Bilance a perspektiva

Rok s rokem se sešel velmi rychle a je tu opět dvanáctka a s ní bilancování a plány na příští rok.

Nejdůležitější personální změna v uplynulém roce se odehrála na místě výkonné redaktorky.

Po čtrnáctiletém působení v redakci odešla do důchodu Ing. Claudie Jirátová a 19. října její místo převzala Ing. Marie Setničková. Zásluhou obou dam proběhla výměna mezi desítkou a jedenáctkou velmi ladně, takže drtivá většina čtenářů si žádné změny ani nepovšimla, s výjimkou těch, kteří čtení Chemických listů ukončí až tiráží. Kontinuita zůstala zachována, a to je nejdůležitější. Dovolte mi, abych na tomto místě paní Ing. Jirátové poděkoval za její obětavou a perfektní práci pro Chemické listy a paní Ing. Setničkové popřál co nejméně nerváků, bezproblémové autory a pečlivé redaktory.

Nepřehlédnutelnou změnou bylo naopak nezařazení monotematického čísla věnovaného chemickému průmyslu do letošního ročníku. Toto téma jsme nahradili vztahem chemie a zemědělství v desítce, přičemž chemie v životním prostředí byla přesunuta do sedmičky. Tato dvě monotematická čísla bychom rádi zopakovali i v roce 2002. Jaký je vlastně ediční plán na příští rok? Do čtyřky budou zanořena abstrakta z II. ročníku úspěšné konference mladých chemiků a biologů organizované a sponzorované firmou Sigma-Aldrich. Pětka bude sestavena z příspěvků autorů z VŠCHT v Praze u příležitosti oslav jejího 50. výročí založení. Šestka bude věnována abstraktům z 54. Sjezdu chemických společností v Brně. K devítce vyjde supplement abstraktů z konference 2nd Meeting on Chemistry & Life pořádané při příležitosti 10. výročí znovuobnovení Fakulty chemické VUT v Brně. A jedenáctka tradičně vnoří „Liblice“, ač se toto populární setkání organiků koná na jiném místě.

Příští rok bude důležitým mezníkem ve vydávání elektronické verze Chemických listů. Chceme začít publikovat plné verze příspěvků na našich webových stránkách. Po několika letech sbírání zkušeností jsme dospěli k závěru, že nejbližší budoucnost patří duální podobě časopisu, vycházejícímu jak v tištěné, tak v elektronické verzi. Tento rozjezd se samozřejmě neobejde bez určitých nedostatků, a proto Vás prosím – buďte k nám shovívaví. V této souvislosti bych se chtěl zmínit ještě o jednom problému, který se vyskytl na podzim. V důsledku reorganizace serveru na VŠCHT v Praze, kde jsou umístěny i naše stránky, došlo k situaci, že současná elektronická verze Chemických listů nebyla po dobu několika týdnů přístupná. I za to se našim čtenářům omlouvám. Dnes naleznete Chemické listy již na nové adrese: http://chemicke-listy.vscht.cz/.

Věřím, že zřízení vlastní domény Chemické listy do budoucna uchrání náš časopis od dalších vynucených změn internetové adresy. Zároveň bych rád poprosil případné webmastery mezi čtenáři o úpravu neplatných odkazů na jejich stránkách.

Další věcí, která nás trápí již delší dobu, je různá úroveň a nesourodost kreslení chemických vzorců. Vycházíme z podkladů dodaných autory, používajícími samozřejmě různé editory. Dohodli jsme se v redakci, že v budoucnu doporučíme používání programu ChemDraw, který je standardně používán řadou renomovaných redakcí. Ten jako jediný umožňuje export ve formátu „eps s náhledem“, který lze přímo použít pro sazbu. Postupně bychom chtěli vzorce jednotně upravovat či překreslovat v redakci. Také jsme zrevidovali „Pokyny pro autory“, zdokonalili návod, jak citovat literaturu (viz webová stránka) a k radosti recenzentů zjednodušili „košilku“.

Co se týče ceny předplatného, bude zvýšena pouze v rámci inflace, a to především nárůstem ceny papíru a zřejmě i poštovného.

Jsem přesvědčen, že Chemické listy pokročily v roce 2001 tím správným směrem. Přeji Vám všem klidné svátky vánoční.

Bohumil Kratochvíl
(za přispění paní redaktorky a pánů redaktorů)

INŠTRUMENTÁCIA PRE RÝCHLU PLYNOVÚ CHROMATOGRAFIU

PETER KORYTÁR a EVA MATISOVÁ

Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: matisova@chtf.stuba.sk

Došlo dňa 2.X.2000

Kľúčové slová: rýchla plynová chromatografia, inštrumentácia, detektory, kolóny, dávkovacie zariadenia

Obsah

1. Úvod
2. Inštrumentácia v rýchlej plynovej chromatografii
   2.1. Regulátory tlaku nosného plynu
   2.2. Dávkovacie zariadenia
   2.3. Kolóny
   2.4. Termostat
   2.5. Detektory
3. Záver

1. Úvod

Z teoretického odvodenia závislosti času analýzy od chromatografických parametrov, ktoré sme publikovali v predchádzajúcom článku[1] vyplýva, že najefektívnejším spôsobom zvyšovania rýchlosti analýzy je použitie veľmi tenkých kolón („narrow-bore colums“) s tenkým filmom stacionárnej fázy v kombinácii s vodíkom ako nosným plynom. Ďalej z tohto článku vyplýva, že so zmenšovaním priemeru kolón sa zvyšujú požiadavky na inštrumentáciu. Aby ostala účinnosť kolóny zachovaná, dávkovacie systémy musia poskytovať úzku vstupnú zónu a detektory musia mať malý mŕtvy objem. Šírka píkov je malá, preto detektory musia mať dostatočne rýchly zber údajov, aby boli schopné popísať pík dostatočným počtom bodov. Analýzy trvajú poriadkovo desiatky sekúnd – niekoľko minút, preto výkonnosť termostatov kolón musí byť podstatne vyššia. Ďalším dôsledkom použitia veľmi tenkých kolón je potreba vyšších vstupných tlakov, čo zvyšuje požiadavky na regulátory tlaku a prietoku.

V tomto prehľadovom článku chceme nadviazať na teóriu rýchlej GC (cit.[1]), prakticky vysvetliť vplyv kolón a nosného plynu na rýchlosť analýzy, zhodnotiť vhodnosť konvenčnej inštrumentácie pre rýchlu GC a poskytnúť čitateľom prehľad o novej inštrumentácii vyvinutej špeciálne pre rýchlu GC.

2. Inštrumentácia v rýchlej plynovej chromatografii

Každý plynový chromatograf je kombináciou pneumatického systému, ktorý slúži na dopravu pracovných plynov (nosného a plynov pre detektor) pri požadovanom tlaku a prietoku; teplotného systému, ktorý zabezpečuje obsluhu termostatu a vyhrievaných zón pre dávkovač a detektor; a elektronického systému, ktorý riadi synchronizáciu činnosti všetkých častí chromatografu a tiež zabezpečuje meranie a spracovanie signálu detektora. Obsahuje nasledujúce hlavné časti: zásobník plynnej fázy, zariadenie na reguláciu tlaku resp. prietoku plynnej fázy, dávkovacie zariadenie, chromatografickú kolónu, termostat, detektor, zariadenie na spracovanie signálu detektora a jeho záznam a zariadenie na vyhodnotenie analýzy.

2.1. Regulátory tlaku nosného plynu

Nosný plyn

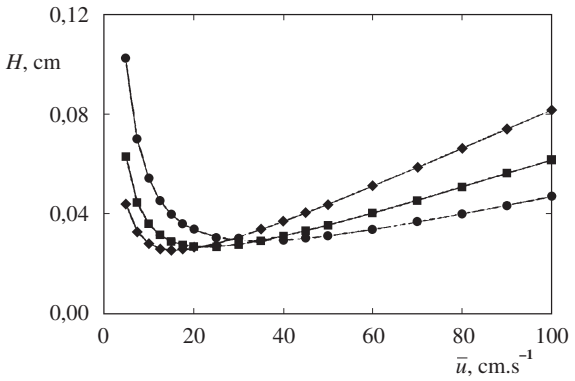
Hélium, dusík a vodík sú tri plyny najčastejšie používané v kapilárnej plynovej chromatografii. Hélium je pravdepodobne na 1. mieste, pretože je kompatibilné so všetkými detektormi (aj hmotnostným detektorom, atómovým emisným detektorom, infračerveným detektorom s Fourierovou transformáciou). Avšak cena hélia je podstatne vyššia ako ceny ostatných plynov. Hélium a dusík sú netoxické, nehorľavé a veľmi bezpečné pri používaní. Na druhej strane vodík tvorí so vzduchom výbušnú zmes, a preto z bezpečnostného hľadiska môže byť použitie vodíka v priemysle rizikové. Z teórie ale jasne vyplýva, že vodík poskytuje dôležité výhody oproti héliu a dusíku, a to v rýchlosti analýzy, citlivosti a rozlíšení na jednotku času[1].

Účinnosť chromatografickej kolóny môžeme vyjadriť počtom teoretických priehradiek (N) alebo výškovým ekvivalentom teoretickej priehradky ($H = L/N$, kde L je dĺžka kolóny). Výškový ekvivalent teoretickej priehradky je funkciou priemernej rýchlosti nosného plynu ($\overline{u}$), ktorú popisuje pre kapilárne kolóny Golayova-Giddingsova rovnica[2,3]. Táto závislosť je komplexnou funkciou priemeru kolóny (d_c), hrúbky stacionárnej fázy (d_f), kapacitného faktora (k) a difúznych koeficientov analytu v mobilnej a stacionárnej fáze. Pre danú kolónu (L, d_c, d_f, stacionárna fáza) a daný analyt (k) získame pre tri rôzne plyny (vodík, dusík a hélium) tri rôzne $H - \overline{u}$ krivky (obr. 1).

Z týchto kriviek vyplýva niekoľko dôležitých skutočností[4]:

– Pre všetky nosné plyny je minimálna hodnota H (H_{min}) takmer nezávislá od typu nosného plynu. To znamená, že všetky tri plyny dávajú približne rovnakú účinnosť a rozlíšenie, ak je priemerná rýchlosť nosného plynu nastavená na optimum ($\overline{u}_{opt}$). Táto skutočnosť platí pre kapilárne kolóny s pomerom vnútorný priemer/hrúbka filmu > 400 (fázový pomer $\beta > 100$). Minimálna hodnota $H - \overline{u}$ krivky je približne 0,25 mm pre kolónu s priemerom 0,25 mm (H je približne rovné priemeru kolóny). Len pre hrubé filmy (vnútorný priemer/hrúbka filmu < 400 alebo $\beta < 100$) poskytuje dusík vyššiu účinnosť pre optimálnu rýchlosť.

– Optimálna rýchlosť plynu je vyššia pre vodík ako pre hélium alebo dusík. Pre štandardné kapilárne kolóny (10–50 m × 0,25–0,32 mm i.d. × 0,1–0,5 μm d_f) je $\overline{u}_{opt}$ pre vodík



Obr. 1. ***H* – $\bar{u}$ krivky pre nosné plyny vodík, hélium a dusík**. Namerané pre analyt s $k = 10$ pri teplote 100 °C na kolóne 25 m × 0,25 mm i.d. × 0,1 μm; ● H_2, ■ He, ◆ N_2

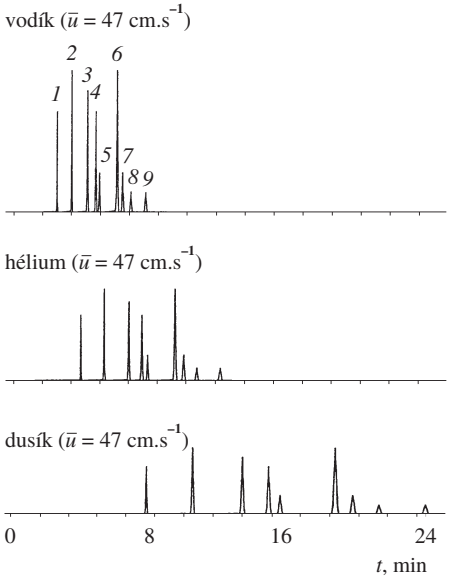
40 cm.s^{-1}, pre hélium 27 cm.s^{-1} a pre dusík 12 cm.s^{-1}. Pri optimálnej rýchlosti je tak vodík 1,5× rýchlejší ako hélium a 3,3× rýchlejší ako dusík, pričom výškový ekvivalent teoretickej priehradky je približne rovnaký.

– Strmosť $H – \bar{u}$ kriviek je v takomto poradí: dusík > hélium > vodík. To znamená, že pri práci s vyššou rýchlosťou plynu ako $\bar{u}_{opt}$ je rýchly pokles účinnosti (vyššie *H*), keď sa použije dusík. Naopak pri vodíku môže byť rýchlosť plynu zvýšená bez príliš veľkej straty účinnosti. Hélium, ako vidíme z obrázku, má strednú strmosť. Strmosť $H – \bar{u}$ krivky je špeciálne dôležitá pre rýchlu GC. So znižovaním priemeru kolóny klesá strmosť $H – \bar{u}$ krivky, krivka sa stáva plytkejšou a zvyšuje sa hodnota optimálnej rýchlosti. Preto rýchlosť nosného plynu môžeme zvyšovať bez výrazného zníženia účinnosti.

Ak sa na detekciu používajú detektory citlivé na hmotnostný tok, akými sú plameňovoionizačný detektor (FID) alebo termoionizačný detektor (NPD), citlivosť analýzy záleží od množstva analytu, ktoré vstúpi do detektora za jednotku času. Skôr eluujúci pík sa prejaví vyššou citlivosťou, ako neskôr eluujúci širší pík. Preto rýchla GC v kombinácii s vodíkom poskytuje najvyššiu citlivosť.

Praktická ilustrácia výhod vodíka oproti iným nosným plynom je uvedená na obr. 2, kde sú zobrazené chromatografické záznamy pre všetky tri plyny. Pre každý plyn bol nastavený optimálny prietok pre príslušnú kolónu. Ako vidíme, obrázok jasne ilustruje teoretické predpoklady, že strata rozlíšenia pri zmene nosného plynu z dusíka na vodík je veľmi malá, zatiaľ čo dochádza k podstatnému zrýchleniu analýzy. Ďalšou výhodou, ktorá je dobre viditeľná na obr. 2, je zvýšenie citlivosti pri plyne s nižšou mólovou hmotnosťou.

Aj napriek uvedeným jednoznačným výhodám vodíka je jeho používanie nepopulárne. Najdôležitejšou príčinou, prečo sa analytici bránia používať vodík ako nosný plyn, je fakt, že vodík vytvára výbušné zmesi so vzduchom (pri koncentrácii vodíka > 4 %). Táto zmes môže po zapálení iskrou alebo plameňom explodovať. V skutočnosti však riziko explózie je nízke, a to z nasledujúcich dôvodov. V porovnaní so sklenými kolónami je prasknutie kremenných kolón veľmi nepravdepodobné. Prietoky nosného plynu používané v kapilárnej GC sú v rozsahu ml.min^{-1}, a preto možnosť nahromadenia vodíka v koncentrácii vyššej ako kritická koncentrácia je veľmi malá.



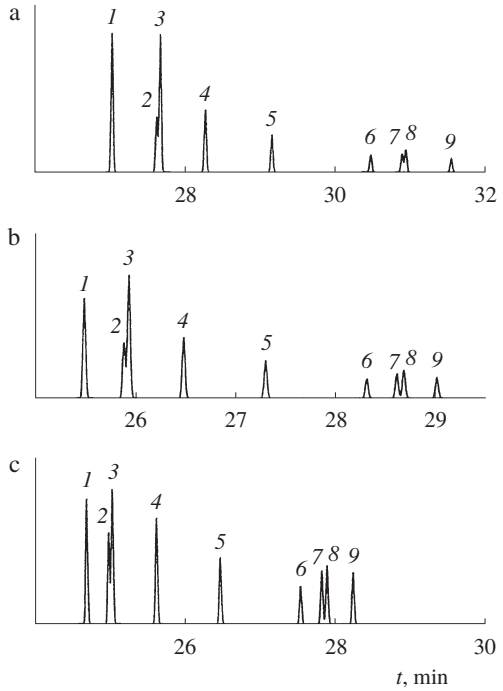
Obr. 2. **Vplyv nosného plynu na rýchlosť separácie**. Kolóna CPSil5CB 50 m × 0,32 mm i.d. × 1,2 μm; identifikácia píkov: 1 – benzén, 2 – toluén, 3 – vinylcyklohexén, 4 – etylbenzén, 5 – *m*-xylén, 6 – styrén, 7 – izopropylbenzén, 8 – benzaldehyd, 9-*n*-propylbenzén

Naviac, difúzia vodíka je veľmi rýchla. Ak sa dodržia bezpečnostné opatrenia počas inštalácie rozvodu plynov a kolóny (používanie nových a čistých feruliek, skrutiek a medených trubiek, vykonanie testu tesnosti atď.) a počas analýzy (údržba dávkovačov a detektorov), môže byť vodík používaný ako nosný plyn bez akýchkoľvek problémov. Naviac súčasné chromatografy, ktoré používajú elektronickú kontrolu prietokov plynov, poskytujú prácu v tzv. móde šetrenia plynu (gas saver mode) a bezpečnostné vypnutie prívodu plynu, ak dôjde k poklesu tlaku. A nakoniec, používanie generátorov vodíka znižuje nebezpečenstvo vyplývajúce zo skladovania a manipulácie s vodíkovými fľašami.

Regulátory tlaku

Chromatografické analýzy sa donedávna vykonávali výlučne pri konštantnom vstupnom tlaku. Pri týchto podmienkach však nie je možné udržať konštantný prietok, a teda ani konštantnú rýchlosť plynu cez kolónu, ak sa pracuje s programovanou teplotou. Viskozita plynu stúpa so zvyšovaním teploty približne o 0,2–0,3 % na stupeň, čo spôsobuje, že so zvyšovaním teploty klesá prietok plynu cez kolónu. To má za následok okrem predĺženia času analýzy aj zníženie odozvy detektora a stratu účinnosti, ak sa rýchlosť plynu dostane pod optimálnu rýchlosť[5].

Moderné prístroje však obsahujú elektronickú kontrolu tlaku plynov, ktorá umožňuje plynule meniť tlak na hlave kolóny počas analýzy. To dovoľuje pracovať s konštantným prietokom plynu počas celej analýzy aj pri programovanej teplote (so zvyšovaním teploty sa zvyšuje tlak na hlave kolóny), alebo dokonca programovať prietok plynu cez kolónu. Na obr. 3 (cit.[5]) môžeme vidieť, ako sa zrýchli analýza pri využití možností elektronickej kontroly tlaku. Okrem zrýchlenia analýzy sa zvýši aj odozva detektora a rozlíšenie.



