-----------------------|
| 7 | 26 201 | 25 425 | 25 813 ^{*,a} |
| 6 | 25 640 | 26 465 | 26 053 ^{*,a} |
| 1 | 26 675 | 27 165 | 26 920 |
| 2 | 26 915 | 27 097 | 27 006 |
| 4 | 27 798 | 26 714 | 27 256 |
| 11 | 26 992 | 27 530 | 27 261 |
| 5 | 27 625 | 27 350 | 27 488 |
| 14 | 28 352 | 27 262 | 27 807 |
| 15 | 27 975 | 27 657 | 27 816 |
| 9 | 28 070 | 28 227 | 28 149 |
| 12 | 27 874 | 28 876 | 28 375 |
| 10 | 28 642 | 28 826 | 28 734 |
| 3 | 28 439 | 29 075 | 28 757 |
| 8 | 28 929 | 28 680 | 28 805 |
| Průměrná hodnota [mg.kg ⁻¹] | | | 27 864 |
| Počet neodlehklých laboratoří | | | 12 |
| Odhad směrodatné odchylky opakovatelnosti s_r | | | 439 |
| Odhad směrodatné odchylky reprodukovatelnosti s_R | | | 760 |
| Ukazatel opakovatelnosti r | | | 1 230 |
| Ukazatel reprodukovatelnosti R | | | 2 127 |

^a Bližší vysvětlení v textu

- je-li $P > 5 \%$, tj. je-li testovaná charakteristika Grubbsova nebo Cochranova testu menší než její pětiprocentní kritická hodnota, považuje se testovaná hodnota za správnou,
- je-li $5\% \geq P > 1\%$, tj. leží-li testovaná charakteristika mezi jedno- a pětiprocentní kritickou hodnotou, nazve

se testovaná hodnota hodnotou vybočující a označí se jednou hvězdičkou * ,

Tabulka V
Výsledky mezilaboratorního testu – premix P2

| Laboratoř | Opakování 1 | Opakování 2 | Průměr |
|--|-------------|-------------|-----------------------|
| 7 | 15 891 | 15 571 | 15 731 ^{*,a} |
| 1 | 16 475 | 15 825 | 16 150 ^{*,a} |
| 14 | 16 456 | 16 302 | 16 379 ^{*,a} |
| 9 | 16 418 | 17 109 | 16 764 |
| 5 | 16 335 | 17 250 | 16 793 |
| 2 | 16 933 | 16 844 | 16 889 |
| 15 | 16 949 | 17 222 | 17 086 |
| 11 | 17 109 | 17 082 | 17 096 |
| 6 | 17 154 | 17 042 | 17 098 |
| 12 | 17 535 | 17 083 | 17 309 |
| 10 | 17 047 | 17 826 | 17 437 |
| 8 | 17 812 | 17 485 | 17 649 |
| 4 | 17 757 | 17 617 | 17 687 |
| 3 | 18 089 | 19 239 | 18 664 ^{*,a} |
| <i>Průměrná hodnota [mg.kg⁻¹]</i> | | | 17 180 |
| <i>Počet neodlehých laboratoří</i> | | | 10 |
| <i>Odhad směrodatné odchytky opakovatelnosti s_r</i> | | | 343 |
| <i>Odhad směrodatné odchytky reprodukovatelnosti s_R</i> | | | 411 |
| <i>Ukazatel opakovatelnosti r</i> | | | 959 |
| <i>Ukazatel reprodukovatelnosti R</i> | | | 1 150 |

^a Bližší vysvětlení v textu

Tabulka VI
Výsledky mezilaboratorního testu – premix P3

| Laboratoř | Opakování 1 | Opakování 2 | Průměr |
|--|-------------|-------------|------------------------|
| 7 | 24 850 | 24 172 | 24 511 ^{**,a} |
| 5 | 26 574 | 26 370 | 26 472 |
| 12 | 26 671 | 26 813 | 26 742 |
| 8 | 26 684 | 26 888 | 26 786 |
| 4 | 27 673 | 26 630 | 27 152 |
| 6 | 27 080 | 27 518 | 27 299 |
| 9 | 27 496 | 27 387 | 27 442 |
| 10 | 28 113 | 28 035 | 28 074 |
| 2 | 28 261 | 28 093 | 28 177 |
| 1 | 28 425 | 28 225 | 28 325 |
| 11 | 28 408 | 28 727 | 28 568 |
| 15 | 29 398 | 28 219 | 28 809 |
| 3 | 30 652 | 31 417 | 31 035 ^{*,a} |
| 14 | 34 294 | 34 238 | 34 266 ^{**,a} |
| <i>Průměrná hodnota [mg.kg⁻¹]</i> | | | 27 622 |
| <i>Počet neodlehých laboratoří</i> | | | 11 |
| <i>Odhad směrodatné odchytky opakovatelnosti s_r</i> | | | 367 |
| <i>Odhad směrodatné odchytky reprodukovatelnosti s_R</i> | | | 845 |
| <i>Ukazatel opakovatelnosti r</i> | | | 1 027 |
| <i>Ukazatel reprodukovatelnosti R</i> | | | 2 365 |

^a Bližší vysvětlení v textu

– je-li $P \leq 1\%$, tj. je-li testovaná charakteristika Grubbsova nebo Cochranova testu větší než její jednoprocenní kritická hodnota, nazve se testovaná hodnota hodnotou odlehlou a označuje se dvěma hvězdičkami ** .

Jako vzorky byly použity komerčně vyráběné premixy na dvou koncentračních hladinách (cca 18 000 a 28 000 mg.kg⁻¹), které byly homogenizovány a na vzorcích byl proveden test homogenity.

Výsledky jsou sestaveny do tabulek IV až VI. Z výsledků mezilaboratorního testu je zřejmé, že ukazatel opakovatelnosti stanovení dimetridazolu metodou HPLC pro premixy při obsahu 17 000 a 28 000 mg.kg⁻¹ dosahuje hodnoty 5 % relativních a ukazatel reprodukovatelnosti se pohybuje v rozmezí 7–9 % relativních.

Závěr

Metoda stanovení dimetridazolu v krmivech poskytuje správné a přesné výsledky. Byla stanovena hodnota opakovatelnosti a výtěžnost metody pro koncentrační hladinu dimetridazolu 50 až 31 000 mg.kg⁻¹. Pro aplikaci metody v oblasti krmiv byla provedena optimalizace přečištění extraktu na pevné fázi Alumina B z hlediska odstranění příslušných interferentů matrice, které mají vliv na separaci dimetridazolu na základní linii, a to z důvodu přesné kvantifikace.

LITERATURA

1. Vyhláška č. 194/1996 Sb. Ministerstva zemědělství, kterou se provádí zákon o krmivech, ve znění pozdějších předpisů.
2. Grant G. B.: Fed. Regist. 51, 45244 (1986).
3. Voogd C. E., Van der Stel J. J., Jacobs J. J. A. A.: Mutat. Res. 26, 483 (1974).
4. Cohen S. M., Ertruk E., Von Esch A. M., Crovetti A. J., Bryan G. T.: J. Nat. Cancer Inst. 51, 403 (1973).
5. Lucas J. M. S.: Vet. Rec. 73, 4465 (1961).
6. Lucas J. M. S.: Vet. Rec. 74, 759 (1962).
7. Stone L. R., Hobson D. L.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 57, 343 (1974).
8. AOAC, v knize: *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists* (Horwitz W., ed.), vyd. 13., str. 702. AOAC, Washington DC, 1980.
9. Kane P. O.: J. Polarogr. Soc. 8, 58 (1961).
10. Law G. L., Mansfield G. P., Muggleton D. F., Parnell E. W.: Nature (London) 196, 1224 (1963).
11. Condren H. B., Davies R. E., Deyoe C. W., Zavala M. A., Creger C. R., Couch J. R.: Poultr. Sci. 42, 585 (1963).
12. Allen P. C., McLoughlin D. K.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 55, 1159 (1972).
13. Analytical Methods Committee: Analyst 96, 746 (1971).
14. Di Simone L., Ponti F., Settini G., Martillotti F.: Farmaco, Ed. Prat. 36, 440 (1981).
15. Buizer F. G., Severijnen M.: Analyst 96, 854 (1975).
16. Jones A. D., Burns I. W., Sellings S. G.: Analyst 104, 265 (1979).
17. Carignan G., Macintosh A.I., Skakum W., Sved S.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71, 1146 (1988).

18. Rychener M., Mooser A. E., Koch H.: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 82, 141 (1991).
19. Aerts R. M., Egberink I. M., Kan C. A., Keukens H. J., Beek W. M. J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71, 46 (1991).
20. Zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech.
21. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači*. FINISH, Pardubice 1992.
22. ČSN 01 0251 (ISO 5725-1986): *Stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizované zkušební metody pomocí mezilaboratorních zkoušek*. ÚNM, Praha 1988.

M. Douša (*Cenure Institute Supervising and Testing in Agriculture Brno, Regional Laboratory, Plzeň*): **Determination of Dimetridazol in Animal Feedingstuffs and Additive**

Premixes by HPLC with UV Detection. Interlaboratory Comparison Test of the Method

An HPLC method of determination of dimetridazol in premixes of additives and feedingstuffs was developed. Dimetridazol is extracted from a fodder sample with aqueous methanol and, after purification of the extract on Sep-Pak Alumina B, it is determined by HPLC on C18 reverse phase with UV detection at 309 nm. The determination limit is 2.9 mg.kg⁻¹, repeatability for the 20–190 mg.kg⁻¹ contents is 4.0 mg.kg⁻¹ and the yield of the method is 99 %. From interlaboratory cyclic tests of determination of dimetridazol in premixes at the 17–28 g.kg⁻¹ contents, the repeatability index was calculated reaching 5 rel. % and the reproducibility index ranging from 7 to 9 rel. %.

VYUŽITÍ SYSTÉMŮ NaOCl/Fe^{2+} , HOCl/Fe^{2+} A $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOCl/Fe}^{2+}$ NA OXIDAČNÍ DEGRADACI VODNÝCH ROZTOKŮ BARVIV

JOSEF PROUSEK a JUDITA DŮMŮTÖROVÁ

Katedra životního prostředí, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 2.VII.1999

Klíčová slova: Fentonova reakce, oxidační degradace, barviva

Úvod

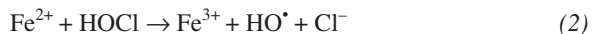
Paralelně s klasickými metodami čištění odpadních vod se v současnosti stále více uplatňují různé pokročilé čistící metody. K nim patří především technologie AOTs (Advanced Oxidation Technologies), které jsou schopny degradovat i značně odolné látky. AOTs můžeme rozdělit na chemické^{2,3} a fotochemické^{4,5} metody. Postupy AOT se uplatňují buď jednotlivě nebo v kombinaci tak, aby se ve výsledné vodě dosáhly co nejlepší finální parametry. Do skupiny technologií AOT patří i Fentonova^{6,7} a fotochemická Fentonova^{8,9} reakce. Tyto reakce jsme využili v naší předcházející práci na oxidační degradaci polyethylenglykolů a 6-kaprolaktamu¹⁰ a na čištění barevných modelových a reálných odpadních vod¹¹. Podobným způsobem lze využít i různé analogické oxidačně-degradací postupy (Fenton-like reactions, FLR).

Fentonovu reakci a reakce podobné Fentonově reakci (FLR) můžeme rozdělit principiálně na dvě skupiny. V první skupině reakcí FLR jde především o použití jiných kovových kationtů než je Fe^{2+} . V této souvislosti jsou nejčastěji diskutovány Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} a jiné. Směsi těchto kationtů reagují s peroxidem vodíku analogicky jako ve vlastní Fentonově reakci¹²:



($\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{2+}$ = Fentonova reakce)

Jiným typem reakcí FLR jsou takové, ve kterých je peroxid vodíku nahrazen sloučeninou, která může reagovat analogicky ve smyslu klasické Fentonovy reakce. Takové reakce byly objeveny v biologických obranných systémech¹³. Jednou z takových sloučenin je i kyselina chlorná (HOCl) případně její anion (ClO^-). V biologických systémech reaguje HOCl ve FLR reakci následujícím způsobem:



Bylo zjištěno¹⁴, že komplexy Fe^{2+} reagují s HOCl až o tři řády rychleji než s H_2O_2 . V této reakci, podobně jako ve Fentonově reakci, vzniká jako oxidační agens hydroxylový radikál HO^\bullet . Na rozdíl od Fentonovy reakce vzniká rovněž chloridový anion (Cl^-). Jak bylo zjištěno^{15,16}, chloridy pozitivně ovlivňují reakční rychlost Fentonovy reakce. Je ironií osudu, že výše

uvedenou reakci popsal už Fenton ve své původní práci¹⁷. Teprve současná zjištění biologická však nás inspirovala k odkoušení tohoto a podobných oxidačních systémů.