Obr. 3. **Použitie elektronickej kontroly tlaku**. Identifikácia píkov: *1* – dioktylftalát, *2* – benzo[*b*]fluórantén, *3* – 7,12-dimetylbenzo[*n*]antracén, *4* – benzo[*a*]pyrén, *5* – 3-metylcholantrén, *6* – dibenzo- [*a*,*j*]antracén, *7* – inden[1,2,3-*cd*]pyrén, *8* – dibenzo[*a*,*h*]antracén, *9* – benzo[*g*,*h*,*i*]perylén. Chromatografické podmienky: hmotnostný detektor; split/splitless dávkovač v splitless móde; teplotný program 35 °C.min^{-1} (1 min) do 310 °C pri 10 °C.min^{-1}. a – Chromatogram 1: konštantný tlak 14 psi; b – chromatogram 2: mód konštantného prietoku (14 psi pri 35 °C); c – chromatogram 3: tlakový program 14 psi (0 min) do 50 psi pri 2 psi.min^{-1}

Dôležitou charakteristikou regulátorov tlaku (či klasických alebo elektronických) vzhľadom na rýchlu plynovú chromatografiu je to, aký je maximálny výstupný tlak z regulátora. Keďže v rýchlej GC sa používajú veľmi tenké kolóny (i.d. menší ako 0,1 mm) je potrebný podstatne vyšší tlak na dosiahnutie optimálnej rýchlosti plynu cez kolónu ako pri konvenčných kolónach. Napr. kolóna 6 m × 0,1 mm i.d. vyžaduje pre dosiahnutie optimálneho prietoku plynu vstupný tlak vodíka okolo 40–50 psi. Treba tiež pripomenúť, že v rýchlej GC sa často pracuje pri vyšších rýchlostiach, ako je optimálna rýchlosť plynu. Ak chceme pracovať pri konštantnom prietoku nosného plynu, dôležitým parametrom elektronickej kontroly tlaku sa stáva aj maximálna rýchlosť nárastu tlaku. V rýchlej GC, kde sa používa rýchly nárast teploty (> 50 °C.min^{-1}), sa väčšinou pracuje pri konštantnom tlaku, lebo neexistuje taký výkonný elektronický regulátor tlaku.

2.2. Dávkovacie zariadenia

Dávkovanie vzorky predstavuje jednu z najkritickejších operácií v kapilárnej plynovej chromatografii, ktorá ovplyvňuje okrem výsledku kvantitatívnej analýzy taktiež aj účinnosť celého separačného systému. Vo všeobecnosti musí dávkovací systém spĺňať nasledujúce kritériá[6]:

a) zloženie vzorky vstupujúcej do kolóny musí byť totožné s pôvodnou vzorkou,
b) množstvo vzorky vstupujúce do kolóny musí byť dobre definované a reprodukovateľné,
c) retenčné časy musia byť reprodukovateľné,
d) tepelná degradácia, adsorpcia alebo iné reakcie analytov musia byť zanedbateľné,
e) dávkovací systém nesmie ovplyvňovať účinnosť kolóny.

Práve táto posledná požiadavka je v rýchlej GC najkritickejšia, lebo ako vyplýva z teórie rýchlej GC[1], tenké kolóny vyžadujú veľmi úzku vstupnú zónu. Zvýšený vstupný tlak, ktorý je potrebný pri používaní veľmi úzkych kolón, je ďalšou komplikáciou pre dávkovací systém. V ďalšom texte budú popísané možnosti konvenčných dávkovačov (split/splitless, on-column, PTV) pre dávkovanie v rýchlej GC a predstavené dávkovače vyvinuté špeciálne pre rýchlu GC.

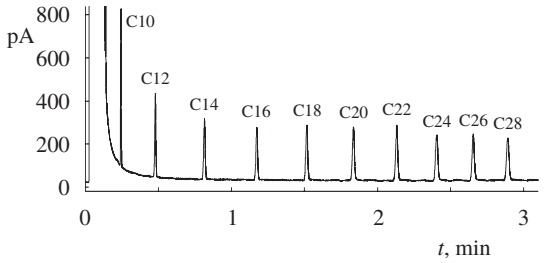
„Split/Splitless“ dávkovanie

Pri dávkovaní plynných vzoriek technikou s deličom (split) je šírka vstupnej zóny daná rýchlosťou dávkovania a rozšírením zóny v dávkovači. Rozšírenie zóny v dávkovači sa môže eliminovať zvýšením prietoku cez deliaci ventil. Pri dostatočne vysokom prietoku (>1 l.min^{-1}) môžeme dosiahnuť šírku vstupnej zóny okolo 3 ms, a to s automatickým aj manuálnym dávkovaním[6]. Takáto úzka vstupná zóna je porovnateľná so šírkou zóny, ktoré dosiahneme použitím špeciálnych dávkovačov (napr. ”fluid logic” dávkovač). Keď zanedbáme čas potrebný na vyparenie vzorky, šírka vstupnej zóny pre kvapalné vzorky môže byť tiež veľmi malá. Prvý rýchly spôsob dávkovania publikovali Desty a Goldup[7] už v roku 1960. Na stlačenie piestika použili gumené kladivko, a týmto spôsobom dosiahli šírku vstupnej zóny okolo 20 ms. V súčasnosti takýto výsledok môžeme dosiahnuť komerčnými rýchlymi automatickými dávkovačmi. Hoci skutočný čas dávkovania a rozšírenie v dávkovacom systéme s deličom môže byť veľmi malé, čas potrebný na vyparenie vzorky obyčajne nemôžeme zanedbať. Čas potrebný na vyparenie (t_v) môžeme vyjadriť nasledovne:

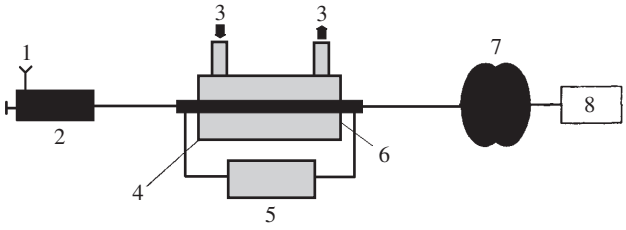
$$t_v = n\frac{V_m}{F_S}\left[\frac{p_i}{p_v}\right]^a$$

kde p_i je vstupný tlak, p_v je tlak pár pri teplote detektora, n počet mólov prítomných vo vzorke, V_m mólový objem plynu a F_S je prietok cez deliaci ventil. Ak $p_i > p_v$, potom $a = 1$, inak $a = 0$. Merania, ktoré uskutočnil Schutjes[8], ukazujú, že pri dávkovaní n-C_{15} pri teplote T = 300 °C, F_S = 500 ml.min^{-1} a p_i = 11 barov je šírka vstupnej zóny stále 0,5 s. Dôvodom, prečo sa dávkovanie s deličom stále v rýchlej GC používa, je skutočnosť, že pri programovanej teplote kolóny sa vstupná zóna zúži tzv. tepelnou fokusáciou pri nízkej počiatočnej teplote.

Možnosti dávkovania v móde bez delenia vzorky (splitless) študovali Van Ysacker a spol.[9] V tejto práci zdôrazňujú, že aj napriek malým prietokom cez kolónu môže byť čas uzatvorenia deliaceho ventilu prekvapivo nízky, ak sa použije vložka (liner) s malým vnútorným priemerom.



Obr. 4. **Chromatogram zmesi *n*-alkánov (8 ng.μl^{-1}) v pentáne**. Dávkované manuálne 1 μl; podmienky: program 80 °C do 300 °C pri 65 °C.min^{-1}, nosný plyn H_2 pri tlaku 689 kPa, detektor FID pri 280 °C, dávkovač on-column v móde oven track



Obr. 5. **Základné usporiadanie vymrazovacieho dávkovača s následnou termodesorpciou**. 1 – Nosný plyn, 2 – konvenčný dávkovač, 3 – chladiaci plyn, 4 – chladiaci plášť, 5 – zdroj napätia, 6 – trubica zachytávača, 7 – kolóna, 8 – detektor

„On-column" dávkovanie

Pri dávkovaní do kolóny (on-column) sa vzorka dávkuje priamo do kolóny bez splyňovacieho medzikroku. Avšak priame dávkovanie vzorky do kolóny už so špeciálnymi striekačkami umožňuje dávkovať len do kolón s priemerom do 0,200 mm. Kolóny s menším priemerom sa môžu použiť len v spojení s predkolónou s väčším priemerom. Avšak rozdiel hrúbok medzi kolónou a predkolónou nemôže byť veľmi veľký, lebo v predkolóne dochádza k rozširovaniu zóny, ktoré sa môže kompenzovať len čiastočne tzv. „solvent" efektom alebo „trapping" efektom. Kombinácia on-column dávkovania a rýchlej GC bola publikovaná v článku Van Ysackera a spol.[9] a v článku Korytár a spol.[10] Na obr. 4 je zobrazený chromatografický záznam z poslednej citácie, ktorý okrem reálnosti použitia on-column dávkovania v kombinácii s rýchlou GC demonštruje aj možnosť dávkovania veľkých objemov v rýchlej GC.

Dávkovač s programovanou teplotou vyparovania (PTV)

V princípe tento dávkovač akceptuje kolóny s ľubovoľným priemerom (na rozdiel od on-column dávkovača), ale jeho kompatibilita s tenkými kolónami závisí od šírky vstupnej zóny, ktorú tento dávkovač poskytuje. Šírka vstupnej zóny PTV systému je vyššia, ako vyžadujú veľmi tenké kolóny (<0,1mm). Tak ako pri dávkovaní s deličom, kompatibilitu s týmito kolónami môžu zabezpečiť fokusačné techniky[6]. Napríklad kombinácia PTV dávkovača s kolónou 10 m × 0,1 mm poskytuje veľmi dobré výsledky.

Dávkovanie cez ventily

Pre dávkovanie v rýchlej plynovej chromatografii je možné použiť rôzne formy ventilov. Pre dávkovanie plynných vzoriek Gaspar a spol.[11] použili tzv. „fluid logic" ventil, kde sa prepínanie toku medzi dvoma výstupmi dosahuje zmenou tlaku na postranných vstupných otvoroch (Coanda efekt). Jonker a spol.[12] použili na dávkovanie plynov (*n*-alkánov C_1–C_4) rotačný ventil a dosiahli dodnes najrýchlejšiu separáciu na náplňovej kolóne[1]. Tijssen a spol.[13] a Peters a spol.[14] vyvinuli pre dávkovanie plynných vzoriek špeciálny dávkovací ventil, ktorým je možné dosiahnuť šírku vstupnej zóny 2–5 ms.

Na dávkovanie kvapalných vzoriek bol použitý vysokotlakový dávkovací ventil[15–17], aký sa používa v superkritickej fluidnej chromatografii. Objem vzorky kolíše od 40 do 200 nl, a týmto spôsobom možno dosiahnuť šírku zóny poriadkovo v milisekundách.

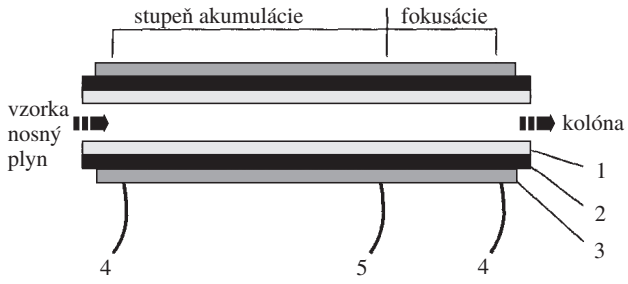
Fokusačné dávkovacie systémy

Tento spôsob dávkovania je v rýchlej GC veľmi frekventovaný. Typická schéma takéhoto zariadenia je na obr. 5 (cit.[18,19]). Vzorka je nadávkovaná do klasického dávkovača s deličom, alebo pre plynné vzorky možno použiť aj klasický šesťcestný ventil. Pary vzorky ďalej vstupujú z ľavej strany do fokusačného systému a fokusujú sa kondenzovaním v zachytávacej trubici, ktorá je zvonku chladená chladiacim plynom (CO_2, N_2). Po naakumulovaní vzorky v trubici je trubica rýchlo odporovo vyhriata a vzniknuté pary sú vnesené do kolóny nosným plynom. Trubice sú najčastejšie vyrobené zo zliatiny Cu(30 %)–Ni(70 %) alebo nehrdzavejúcej ocele.

Použitie takýchto kovových trubíc má nevýhodu v tom, že pri prudkom vyhrievaní môže v nich dochádzať ku katalyzovanému termickému rozkladu analytov. Li a Andrew[20] navrhli ako riešenie rôzne spôsoby deaktivácie týchto trubíc. Iný spôsob, ako predísť rozkladu zložiek, navrhli Klemp a spol.[21] Na akumuláciu vzorky použili spätný tok plynu cez zachytávaciu trubicu. Spätný tok zabezpečuje vákuová pumpa, ktorá ťahá vzorku do kovového vymrazovača. Po skončení akumulácie sa prívod ku vzorke a k vákuu uzavrie a zachytávacia trubica sa natlakuje nosným plynom. Tento proces obráti tok v zachytávacej trubici a trubica je potom odporovo vyhriata a vzorka je nadávkovaná do kolóny. Pretože vzorka je akumulovaná aj dávkovaná z toho istého konca trubice, pary neprichádzajú do styku s celou dĺžkou zachytávacej trubice, čo eliminuje rozklad vzorky a významne znižuje mŕtvy objem trubice.

Ku kvantitatívnej akumulácii vo fokusačnom systéme dochádza len pre analyty, ktoré sú menej prchavé ako benzén. Pre prchavejšie látky (napr. hexán) bol zaznamenaný prienik analytov cez zachytávaciu trubicu. Kvantitatívne zachytenie prchavých analytov sa dá dosiahnuť použitím elektronickej kontroly tlaku, ktorá umožní znížiť prietok počas akumulácie[20]. Iný spôsob eliminácie prieniku analytov cez zachytávaciu trubicu je použiť trubicu, ktorá je pokrytá pórovitým polymérom alebo Al_2O_3 (cit.[22]).

Phillips a Liu[23] vyvinuli dvojstupňový termický modulátor, ktorý je zobrazený na obr. 6. Toto zariadenie využíva na akumuláciu a fokusáciu vzorky kremennú kolónu so stacio-



Obr. 6. **Fokusačné dávkovacie zariadenie pre „HSGC" – dvojstupňový termický modulátor**. 1 – Stacionárna fáza, 2 – kremenné sklo, 3 – kovový povlak, 4 – napojenie zdroja, 5 – uzemnenie

nárnou fázou. Aby bola akumulácia a predkoncentrácia vzorky účinná, kapacitný faktor v štádiu akumulácie musí byť dostatočne veľký. Takáto podmienka sa dá dosiahnuť použitím hrubej vrstvy stacionárnej fázy alebo zníženou teplotou. Pretože kapacitný faktor má veľkú hodnotu, migrácia vzorky je pomalá. Predtým, ako by vzorka začala prechádzať do druhého stupňa, je akumulačná časť kolóny prudko vyhriata, čím sa výrazne zníži hodnota kapacitného faktora. Fokusačná časť kolóny sa používa na zostrenie zóny pár a zvýšenie priemernej koncentrácie. Druhý stupeň zostáva chladný počas vyhrievania vzorky v prvom stupni. Pary sa na krátky čas zachytia v druhom stupni modulátora a potom je vyhriaty aj druhý stupeň a pary vzorky vstupujú do kolóny. Termický modulátor môže byť vyhrievaný prechodom prúdu cez kovovú vrstvu nanesenú na vonkajšom povrchu kolóny[24], alebo posunom vyhrievacieho elementu pozdĺž kolóny[25].

Dávkovanie z vlákna SPME

Mikroextrakciu tuhou fázou (SPME) ako dávkovaciu techniku pre rýchlu GC organochlórových pesticídov použili Jackson a Andrews[26]. Použili konvenčný dávkovač s deličom a za ním bol zaradený vymrazovač s termodesorpciou.

Górecki a Pawliszyn[27] vyvinuli pre dávkovanie z vlákna SPME nový typ dávkovača. Funkciu vložky (liner) plnil kus kremennej kapiláry s priemerom 0,53 mm, ktorá bola pripojená k analytickej kolóne. Vyhrievanie dávkovača zabezpečovalo odporové vlákno (45 % Ni–55 % Cu) navinuté okolo kapiláry. Rozmery dávkovača boli prispôsobené tak, aby pri dávkovaní bolo SPME vlákno vo vyhrievanej časti kremennej kapiláry. Týmto zariadením sa dávkovanie môže uskutočniť dvoma spôsobmi. V prvom prípade sú analyty desorbované rýchlym vysunutím SPME vlákna do vopred vyhriateho dávkovača. V druhom prípade sú analyty desorbované rýchlym vyhriatím dávkovača. Nastavená teplota 350 °C sa dosiahne za 300 ms.

Rýchla desorpcia analytov z SPME vlákna sa dá dosiahnuť nielen vyhriatím dávkovača, ale aj priamym vyhriatím vlákna[28]. Vlákno bolo v tomto prípade vyrobené z kremennej kapiláry s priemerom 0,32 mm a do tejto kapiláry bol vložený vyhrievač, vyrobený navinutím tenkého odporového vlákna okolo inej kremennej kapiláry (vonkajší priemer 0,15 mm). Takýmto vnútorne vyhrievaným vláknom sa môže dávkovať priamo do kolóny (on-column).

2.3. Kolóny

Zmenou každého parametra kolóny, ako je dĺžka, priemer a hrúbka filmu stacionárnej fázy, môžeme výrazne ovplyvniť rýchlosť analýzy. Najjednoduchším spôsobom výrazného skrátenia analýzy je skrátenie kolóny. Tento spôsob však môžeme použiť len vtedy, keď si môžeme dovoliť znížiť účinnosť kolóny, lebo počet teoretických priehradiek je priamo úmerný dĺžke kolóny. To znamená, že skrátením kolóny znížime separačnú účinnosť kolóny. Na druhej strane, ak postačuje na separáciu menej teoretických priehradiek, kratšia kolóna môže byť dobrým spôsobom zrýchlenia analýzy.

Oveľa efektívnejší spôsob zrýchlenia analýzy je použiť kolónu s menším priemerom, tak ako to vyplýva z teórie rýchlej GC[1]. Zmenšením vnútorného priemeru sa zvýši separačná účinnosť kolóny. Počet teoretických priehradiek je nepriamoúmerný vnútornému priemeru kolóny[29]. To znamená, ak sa zmenší priemer kolóny 2×, počet teoretických priehradiek sa zvýši tiež 2×. Tabuľka I stručne sumarizuje dĺžky kapilárnych kolón, ktoré poskytujú 100 000 teoretických priehradiek. Ako môžeme vidieť, znížením vnútorného priemeru môžeme skrátiť kolónu bez toho, aby sme stratili separačnú účinnosť.