V předkládané práci jsme se zaměřili na průzkum možného praktického využití těchto oxidačních systémů: NaOCl/Fe^{2+} , HOCl/Fe^{2+} a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOCl/Fe}^{2+}$. Jak z výše uvedeného vyplývá, produkují tyto systémy radikály HO^\bullet v reakci Fentonově ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), v FLR reakci ($\text{HOCl} + \text{Fe}^{2+}$) a chlornan případně HOCl v reakci s H_2O_2 produkuje navíc ještě singletový kyslík ($^1\text{O}_2$) (cit.¹⁸). Prakticky byly tyto systémy testovány na odbarvování a odstranění chemické spotřeby kyslíku (CHSK) z vodných roztoků skupiny barviv vyráběných firmou Bayer (Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL a Isolan Gelb S-GL). Reakce byly opět prováděny v experimentálním uspořádání zvaném koagulace iniciovaná Fentonovou nebo FLR reakcí^{10,11}.

Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení CHSK se uskutečnilo pomocí modifikované semimikrometody¹⁹. Stanovení koncentrace barviva bylo provedeno podle¹¹. Stanovení chloridů se uskutečnilo argentometricky¹⁹ a stanovení aktivního chloru jodometricky²⁰. Výsledná měření odstranění barevnosti byla naměřena na spektrofotometru Specol 11. Hodnoty pH byly naměřeny pH-metrem 3150 JENWAY (U.K.). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid PAC-10 NOVAFLOC (NCHZ Nováky) a jako flokulant 0,1 % vodný roztok ZETAG 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty byly prováděny v 500 ml Erlenmayerově baňce uzavřené zábrusovou redukcí s hadicí, která byla vyvedena do vodovodního odpadu (možnost vzniku chloru), na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min⁻¹. Potřebná množství oxidačních činidel byla přepočítána na použité chemikálie (30 % H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a NaOCl s obsahem aktivního chloru 66 g.l⁻¹) a objem vzorku 300 ml. Obsah aktivního chloru zodpovídá 139 g.l⁻¹ NaOCl. Po reakci byla stanovena prakticky vždy stejná koncentrace chloridů (550–600 mg.l⁻¹) pocházejících jednak z vlastní reakce a rovněž z technického vodného roztoku NaOCl.

Oxidační reakcí podobné Fentonově byla degradována 3 barviva a to Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL a Isolan Gelb S-GL (Bayer) při třech různých koncentracích 100, 200 a 300 mg.l⁻¹.

Odbarvení a odstranění CHSK

Na degradaci barviv a odstranění CHSK byl použit pro jednotlivé oxidační systémy následující obecný postup: Odebralo se 300 ml roztoku příslušného vzorku barviva a k němu se za míchání přidalo potřebné množství chlornanu sodného (NaOCl) a síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Směs se 2 h míchala při laboratorní teplotě (21 °C). Po reakci se pH směsi upravilo 20 % NaOH na pH 7, přidala se 1 kapka koagulantu PAC a po rozmíchání 1 kapka flokulantu. Směs 1 h sedimentovala a po přefiltrování (Filtrak 390) se ve filtrátu stanovila zbytková koncentrace barviva a zbytková CHSK.

V případě úpravy pH se po přidání chlornanu sodného upravilo pH kyselinou sírovou na hodnotu pH 3.

Tabulka I

Odstranění barviva (η , %) a CHSK (η_{CHSK} , %) pro Isolan Orange S-RL/Isolan Marineblau S-RL/Isolan Gelb S-GL při pH 3

| c^a [mg.l ⁻¹] | H ₂ O ₂ : FeSO ₄ : NaOCl [mg.l ⁻¹] | η^b , % | η_{CHSK}^b , % |
|--------------------------------|--|--------------|----------------------------|
| 100 | 0 : 500 : 417 | 97/98/97 | 54/67/44 |
| | 0 : 1000 : 417 | 96/97/94 | 62/72/53 |
| | 219 : 500 : 417 | 100/98/100 | 100/89/100 |
| | 438 : 500 : 417 | 100/99/100 | 100/94/100 |
| | 219 : 1000 : 417 | 100/100/100 | 100/100/100 |
| 200 | 438 : 1000 : 417 | 100/100/100 | 100/100/100 |
| | 0 : 500 : 417 | 97/98/90 | 65/73/38 |
| | 0 : 1000 : 417 | 98/99/87 | 69/74/42 |
| | 219 : 500 : 417 | 100/99/100 | 69/82/74 |
| | 438 : 500 : 417 | 100/98/100 | 90/86/77 |
| 300 | 219 : 1000 : 417 | 100/99/100 | 78/87/86 |
| | 438 : 1000 : 417 | 100/99/100 | 88/94/88 |
| | 0 : 500 : 417 | 95/99/84 | 58/69/47 |
| | 0 : 1000 : 417 | 95/99/88 | 67/75/58 |
| | 219 : 500 : 417 | 90/98/100 | 76/81/84 |
| | 438 : 500 : 417 | 100/93/100 | 80/77/82 |
| | 219 : 1000 : 417 | 100/99/100 | 73/93/83 |
| | 438 : 1000 : 417 | 100/99/100 | 84/87/76 |

^a c Výchozí koncentrace barviva, ^b η – účinnost odstranění barviva nebo CHSK

Když že se přidával i peroxid vodíku, byl postup takový, že po úpravě na pH 3 se přidalo potřebné množství FeSO₄ · 7 H₂O a potom peroxid vodíku (30 %) (viz tabulka I).

Výsledky a diskuse

Barevnost představuje vážný problém odpadních vod. Je známo, že právě barevné vody lze klasickými čistícími postupy odbarvit jen obtížně nebo vůbec. Z tohto důvodu se hledají různé technologie AOTs, které jsou schopny barevné odpadní vody úplně odbarvit a svojí oxidační silou i v značné míře odstranit organické znečištění. V předkládané práci jsme se proto zaměřili na prozkoumání nových oxidačních systémů jako jsou NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺. Cílem bylo odstranění barviva a CHSK v modelových barevných roztocích. Ze získaných výsledků jasně vyplývá, že podstatným pro oxidační vlastnosti těchto systémů je použití Fe²⁺ jako katalyzátoru. V daném experimentálním provedení oxidací vznikající Fe³⁺ svými koagulačními vlastnostmi dále přispívá k hodnotě odstraněné CHSK. Tento finální krok lze z hlediska technologických parametrů, jakými jsou sedimentační rychlost, tvar a velikost kalových vloček a pod., ještě zlepšit přidávkou koagulantu a flokulantu.

Isolan Orange S-RL

V úvodní serii pokusů bylo jako první testováno barvivo Isolan Orange S-RL a to o koncentracích 100, 200 a 300 mg.l⁻¹. Jako oxidační systém byla nejdříve zkoumána směs NaOCl/

Fe²⁺. Jak ze získaných výsledků vyplývá, vedly reakce bez úpravy pH a pro navážky barviva 100, 200 a 300 mg.l⁻¹ k poměrně dobrému odbarvení (s účinností 86–96 %), ale CHSK byla odstraněna jen průměrně (s účinností 40–56 %). Podstatně lepších výsledků bylo dosaženo po úpravě pH na hodnotu 3 (stabilizace kationtu Fe²⁺), kdy se podle rovnice (2) mohou uplatnit vznikající hydroxylové radikály při odbarvení i degradaci barviva. Tak například pro navážku barviva 300 mg.l⁻¹ a poměr FeSO₄ : NaOCl = 1000 : 417 mg.l⁻¹ se zvýšilo odstranění CHSK z původní hodnoty 46 % na 67 % a odstranění barviva z 88 % na 95 %. Proto jsme další experimenty s tímto a dalšími dvěma barvivy prováděli jen při pH 3.

Jako další, ještě silnější oxidační systém, byla testována směs H₂O₂/HOCl/FeSO₄, ve které byly použity dvě různé koncentrace peroxidu vodíku (219 a 438 mg.l⁻¹) a síranu železnatého (500 a 1000 mg.l⁻¹). Jak z výsledků uvedených v tabulce I vyplývá, byla pro všechny tři koncentrace barviva odstraněna barevnost prakticky na 100 % a rovněž CHSK byla odstraněna ve vysoké míře.

Isolan Marineblau S-RL

Dalším testovaným barvivem byl Isolan Marineblau S-RL, který byl oxidován pomocí systému HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺. Jak vyplývá ze získaných hodnot, už první oxidační systém vedl pro všechny tři navážky k prakticky úplnému odbarvení a hodnoty odstraněné CHSK se pohybovaly v rozmezí 67–75 %. Ještě vyšších hodnot bylo dosaženo aplikací druhého oxidačního systému. Jak z tabulky I vyplývá, byla barevnost i CHSK v mnohých případech odstraněna na 100 %. Pro navážku barviva 300 mg.l⁻¹ byla CHSK odstraněna v rozmezí 81–93 %.

Isolan Gelb S-GL

Posledním testovaným barvivem byl Isolan Gelb S-GL. Jak vyplývá z tabulky I, byla CHSK pro systém HOCl/Fe²⁺ odstraněna nejméně ze všech zkoumaných barviv (38–58 %). Na straně druhé, použitím systému H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ se dosáhly velmi dobré výsledky jak v odstranění barviva, tak i v odstranění CHSK.

Při degradaci výše uvedených barviv byly použitím oxidačního systému H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ dosaženy lepší výsledky, jako při použití Fentonovy reakce samotné¹¹. Je zřejmé, že při pH v kyselé oblasti se uplatňují tři oxidační reakce a to Fentonova reakce a FLR reakce, které generují jako oxidovadla hydroxylové radikály a reakce vzniku singletového kyslíku (¹O₂). Z výsledků rovněž vyplývá, že testovaná barviva podléhají oxidační degradaci v různé míře.

Závěr

V práci byly prozkoumány možnosti využití oxidačních systémů NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ na degradaci vybraných barviv a odstranění CHSK. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že systém HOCl/Fe²⁺, ale především systém H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ má velmi dobré oxidační vlastnosti, které v mnohých případech vedly k úplnému odbarvení roztoků a rovněž k 100 %-nímu odstranění CHSK. Proto můžeme závěrem konstatovat, že uvedené systémy jsou vhodnými pro

praktické čištění barevných modelových i reálných vod. Zdá se, že podobně jako v případě Fentonovy reakce^{10,11}, bude pro reálné odpadní vody potřebné znovu hledat optimální poměry jednotlivých reagensů.

LITERATURA

1. Malý J., Malá J.: *Chemie a technologie vody*. Noel 2000, Brno 1996.
2. Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
3. Vogelpohl A., Geissen S.-U.: Water Sci. Technol. 35, 1 (1997).
4. Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: Chem. Rev. 93, 671 (1993).
6. Prousek J.: Chem. Listy 89, 11 (1995).
7. Symons M. C. R., Gutteridge J. M. C.: *Free Radicals and Iron: Chemistry, Biology, and Medicine*. Oxford University Press, Oxford 1998.
8. Bauer R., Fallmann H.: Res. Chem. Intermed. 23, 341 (1997).
9. Maletzky P., Bauer R., Lahnsteiner J., Pouresmael B.: Chemosphere 38, 2315 (1999).
10. Prousek J., Ďurišková I.: Chem. Listy 92, 218 (1998).
11. Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: Chem. Listy 91, 48 (1997).
12. Goldstein S., Meyerstein D., Czapski G.: Free Radical Biol. Med. 15, 435 (1993).
13. Wardman P., Candeias L. P.: Radiat. Res. 145, 523 (1996).
14. Candeias L. P., Stratford M. R. L., Wardman P.: Free Radical Res. 20, 241 (1994).
15. Wells C. F., Salam M. A.: Trans. Faraday Soc. 63, 620 (1967).
16. Wells C. F., Salam M. A.: Nature 203, 751 (1964).
17. Fenton H. J. H.: J. Chem. Soc. 65, 899 (1894).
18. Foote C. S., Wexler S., Ando W., Higgins R.: J. Am. Chem. Soc. 90, 975 (1968).
19. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
20. NCHZ, a.s.: Podniková norma PND 10-017-94. NCHZ a.s., Nováky 1999.