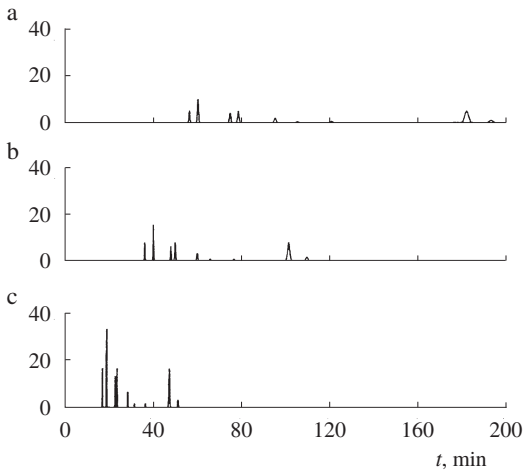
Tabuľka I
Vplyv priemeru kolón (i.d., mm) na dĺžku kolón L (m) (pri konštantnom počte teoretických priehradiek n = 100 000) a priemernú rýchlosť nosného plynu $\bar{u}$ (hélia, cm.s^{-1}).

i.d.	L (pre n = 100 000)	$\bar{u}$
0,53	50	23
0,25	25	33
0,15	15	36
0,10	10	40

Ďalší efekt, ktorý pracuje pre náš prospech, je optimálna hodnota lineárnej rýchlosti nosného plynu. So znižovaním priemeru kolóny klesá strmosť $H - u$ krivky, krivka sa stáva plytkejšou a zvyšuje sa hodnota optimálnej rýchlosti. Preto rýchlosť nosného plynu môžeme zvyšovať bez výrazného zníženia účinnosti. Niektoré typické hodnoty pre hélium sú uvedené v tabuľke I. Okrem toho, môžeme pracovať aj pri vyšších rýchlostiach ako je u_{opt} a strata účinnosti je podstatne menšia ako pri hrubších kolónach.

Kombináciou týchto charakteristík získame signifikantné zníženie času analýzy. Obr. 7 demonštruje zrýchlenie analýzy so zmenšením priemeru a dĺžky kolóny[5].

Zmenšovanie priemeru kolóny má však aj negatívny vplyv na analýzu. So zmenšovaním priemeru kolóny sa zmenšuje aj kapacita kolóny ($Q_{max} \propto d_c^3$), a ako demonštruje vzťah v zátvorkách, veľmi výrazne[30,31]. Preto pre praktické analýzy môžeme zmenšovať priemer kolóny maximálne do 0,050 mm. Tenšie kolóny už majú veľmi nízku kapacitu a sú nevhodné pre každodenné analýzy. Riešenie ponúka firma Alltech, ktorá ponúka tzv. multi-kapiláru[32], ktorá je zložená z 900 tenkých kapilár s priemerom 40 μm a každá je potiahnutá stacionárnou fázou. V porovnaní s klasickými kapilárami, multi-kapilára má porovnateľnú účinnosť, ale ďaleko vyššiu kapacitu. Aby



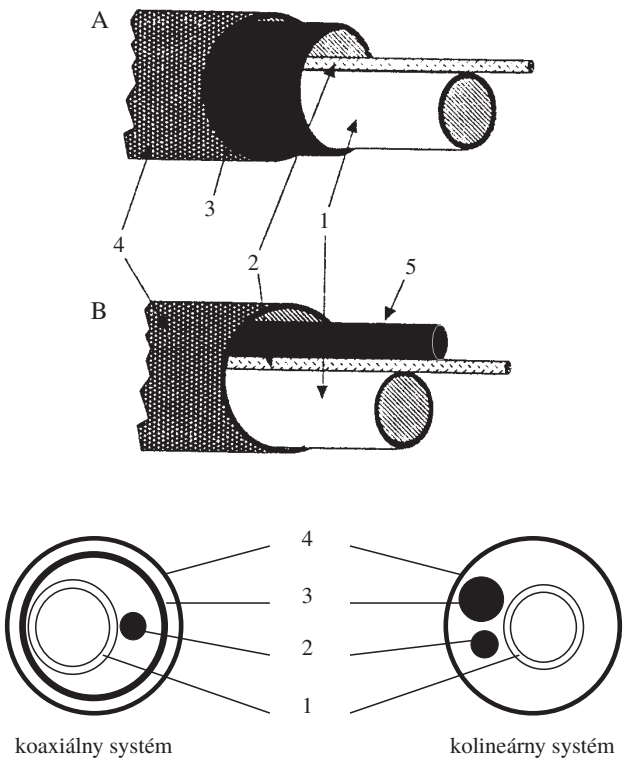
Obr. 7. **Vplyv vnútorného priemeru kolóny na separačnú rýchlosť**. a – Kolóna 1: 21 m × 0,32 mm, b – kolóna 2: 16 m × 0,25 mm, c – kolóna 3: 10 m × 0,15 mm

multi-kapilára poskytovala maximálnu účinnosť, musí spĺňať niekoľko striktných požiadaviek. Napríklad, každá z 900 kapilár musí mať presne rovnaký priemer. Ak tomu tak nie je, môže to zapríčiniť rozširovanie zóny. Ďalším dôležitým parametrom, ktorý musí zostať konštantný, je dĺžka a hrúbka filmu stacionárnej fázy všetkých 900 kapilár[33].

2.4. Termostat

Z pohľadu rýchlej GC sú dôležité tieto parametre termostatu: rýchlosť ohrievania a rýchlosť chladenia chromatografickej pece. Doba trvania analýzy v rýchlej GC je krátka, poriadkovo desiatky – stovky sekúnd. Preto sú potrebné vyššie rýchlosti ohrevu pece, aby za tento krátky čas bolo vôbec možné zrealizovať teplotný program. Dosiahnuť vyššie rýchlosti s klasickou pecou je obtiažne kvôli jej veľkému objemu. Hoci dovoľujú nastaviť dosť vysoké rýchlosti ohrevu (okolo 100 °C.min^{-1}), reálne však prístroj nestíha dosiahnuť naprogramovanú teplotu v celej šírke teplotného rozpätia. Možnosťou, ako zvýšiť rýchlosť ohrevu, je zmenšiť objem pece, napr. vložením izolačného vankúša do pece zo strany dvierok[34]. Potom je potrebné kolónu pripojiť na zadný dávkovač a detektor. Avšak ani týmto spôsobom nezískame signifikantné zvýšenie rýchlosti ohrevu. Väčšina aplikácií, ktoré používajú veľmi rýchle programovanie teploty, používa nekonvenčné vyhrievacie zariadenia. V týchto zariadeniach je kolóna umiestnená v kovovom rukáve, ktorý je odporovo vyhrievaný.

Jain a Phillips[35] vo svojej práci popísali spôsob rýchleho programovania teploty v plynovej chromatografii. Kolóna je vyhrievaná elektrickým prúdom, ktorý prechádza cez tenký vodivý film nanesený na vonkajšej stene kremenných kapilár. Hrúbka vrstvy je veľmi malá (10 až 25 μm) s nízkou tepelnou kapacitou, čo umožňuje rýchle vyhriatie aj ochladenie. Takéto kolóny vyrábali vo svojom laboratóriu. Na kolónu naniesli elektricky vodivý náter a čerstvo natretú kolónu nechali sušiť pri 70–80 °C 10 hod. Procedúra nanášania a sušenia má veľký vplyv na stabilitu vodivej vrstvy a životnosť takejto kolóny. Uvedení autori vo svojej ďalšej práci[36] vyvinuli techniku, ktorá



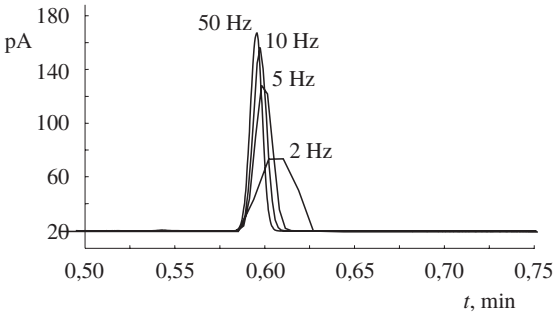
Obr. 8. **(A) Koaxiálny ohrievač kolóny; (B) kolineárny ohrievač kolóny**. 1 – Kolóna, 2 – senzorový drôt, 3 – kovová trubica, 4 – izolácia (teflón), 5 – vyhrievací drôt

aplikuje súčasne teplotný gradient v čase aj v priestore (pozdĺž kolóny). Teplotný gradient pozdĺž kolóny je spôsobený existenciou gradientu odporu pozdĺž kolóny, ktorý je zabezpečený rozdielnou hrúbkou vodivého filmu na kolóne. Koniec kolóny je potiahnutý hrubšou vrstvou než jej začiatok (na hlave kolóny je teda väčší odpor ako na konci kolóny), a preto teplota na začiatku kolóny je vždy väčšia ako na konci. Teplotný gradient pozdĺž kolóny plynule refokusuje chromatografickú zónu, a tak pôsobí proti jej rozširovaniu.

Overton a spolupracovníci[37] vyvinuli iné zariadenie na rýchle programovanie teploty. Na obr. 8 sú zobrazené dve rôzne konfigurácie tohto zariadenia. V koaxiálnom usporiadaní je kolóna spolu s odporovým senzorom (cievkou) vložená do tenkostennej trubice z nehrdzavejúcej ocele, ktorá je potiahnutá strieborným filmom. Kolineárne usporiadanie je podobné, len vyhrievacia kovová trubica je nahradená niklovou vyhrievacou cievkou. Tieto zariadenia majú spotrebu elektrickej energie len 60 W. Teplotný program je ovládaný programom a maximálna kontrolovaná rýchlosť ohrevu je najmenej 10 °C.s^{-1}.

Nedávno firma Thermedics Detection Inc. (Chelmsford, MA, U.S.A.) začala už komerčne vyrábať zariadenie na rýchle programovanie teploty pod komerčným označením Flash-2D-GC™. V tomto prípade je kolóna tiež vložená do kovovej trubice, ktorá je odporovo vyhrievaná a poskytuje rýchlosť teplotného nárastu až 100 °C.s^{-1}.

Z hľadiska celkovej doby analýz je dôležitá aj rýchlosť chladenia pece. Nekonvenčné ohrievacie zariadenia spomenu-



Obr. 9. **Vplyv frekvencie zberu dát na tvar píku (*n*-dodekánu)**. Kolóna HP-1 MS 5 m × 0,1 mm × 0,4 μm, teplota dávkovača 300 °C, teplota detektora 320 °C, nosný plyn H_2 pri vstupnom tlaku 60 psi, dávkovanie s deličom, deliaci pomer 50:1, teplotný program 80 °C do 300 °C pri 60 °C.min^{-1}, frekvencia zberu dát 50, 10, 5 a 2 Hz

té v tejto kapitole majú nízku tepelnú kapacitu, a preto je ich vychladenie pomerne rýchle. Ku konvenčným peciam je k dispozícii tzv. cryo chladenie, ktoré využíva na chladenie pece expanziu stlačeného oxidu uhličitého alebo dusíka a ktoré umožní podstatne skrátiť čas potrebný na vychladenie pece pred začiatkom ďalšej analýzy.

2.5. Detektory

Ako všetky časti inštrumentácie, ani detektor nemá prispievať k rozširovaniu chromatografickej zóny, a tak znižovať účinnosť kolóny. Najdôležitejším parametrom detektora z tohto hľadiska je objem cely detektora. Keď je príliš veľký, dochádza k výraznému rozširovaniu zóny. U detektorov citlivých na hmotnostný prietok sa to dá riešiť zvýšením prietoku cez detektor použitím prídavného plynu bez toho, aby sa ovplyvnila medza detekcie.

Ďalšou nevyhnutnou požiadavkou na detektory je dostatočne veľká vzorkovacia frekvencia. Na to, aby bol pík dostatočne popísaný, je potrebných aspoň 20 bodov[38]. To znamená, že počas elúcie píku je potrebné, aby detektor urobil aspoň 20 snímaní. V rýchlej GC je táto požiadavka kritická z dôvodu veľmi úzkych píkov. Napríklad pre pík so šírkou ($w_{1/2}$) 50 ms je potrebná frekvencia zberu dát 200 Hz. Komerčne dostupné prístroje poskytujú maximálnu frekvenciu snímania dát 20–200 Hz. Pri veľmi rýchlych a ultra-rýchlych analýzach, kde šírka píkov je poriadkovo v milisekundách, je potrebná frekvencia zberu dát až okolo 5000 Hz. Na obr. 9 je zobrazený vplyv frekvencie zberu dát na tvar chromatografického píku.

Najčastejšie používané detektory v rýchlej GC sú plameňovoionizačný a tepelnovodivostný. Plameňovoionizačný detektor je citlivý na hmotnostný prietok, preto možno použiť prídavný plyn bez zmeny medze detekcie. Mŕtvy objem v tomto detektore je priestor medzi koncom kolóny a plameňom dektora. Komerčne dostupné tepelnovodivostné detektory majú veľký mŕtvy objem, ktorý sa môže zmenšiť zmenšením cely alebo použitím prídavného plynu. Keďže tepelnovodivostný detektor je koncentračný detektor, zriedenie spôsobené prídavným plynom má veľký negatívny vplyv na medzu detekcie.

Detektor elektrónového záchytu (ECD), sa správa ako koncentračný detektor (okrem niektorých silne elektronegatívnych zlúčenín). Preto cela musí byť čo najmenšia. Ale veľkosť cely na druhej strane nemôže byť veľmi malá, lebo β elektróny s vysokou energiou letiace zo zdroja sa musia zraziť s molekulami nosného plynu, aby vznikli sekundárne elektróny s nižšou energiou. Preto vždy musí zostať nejaká vzdialenosť medzi anódou a katódou. Komerčne dostupné detektory majú objem cely okolo 150 μl.

On-line kombinácia plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou je najdôležitejšia technika pre separáciu a identifikáciu neznámych vzoriek. Hmotnostné spektrometre môžeme rozdeliť na konvenčné scanujúce hmotnostné spektrometre a nescanujúce (nonscanning) spektrometre. U scanujúcich zariadení maximálna scanovacia rýchlosť závisí od základných zákonov popisujúcich scanovací proces a času potrebného na zmeranie intenzity pri každej hmotnosti. Moderné konvenčné hmotnostné spektrometre (hmotnostný spektrometer s dvojitou fokusáciou, hmotnostný detektor s iónovou pascou) môžu scanovať pri rýchlostiach 10–20 spektier.s^{-1} (cit.[39]). To je dostatočne rýchle pre analýzy trvajúce minúty alebo aj sekundy, ak je pík dostatočne široký. Rýchlosť klasických quadrupólových hmotnostných spektrometrov je obmedzená nízkou energiou iónov. Scanovanie musí byť dostatočne pomalé, aby sa ión odseparoval a aby prešiel cez hmotnostný analyzátor. Boli už publikované aj práce o rýchlo scanujúcom quadrupólovom detektore[40], kde použili úzky rozsah hmotností iónov (50–150 Da), vzorkovanie len raz pre každú hmotnosť a zvýšené napätie medzi iónovým zdrojom a quadrupólom. Týmto spôsobom dosiahli až 250 scanov.s^{-1}, ale stratili rozlíšenie a citlivosť.

Najvhodnejšími hmotnostnými detektormi sú nescanujúce detektory, ktoré merajú všetky ióny naraz. Potom je rýchlosť snímania spektier závislá len od usporiadania detektora a elektroniky. Takýmto detektorom je napríklad hmotnostný spektrometer založený na meraní času letu (time-of-flight MS – TOFMS).

3. Záver

Článok poskytuje prehľad o inštrumentácii, ktorá sa používa v rýchlej GC, a podrobne rozoberá vplyv priemeru kolóny a typu nosného plynu na rýchlosť analýzy. Kombináciou veľmi tenkých kolón s vodíkom ako nosným plynom a použitím elektronickej kontroly tlaku a termostatov s veľmi rýchlym ohrevom môžeme dosiahnuť veľké zníženie času analýzy. Použitie špeciálnych dávkovacích systémov (napr. fokusačné dávkovacie systémy) umožňuje zachovať vysokú účinnosť veľmi tenkých kolón. Riešením nízkej kapacity veľmi tenkých kolón je multikapilára (kolóna pozostávajúca z 900 kapilár). Najčastejšie používanými detektormi v rýchlej GC sú plameňovoionizačný a tepelnovodivostný detektor pre ich malý mŕtvy objem a možnosť dostatočnej rýchlosti zberu dát. Scanujúce hmotnostné spektrometre, akými sú spektrometre s kvadrupólom alebo iónovou pascou neposkytujú dostatočnú rýchlosť zberu dát. Preto sa v rýchlej GC používajú nescanujúce spektrometre, najčastejšie spektrometer založený na meraní času letu (time-of-flight MS = TOFMS).

Autori ďakujú Vedeckej agenture MŠ SR za finančnú podporu projektu 1/6100/99. Táto publikácia je súčasťou riešenia uvedeného projektu.

LITERATÚRA

1. Korytár P., Matisová E.: Chem. Listy *95*, 470 (2001).
2. Golay M. J. E.: *Gas Chromatography*, str. 36. Butterworths, London 1958.
3. Giddings J. C., Seager S. L., Stucky L. R., Stewart G. H.: Anal. Chem. *32*, 867 (1960).
4. David F., Sandra P.: Int. Lab. *30*(4), 12 (2000).
5. Grant D. W.: *Capillary Gas Chromatography*. Wiley, Chichester 1996.
6. Van Es A.: *High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography*. Hüthig, Heidelberg 1992.
7. Desty D. H., Goldup A.: *Gas Chromatography*, str. 162. Butterworths, London 1960.
8. Schutjes C. P. M.: *Thesis*. Eindhoven University of Technology, Delft 1983.
9. Van Ysacker P. G., Snijders H. M., Janssen H. G. M., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. *21*, 491 (1998).
10. Korytár P., Matisová E., Lefflerová H., Slobodník J.: J. High Resolut. Chromatogr. *23*, 149 (2000).
11. Gaspar G., Arpino P., Guichon G.: J. Chromatogr. Sci. *15*, 256 (1977).
12. Jonker R. J., Poppe H., Huber J. F. K.: Anal. Chem. *54*, 2447 (1982).
13. Tijssen R., Van Hoed, Van Kreveld M. E.: Anal. Chem. *59*, 1007 (1987).
14. Peters A., Klemp M., Puig L., Sacks R.: Analyst *116*, 1313 (1991).
15. Tong D., Barnes A. M., Bartle K. D., Clifford A. A.: J. Microcolumn. Sep. *8*, 353 (1996).
16. Snijders H. M. J., Janssen H. G., Straatman R. M. G., Cramers C. A.: *Proc. 15th Int. Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda*, str. 391. Hüthig, Heidelberg 1993.
17. Van Es A., Janssen J., Cramers C. A., Rijks J.: J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun. *11*, 201 (1988).
18. Van Es A., Janssen J., Cramers C. A., Rijks J.: J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun. *11*, 852 (1988).
19. Sacks R., Smith H., Nowak M.: Anal. Chem. *70*, 29A (1998).
20. Li W. C., Andrews A. R. J.: J. High Resolut. Chromatogr. *19*, 492 (1996).
21. Klemp M. A., Akard M. L. Sacks R. D.: Anal. Chem. *65*, 2516 (1993).
22. Klemp M., Peters A., Sacks R. D.: Environ. Sci. Technol. *28*, 369A (1994).
23. Liu Z., Phillips J. B.: J. Microcolumn. Sep. *1*, 249 (1989).
24. Liu Z., Zhang M., Phillips J. B.: J. Chromatogr. Sci. *28*, 567 (1990).
25. Phillips J. B., Ledford E.: FACT *1*, 23 (1996).
26. Jackson G. P., Andrews A. R. J.: Analyst *123*, 1085 (1998).
27. Górecki T., Pawliszyn J.: J. High Resolut. Chromatogr. *18*, 161 (1995).
28. Górecki T., Pawliszyn J.: Anal. Chem. *67*, 3265 (1995).
29. Zeeuw J., Vonk N., Smits R., Gummersbach J.: Int. Lab. *29*, 28 (1999).
30. Jaulmes A., Ignatiadis I., Cardot P., Vidal-Madjar C.: J. Chromatogr. *395*, 291 (1987).
31. Ghijsen R. T., Poppe H., Kraak J. C., Duysters P. P. E.: Chromatographia *27*, 60 (1989).
32. Alltech katalóg 450, 1999.
33. Van Deursen M., Van Lieshout M., Derks R., Janssen H. G., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr. *22*, 119 (1999).
34. David F., Gere D. R., Scanlan F., Sandra P.: J. Chromatogr. *842*, 309 (1999).
35. Jain V., Phillips J. B.: J. Chromatogr. Sci. *33*, 55 (1995).
36. Jain V., Phillips J. B.: J. Chromatogr. Sci. *33*, 601 (1995).
37. Ehrman E. U., Dharmasena H. P., Carney K., Overton E. B.: J. Chromatogr. Sci. *34*, 533 (1996).
38. Annino R.: J. High Resolut. Chromatogr. *19*, 285 (1996).
39. Leclercq P. A., Cramers C. A.: J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun. *11*, 845 (1988).
40. Grimm C. C., Lloyd S. W., Munchausen L.: Am. Lab. *9*, 18 (1996).