J. Prousek and J. Dömötöröová (*Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Utilization of NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺, and H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ Systems for Oxidative Degradation of Water Solutions of Dyes**

Water solutions of some dyes produced by Bayer (Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL, and Isolan Gelb S-GL) were decolorized by the NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺, and H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ systems. These Fenton-like reactions also show a very good efficiency in lowering COD. The best results were obtained using coagulation initiated by the Fenton or Fenton-like reaction. The oxidation systems used led to better results than in a simple Fenton reaction.

RECENZE

Norio Sato:

Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes
Elsevier Science, Amsterdam 1998. Stran 389; cena 200,- USD.

Kniha se svým konceptem velmi odlišuje od tradičních učebnic elektrochemie. Autor se systematicky soustředil na výklad základních konceptů a fyzikální podstaty jevů, spojených s přenosem náboje na fázovém rozhraní elektroda/roztok. Tento přístup řadí knihu k trvalým hodnotám elektrochemické literatury a pokládám ji za velmi vhodnou především pro ty, kteří v tomto oboru přednášejí. Pro studenty a čtenáře, kteří hledají rychlou orientaci v oboru nebo aplikace elektrochemie, není tato kniha vhodná, neboť její zaměření je jiné. První kapitoly popisují velmi rigorózně, leč srozumitelně, statistiku souboru částic, energii částic se zaměřením na elektrony a ionty, povahu materiálů kovových, polovodičových a oxidů kovů, dále pak energetické rozdíly při přenosu elektronu ve vakuu (ionizace) a v roztoku. Následuje výklad energie iontu uvnitř kovu a na povrchu, podobně pro polovodiče, významu poruch v krystalových mřížích a solvatace iontů v roztoku. Je podána definice elektrodového potenciálu a objasněn potenciálový rozdíl na rozhraní dvou fází. Struktura elektrodové dvojvrstvy a adsorpčním jevům je věnováno 70 stran, ve kterých je podána MO teorie adsorpce a termodynamika adsorpce a to jak na kovech, tak na polovodičích. Podobně obsírné jsou dvě kapitoly, věnované kinetice elektrodových reakcí při přenosu elektronu a při přenosu iontu. Poslední část knihy pojednává o fotoefektech na polovodičových elektrodách. Všeobecně lze říci, že v celé knize, čtenář nalezne podrobný popis podstaty, nikoliv však chemické aspekty elektrochemie. Není na př. pojednáno o transportních jevech (Fickovy zákony) a zcela bylo upuštěno od začlenění elektrochemických metod výzkumu. Odkazy na literaturu jsou v omezené míře. To platí především o kapitole věnované adsorpci, kde zcela chybí odkazy např. na průkopnické francouzské práce v oboru adsorpce na monokrystaloch kovů. Podobně krátká část, pojednávající o filmech na elektrodách neuvádí ani odkaz na rozsáhlý obor modifikovaných elektrod a monomolekulárních filmů. Je ale pochopitelné, že cílem knihy není reprodukovat fakta dostupná v jiných monografiích. Celkový dojem z knihy je velmi pozitivní; připomíná důležitost základních podstat elektrochemie. Lze ji doporučit pro pokročilejší studium, nikoliv jako první knihu o elektrochemii, se kterou se čtenář setká. Knihu lze objednat u Elsevier Science, Sara Burgerhartstraat 25, P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.

Lubomír Pospíšil

M. F. Roberts, M. Wink (Eds.):
Alkaloids: Biochemistry, Ecology, and Medicinal Applications
Plenum Press, New York, 1998. Stran: 486; cena 115,- USD.

Kniha je rozdělena do čtyř tematických částí, které obsahují celkem 17 kapitol. Kromě toho jsou její součástí tři podrobné rejstříky: předmětový, rejstřík alkaloidů, aminů

a dalších sloučenin a rejstřík obsahující zdroje alkaloidů (rostliny, houby, živočichy ...).

Po stručné úvodní kapitole následuje 1. část nazvaná Historical and Cultural Perspectives. První velmi podrobná kapitola z této části se zabývá historií použití rostlin obsahujících alkaloidy od nejstarších civilizací až do novověku. Její autor M. Wink zmiňuje významné osobnosti, které výrazně přispěly ke znalostem o léčivých rostlinách, jejich obsahových látkách a terapeutickém použití (Hippocrates, Aristoteles, Theophrastus, Dioscorides, Galen, Avicenna, Ibu al-Baitar). Dále objasňuje důležitou úlohu rostlin obsahujících alkaloidy, které byly používány nejen lékaři, ale i šamany, kouzelníky, traviči a lovci a uvádí stručně 33 z těchto rostlin včetně nejnámějších alkaloidů v nich obsažených. Jsou zmíněny např. blín, čajovník, durman, jmelí, mandragora, mák, ocún, plavuň, rulík, tis, vlašovičnick, atd. Další kapitola pojednává důkladně nejen o aktivních látkách šípových jedů (uvedeno více jak 60 strukturálních vzorců), ale popisuje i způsob výroby takovýchto šípů a uvádí rozdíly mezi africkými, asijskými a jihoamerickými kmeny.

Druhá část knihy nazvaná Biochemistry začíná kapitolou věnovanou chemické taxonomii. Zde jsou popsány hlavní metabolické cesty syntézy alkaloidů a také diskutovány důvody, proč alkaloidy zcela nespĺnily úlohu, která od nich byla na počátku 60. let v taxonomických studiích očekávána. Pátá kapitola knihy se zabývá enzymy, které hrají roli při biosyntéze alkaloidů různých strukturálních typů a poukazuje na význam izolace těchto enzymů. Následná kapitola zabývající se dosavadními poznatky o izolaci genů, regulaci jejich exprese, heterologní expresi klonovaných genů a molekulární evoluci genů regulujících biosyntézu alkaloidů končí nadějí, že dostupnost klonovaných regulačních genů otevře novou cestu pro biotechnologické aplikace v produkci farmaceuticky využívaných alkaloidů. Sedmá a osmá kapitola se věnují produkci alkaloidů rostlinnými buněčnými a kořenovými kulturami, uvádí problémy spojené s touto cestou získávání alkaloidů a zmiňuje tímto způsobem komerčně produkované alkaloidy. Devátá kapitola hodnotí dosavadní poznatky o indukci biosyntézy a akumulaci alkaloidů v rostlinách a v *in vitro* kulturách pomocí teplotního šoku, záření, mechanického poškození, poškození mikroorganismy a dalšími vnějšími vlivy. Závěrečná kapitola této části se zabývá kompartmentací syntézy alkaloidů, jejich transportem a uskladněním.