P. Korytár and E. Matisová *(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic):* **Instrumentation for Fast Gas Chromatography**

The review deals with instrumentation used in fast gas chromatography. Practical effects of carrier gas choice and reduction of the inside column diameter on speed of analysis are discussed in detail. Conventional injection and detection systems are evaluated using the extracolumn band broadening. The data acquisition rate is another criterion for evaluation of detectors. Nonconventional injection systems that were specially developed for fast gas chromatography are summarized. New column heaters with high-speed temperature programming as well as advantages of electronic pressure control for sensitivity and speed of analysis are also presented.

FLUORID SÍROVÝ, JEHO VLASTNOSTI A POUŽITÍ

JIŘÍ VONDRÁK[a], MARIE SEDLAŘÍKOVÁ[b] a KAREL LIEDERMANN st.[b]

[a]Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, [b]Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Vysoké učení technické, Údolní 53, 602 00 Brno, e-mail: vondrakj@iic.cas.cz, sedlara@uete.fee.vutbr.cz

Došlo dne 3.I.2001

Klíčová slova: hexafluorid sírový, výroba fluoridu sírového, analýza fluoridu sírového, použití fluoridu sírového, ekologická rizika

Obsah

1. Úvod
2. Výroba fluoridu sírového
3. Fyzikální a chemické vlastnosti SF_6
4. Analytické metody pro stanovení SF_6 a jeho příměsí
5. Interkalační reakce SF_6
6. Působení SF_6 na plasty a pryže
7. Vliv elektrických výbojů na SF_6
   7.1. Druhy elektrických výbojů
   7.2. Mechanismus a produkty rozkladu SF_6
8. Účinky na živé organismy
9. Vliv na životní prostředí
10. Aplikace fluoridu sírového
    10.1. Leptání polovodičů
    10.2. Technika vysokého napětí
    10.3. Výroba hořčíku
    10.4. Ostatní

1. Úvod

Poslední půlstoletí přineslo v chemii řadu převratných technologií, které tak učinily dostupnými látky dříve považované jen za vědeckou zajímavost. Nejinak je tomu i v případě hexafluoridu síry či fluoridu sírového, SF_6. Ullmannova Encyklopedie technické chemie, vydaná v padesátých létech[1], se o této látce zmiňuje jedinou větou a zabývá se jen toxicitou dalších fluoridů a oxid-fluoridů síry. Avšak zakrátko na to se tato látka dočkala výroby i uplatnění v technickém měřítku. Jejím základním vlastnostem fyzikálním i chemickým, reaktivitě, aplikacím a konečně i ekologickým otázkám je věnován tento přehledný referát.

2. Výroba fluoridu sírového

Technická výroba SF_6 byla – podobně jako u celé řady dalších fluorovaných sloučenin – umožněna pokrokem ve výrobě a zpracování plynného fluoru během druhé světové války. Základní metodou jeho výroby je přímá syntéza síry a plynného fluoru reakcí podobnou spalování, následovaná vypíráním nižších fluoridů a oxid-fluoridů a sušením[2]. Navrženy však byly i jiné metody, jako elektrolýza taveniny KF+HF za přítomnosti sulfanu[3], kapalného HF za přídavku SO_2 či reakcí chloru, síry a kovových fluoridů[4]. Tyto metody, jejichž cílem bylo obejít potřebu elementárního fluoru, však neposkytují příliš dobré výtěžky.

V současnosti se výroba SF_6 odhaduje zhruba na 6000 tun ročně[5], i více.

3. Fyzikální a chemické vlastnosti SF_6

Fluorid sírový je některými vlastnostmi pozoruhodná sloučenina. Jeho molekula má tvar osmistěnu, jehož vrcholy tvoří atomy fluoru. To je příčinou velké stability a nízké reaktivity této látky. Tabulka I uvádí přehled jeho nejdůležitějších fyzikálních vlastností; pro srovnání jsou v ní rovněž uvedeny některé hodnoty známé pro jiné plyny. Údaje jsou většinou převzaty z pramenů[6,7]. Je to za normálních podmínek chemicky téměř nereaktivní plyn vyznačující se poměrně vysokou hustotou (viz tab. I), který navíc vzhledem ke své značné molekulové hmotnosti jen pomalu difunduje různými látkami. Pro technické použití jsou dále významné vlastnosti elektrické, především velké průrazné napětí potřebné pro přeskok jiskrového výboje neboli vysoká elektrická pevnost. Vzhledem k jeho nízké reaktivitě nelze o jeho chemických vlastnostech mnoho hovořit. Při velmi vysokých teplotách a v plazmatu elektrických výbojů se rozkládá.

Jakožto nepolární látka se SF_6 poněkud rozpouští v méně polárních rozpouštědlech, což uvádí tabulka II. V ní je uveden

Tabulka I
Fyzikální vlastnosti fluoridu sírového

Vlastnost	Jednotka	Hodnota	Srovnání
Průměr molekuly	nm	0,498	–
Vzdálenost S–F	nm	0,158	–
Molekulová hmotnost		146,06	28,9 (vzduch)
Molární objem/77 K	$cm^3.mol^{-1}$	54,4	–
Hustota/300 K	$kg.m^{-3}$	5,650	0,9834
Viskozita	10^{-6} Pa.s	14,5	18,6
Rychlost zvuku	$m.s^{-1}$	138,5	344,4
Kritická teplota	K	386,05	–
Teplota trojného bodu	K	222,7	–
Tlak trojného bodu	kPa	233	–
Teplota sublimace	K	209,4	–
Molární teplo C_P (293 K)	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	110,5	2,016 (H_2) 37,2 (N_2)
Průrazné napětí	–	2,2–3,0	1 (vzduch)
Tepelná vodivost	$mW.m^{-1}K^{-1}$	13,0	26,2 (vzduch)

Tabulka II
Rozpustnost fluoridu sírového v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo	Zlomek		ΔH	Lit.
	mol. $x.10^4$	hmot. $c.10^4$	[kJ.mol^{-1}]	
2-Butanol	31,37	–	–8,09	35
2-Methyl-1-propanol	43,72	–	–8,29	36
1-Butanol	37,26	–	–7,78	37
Hexan	107,7	581,08	–	38
Heptan	102,7	476,53	–	38
Oktan	97,68	397,57	–	38
Nonan	93,63	339,41	–	38
Dekan	88,49	289,15	–	38
Undekan	84,96	252,70	–	38
Dodekan	83,06	226,70	–	38
Tridekan	81,45	205,40	–	38
Tetradekan	82,13	192,47	–	38
Pentadekan	82,10	179,69	–	38
Hexadekan	82,05	168,46	–	38
Voda	55	–	–29	39
Nitromethan	3770	–	–	39

molární zlomek SF_6 při 298,15 K a 101,3 kPa, označený symbolem x, hmotnostní zlomek c a dále rozpouštěcí enthalpie ΔH určená z teplotní závislosti rozpustnosti. Jak pozorujeme z tab. II, molární zlomek rozpustnosti SF_6 v organických látkách se pohybuje kolem 0,1 %. Hmotnostní zlomek pak samozřejmě závisí na molekulové hmotnosti rozpouštědla. Kromě toho je rozpustnost SF_6 v nepolárních rozpouštědlech vyšší než v polárních a zejména ve vodě. Podle našich výsledků[9] je rozpustnost SF_6 ve vazelíně c = (50–100).10^{-4} (vyjádřeno jako hmotnostní zlomek; nemožnost určit molární zlomek je v tomto případě zřejmá). Tato hodnota je srovnatelná s rozpustností SF_6 v kapalných uhlovodících.

Mnohem významnější je adsorpce tohoto plynu v molekulových sítech. Adsorpci fluoridu sírového na zeolitech studovali Sun a spol[8]. Jako sorbent použili zeolit ZSM-5, jehož póry mají průměr přibližně 0,55 nm. Enthalpie adsorpce je poměrně značná (35 až 40 kJ.mol^{-1}), z čehož plyne velká závislost adsorpce na teplotě. Ta klesá z téměř úplného nasycení pórů množstvím asi 2 mol.kg^{-1} blízko 0 °C na zhruba 50 % při 80 °C (při tlaku 100 kPa). Podobně silnou adsorpci jsme pozorovali i my v případě aluminy a silikagelu[9].

4. Analytické metody pro stanovení SF_6 a jeho příměsí

Základním problémem pro chemické postupy analýzy SF_6 je jeho malá reaktivita, a proto musíme používat metody fyzikální.

Základní metodou je samozřejmě plynová chromatografie na vhodných sorbentech[9]. Ta umožní i detekci zplodin rozkladu SF_6 v elektrických výbojích[10,11]. Zvláště výhodné je užití plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem, který odstraňuje problémy jak s identifikací jednotlivých složek, tak částečně i s překrýváním píků dvou, případně i více složek se stejným retenčním časem. Samotná hmotnostní spektrometrie se pro detekci SF_6 dosud v literatuře příliš neobjevuje. Pomocí této metody bylo ale prokázáno strhování reaktivních nečistot (HF či fluorouhlovodíků) do hliníku při plazmatickém pokovování ve fluoridu sírovém[12].

Druhou základní metodou pro stanovení SF_6 je optická spektrometrie, především v oblasti UV. Byla použita jednak pro důkaz tvorby štěpných zplodin pocházejících z elektrických výbojů[13], jednak pro výzkum znečištění atmosféry tímto plynem. Tato druhá otázka bude pojednána v samostatném odstavci. Práce[14] popisuje zajímavý senzor rozkladných produktů SF_6, založený na sledování barevných změn tenkých vrstev indikátorů (například methyloranže) vyvolaných látkami kyselé povahy.

5. Interkalační reakce SF_6

Geometricky obdobné, málo se lišící částice jsou pentafluoridy arsenu a antimonu a od nich odvozené anionty, například AsF_6^- nebo obdobné fluorované soli platinových kovů, uranu a další. Jejich interkalační sloučeniny s grafitem jsou dobře známy[15,16]. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí. Tvorba obdobné interkalační sloučeniny byla prokázána v naší laboratoři[17]. Z kinetiky sorpce SF_6 grafitem byl odhadnut koeficient difúze SF_6 v grafitu $D \approx 0{,}9.10^{-14}$ m^2.s^{-1} a mezní koncentrace při normálním tlaku odpovídající poměru 84 C : 1 SF_6. Při tom bylo pozorováno zvětšení mezirovinné vzdálenosti rovin (002) v mřížce grafitu o 6,9 pm. Podobný jev byl pozorován i v případě nevodivého analogu grafitu, a to hexagonálního nitridu boritého. Pozorováno bylo též výrazné zvýšení stupně interkalace v případě, kdy substrát (grafit i h-BN) byl předem vystaven působení SF_6 částečně narušeného působením elektrických výbojů, a tím i obsahujícího řadu štěpných produktů (viz dále kap. 7), které začaly pronikat mezi uhlíkové vrstvy tvořící krystaly grafitu (označované názvem grafenové vrstvy), poněkud je od sebe oddálily, a tím usnadnily vnikání SF_6 do krystalů grafitu.

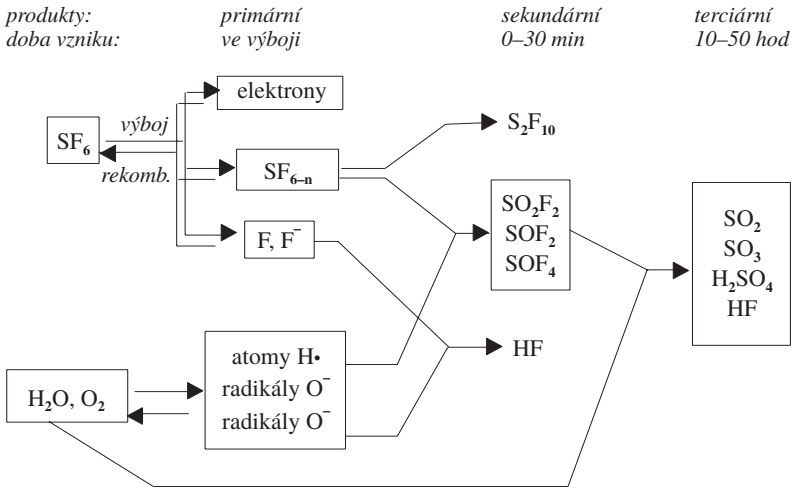
6. Působení SF_6 na plasty a pryže

Ve většině technických aplikací je třeba zvážit možné interakce fluoridu sírového s plasty a pryžemi. Tyto látky jakožto málo polární mohou pohlcovat jistá množství SF_6. Poznatky na tomto poli představují typické know-how velkých výrobců a zpravidla se nepublikují[18]. Podle našich zkušeností k interakcím tohoto typu v malé míře dochází[9]. Práce[19] popisuje vznik částečných výbojů (tj. výbojů v mikroskopických dutinách) v polyethylenu nasyceném SF_6. Podle našich výsledků pak vznikají povrchové výboje na elektricky namáhaných součástkách z epoxidů vystavených SF_6 narušenému jiskrovým a obloukovými výboji[9].

7. Vliv elektrických výbojů na SF_6

7.1. Druhy elektrických výbojů

Podle tlaku a teploty plynu, geometrie výbojové dráhy a elektrických podmínek v podstatě rozlišujeme výboj koronový, jiskrový a obloukový.



Obr. 1.

Základní podmínkou pro vznik výboje je ionizace plynu, a to buď nárazem elektronů nebo iontů, fotoionizace a tepelná ionizace. Rozlišujeme výboje nesamostatné, v nichž ionizaci způsobuje emise elektronů z katody, ionizující záření apod. a výboje samostatné, vznikající v elektrickém poli o dostatečné intenzitě. Při nich se na záporné elektrodě dopadem urychlených iontů tvoří další elektrony. Podmínku pro vznik samostatného výboje udává Townsendova teorie[40,41], podle které je stav elektrického výboje určen dvěma koeficienty. První Townsendův činitel, označovaný symbolem α, určuje počet párů částic (elektronů a kladných iontů), vytvořených průchodem elektronu jednotkovou délkou. Druhý Townsendův součinitel γ pak popisuje, kolik sekundárních elektronů vznikne dopadem jednoho iontu na povrch záporné elektrody, a tím i možnost lavinovitého růstu výboje.

Vzhled výboje závisí na řadě okolností, jako jsou nehomogenita elektrického pole, materiál elektrod či tlak plynu. Za sníženého tlaku obvykle vzniká výboj ve větším objemu, jaký známe z doutnavek a jiných konstrukčních prvků. V silně nehomogenním poli vznikají výboje koronové. Výboj jiskrový má velmi krátké trvání a je omezen především vnitřním odporem napájecího zdroje. Má tvar tenkých, často rozvětvených, větvičkovitých a trsovitých kanálků anglicky zvaných streamery. Je-li vnitřní odpor zdroje dostatečně nízký, přechází ve výboj obloukový. Teplota v těchto výbojích se pohybuje od 1000 K pro slabé výboje až po teploty řádu 10^5 K. U nestacionárních výbojů je běžné, že různé složky mající různý náboj a hmotnost mají též rozdílnou energii, a tedy i teplotu.

7.2. Mechanismus a produkty rozkladu SF_6

Působením vysokých energií na ionizovaný plyn vzniká plazmatický stav, v němž jsou molekuly plynu silně ionizovány a mnohé chemické vazby rozštěpeny. Vznikají tak primární produkty s velmi krátkou dobou života, jež rekombinují na stálejší sekundární zplodiny. Vzájemnými chemickými reakcemi, často v rozsahu mnoha hodin, pak některé reaktivnější sekundární produkty dávají vzniknout produktům terciárních.

Vlivu elektrických výbojů na SF_6 se věnovali autoři[13,20] a rovněž byl studován v naší laboratoři[9,21].

Zjednodušené schéma těchto pochodů ukazuje obr. 1. Složení sekundárních a terciárních produktů značně závisí na čistotě výchozího plynu, zejména na obsahu stop vody. V suchém prostředí vzniká velmi toxický S_2F_{10}, zatímco za přítomnosti vodní páry vznikají oxidfluoridy síry, HF a další látky kyselé povahy; jejich vznik lze potlačit přítomností sorbentů, například aluminy, v reakční komoře[9].

8. Účinky na živé organismy

Fluorid sírový je nejedovatý, avšak nepodporuje dýchání. Jeho nebezpečí spočívá ve vysoké hustotě, v důsledku čehož se snadno shromažďuje u podlahy v nebezpečné koncentraci. Na rozdíl od něj většina produktů jeho štěpení v elektrických výbojích je nejen korozivní, ale i velmi toxická. Možnost havárie zařízení obsahujících tento plyn proto vzbuzuje jisté, i když poněkud nadsazené obavy u jejich uživatelů.

9. Vliv na životní prostředí

Nebezpečí pro ozonovou vrstvu dané únikem fluorovaných uhlovodíků je známé. Od vzniku teorií o skleníkovém jevu nelze proto pominout otázku možného ohrožení ekosystému Země pocházejícího z užívání a zneužívání fluoridu sírového.