11. kapitola zároveň začíná třetí část knihy nazvanou Ecology. Tato část pojednává o funkci alkaloidů a snaží se najít odpověď za jakým účelem jsou alkaloidy v přírodě syntetizovány. M. Wink dochází k názoru, že alkaloidy nejsou v žádném případě odpadní ani nefunkční molekuly, ale že jde o sloučeniny, které slouží primárně jako ochrana před býložravci, příp. jako antimikrobiální a antivirální ochranné působící látky. Následná kapitola popisuje biologické účinky vybraných alkaloidů na molekulové a buněčné úrovni i na úrovni orgánů. 13. kapitola se zabývá vztahem rostlinných parazitů a produkcí alkaloidů a další kapitola shrnuje allelopatické působení alkaloidů u rostlin. Část Ecology je zakončena dvěma kapitolami o alkaloidech produkovaných živočichy a mořskými bezobratlovci.

Čtvrtá část knihy nazvaná *Alkaloids in Medicine* je rozdělena na dvě kapitoly, z nichž první pojednává o více jak 300 alkaloidech s antimikrobiálními účinky. Závěrečná kapitola uvádí 44 abecedně seřazených alkaloidů používaných běžně v moderní medicíně. Jsou uvedeny např. atropin, berberin, kofein, kodein, kokain, kolchicin, ergotamin, morfin, papaverin, sanguinarin, taxol, theophyllin, vinblastin, vinkristin, yohimbin, atd. U každého alkaloidu je uveden zdroj, příklady farmaceutických přípravků, terapeutické použití a mechanismus účinku. Tato kapitola neobsahuje zcela aktuální údaje při výřtu používaných farmaceutických přípravků (mnohé z nich se dnes již nepoužívají), ale uvádí také některé alkaloidy, jejichž současné terapeutické použití je sporné (kokain, berberin).

Na vzniku této knihy se podílelo celkem 18 autorů patřících již do nové generace chemiků. Šest z nich pracuje v Německu, které je dnes zemí s nejsilnějším postavením ve výzkumu přírodních látek. Autorům se v 17 kapitolách podařilo postihnout široké spektrum problémů týkajících se alkaloidů a předložit obrovské množství užitečných informací, z nichž jistě každý nalezne ty pro něho důležité. Některé kapitoly svojí podrobností snad až přesahují rámec informací, které by člověk mohl od takovéto knihy očekávat. Recenzovaná kniha je poučným a velmi zajímavým čtením nejen pro ty, kteří se zabývají alkaloidy, ale např. úvodní kapitoly z historie a použití rostlin při výrobě šípových jedů jistě zaujmou i ty, jejichž profesionální zájem není spojen právě s přírodními látkami. I přes některé výhrady k poslední kapitole lze knihu doporučit všem, kteří chtějí získat nové znalosti o alkaloidech.

Jaromír Soušek

D. A. Lane (Ed.):

Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies, Volume 2
Gordon and Breach Science Publishers, Australia 1999. Stran 402.

Mnohé z látek přítomných v atmosféře, jejichž nebezpečnost je nyní často diskutována, se označují jako částečně těkavé organické sloučeniny (semivolatile organic compounds SVOC) a jsou v atmosféře přítomny jednak ve formě volné jako pára, jednak ve formě vázané na mikročástice. Příkladem jsou polychlorované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a jejich oxidační produkty, pesticidy, polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF). Protože koncentrace uvedených látek v atmosféře jsou velmi nízké, vyžaduje stanovení obou forem těchto látek vedle sebe použití speciálních technik. Spolehlivost a správnost stanovení může být nepříznivě ovlivněna některými jevy, např. sorpcí páry na filtrech k oddělení mikročástic či na stěnách zařízení, nebo naopak desorpcí látky z částic při odběru vzorku.

Publikace je soustavou prací specialistů, které pokrývají celou tematiku, zejména pak problematiku odběru vzorků atmosféry a stanovení obou forem sloučenin. Text je doplněn i kapitolami o vlivu formy látky na její škodlivé účinky, o přenosu sloučenin v atmosféře a mechanismu rozdělování látky mezi plynnou fázi a mikročásticemi. Většina kapitol je však věnována postupům oddělování částic a par a stanovení obou forem výskytu vedle sebe. Jsou zahrnuty i práce o oddělování mikročástic konvenční filtrací a působením elektrosta-

tického pole, většina kapitol se však zabývá vývojem a testováním zařízení na oddělování par organických sloučenin z proudu odebraného vzduchu, v nichž se využívá velkého rozdílu mezi difuzním koeficientem par a mikročástic. Při dělení tímto postupem proudí odebraný vzduch laminárním tokem trubkou, či soustavou trubek, na jejichž stěnách je nanesen sorbent. Páry jsou zachyceny sorbentem, protože difundují ke stěně rychle, zatímco částice procházejí, protože jejich přenos ke stěně je velmi pomalý.

Obsah publikace naznačuje, že metody stanovení obou forem málo těkavých látek v atmosféře jsou zatím ve fázi výzkumu, nejde zatím o standardní metody. Kniha může být proto užitečným zdrojem informací především pro výzkumná pracoviště oboru ochrany ovzduší.

Josef Horák

B. Zilynská, P. Svobodný (Eds.):
Věda v Československu v letech 1945–1953
Karolinum, Praha 1999. Stran 564.

Recenzovaná kniha je sborník z konference uspořádané na podzim 1998 Karlovou univerzitou. V posledních letech je totiž pořádán cyklus konferencí Česká věda ve dvacátém století a recenzovaná kniha je sborník z druhé z nich.