Pokud by zemské ovzduší bylo v rovnovážném stavu, pak by se obsah fluoridu sírového při prvním přiblížení řídil Boltzmannovým rozdělením a ve stratosféře by se SF_6 v podstatě nevyskytoval. Ve skutečnosti ovšem není zemská atmosféra natolik v klidu, aby se v ní tato rovnováha mohla ustálit. Konvektivní proudění různého druhu tak způsobuje cirkulaci, a tím i transport těžkých plynů do nejhořejších vrstev atmosféry.

Například rozsáhlá měření přítomnosti SF_6 nad Atlantikem a Pacifikem a v několika místech USA nalezla nárůst o 6,9±0,2 % ročně a celkovou emisi 5,9±0,2 $Gg.rok^{-1}$ (tj. $5{,}9.10^6$ $kg.rok^{-1}$) v r. 1996 (cit.[22]). Toto číslo téměř převyšuje celkovou produkci SF_6 a je třeba je brát s rezervou. Dále měření ukázala, že doba cirkulace mezi oběma zemskými

hemisférami činí 1,3±0,1 roku. Podle těchto dat nelze emisi SF_6 přehlížet[23]. Naopak na základě měření vertikálního rozložení SF_6 pomocí balonových sond se usuzuje, že nad tropopauzou (přibližně 17 km) a přechodnou oblastí při 27 km koncentrace SF_6 velmi rychle klesá. Nad touto hladinou jeho koncentrace klesá jen zvolna a autor z toho usuzuje na velmi nízký podíl SF_6 na fotochemických stratosférických pochodech[24]. To na druhé straně způsobuje mimořádně dlouhou dobu života tohoto plynu v atmosféře, odhadnutou jako 1937± 432 let. K podobným výsledkům se došlo na základě dat získaných z misí raketoplánů[25]. Modelování interakce SF_6 s ozonem a UV zářením je předmětem práce[26].

Tepelná vodivost SF_6 je nízká. Vliv tohoto plynu na skleníkový efekt se zatím nemusí považovat za významný ve srovnání s účinkem například oxidu uhličitého, kterého lidstvo produkuje nesrovnatelně více.

I když tato data nenaznačují nijak mimořádnou nebezpečnost SF_6, přesto představují jisté varování, platící ovšem pro většinu lidské činnosti. Lidstvo by mělo tento plyn používat k řešení významných úloh, například technologických, a výrazně potlačit jeho zneužití pro výrobky ryze spotřebního, nebo dokonce luxusního charakteru.

10. Aplikace fluoridu sírového

10.1. Leptání polovodičů

Jednou z poměrně nových aplikací fluoridu sírového je leptání tenkovrstvých a monolitických obvodů nárazem iontů nebo molekul SF_6 excitovaných laserem, magnetronovým plazmatem nebo některým jiným podobným způsobem.

Fluorid sírový tak byl použit k leptání celé řady izolantů i polovodičů. Jsou to především klasické polovodiče a jejich oxidy, například křemík a SiO_2 (cit.[27,28]) či germanium[29]. Pozornost je však v posledních létech soustředěna na karbidy, nitridy a další látky. Jsou to například karbonitrid bóru BC_2N (cit.[30]), karbid křemíku SiC (cit.[31,32]), nitrid titanu TiN (cit.[33]) a další. Je například popsán způsob odleptávání hradla MIS tranzistoru na GaAs vytvořeného vrstvou SiN a W (cit.[34]).

Hlavní výhodou tohoto postupu je kromě čistoty patrně i to, že odleptávání – podobně jako u jiných vakuových technologií užívajících iontové bombardování – poskytuje možnost opracování sloučenin a systémů obsahujících komponenty s velmi rozdílnou těkavostí bez nebezpečí změny složení zbývajícího neopracovaného materiálu. Velká molekulová hmotnost fluoridu sírového a jeho nízká chemická reaktivita pak přispívají k účinnosti procesu a zachování čistoty opracovaného povrchu, i když je popsána mírná kontaminace germania sírou pocházející z leptacího činidla v rozsahu do 1 atomárního procenta[29].

10.2. Technika vysokého napětí

Průrazné napětí fluoridu sírového je několikrát větší než tato hodnota ve vzduchu. To umožňuje podstatně snížit vzdálenosti mezi vodiči i jejich zakřivení, a tím zmenšit rozměry vysokonapěťových zařízení. V principu jde jednak o náplně stacionárních zařízení, jako jsou rozvodné skříně, jednak o pracovní náplň vypínačů. V zařízeních prvního typu není fluorid sírový v standardním režimu vystaven výbojům a jeho emise do okolí může být způsobena pouze druhotně, a to zničením zařízení v důsledku havárie na straně odběratele energie. Naproti tomu ve spínačích se přímo využívá dobré schopnosti SF_6 zhášet jiskrové a obloukové výboje, a jejich činnost je proto nevyhnutelně provázena vznikem všech škodlivých produktů.

10.3. Výroba hořčíku

Největší množství SF_6 se používá v metalurgii hořčíku jako ochranná atmosféra[42,43]. Z této aplikace také pochází většina emisí tohoto plynu do atmosféry.

10.4. Ostatní

Nízká rychlost difúze SF_6 pryží a plasty a jeho výhodná viskozita jsou podstatou jeho využití jakožto náplně pro pneumatiky letadel a závodních aut nebo náplně golfových či tenisových míčků. Další aplikací jsou hermeticky uzavřená dvojskla, kde náplň SF_6 velmi dobře tlumí především zvuky přicházející z okolí. O něco méně výhodné jsou její vlastnosti tepelné. Součinitel přestupu tepla v tomto uspořádání je totiž poměrně vysoký (viz tab. I), a to v důsledku hodnoty měrného tepla, jež je díky vysokému počtu stupňů volnosti tak složité molekuly vysoká. Tato hodnota se pak projevuje na velikosti bezrozměrného Nusseltova čísla, popisujícího přestup tepla přirozenou konvekcí mezi dvěma stěnami.

10.5. Ekologické důsledky emisí SF_6

Vliv fluoridu sírového na atmosféru, na ozonovou vrstvu či na vznik skleníkového efektu není zatím nikterak výrazný. Je však třeba jej sledovat a dle možností omezovat jeho emise. Z tohoto důvodu je nutno zvážit účelnost, význam a škodlivost některých zde popsaných aplikací pro existenci života na Zemi.

LITERATURA

1. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, sv. 16. Urban Schwarzenberg, München 1965.
2. Porter R. W.: Chem. Eng. *55*, 102 (1948).
3. Proder M. (General Electric Co.): US. 2,717,235.
4. E. I. du Pont de Nemours: GB 805 860.
5. African Electrotechnical Company: firemní materiál.
6. *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. No. 9, Schwefel, Teil A*. Verlag Chemie 1953.
7. Uriba F. J., Mason E. A., Kestin J.: J. Phys. Chem Ref. Data *19*, 113 (1990).
8. Sun M. S., Shah D. B., Xu H. H., Talu O.: J. Phys. Chem. B, *102*, 1466 (1466).
9. Vondrák J., Sedlaříková M.: nepublikované výsledky.
10. Kóréh O., Rokker T., Molnár G., Mahara B. M., Torkos K., Borossay J.: Rapid Commun. Mass. Spectrom. *11*, 1643 (1997).
11. Pradayrol C., Casanovas A. M., Aventin C., Casanovas J.: J. Phys. D: Appl. Phys. *30*, 1356 (1997).
12. Seidel C., Gotsmann B., Kopf H., Reihs K., Fuchs H.: Surf. Interface Anal. *26*, 306 (1998).
13. Casanovas A. M., Coll I., Pradayrol C., Guelfucci J. P., Casanovas J.: J. Phys. III *7*, 2103 (1997).

14. Kawamura M., Ishii K., Sato S.: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 *36*, 7A, 45177 (1997).
15. Bartlett N., McCarron E. M., McQuillan B. W.: Synth. Met. *1*, 221 (1979).
16. Falardeau E. R., Foley G. M., Zeller C., Vogel F. L.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1977*, 389.
17. Vondrák J., Sedlaříková M., Liedermann K.: Collect. Czech. Chem. Commun. *63*, 57 (1998).
18. ALSTOM a.s.: soukromé sdělení.
19. Kojima T.: IEEE Trans. *1973*, 579.
20. Chu F. Y.: IEEE Trans. El. Insulation *EI-21*, 693 (1986).
21. Bartáková B.: Elektrotech. Obzor *67*, 230 (1978) a D1, 20491 (1993).
22. Geller L. S., Elkins J. W., Lobert J. M., Clarke A. D., Hurst J. H., Myers R. C.: Geophys. Res. Lett. *24*, 675 (1997).
23. Maiss M., Steele L. P., Francey R. J., Fraser P. J., Langenfields R. L., Trivet N. B. A., Levin I.: Atmos. Environ. *30*, 1621 (1996).
24. Patra P. K., Lal S., Subbaraya B. H., Jackman C. H., Rajaratnam P.: J. Geophys. Res., [Atmos.] *102*, 8855 (1997).
25. Rindsland C. R., Gunson M. R., Abrams M. C., Lowes L. L., Zander R., Mathieu E.: J. Geophys. Res., [Atmos.] *98*, 20491 (1993).
26. Cobos C., Castellano E., Schumacher H. J.: J. Photochem. *21*, 291 (1983).
27. Hsaio R., Carr J.: Mater. Sci. Eng., B *52*, 63 (1998).
28. Hedlund C., Jonnson L. B., Katardjiev I. V., Berg S., Blom H. O.: J. Vac. Sci. Technol., A *15*, 686 (1997).
29. McLane G. F., Dubey M., Wood M. C., Lynch K. E.: J. Vac. Sci. Technol., B *15*, 990 (1997).
30. Popov C., Saito K., Ivanov B., Koga Y., Fujiwara S., Shanov V.: Thin Solid Films *312*, 99 (1998).
31. Song J. E., Kim T. H., Lee S. U., Shin D. H.: J. Korean Phys. Soc. *30*, Suppl. S239 (1997).
32. Casady J. B., Mani S. S., Siergiej R. R., Urban W., Balakrishna V., Sanger P. A., Brandt C. D.: J. Electrochem. Soc. *145*, L58 (1998).
33. Choi C. J., Seol Y. S. Baik K. H.: Jpn. J. Appl. Phys., A *37*, 801 (1998).
34. Jin Y., Takahashi C., Nishimura K., Ono T., Matsuo S.: J. Vac. Sci. Technol., B *15*, 2639 (1997).
35. Pardo J., López M. C., Mayoral J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. *155*, 127 (1999).
36. Pardo J., López M. C., Santafé J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. *119*, 165 (1996).
37. Pardo J., López M. C., Mayoral J. A., Royo F. M., Urieta J. S.: Fluid Phase Equilib. *134*, 133 (1997).
38. Hesse P. J., Battino R., Scharlin P., Wilhelm E.: J. Chem. Eng. Data *41*, 195 (1996).
39. Friedman H. L.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 3294 (1954).
40. Meek J. M., Craggs J. D.: *Electrical Breakdown of Gases*. Wiley, Chichester 1978.
41. Kracík J., Slavík J. B., Tobiáš J.: *Elektrické výboje*. SNTL, Praha 1964.
42. Maiss M., Brenninkmeijer C. A. M.: Environ. Sci. Technol. *32*, 3077 (1998).
43. http://www.solvay-fluor.com/produkte/anorganisch/schwefelhexafluorid/giesserei.html

J. Vondrák[a], M. Sedlaříková[b], and K. Liedermann[b]
([a]Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež, [b]Department of Electrotechnology, Faculty of Electroengineering and Informatics, Technical University Brno, Brno): **Sulfur Hexafluoride, Its Properties and Use**

Sulfur hexafluoride is a virtually nonreactive gas under normal conditions, slightly soluble in nonpolar solvents. It is produced in amounts up to 10 000 t/year by the reaction of sulfur with gaseous fluorine. Its main use is as a protecting atmosphere in magnesium metallurgy. Due to its high dielectric strength and its ability to quench electric discharges, it is used as a filling for high-voltage devices. In electric discharges, it partly decomposes to other sulfur fluorides, fluorine and, in the presence of impurities, to sulfur fluoride--oxides, hydrogen fluoride and other corrosive substances. Exhalations of SF_6 in atmosphere do not represent any extraordinary danger for the time being, either for the ozone layer or due to the greenhouse effect. In stratosphere, however, its occurrence was observed and hence the long-term monitoring and checking of its emissions is necessary.

METODIKA KVANTOVĚ-CHEMICKÝCH VÝPOČTŮ SYSTÉMŮ OBSAHUJÍCÍCH PŘECHODNÉ KOVY

LUBOMÍR RULÍŠEK

Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky a Výzkumné centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, e-mail: lubos@uochb.cas.cz

Došlo dne 27.III.2001

Klíčová slova: přechodné kovy, metodika, kvantově-chemické výpočty

Obsah

1. Úvod
2. Problémy při kvantově-chemickém studiu přechodných kovů
3. Obecná metodologie kvantově-chemických výpočtů s přihlédnutím k systémům obsahujícím přechodné kovy
4. Metody funkcionálu elektronové hustoty
5. Zahrnutí vlivu okolního prostředí do kvantově-chemických výpočtů
6. Stručný přehled nejčastěji používaných kvantově-chemických programů
7. Závěr

1. Úvod

Interakce přechodných kovů a jejich kationtů s biomolekulami (např. proteiny, peptidy, RNA, DNA) představují jeden z fenoménů, kterého využívají živé organismy při vykonávání základních metabolických, respektive chemických úkonů. Přestože úloha, kterou mají přechodné kovy ve struktuře a funkci mnohých z těchto biomolekul, je zcela jistě nezastupitelná, jejímu důkladnému porozumění, tedy odhalení fyzikálních a chemických zákonitostí na atomové a elektronové úrovni, jsme ještě ve většině případů vzdáleni.

Pojem interakce přechodného kovu s bioligandy a pokusy o její co možná nejpřesnější popis tvoří podstatnou náplň vědní oblasti nazývané bioanorganická chemie, oblasti, kde dopad aplikací nových poznatků může dosahovat od organokovové chemie (zvláště její části týkající se homogenní katalýzy) přes medicinální chemii až po chemii životního prostředí (bioakumulace nežádoucích kovů).

Není proto překvapující, že počet experimentálních a teoretických prací v této oblasti je obrovský a není možné podat jejich vyčerpávající přehled. Čtenáře se zájmem o souhrn posledního vývoje v experimentální bioanorganické chemii odkazuji na pravidelně vycházející sborníky a monografie[1–3]. V tomto souhrnném referátu se pak budu věnovat teoretické části tohoto oboru, který se též nazývá kvantová bioanorganická chemie, především však rozboru jednotlivých kvantově-chemických metod a vhodnosti jejich použití. Lze oprávněně namítnout, že ne všechny studie, týkající se přechodných kovů, musí využívat poměrně náročného aparátu kvantové chemie. Z dalšího textu by však mělo být zřejmé, že nekvantové metody (například molekulová mechanika a dynamika založené na empirických silových polích) poskytují pro systémy s přechodnými kovy ještě méně spolehlivé výsledky než pro běžné organické molekuly a biomolekuly, a jsou tudíž pro jiné problémy než velmi hrubé odhady struktur nepoužitelné. Tento fakt ospravedlňuje používání pojmů kvantová bioanorganická chemie a teoretické studium systémů přechodných kovů v téměř ekvivalentním významu.

2. Problémy při kvantově-chemickém studiu přechodných kovů

Pokrok, který byl v posledních letech zaznamenán v oblasti přesných kvantově-chemických výpočtů systémů s přechodnými kovy, předčil veškerá očekávání. Ještě na počátku 90. let se zdálo, že překážky, které stojí v cestě, nebude možné v dohledné době zdolat. Těmito překážkami jsou:

i) Velké množství elektronů v atomech přechodných kovů. Tento fakt významně zvyšuje výpočetní náročnost úlohy a současně dramaticky rostou dynamické a nedynamické korelační efekty* (pro připomenutí, náročnost nejjednodušších výpočtů *ab initio* roste přibližně s třetí mocninou velikosti studovaného systému, přesněji s počtem bázových funkcí, náročnost u složitých výpočtů *ab initio*, zahrnujících podstatnou část korelační energie[4], roste se šestou až sedmou mocninou). Dále se u přechodných kovů (obecněji u atomů s vyšším atomovým číslem) významnou měrou uplatňují relativistické efekty rostoucí úměrně Z^4 (Z je atomové číslo). Při praktickém provádění výpočtů to znamená, že již pro druhou řadu přechodných kovů (Y–Cd) je nutno použít alespoň tzv. pseudopotenciálů** nebo jim podobných ECP potenciálů (effective core potentials),

* Korelační energie je definována jako rozdíl mezi přesnou nerelativistickou hodnotou elektronové energie a tzv. Hartreeho-Fockovou (HF) limitou, tedy nejlepší možnou energií, kterou nám může poskytnout HF metoda (hypotetický výpočet s nekonečnou bází atomových orbitalů). Původ korelační energie a korelačních efektů je dán nerespektováním nemožnosti současného výskytu dvou elektronů v jednom místě v prostoru. Toto nerespektování vyplývá z aproximace přijaté v HF metodě, tedy uvažování vlnové funkce ve tvaru prostého (antisymetrizovaného) součinu jednoelektronových vlnových funkcí, jejímž důsledkem je fakt, že určitý elektron pociťuje pouze průměrné pole ostatních elektronů, nikoliv jejich explicitní polohu, jak by tomu mělo správně být.