Příspěvky jsou seřazeny do 9 kapitol, samostatnou kapitolou jsou pak svědectví pamětníků. V první kapitole jsou referáty o vysokých školách, v druhé kapitole o vzniku ČSAV a o proměně vědeckých institucí, ve třetí referáty o slovenské a polské paralele, ve čtvrté o vztahu vědy a kultury, v páté o vztahu vědy a politiky, v šesté referáty z oblasti společenských věd, v sedmé příspěvky z historiografie, v osmé o vědeckém filmu a v deváté o přírodních vědách. U té poslední se zastavme. V ní jsou totiž příspěvky dotýkající se poměru věd přírodních k politice a ideologii v letech po únoru 1948. Tak např. J. Janko popisuje nástup mičurinské biologie v českých zemích, J. Jindra referuje o pokusu zideologizovat chemii, V. Podaný podává výklad o německém fyzikálním chemikovi Janu Böhmovi, který umožnil Jaroslavu Heyrovskému badatelsky pracovat na pražské univerzitě i po dobu 2. světové války, M. Rozsival o úloze fyzikálního výzkumu ve Škodových závodech na rozvoj celé československé fyziky v poválečných letech. V 9. kapitole je zařazen také příspěvek K. Berký o vývoji logiky v ČSR v letech 1945–1953. Škoda, že na konferenci nezazněl a tudíž ve sborníku se neobjevil příspěvek o vztahu české vědecké obce ke kybernetice.

V kapitole pamětníků je mj. příspěvek Č. Šimáně o počátcích československé jaderné fyziky.

Na konci knihy je publikováno závěrečné slovo A. Kostlána ke konferenci. Kostlán se na 18 stránkách důkladně zamyslel nad současným stavem bádání o historii čs. vědy včetně disciplin přírodovědných, tedy i chemie. Mj. poukázal na etický rozměr práce vědce, na problematiku každodenních kompromisů vědců žijících v komunistickém režimu. V diskusních příspěvcích k referátům publikovaným v knize byl tento aspekt několikrát zmiňován.

Knihu „Věda v Československu v letech 1945–1953“ si koupí asi málo chemiků, ale měla by být alespoň v knihovnách chemických ústavů.

Jiří Jindra

Paul J. van der Put:
The Inorganic Chemistry of Materials – How to Make Things out of Elements
 Plenum Press, New York 1998. Stran 391.

Tato kniha je koncipována především jako učebnice pro studenty materiálového inženýrství, chemického inženýrství a chemie a jako příručka pro materiálové technology, kteří hledají nové materiály. Shrnuje ty části chemie, jež jsou důležité pro racionální výběr materiálu, jenž by umožňoval dosáhnout požadované parametry navrhovaného výrobku. Vysvětluje zákonitosti, jimiž se řídí interakce atomů na všech úrovních strukturní hierarchie pevných látek a způsob, jakým tyto zákonitosti ovlivňují odezvu materiálu na nejrůznější podněty. Kniha má deset kapitol.

Úvodní kapitola pojednává o atomech a o tom, jak spolu v materiálu drží pohromadě. Zdůrazňuje se syntetický aspekt materiálového inženýrství, důležitost kinetických faktorů chemické reakce a jejich vztah k termodynamice.

Druhá kapitola se zabývá podrobně problematikou meziatomové vazby. Rozebírá se několik empirických modelů popisujících různé typy vazeb, mezi nimi Miedemův model, Pearsonův model, model Linnetův a model Johnsonův. Posléze je prezentován náčrt univerzální flogistonové teorie vazby, která by měla sloužit jako rámec pro předpovídání nových sloučenin a jejich vlastností.

Kapitola třetí pojednává o nejdůležitějších aspektech molekulární anorganické chemie ve vztahu k vlastnostem anorganických sloučenin a jejich syntéze: o výměně elektronů a ligandů v koordinačních sloučeninách, o reakcích kovalentních anorganických sloučenin a o anorganických polymerech (polysiloxanech, polyfosfazenech aj.), které mají často lepší mechanické, optické, termické a chemické vlastnosti než polymery organické.

Čtvrtá kapitola je věnována problematice uspořádání atomů v krystalických materiálech, sklech a sklokeramice a důsledky, které toto uspořádání má na vlastnosti příslušných materiálů. Popisují se různé způsoby amorfizace a mechanismy devitrifikace; mluví se o kvazikrystalech. Podrobněji se probírá chemická krystalografie boru a boridů, karbidů, nitridů, oxidů a intermetalických sloučenin.

V kapitole 5 se probírají nejdůležitější typy reakcí v pevné fázi: rozklad pevných látek za současného uvolňování plynů; přeměny pevných látek, ke kterým dochází v důsledku jejich reakce s plyny; o reakcích tuhé fáze s tekutou fází a o reakcích mezi pevnými látkami, při kterých vznikají (pouze) tuhé produkty. Probírá se reakční kinetika, Johnsonova-Mehlova-Avramiho rovnice a technika kinetických měření. Teoretický výklad je pak ilustrován podrobným pojednáním o slinování keramiky.

V kapitole 6 se popisuje struktura (mezi-)povrchů a jejich zvláštnosti v porovnání s poměry uvnitř pevné látky; na zákla-

dě toho se pak vysvětluje specifika vlastností povrchů. Probírají se koloidy a (heterogenní) katalýza jakožto fenomény úzce vázané na povrchy a dále pak krystalizace z fáze kapalné a plynné. Ukazuje se, že nejdůležitější (chemické) procesy v pevných látkách jsou ty, které probíhají na (mezi-)povrchích, to jest na topologických singularitách reálné struktury.

Problematicke reálné struktury je věnována kapitola sedmá. V ní se zdůrazňuje, že na vlastnosti a reaktivitu pevných látek má vliv nejen prvkové a fázové složení (molekulová struktura, ideální krystalová struktura), ale i to, jak velké jsou jejich krystalky, jaký mají tvar, polohové a směrové rozložení a vnitřní defekty (odchylky od ideální krystalové struktury). Vlastnosti a reaktivita látek jsou ovlivňovány jejich strukturou na všech měřítkových úrovních. V této souvislosti se podtrhuje význam měřítkové symetrie (fraktálnosti) struktury a ukazuje se, jakým způsobem lze při syntéze látek fraktálnost jejich struktury řídit.