** Pseudopotenciál nebo téměř rovnocenný efektivní potenciál je funkce, jíž se aproximuje působení jader a vnitřních (tzv. core) elektronů na elektrony valenční, které jediné pak ve výpočtu explicitně vystupují. Pseudopotenciály se zpravidla odvozují fitováním jistých funkcí na řešení relativistické Diracovy-Fockovy rovnice pro atomy se zahrnutím všech elektronů.

kterými se aproximují vnitřní elektronové slupky a efektivně se zahrnou relativistické efekty.

ii) Částečné obsazení *d*-orbitalů, podstatně určující vlastnosti a chování daného přechodného kovu. S výjimkou d^{10} iontů (např. Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}), *d*-slupky ostatních přechodných kovů jsou neúplně obsazeny, obsahují nepárové elektrony a základní elektronové stavy molekuly mají vyšší multiplicitu (dublet, triplet, kvartet, …). To komplikuje výpočty v několika ohledech. Základní elektronový stav (dále jen základní stav) systému může být degenerovaný nebo mít velmi blízko k degeneraci (někdy se nazývá kvazidegenerovaný), a tudíž je často nutné použít multireferenčního popisu. Jinými slovy, použití jediného Slaterova determinantu (elektronové konfigurace), které je běžné pro výpočty převážné většiny organických a anorganických molekul, je principiálně špatný popis problému. Metody, které pracují s multireferenčními vlnovými funkcemi, např. MC-SCF (multikonfigurační metoda self-konzistentního pole), MR-CI (metoda multireferenční konfigurační interakce) patří k výpočetně náročným. Navíc i v případě, že je základní stav systému uspokojivě popsán jedinou elektronovou konfigurací, je výpočet pro systémy s otevřenými slupkami výpočetně dvakrát náročnější než pro systém s uzavřenými slupkami. Vezme-li se v úvahu ještě obecně horší konvergence vlastní SCF procedury (self-consistent field, základní iterativní procedura při aproximativním řešení Schrödingerovy rovnice pro atomy a molekuly), lze kupříkladu očekávat, že výpočet vlnové funkce pro systém $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (základní stav triplet $^3A_{2g}$) bude trvat asi čtyřikrát déle než pro $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ (základní stav singlet $^1A_{1g}$). Konečně poslední problém při studiu systémů s *d*-slupkami vyplývá z požadavku, aby metoda byla schopna se stejnou přesností popsat jednotlivé mikrostavy odpovídající elektronovým konfiguracím s^2d^n, sd^{n+1}, d^{n+2}, poněvadž každá z nich může hrát důležitou roli v celkovém elektronovém stavu molekuly. To kromě výše uvedené nutnosti použití pokročilejších metod klade nároky na dostatečnou velikost a flexibilitu zvolené báze atomových orbitalů.

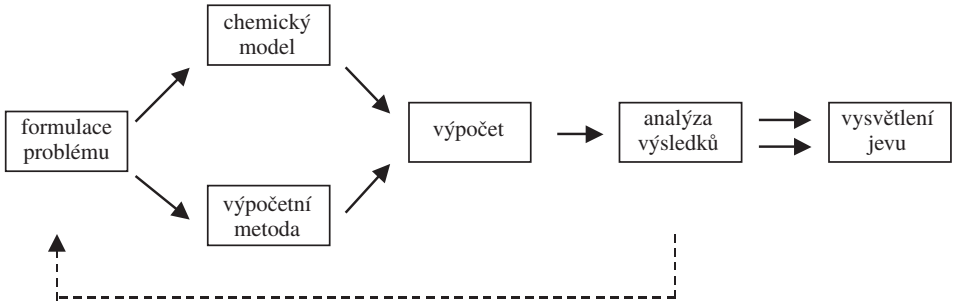
iii) Při studiu a porovnávání interakcí různých ligandů s daným kovem je potřeba, aby byl kov v příslušné koordinační geometrii. Toho se docílí tak, že se zbývající vazby vysytí malými ligandy, většinou molekulami vody (pro komplexy s převážně iontovým charakterem) nebo oxidu uhelnatého (pro organokovové komplexy). Tento nezbytný krok podstatně zvyšuje velikost systému, a tím i výpočetní nároky.

Tyto teoretické a metodické překážky se v počátcích (tedy v 80. letech) ukazovaly jako zcela oprávněné. Pro ilustraci situace v té době uvádím výpočet několika nejnižších elektronových stavů atomu niklu provedený v roce 1988 (cit.[5]). Atom niklu má tři nízko ležící elektronové stavy, $3d^94s$, $3d^84s^2$ (0,7 kcal.mol^{-1}), a $3d^{10}$ (40,1 kcal.mol^{-1}), kde experimentální excitační energie jsou uvedeny v závorkách. Jelikož každý z těchto stavů se zřetelně liší svým chemickým chováním, jejich přesný popis je velmi důležitý. Bez zahrnutí korelační energie, tedy na úrovni Hartreeho-Fockovy aproximace, ale se zahrnutím relativistických efektů, byly chyby ve vypočtených hodnotách štěpení hladin –38,4 kcal.mol^{-1}, respektive 61,5 kcal.mol^{-1}. Tyto obrovské chyby ukázaly na důležitost výše uvedených problémů a na význam správného zahrnutí korelačních efektů. Dokonce i výsledky, které byly vypočteny jednoreferenční metodou CPF (coupled pair functional, funkcionál spřažených párů), normálně považovanou za přesnou, se lišily od experimentálních hodnot o 8,9 a 11,5 kcal.mol^{-1}. Až teprve použití rozsáhlé multireferenční konfigurační interakce poskytlo výsledky, které byly zatíženy chybou menší než 2 kcal.mol^{-1}, tedy pod hranicí takzvané chemické přesnosti ve výpočtu termochemických dat. Dalším příkladem může být molekula Cr_2, ve které jsou dva atomy chromu spojeny formálně šestinásobnou vazbou (elektronová konfigurace d^5s^1 na každém atomu). Většina jednodušších kvantově-chemických metod poskytovala pro tuto molekulu výsledky s chybou více než 1 Å ve vazebné vzdálenosti a 50 % ve vazebné energii. Až velmi pokročilé metody poskytly uspokojivé výsledky (pokročilé znamená v teoretické chemii zároveň výpočetně náročné)[6].

Postupem času (v průběhu 90. let) se ukázalo, že situace není tak beznadějná. Uvedl bych tři hlavní momenty, které vedly k nalezení východiska. První a asi nejdůležitější byl rozvoj a rozmach metod funkcionálu hustoty (metody DFT, density functional theory). Tyto metody, mající své kořeny ve 30. letech, prodělaly koncem 60. let svou renesanci a potvrzení jejich nesporného úspěchu při popisu elektronové struktury chemických sloučenin se dostavilo v roce 1998, kdy byl profesor Walter Kohn, jeden z průkopníků těchto metod, oceněn Nobelovou cenou. Přesněji řečeno, vývoj nových funkcionálů, které závisí nejen na elektronové hustotě, ale též na jejím gradientu (nelokální funcionály)[7,8], popřípadě konstrukce tzv. hybridních funkcionálů (podrobnosti budou detailněji probrány v následujících kapitolách) způsobil, že se tyto metody staly dnes asi používanějšími než klasické *ab initio* metody. Oblastí, kde našly velmi významné uplatnění, je právě kvantová chemie systémů s přechodnými kovy. Výhodou těchto metod (obzvláště pro přechodné kovy) je fakt, že poskytují výsledky na úrovni nejpokročilejších metod kvantové chemie (CCSD(T), MR-CI) za výpočetní cenu srovnatelnou s jednodušší Hartreeho-Fockovou metodou.

Za druhé, nashromážděné množství experimentálních a teoretických poznatků vedlo ke zkušenosti, na co zaměřit svou pozornost při studiu systémů s přechodnými kovy, jaké ligandy mohou být použity jako modely složitých biomolekul, jak modelovat druhou (a vyšší) koordinační sféru, jakým způsobem rozličné ligandy ovlivňují chemické reakce a nakonec odhalilo i základní kritéria, která musí splňovat libovolný chemický model reakčního mechanismu metaloenzymů[9]. Mimo jiné se ukázalo, že výše uvedené příklady (atom Ni a molekula Cr_2), jsou netypické jak pro bioanorganickou chemii, tak pro koordinační chemii celkově. Lze tedy úspěšně modelovat komplexy přechodných kovů, i když problémy ve výpočtu těchto dvou systémů zůstanou vyřešeny jen částečně. Většina kovů vystupujících v reakcích má totiž vysycené M-X vazby (narozdíl od atomu niklu, molekuly Cr_2, a dalších problematických systémů jako hydridů MH či oxidů MO), a elektronový stav kovu před reakcí a po reakci (nebo při srovnání síly interakce různých ligandů) zůstává v zásadě nezměněn. Tudíž, ač mohou mít metody DFT problémy při popisu štěpení nejnižších atomových hladin, pro reálné chemické systémy může být jejich přesnost více než uspokojivá.

Za třetí, asi málokdo by na počátku 90. let odhadl, jakým faktorem se znásobí výpočetní zdroje. Nabízím svůj střízlivý odhad, že za minulých 10 let poměr výkon/cena u výpočetní techniky vzrostl tisíckrát! To s sebou přináší obrovské možnosti pro kvantitu (množství a velikost systémů, které lze



Obr. 1. **Základní schéma pracovního postupu v aplikované kvantové chemii**

kvantově-chemickými prostředky zkoumat) a kvalitu (zvyšující se přesnost výpočtů) práce v teoretické a výpočetní chemii.

3. Obecná metodologie kvantově-chemických výpočtů s přihlédnutím k systémům obsahujícím přechodné kovy

Na obrázku 1 je znázorněno základní schéma tak, jak se s ním teoretičtí chemici setkávají při formulování svých projektů.

Prvním krokem je formulace problému a položení si otázek, které zpravidla mají kořeny v experimentální práci. Druhým krokem je vytvoření správného chemického modelu a výběr vhodné výpočetní metody. Chemický model se sestává z definice systémů, které v daném problému vystupují, jejich vzájemného vztahu, definici počátečních a okrajových podmínek, a konečně z definice fyzikálních veličin, které umožní formulování závěrů. Paralelně se provede výběr vhodné výpočetní metody tak, abychom v reálném čase dostali spolehlivé a co nejpřesnější výsledky. Je nutno poznamenat, že tento druhý krok (chemický model + výpočetní metoda) není zdaleka triviální a je v něm v podstatě skryto největší intelektuální úsilí v průběhu celého schématu. Ve třetím kroku se provede vlastní výpočet. Lze s jistotou říci, že 100 % dnes prováděných kvantově-chemických výpočtů se provádí na výkonných počítačích. Ve čtvrtém kroku se analyzují získané výsledky. Je celkem přirozené a běžné, že ani dobře zvolený chemický model a dostatečně přesná výpočetní metoda nemusí vést k jednoznačné odpovědi na řešený problém a je nutno provésti například doplňkové experimentální měření. Celý proces problém (experiment) → teorie (výpočet) → vysvětlení se tak stává iterativním a vícestupňovým.

Součástí chemického modelu je výběr fyzikálních veličin. Ty se dají rozdělit do tří skupin: kvantově-mechanické (týkající se vlastností mikrosvěta), statisticko-termodynamické (vlastnosti souboru částic, v limitě makroskopické veličiny), a pomocné veličiny.

i) *Kvantově-mechanické veličiny*. Nejdůležitějšími veličinami pro chemické aplikace, které se získají přímo z kvantově-chemického výpočtu, jsou energie izolovaného systému E_0, multipólové momenty (dipól μ, kvadrupól, …), a elektronová hustota ρ. Na rozdíl od druhých dvou veličin, nemá hodnota celkové energie E_0 pro chemickou praxi podstatný význam. Důležitá je její změna při daném chemickém procesu, tedy ΔE. Potom srovnání energie reaktantů a produktů dostaneme reakční energii ΔE_R, která spoluurčuje termodynamickou stabilitu daných látek, srovnáním reaktantů (produktů) s aktivovaným komplexem (tranzitním stavem) poskytne aktivační energii $\Delta E^{\neq}$, která spoluurčuje rychlost dané reakce, rozdíl energie supersystému A…B a subsystémů A, B ($\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B$) poskytuje interakční energii dvou (slabě) interagujících systémů, atp. Je nutné si uvědomit, že celková elektronová energie běžných molekul se pohybuje v desítkách až stovkách atomových jednotek (hartree), zatímco její změny při chemických procesech jsou řádu desetin až setin těchto jednotek (což odpovídá jednotkám až stovkám kcal.mol^{-1}). Z toho je patrné, jak přesný je sám o sobě kvantově-chemický výpočet. Dalšího zpřesnění se zpravidla dosáhne porovnáváním relativních změn energií (výsledky se často označují $\Delta\Delta E$), tedy porovnáním několika podobných procesů mezi sebou a zkoumáním trendů. Jako příklad lze uvést porovnání změn energií provázejících substituci jedné molekuly vody v koordinační sféře přechodného kovu za jinou funkční skupinu z vybrané série za účelem vyhodnocení jejich afinit ke studovanému kovu či jeho kationtu. Další veličinou, která má veliký význam, je rovnovážná vzdálenost atomů v molekule (systému). Je definována jako vzdálenost mezi atomy při takové jejich konfiguraci, v níž energie systému nabývá svého minima. Její zařazení mezi kvantově-mechanické veličiny je sice poněkud sporné (poloha jako taková samozřejmě kvantově-mechanickou veličinou je), neboť drtivá většina kvantově-chemických výpočtů se provádí v Bornově-Oppenheimerově aproximaci, která přísně odděluje pohyb jader (atomů) od pohybu elektronů. Tudíž se řeší pouze elektronová Schrödingerova rovnice pro danou konfiguraci jader. Lze však samozřejmě měnit tuto konfiguraci jader a pomocí znalosti gradientu energie ji standardními numerickými metodami optimalizovat tak, abychom se dostali do energetického minima. Jelikož globální minimum (ač ho obecně nemusíme nalézt) je jednoznačně určeno, lze nakonec i rovnovážné vzdálenosti řadit do této kategorie veličin. Není potřeba připomínat, že znalost rovnovážných vzdáleností v molekule nám poskytuje strukturu molekuly, tedy zásadní fenomenologický poznatek. Je ovšem třeba mírné opatrnosti při porovnávání experimentálních a teoreticky vypočtených struktur. Opatrnost spočívá v přesné znalosti toho, jaká vzdálenost se v experimentu měří. Například metody rentgenové difrakce měří maximum elektronové hustoty, které obecně nemusí přesně souhlasit s polohou jádra atomu (nejzřetelnější je tato odchylka u atomů vodíku).

ii) *Statisticko-termodynamické veličiny*. Jelikož převážná většina experimentů a přírodních dějů se odehrává v makroskopickém měřítku, je potřeba přejít od veličin, které poskytuje

kvantová chemie, k termodynamickým veličinám. Potřebný aparát nám poskytuje statistická fyzika, speciálně pak statistická termodynamika. Předpisy pro odvození termodynamických veličin z mikroskopických charakteristik lze nalézt v základních učebnicích[10]. Proto pouze provedu jejich výčet. Mezi nejdůležitější patří vnitřní energie U, entalpie H, entropie S, volná energie F, která se za podmínek konstantního tlaku a teploty nazývá Gibbsova energie G (její změna určuje rovnovážné konstanty chemických procesů), a střední kinetická energie molekul $\overline{E}_t$ (určující teplotu systému). V praxi se tyto veličiny odvozují v nejjednodušším případě z aproximace ideálního plynu (pro procesy v plynné fázi) či se zahrnutím solvatačních energií (pro procesy v kapalné fázi). Alternativně se k problému přistupuje řádným vzorkováním fázového prostoru buď molekulovou dynamikou[11] (MD), ať už s použitím potenciálu *ab initio* (Carova-Parrinellova metoda)[12], či empirického potenciálu, anebo stochastickou metodou Monte Carlo[11] (MC). Opět se tak může dít v plynné fázi či se zahrnutím rozpouštědla. V těchto metodách se molekuly rozpouštědla většinou zahrnují přímo a pomocí periodických okrajových podmínek (PBC, periodic boundary conditions) se pak studuje limitní chování odpovídající skutečnému systému obsahujícímu řádově 10^{23} molekul.

iii) *Pomocné veličiny.* Kvantově-chemický výpočet nám sice poskytuje velmi přesné hodnoty fyzikálních veličin, nicméně je většinou žádoucí interpretovat výsledky v chemicky srozumitelných pojmech, což nám zpětně umožňuje lepší porozumění problému, často i celé třídě problémů a možnost provádění kvalitativních odhadů pro chování příbuzných systémů. Mezi takové veličiny patří parciální náboj na daném atomu, elektronová hustota (populace) v daném orbitalu, orbitální energie, či přenos náboje mezi částmi systému při daném procesu. Zdrojem těchto informací bývají většinou tzv. populační analýzy, tedy matematické operace provedené na vlnové funkci zároveň s rozdělením systému na sektory (většinou atomy nebo jiné charakteristické části molekuly). Z nejznámějších lze uvést Mullikenovu populační analýzu[13], Weinholdovu analýzu[14] NBO (natural bond orbital) a Baderovu analýzu[15] AIM (atoms in molecule).

Po uvedení a rozboru standardního pracovního postupu teoretické a počítačové chemie se podrobněji zaměřme na vlastní výpočet a výpočetní metody. Základní otázkou, která se řeší při praktickém provádění kvantově-chemických výpočtů, je nalezení přijatelné rovnováhy v trojúhelníku znázorněném na obrázku 2. Jinými slovy, musí se nalézt kompromis mezi přijatým chemickým modelem (zpravidla přímo souvisejícím s velikostí systému a zahrnujícím typ výpočtu), přesností výpočtu (zvolená metoda a báze atomových orbitalů) a výpočetními zdroji (hlavně časem potřebným k provedení výpočtu).

Zabývejme se nejprve běžnými typy výpočtů, které se (nejen) v kvantové bioanorganické chemii provádějí a teprve poté přejděme k jednotlivým metodám a diskutujme vhodnost jejich použití.

Základními typy výpočtů jsou:

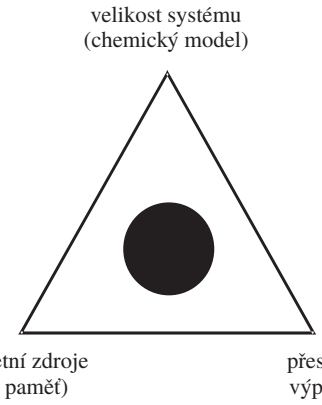
i) výpočet vlnové funkce (nebo elektronové hustoty v metodách DFT, viz níže) a energie základního stavu molekuly v dané konfiguraci jader,

ii) výpočet vlnové funkce, jejích derivací podle všech atomových souřadnic a následná optimalizace geometrie buď do minima (rovnovážné geometrie) nebo sedlového bodu, který pak odpovídá tranzitnímu stavu systému. Příslušná energetická bariéra pro tranzitní stav (aktivační energie) je úměrná logaritmu rychlostní konstanty pro danou reakci,

iii) výpočet druhých derivací vlnové funkce podle atomových souřadnic a provedení vibrační analýzy (výpočtu frekvencí a vlastních vektorů normálních modů molekuly), případně termochemické analýzy, tedy výpočtu entalpie, entropie, a volné energie podle základních vztahů statistické termodynamiky (prováděné většinou v aproximaci ideálního plynu),

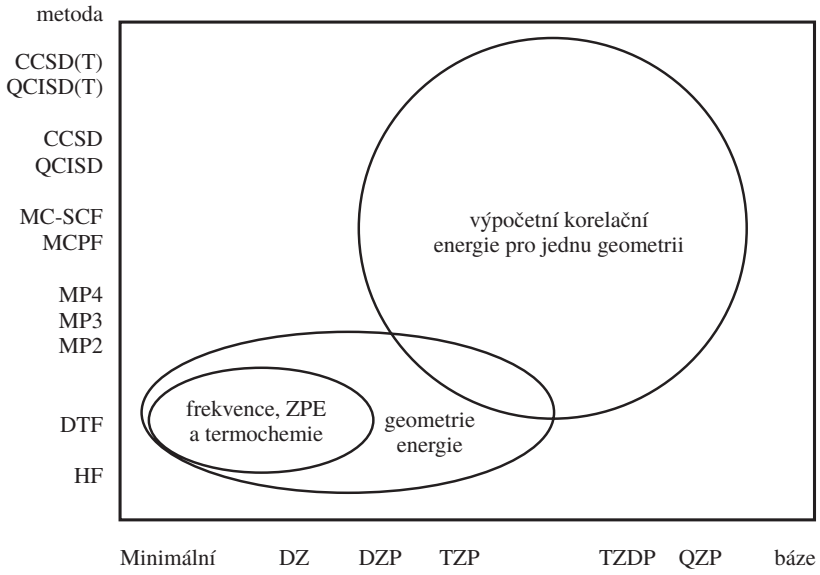
iv) výpočet excitovaných stavů a intenzit přechodů mezi nimi, tedy simulace elektronových spekter,

v) výpočet solvatačních efektů, obecněji pak vlivu okolního prostředí, většinou v aproximaci polarizovatelného dielektrického kontinua (PCM, polarizable continuum method) nebo stíněného vodiče (COSMO, conductor-like screening model), tedy bez explicitního zahrnutí molekul rozpouštědla, resp. okolí.