Osmá kapitola pojednává o výrobní technologii; o postupech jakými se anorganické materiály vyrábějí: reakcí v pevné fázi, z tekuté fáze a z plynné fáze resp. z plazmy. Mluví se o výrobě prášků, povlaků, monokrystalů, polykrystalických materiálů a skel reakčním slinováním, z tavenin kovů a solí, roztoků a suspenzí, metodami PVD a CVD, o hydrotermálních procesech, metodě sol-gel, o různých způsobech aktivace aj. Jednotlivé postupy jsou popisovány v kontextu přehledně sestaveného a logicky sevřeného výkladu dílčích technologických koncepcí a jejich vzájemných souvislostí.

Kapitola 9 shrnuje obecné zásady postupu při navrhování (vývoji) nových materiálů a ilustruje je podrobnějším pojednáním o kompozitech a funkčních materiálech; probírají se zde např. termistory, varistory a aktivní (inteligentní) materiály.

Poslední, desátá kapitola má vlastně charakter dodatku, ve kterém jsou shrnuty nejdůležitější poznatky z fyzikální chemie, nezbytné k pochopení jednotlivých partií knihy.

Van der Putova kniha je mimořádná svým transdisciplinárním pojetím. Je to kniha o chemickém aspektu anorganické materiálové technologie. Vzácnost a užitečnost takového pojednání je dána tím, že materiálův technologové, metalurgové, polovodičáři, silikátníci atd. důležitost chemického přístupu ve svých oborech tradičně podceňují, cítíce se být spíše fyziky, strojaři, elektroniky či keramiky. Van der Put nabízí materiálův technologům „chemické brýle“, aby jimi nahlédli svůj předmět bádání (inženýrství) s jiného hlediska: aby ho viděli plastičtěji a spíše pochopili jeho podstatu. Autor je profesionální chemik, který léta sloužil materiálův technologům, rozumí dobře těm i oněm. A jeho dílo lze proto docela dobře chápat také v opačné poloze: jako chemikova průvodce „materiálův peklem“ (nebo „materiálův rájem“?). Ať tak či onak, můžeme van der Putovu knihu čtenářům vřele doporučit.

Jaroslav Fiala

OBSAH

| | |
|--|-----|
| ÚVODNÍK | 277 |
| REFERÁTY | |
| Syntéza a struktura zeolitů | 278 |
| J. Čejka a N. Žilková | |
| Hexanitrokobaltitan sodný, Na ₃ Co(NO ₂) ₆ , jako činidlo v organické analýze | 288 |
| J. Gasparič | |
| Špeciácia a stanovenie ortuťí metódami vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie | 292 |
| R. Halko a M. Hutta | |
| Chemická struktura černých uhlí | 299 |
| P. Straka | |
| Katalytická redukcia dusičnanov v pitnej vode na Pd-Cu katalyzátoroch | 308 |
| D. Gašparovičová a M. Králik | |
| Kovalentní chromatografie | 314 |
| Z. Glatz | |
| LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY | |
| Stanovení arsenu diferenčně pulsní katodickou stripping voltametrií na stacionární rtuťové kapce | 321 |
| J. Chýlková, J. Polák a R. Mészáros | |
| Stanovení dimetridazolu ve finálních krmivech a premixech doplňkových látek metodou HPLC s UV detekcí. Mezilaboratorní porovnávací zkouška metody | 326 |
| M. Douša | |
| Využití systémů NaOCl/Fe ²⁺ , HOCl/Fe ²⁺ a H ₂ O ₂ /HOCl/Fe ²⁺ na oxidační degradaci vodných roztoků barviv | 331 |
| J. Prousek and J. Dömötörová | |
| RECENZE | 334 |

CONTENTS

| | |
|---|-----|
| EDITORIAL | 277 |
| REVIEW ARTICLES | |
| Synthesis and Structure of Zeolites | 278 |
| J. Čejka and N. Žilková | |
| Trisodium Hexanitrocobaltate, Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], as Reagent in Organic Analysis | 288 |
| J. Gasparič | |
| Speciation and Determination of Mercurials by High-Performance Liquid Chromatography Methods | 292 |
| R. Halko and M. Hutta | |
| Chemical Structure of Bituminous Coals | 299 |
| P. Straka | |
| Catalytic Reduction of Nitrates in Drinking Water over Pd-Cu Catalysts | 308 |
| D. Gašparovičová and M. Králik | |
| Covalent Chromatography | 314 |
| Z. Glatz | |
| LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS | |
| Determination of Arsenic by Differential Pulsion Cathodic Stripping Voltammetry on Stationary Mercury Drop | 321 |
| J. Chýlková, J. Polák, and R. Mészáros | |
| Determination of Dimetridazol in Animal Feedingsuffs and Additive Premixes by HPLC with UV Detection. Interlaboratory Comparison Test of the Method | 326 |
| M. Douša | |
| Utilization of NaOCl/Fe ²⁺ , HOCl/Fe ²⁺ , and H ₂ O ₂ /HOCl/Fe ²⁺ Systems for Oxidative Degradation of Water Solutions of Dyes | 331 |
| J. Prousek and J. Dömötörová | |
| BOOK REVIEWS | 334 |

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 94 (2000), čís./no. 5 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 124, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 110 • ČASOPIS ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ • Bulletin roč./vol. 31 • Vydává Česká společnost chemická ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt PG 97142), Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Gut, J. Hetflejš, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámstný (webové stránky) • ZAHRAŇIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: C. Jiráťová • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, J. Káš, J. Košťál, J. Koubek, L. Lapčík, J. Lederer, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, P. Pavlas, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ, INZERCÍ, INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY A PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420(2) 2108 2370, fax +420(2) 2222 0184, e-mail: jiratova@csvts.cz • SOUHRNÝ NA INTERNETU/PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL: http://staff.vscht.cz/chem_listy/index.html • TISK: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5 • Copyright © 2000 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 100 Kč, roční předplatné 2000 (12 čísel) 940 Kč. Předplatné ve Slovenské republice 2200 Kč. Pro členy ČSCH je sleva 50 %, pro studenty 70 % • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2000 (12 issues) DEM 440 • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PPI/5333/95 • 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 7/97 na straně 492, nebo budou zaslány na požádání, zkratky odb. časopisů viz 10/97 str. 911 • Instructions for authors will be sent on request. • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zaslány 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. SAZBA BULLETINU: B. Valter.