Obr. 2. **Dilema kvantových chemiků spočívá v nalezení rovnováhy mezi velikostí studovaného systému (chemickým modelem), přesností výpočtu a výpočetními zdroji (procesorový čas, paměť)**; vrcholy trojúhelníku znamenají dosažení maximální hodnoty parametru, při řešení praktických problémů se většinou pohybujeme někde uprostřed

Je zřejmé, že pro každý typ výpočtu je třeba zvlášť uvažovat o vhodné metodě a rozsahu výpočtu. Uvedu pro orientaci výpočetní náročnost jednotlivých typů výpočtů. Jestliže provedení jednoho cyklu SCF označíme časovou jednotkou 1, pak výpočet energie pro běžné systémy trvá 10–20 časových jednotek (což odpovídá počtu cyklů SCF nutných ke konvergenci této iterativní procedury), výpočet gradientů 4–5 jednotek, výpočet druhých derivací (vibračních frekvencí) přibližně 30 časových jednotek a procedura SCF se zahrnutím solvatačních efektů za použití modelu PCM (jinak též nazývaná metodou self-konzistentního reakčního pole, SCRF) pak zvyšuje náročnost oproti výpočtu izolovaného systému přibližně pětkrát. Výpočet termochemických vlastností v aproximaci ideálního plynu, jsou-li již známy vibrační frekvence, je výpočetně téměř zadarmo. Co se týče bodu *iv*), tedy elektronových spekter molekuly, většinou se provádí výpočet zvlášť pro každý elektronový stav, který nás zajímá, a to buď multikonfigurační SCF metodou nebo metodou konfigurační interakce, případně tzv. TD (time-dependent) metodami. Výpočet intenzit přecho-



Obr. 3. **Přibližný graf použití jednotlivých metod pro různé typy výpočtů používaných pro studie systémů s přechodnými kovy**

dů (tedy tranzitních momentů) z již známých vlnových funkcí je pak výpočetně nenáročný.

Těmito přibližnými kritérii by se měla řídit volba rozsahu výpočtu. Na obrázku 3 jsou pak znázorněny velmi orientačně oblasti použití jednotlivých typů metod pro systémy s přechodnými kovy. Na svislé ose jsou seřazeny metody podle rostoucí náročnosti. Pro doplnění je třeba uvést, že náročnost dané metody se zpravidla měří jako růst výpočetního času v závislosti na počtu bázových funkcí (N_{BF}), pro který lze formulovat velmi zjednodušený a ilustrativní vztah N_{BF} = přesnost výpočtu×počet elektronů v systému. Hovoříme potom o metodách složitosti $O(n^3)$, $O(n^4)$, atd. Vodorovnou osu tvoří báze atomových orbitalů (seřazené podle rostoucí velikosti).

Jelikož podrobný popis metod *ab initio* není náplní této práce, odkazujeme čtenáře též na učebnice kvantové chemie[16].

4. Metody funkcionálu elektronové hustoty (DFT, density functional theory)

Jak bylo několikrát zmíněno, v současnosti je většina výpočtů pro systémy obsahující přechodné kovy prováděna pomocí DFT metod (které mimochodem většina teoretických chemiků neřadí mezi metody *ab initio*). Jelikož tyto ještě nejsou běžnou součástí učebnic kvantové chemie, zmíníme se stručně o jejich fyzikální podstatě a uvedeme jako příklad tvar jednoho z nejvíce používaných funkcionálů.

Základem metod DFT je Hohenbergův-Kohnův teorém[17,18]

$$E_{el} = E[\rho_{el}] \qquad (1)$$

který má původ v pracích Thomase[19], Fermiho[20], Diraca[21], Wignera[22] a Slatera[23] a říká, že energie základního stavu molekuly je jednoznačně definována elektronovou hustotou ρ, ačkoliv přesný vztah mezi nimi ($E[\rho]$, funkcionál elektronové hustoty) nemusí být znám. Dalším důležitým vztahem je obdoba variačního teorému kvantové chemie[24]:

$$E[\rho_{trial}] \geq E[\rho_{exact}] \qquad (2)$$

Tento teorém říká, že se k přesné energii systému (samozřejmě neznámé), která odpovídá přesné elektronové hustotě, můžeme blížit pouze shora. Celkovou energii *n*-elektronového systému lze bez aproximací zapsat[17,18] jako

$$E_{el} = -1/2 \sum_i \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) \mathrm{d}r_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) \mathrm{d}r_1 +$$

$$+ 1/2 \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 + E_{XC} \qquad (3)$$

První člen v rovnici (*3*) je kinetická energie *n* neinteragujících elektronů s elektronovou hustotou $\rho(r_1) = \Sigma_i \phi_i(r_1)\, \phi_i(r_2)$, druhý člen je potenciální energie elektron–jádro a třetí člen popisuje repulsní coulombickou interakci mezi elektronovými hustotami $\rho(r_1)$ a $\rho(r_2)$. Poslední člen obsahuje výměnně-korelační energii E_{XC}.

Známe-li funkcionál E_{XC}, resp. $V_{XC}[\rho] = \delta E_{XC}[\rho]/\delta\rho$, lze iterativně řešit soustavu rovnic, která vznikne přepsáním vztahu (*3*) a nazývá se soustava Kohnových-Shamových rovnic[25]. Ta je základem implementací metod DFT.

$$\left[-1/2 \nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_1|} \mathrm{d}r_2 + V_{XC} \right] \phi_i(r_1) =$$

$$= \hat{h}_{KS} \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \qquad (4)$$

Řešením jsou soustava jednoelektronových Kohnových-Shamových orbitalů $\{\phi_i(r_1);\ i = 1, \ldots, n\}$, jím příslušející orbitální energie, celková elektronová hustota a celková energie vypočtená dle rovnice (*3*). Formální matematická podobnost Kohnových-Shamových rovnic s Hartreeho-Fockovými rovnicemi vede i k podobnosti implementací obou metod. Dnes je nejrozšířenější MO-LCAO přístup, tedy vyjádření hledaných Kohnových-Shamových orbitalů jako lineární kombinace atomových orbitalů, přesněji bázových funkcí, a převedení analytického problému na algebraický. Tím je nejen možno využít již hotových numerických a programových procedur, ale též tabelovaných standardních bází atomových orbitalů a relativistických pseudopotenciálů (ECP). Ve srovnání s metodou HF je zde navíc pouze nutnost v každé iteraci vypočítat výměně-korelační funkcionál V_{XC}, což se provede numerickou integrací na zvolené síti bodů (gridu). Tato operace pouze lineárně zvyšuje náročnost výpočtu, tedy výpočet DFT je o něco málo náročnější než výpočet pomocí metody HF.

Základním problémem DFT metod zůstává neznalost přesného tvaru $E_{XC} = E_{XC}[\rho]$. Tvarem tohoto funkcionálu se zároveň jednotlivé třídy DFT metod od sebe liší. Nejstarší navržené funkcionály[23,26,27] závisely pouze na elektronové hustotě a jsou souhrnně nazývány jako LDA metody (LDA, local density approximation). Další třídou jsou funkcionály, které závisejí též na gradientu elektronové hustoty a nazývají se nelokální[7,28,29]. Dnes nejúspěšnějšími jsou tzv. hybridní funkcionály, které pomocí empirických parametrů (koeficientů) kombinují několik známých funkcionálů. Neznámé koeficienty se pak určí ze známých a velmi přesných termochemických dat. Tyto funkcionály mají překvapivou a žádanou vlastnost, a tou je, že poskytují velmi přesné výsledky pro téměř všechny chemické systémy, a nejen pro třídu látek, z nichž byly odvozeny parametry. Příkladem je velmi rozšířený funkcionál B3LYP (cit.[30]), který má tvar

$$F^{\mathrm{B3LYP}} = (1-A)F_x^{\mathrm{Slater}} + AF_x^{\mathrm{HF}} + BF_x^{\mathrm{Becke}} + \\ + CF_c^{\mathrm{LYP}} + (1-C)F_c^{\mathrm{VWN}} \qquad (5)$$

kde F_x^{Slater} je výměnný Slaterův funkcionál, F_x^{HF} je výměnná energie z Hartreeho-Fockovy metody, F_x^{Becke} výměnný Beckeho funkcionál[7], F_c^{LYP} a F_c^{VWN} jsou korelační funkcionály Leeho, Yanga a Parra[28] a Voska, Wilka a Nusaira[29]. Jako příklad jeho přesnosti lze použít rozsáhlý test na standardní množině 55 malých molekul první a druhé řady atomů[31] (G2 benchmark test[32]). Pro atomizační energie, což je jeden z nejpřísnějších testů pro kvantově-chemické metody, činila střední odchylka metody B3LYP od experimentu pouhé 2,2 kcal.mol^{-1} a maximální odchylka 8,4 kcal.mol^{-1}. Co se týče přechodných kovů, systematické teoretické studie byly provedeny na systémech MR^+ (cit.[33,34]) (M je z první řady přechodných kovů a R je H, CH_3, CH_2, nebo OH). Rozdíl mezi B3LYP metodou a experimentálními hodnotami[35] činil pro vazebné energie M-R 3,6 až 5,5 kcal.mol^{-1}. Pro vazebné energie MCO všech vazeb $Fe(CO)_5^+$ a $Ni(CO)_4$ a vazebnou energii odštěpení prvního CO u triády Cr, Mn, W v $M(CO)_6$ byl průměrný rozdíl mezi B3LYP (cit.[33,36,37]) a experimentem[38–41] pouhých 2,6 kcal.mol^{-1}.

Oblastí, kde metody DFT mohou fungovat méně spolehlivě, je oblast slabých mezimolekulových interakcí. Problém je patrně v neschopnosti DFT metod uspokojivě popsat disperzní energii (závisející na r^{-6}, kde r je mezisystémová vzdálenost), která hraje důležitou roli například při tzv. patrových interakcích párů DNA a RNA bází[42]. Zdá se však, že nejnovější funkcionály (např. HCTH (cit.[43]), B97 (cit.[44])), vykazující příznivé vlastnosti pro interakce dalekého dosahu, vylepší chování DFT i pro tento typ problémů. Kromě těchto nelokálních funkcionálů byly též v minulých třech letech vyvinuty funkcionály, které závisí na laplaciánu (druhé derivaci) elektronové hustoty[45,46] Jejich implementace je v raných stadiích, takže ještě není možné odhadnout jejich přesnost, ale očekává se, že by mohly překonat jejich dosud známé a používané protějšky.

Jelikož metody DFT jsou, jako většina kvantově-chemických metod, ve své podstatě (přesněji řečeno v používané implementaci) jednokonfigurační, je jejich použití pro výpočet excitovaných stavů molekul, které jsou většinou lineární kombinací několika elektronových konfigurací, diskutabilní. Zdá se nadějné, že v budoucnu by i tento problém mohl být odstraněn. Görling[47,48] totiž ve svých pracích rozpracovává teorii, která významně zobecňuje Kohnovy-Shamovy rovnice, a podle prvních výpočtů se zdá, že by mohla být vhodná pro výpočet excitovaných stavů. Stále se však jeví jako jistější a vhodnější používat pro výpočet excitovaných stavů multikonfigurační metody CAS-SCF (cit.[49–51]) (complete active space self-consistent field) či její pokročilejší verzi CASPT2 (cit.[52]) zahrnující dynamickou korelační energii pocházející od valenčních elektronů pomocí poruchové metody. Zde je klíčovým momentem volba aktivního prostoru a aktivních orbitalů, z nichž se jednotlivé elektronové konfigurace tvoří.

Je nutno přidat poznámku, že CAS-SCF a CASPT2 metody nejsou zdaleka tak jednoduché a přímočaré jako většina ostatních metod (je tím míněno většina ostatních metod při dnešním stavu programového vybavení a důrazu, který je v programech kladen na uživatelsky příjemné prostředí) a jejich používání vyžaduje hluboké porozumění kvantové chemii, prostředky pro grafické znázornění molekulových orbitalů, chemickou intuici a v neposlední řadě (ač to zní v matematickém kontextu paradoxně) i štěstí.

5. Zahrnutí vlivu okolního prostředí do kvantově-chemického výpočtu

Kromě vývoje v metodách *ab initio* a DFT probíhá paralelně rozvoj metod, které zahrnují do výpočtu vliv okolního prostředí (rozpouštědla, proteinu v okolí vazebného místa kovu, atp.). Tyto se dají zhruba rozdělit na dva směry. Jeden tvoří dielektrické metody, ve kterých je vliv okolního prostředí o relativní permitivitě ε_r reprezentován parciálními náboji na povrchu studovaného systému nebo Langevinovými dipóly[53] rovnoměrně umístěnými v prostoru kolem molekuly. Tyto zpětně vstupují do iterativního procesu řešení daného kvantově-mechanického problému (tedy např. Hartreeho-Fockových či Kohnových-Shamových rovnic), avšak zároveň musí samozřejmě splňovat okrajové podmínky plynoucí ze základních rovnic klasické elektrodynamiky. Mezi nejpoužívanější z těchto metod patří metody PCM (cit.[54]) (polarizable dielectric continuum methods) či metoda COSMO (cit.[55]) (conductor-

-like screening model), i když jejich použití pro systémy obsahující ionty přechodných kovů je poněkud diskutabilní. Druhým směrem jsou takzvané metody QM/MM (cit.[56]), kde se studovaný systém rozdělí na několik částí. Toto dělení je dáno víceméně chemickou intuicí. První část, která se řeší pomocí kvantově-chemických metod (QM část) je tvořena tou částí systému, která náleží k jádru studovaného procesu, tedy například přechodný kov s jeho koordinační sférou. Další částí je pak zbytek studovaného systému, a ten je obyčejně popsán rovnicemi molekulové mechaniky (odtud MM). Jednoduché vazby, které procházejí hranicí těchto dvou částí, jsou v části QM uměle ukončeny vodíkovými atomy nebo atomy halogenů s hmotností odpovídající příslušným atomům v systému. Nevýhodou těchto metod je jistá libovůle v dělení systému a též fakt, že vazby, kterými prochází dělící čára, by měly být oblastí, kde nedochází k velkým změnám v elektronových hustotách mezi podsystémem QM a celým systémem (byli-li bychom schopni tyto hustoty pro celý systém spočítat). Nicméně jak dielektrické metody, tak metody QM/MM se mohutně vyvíjejí a lze očekávat, že za nedlouhou dobu se získá potřebná zkušenost, týkající se zahrnutí vlivu okolí do kvantově-chemického výpočtu.

6. Stručný přehled nejčastěji používaných kvantově-chemických programů

Vzhledem ke složitosti a časové náročnosti implementace (programování) kvantově-chemických úloh dnes většina teoretických chemiků používá dostupné programové balíky. Mezi nejrozšířenější patří *Gaussian 98*, který v sobě obsahuje i metody DFT; GAMESS, který je velmi vhodný na metody konfigurační interakce a multireferenční metody; MOLPRO, který lze doporučit na velmi pokročilé výpočty molekulových energií (např. metodou vázaných klastrů); TURBOMOLE, obsahující mnoho procedur, které za jistých fyzikálních a numerických aproximací významně urychlují výpočet; ACES-II, který je rovněž orientován na pokročilé metody a výpočty NMR parametrů. Jelikož, jak bylo výše uvedeno, převážná většina úloh pro systémy s přechodnými kovy se počítá na úrovni DFT, výčet (zajisté neúplný) zakončím třemi programy specializovanými na tuto metodu: Dmol, deMon, ADF. Čtenáře se zájmem o (téměř) kompletní seznam dostupných programových balíků lze odkázat na internetové stránky, např. www.qcpe.indiana.edu (Quantum Chemistry Program Exchange).

7. Závěr

Cílem tohoto metodicky zaměřeného referátu bylo shrnutí problémů, které se vyskytují při kvantově-chemických výpočtech systémů obsahujících přechodné kovy, a které je činí výrazně obtížnějšími ve srovnání s výpočty prováděnými pro běžné molekuly. Ve větších detailech pak byla rozebrána třída metod DFT, které dnes patří k nejpoužívanějším, nastíněny možnosti zahrnutí vlivu okolí do kvantově-chemických výpočtů a uvedeny nejznámější kvantově-chemické programy. Tyto informace by měly být nezbytným podkladem referátu zaměřeného na vlastní výsledky kvantově-chemických výpočtů systémů s přechodnými kovy, který by měl na tento článek volně navazovat.

Autor děkuje za podporu projektu LN00A032 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky (Výzkumné centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul) a grantům 203/01/0832 (GA ČR) a A4055103/01 (GA AV ČR). RNDr. Zdeňku Havlasovi, CSc. pak děkuji za pečlivé přečtení rukopisu.

LITERATURA

1. Sigel H. (ed.): *Metal Ions in Biological Systems*. Marcel Dekker, New York 1974.
2. Spiro T. G. (ed.): *Metal Ions in Biology*. Wiley Interscience, New York 1980.
3. Fraústo da Silva J. J. R., Williams R. J. P.: *The Biological Chemistry of Elements*. Clarendon Press, Oxford 1993.
4. Čársky P., Urban M.: *Ab initio výpočty v chemii*. SNTL, Praha 1983.
5. Bauschlicher C. W., Jr., Siegbahn P., Petterson L. G. M.: Theor. Chim. Acta *74*, 479 (1988).
6. Goodgame M. M., Goddard W. A.: J. Phys. Chem. *85*, 215 (1981).
7. Becke A. D.: Phys. Rev. A *38*, 3098 (1988).
8. Becke A. D.: J. Chem. Phys. *96*, 2155 (1992).
9. Siegbahn P. E. M., Blomberg M. R. A.: Chem. Rev. *100*, 421 (2000).
10. Hill T. L.: *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York 1956.
11. Brooks III C. L., Karplus M., Pettit B. M.: *Proteins, A Theoretical Perspective, Dynamics, Structure, and Thermodynamics*, sv. 71. Wiley, New York 1988.
12. Car R., Parrinello M.: Phys. Rev. Lett. *55*, 2471 (1985).
13. Mulliken R. S.: J. Chem. Phys. *23*, 1833 (1955).
14. Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F.: Chem. Rev. *88*, 899 (1988).
15. Bader R. W. F.: Acc. Chem. Res. *18*, 9 (1985).
16. Szabo A., Ostlund N. S.: *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1989.
17. Hohenberg P., Kohn W.: Phys. Rev. B *136*, 864 (1964).
18. Levy M.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. *76*, 6062 (1979).
19. Thomas L. H.: Proc. Cambridge Philos. Soc. *23*, 542 (1927).
20. Fermi E.: Z. Phys. *48*, 73 (1928).
21. Dirac P. A. M.: Proc. Cambridge Philos. Soc. *26*, 376 (1930).
22. Wigner E. P.: Phys. Rev. *46*, 1002 (1934).
23. Slater J. C.: Phys. Rev. *81*, 385 (1951).
24. Parr R. G., Yang W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York 1989.
25. Kohn W., Sham L. J.: Phys. Rev. A *140*, 1133 (1965).
26. Schwarz K.: Phys. Rev. B *5*, 2466 (1972).
27. Gopinathan M. S., Whitehead M. A.: Phys. Rev. A *14*, 1 (1976).
28. Lee C., Yang W., Parr R. G.: Phys. Rev. B *37*, 785 (1988).
29. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M.: Can. J. Phys. *58*, 1200 (1980).
30. Becke A. D.: J. Chem. Phys. *98*, 5648 (1993).
31. Bauschlicher C. W., Jr., Ricca A., Partridge H., Langhoff S. R., v knize: *Recent Advances in Density Functional Methods, Part 2* (Chong D. P., ed.), str. 165. World Scientific Publishing Co., Singapore 1997.
32. Curtiss L. A., Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A.: J. Chem. Phys. *94*, 7221 (1991).

33. Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Svensson M.: J. Chem. Phys. *104*, 9546 (1996).
34. Ricca A., Bauschlicher C. W., Jr.: J. Phys. Chem. A *101*, 8949 (1997).
35. Armentrout P. B., Kickel L., v knize: *Organometallic Ion Chemistry* (Freiser B. S., ed.), str. 1. Kluwer, Dordrecht 1995.
36. Ricca A., Bauschlicher C. W., Jr.: J. Phys. Chem. *98*, 12899 (1994).
37. Koch W., Hertwig R. H., v knize: *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Schleyer P. v. R., Allinger N. R., Clark T., Gasteiger J., Kollman P. A., Schaefer H. F., Schreiner P. R., ed.), str. 689. Wiley, Chichester 1998.
38. Distefano G.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A *74*, 233 (1970).
39. Halle L. F., Armentrout P. B., Beauchamp J. L.: Organometallics *1*, 963 (1982).
40. Sunderlin L. S., Wang D., Squires R. R.: J. Am. Chem. Soc. *114*, 2788 (1992).
41. Lewis K. E., Golden D. M., Smith G. P.: J. Am. Chem. Soc. *106*, 3905 (1984).
42. Hobza P., Šponer J.: Chem. Rev. *99*, 3247 (1999).
43. Hamprecht F. A., Cohen A. J., Tozer D. J., Handy N. C.: J. Chem. Phys. *109*, 6264 (1998).
44. Becke A. D.: J. Chem. Phys. *107*, 8554 (1997).
45. Becke A. D.: J. Chem. Phys. *109*, 2092 (1998).
46. Becke A. D.: J. Comput. Chem. *20*, 63 (1999).
47. Moukara M., Städele M., Majewski J. A., Vogl P., Görling A.: Phys. Rev. A *59*, 3359 (1999).
48. Görling A.: Phys. Rev. Lett. *83*, 5459 (1999).
49. Dalgaard E., Jørgensen P.: J. Chem. Phys. *69*, 3833 (1978)
50. Hegarty D., Robb M. A.: Mol. Phys. *38*, 1795 (1979).
51. Siegbahn P. E. M., Almlöf J., Heiberg A., Roos B. O.: J. Chem. Phys. *74*, 2384 (1981).
52. Roos B. O., Andersson K., Fülscher M. P., Malmqvist P.-Å, Serrano-Andrés L., Pierloot K., Merchán M., v knize: *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics* (Prigogine I., Rice S. A., ed.), sv. XCIII, str. 219. Wiley, New York 1996.
53. Florian J., Warshel A.: J. Phys. Chem. B *101*, 5583 (1997).
54. Tomasi J., Persico M.: Chem. Rev. *94*, 2027 (1994).
55. Klamt A.: J. Phys. Chem. *99*, 2224 (1995).
56. Åqvist J., Warshel A.: Chem. Rev. *93*, 2523 (1993).

L. Rulíšek *(Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; Research Centre for Complex Molecular Systems and Biomolecules, Prague):* **Methods of Quantum-Chemical Calculations of Transition-Metal-Containing Systems**

The role of transition metals (TM) and their ions in the structure and function of many biologically important systems is fundamental and are indispensable. Therefore, it is challenging to explain the underlying concepts with the tools of quantum chemistry. In this article, we present a concise review on the problems encountered in theoretical studies of TM systems and the methodology of their quantum-chemical calculations. Particularly, modern and popular density functional theory (DFT) methods are presented and discussed in more details. Since most chemical and biochemical processes occur in the surrounding environment (e.g., solution, protein bulk), the techniques dealing with its incorporation into the quantum chemical calculations are mentioned as well. In the end, several quantum chemical programs are listed.

CENA ZA CHEMII RHODIE
Velvyslanectví Francie Prix de Chimie Rhodia ČR / Ambassade de France v roce 2001

V roce 1993 Jean-Marie Lehn, nositel Nobelovy ceny za chemii pro rok 1987, nositel titulu Doctor honoris causa Univerzity Karlovy, profesor College de France a Univerzity ve Strasburku, přišel s myšlenkou každoročního pořádání soutěže o nejlepší práci v oboru chemie pro studenty doktorandského studia v České republice Ceny za chemii – Prix de chimie. Garanty soutěže v prvním roce jejího konání, 1994, byly Velvyslanectví Francie v České republice a pobočka Rhone-Poulenc, francouzské firmy s více jak stoletou historií ve výrobě chemických produktů, v České republice.

V roce 1998 vzniká reorganizací koncernu Rhone-Poulenc firma Rhodia a udělování cen je přerušeno na následující dva roky.

V letošním roce, díky dohodě mezi společností Rhodia a Francouzským velvyslanectvím v Praze, byla tradice této soutěže obnovena. Rhodia ČR s.r.o. a Service de coopération et d'action culturelle tím navázaly na původní ideu prof. Lehna, jejímž cílem bylo ocenit nejlepší české doktorandy v oboru chemie, podpořit jejich další vědecký rozvoj a umožnit jim studijní pobyty na špičkových vědeckých pracovištích ve Francii. Letošního ročníku soutěže se účastnilo 9 studentů z pěti univerzit. Jmenovitě Radek Cibulka (FCHT, VŠCHT Praha), Kateřina Gogová (PřF, Univerzita Karlova), Jiří Hanusek (FCHT, Univerzita Pardubice), Tomáš Kraus (ÚOCHB, AV ČR), Markéta Munzarová (PřF, Masarykova univerzita), Aleš Růžička (FCHT, Univerzita Pardubice), Miroslav Štěpánek (PřF, Univerzita Karlova), Renata Vlašánková (FCH, VUT Brno) a Lukáš Trantírek (PřF, Masarykova univerzita). Předsedou poroty byl RNDr. Antonín Holý, DrSc., D.h.c., ředitel Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR. Česká společnost chemická nabídla účastníkům možnost publikovat své soutěžní příspěvky v krátké formě v časopise Chemické listy. Ne všichni tuto nabídku přijali, ale oba organizátoři Ceny za chemii, paní Dr. Dominique Sotteau, ataše pro vědu a technologii Velvyslanectví Francie a Ing. Jiří Kalina, obchodní ředitel Rhodia ČR s.r.o., věří, že pro příští ročníky se to stane samozřejmostí.

Pro dobrou informovanost čtenářů chceme uvést i některé informace o hlavním sponzorovi, firmě Rhodia, která dotuje soutěž cenou 50 tisíc Kč. Rhodia patří ve výrobě chemických specialit k vedoucím světovým výrobcům. Její výrobky jsou používány zejména v automobilovém, farmaceutickém, chemickém, textilním, potravinářském a elektrotechnickém průmyslu, při výrobě kosmetických přípravků a v ochraně životního prostředí.

Převaha Rhodie spočívá ve vysoce rozvinutém technologickém a vědeckém zázemí. Systematické využívání těchto technologií umožnuje nacházet originální řešení pro zákazníky, vytvářet celosvětová centra a uchovat si vysoce konkurenceschopnou pozici. Pět divizí Rhodie zaujímá přední místa mezi světovými výrobci a 2/3 prodejů pocházejí z výrobků, které jsou číslem jedna, dvě nebo tři ve světovém měřítku. Akcie Rhodie jsou obchodovány na burzách v Paříži a New Yorku od června 1998. Obrat Rhodie v r. 2000 činil 7,4 miliardy eur. Rhodia působí ve 150 zemích a má 30 000 zaměstnanců. Rhodia ČR s.r.o. zastupuje Rhodia Group v České a Slovenské republice a dosahuje obratu okolo 450 milionů Kč.

Slavnostní předání letošní Ceny za chemii laureátce Mgr. Markétě Munzarové za práce „Quantum Chemical Calculations of EPR Parameters for Transition Metal Complexes" a „The Concept of Orbital Interactions and the Density Functional Approach in Understanding the Electronic Structure of Molecules and Solids" se uskuteční 20. listopadu 2001 na Francouzském velvyslanectví, kde tato cena spolu s dalšími cenami z jiných oborů bude předána velvyslancem Francouzské republiky Jeho Excelencí panem Philippem Costem, prof. J.-M. Lehnem a panem Jean Gauthier Lafayem (ředitel odboru pro vědu a výzkum Rhodia).

Dominique Sotteau
Jiří Kalina

Případní zájemci o podrobnější informace o Ceně za chemii se mohou obrátit na: Service de coopération et d'action culturelle, Štěpánská 35, 111 21 Praha 1 (tel. 02-22 23 31 00, e-mail: libuse.slavikova@diplomatie.gouv.fr, www.ifp.cz a Rhodia ČR s.r.o, Za potokem 46, 106 00 Praha 6 (tel. 02-72 10 19 11, e-mail: jiri.kalina@rhodia.cz).

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF PLATINUM GROUP METALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY, AFTER SEPARATION AND PRECONCENTRATION, IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

RENATA KOMENDOVÁ-VLAŠÁNKOVÁ

Institute of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, e-mail: komendová@fch.vutbr.cz

Received 30.VII.2001

Key words: platinum group metals, SPE, ICP-OES

Nowadays a great attention is paid to the analytical chemistry of platinum group metals (PGMs), especially platinum, for several reasons.

a) A massive introduction of automobile catalytic converters on the basis of PGMs (Pt, Pd, Rh) to remove toxic components of vehicle exhaust gases (carbon monoxide, unburned hydrocarbons and nitrogen oxides). During this process microamounts of PGMs are released into the exhaust gases and spread into the ambient air, airborne dust particles, road dust, soil and plants near to frequented high ways and tunnels. During the use of platinum-containing catalyst in the industry, some platinum may escape into the environment (the loss of platinum from ammonia oxidation gases during nitric acid production). Thus, increased platinum concentrations have been found in environment.

b) Several compounds of Pt(IV) and Pd(II) are nephrotoxic, gastrointestinal irritants and strong allergens already at the ng-level for sensitised persons. Pt(II) compounds may have mutagenic, genotoxic or carcinogenic properties. No comprehensive data about toxicity of other PGM are available now.

c) Selected Pt(II) complex species are effective cytostatics used in the therapy of some forms of cancer. Platinum has to be monitored in the body fluids and tissues during cancer treatment and Pt(II) traces may appear on equipment, in rooms or waste waters of hospitals.

In addition, traces of PGMs are in the environment in industrial areas and environmental objects, especially in road and tunnel dust, soil and plants near the frequented highways. In highly industrialised areas, elevated amounts of platinum can be found in river sediments. It is assumed that organic matter, e.g. humic and fulvic acids, binds platinum, aided perhaps by appropriate pH and redox potential conditions in the aquatic environment. In soil, the mobility of platinum depends on the pH, redox potential, chloride concentrations of soil water, and the mode of occurrence of platinum in the primary rock. It is assumed that platinum is mobile only in extremely acid conditions or in soil water with high chloride content[1].

The widely used multicomponent technique ICP-OES can be successfully used for the simultaneous determination of platinum group metals and gold but the sensitivity of this method is limited and the accompayning common metals and large excess of acids and inert salts interfere. For this purpose, preconcentration and separation of PGMs and Au by solid phase extraction is used with advantage[2].

A variety of sorbents, such as hydrophobic sorbents with surface-immobilised reagents, complexing or chelating sorbents, fibrous complexing sorbents, sorbents coated with liquid anion exchanger and extracting agents or anion exchangers are suitable for the preconcentration and separation of PGMs from the inorganic matrix or organic matrix after mineralization[2].

Various sorbents based on modified silicagel (such as Separon SGX C18 (Ref.[3,4]), Separon SGX C8, Separon SGX RPS, Separon SGX Phenyl and Separon SGX CN) were used for separation and preconcentration of PGMs – Pt(IV, II), Pd(II), Ir(IV), Rh(III), Os(IV), Ru(VI) and Au(III). The preconcentration is based on the sorption of ion associates of halo complexes of PGMs and gold with the cationic surfactants (Septonex – carbethoxypentadecyltrimethylammonium bromide[3], Sterinol – dimethyllaurylbenzylammonium bromide[4], hexadecyltrimethylammonium chloride and tetradecyltrimethylammonium bromide).

Dynamic retention of the surfactant is assumed on the sorbent surface and the subsequent bonding of anionic PGMs and Au(III) halo complexes forming stable ion associates on the sorbent surface. Such process is accompanied by direct bonding of the ion associate formed in solutions containing the cationic surfactant.

The cartridge with the sorbent was washed with ethanol and later conditioned with a surfactant solution. A sample containing PGMs and Au(III), hydrochloric acid and the onium salt was pumped through this conditoned column. After elution with acetonitrile the eluate was evaporated in the presence of HCl and resulting aqueous solutions were analysed with ICP-OES. The recoveries of 1–20 μg PGMs and Au(III) from 50 ml of synthetic solution, under optimum conditions of sorption, were 100 % for Pd(II), Pt(II, IV) and Au(III) after sorption on octadecylsilica Separon SGX C 18, Separon SGX RPS and the phenylsilica in the presence of 0.006 mol.l^{-1} Septonex or 0.003 mol.l^{-1} Sterinol. The enrichment factor on silica SGX C18 reached 100. The 80–90 % recoveries were obtained for Ir(IV) and Os(VI), 60 % for Ru(VI) and only 10–20 % for Rh(III). Results similar to those obtained for the recoveries of chloro complexes of PGMs and Au(III) were acquired also for bromo complexes under analogous conditions.

The (1000:1) excess of Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} and Al^{3+} does not interfere with the sorption and elution of PGMs and Au(III) on the modified silica. The sorption efficiency depends little on the sample volume between 50 and 1000 ml which corresponds with the enrichment factor up to 100. Similarly, no effect on the sorption efficiency was observed for 10 up to 200 μg.l^{-1} of Au(III), Pd(II) and Pt(IV).

Common strongly basic anion exchangers strongly retain platinum and platinum group metals from solutions containing

their chloride complexes in the presence of dilute HCl. The separation and preconcentration of PGMs in the form of inert chloride complexes on basic anion exchangers has been frequently used[5].

A basic anion exchanger anchored on the modified silicagel was used for preconcentration of PGMs. The elution was performed with nitric acid of optimum concentrations and eluate was analysed by ICP-OES. The recoveries of PGMs from basic anion exchanger were 100 % for Pd(II), Pt(IV) and Ir(IV), 70 % for Au(III) and Os(VI) and 50–40 % for Rh(III) and Ru(IV).

These two methods of preconcentration of platinum group metals and gold *a*) sorption of PGMs and Au(III) in the form of ion associates on modified silicagel and *b*) preconcentration on strongly basic anion exchanger were used for determination of PGMs, in particular platinum, in some environmental samples, especially in soils and waters.

REFERENCES

1. *Platinum, Environmental Health Criteria 125*. WHO, Geneva 1991.
2. Vlašánková R., Sommer L.: Chem. Pap. *53*, 200 (1999).
3. Vlašánková R., Otruba V., Bendl J., Fišera M., Kanický V.: Talanta *48*, 839 (1999).
4. Otruba V., Strnadová M., Skalníková B.: Talanta *40*, 221 (1993).
5. Doležal J., Sommer L.: Collect. Czech. Chem. Commun. *62*, 1029 (1997).

R. Komendová-Vlašánková *(Institute of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Technical University, Brno, Czech Republic):* **Determination of Trace Amounts of Platinum Group Metals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, after Separation and Preconcentration, in Environmental Samples**

Platinum metals are toxic and their increasing content in the environment as a consequence of the massive use of automotive catalysts requires extraordinary attention. Significant is also utilization of Pt(II) compounds in medicine as antineoplastic metallopharmaceutics, which get into waste waters of medical facilities. The metals occur in the environment in very low concentrations and hence the use of concentration techniques for their enrichment is necessary. Preconcentrations of platinum metals as ionic associates of their halo complexes with cation-active tensides on modified silica-type sorbents and by sorption of their halo complexes on strongly basic anion exchangers were successfully used for the purpose.

Chem. Listy *95*, 807 – 808 (2001)

C,N–CHELATING LIGANDS IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

ALEŠ RŮŽIČKA

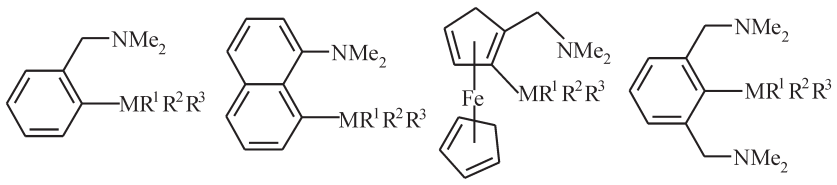
Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10, Pardubice, e-mail: ales.ruzicka@upce.cz

Received 23.VIII.2001

Key words: C,N–chelating ligands, aminomethylphenylstannanes

Introduction

The organometallic compounds with the potentially di- or tridentate C,N-chelating ligands (see Scheme 1) are extensively studied due to their potential biological activity[1], enhanced reactivity[2] and very interesting structures[2,3]. The central metal atom can interact with nitrogen donor centres from the other side(s) of ligand(s). The strength of this type of interaction is the most important criterion for estimation of the above mentioned advanced properties. In our work, we have concentrated us on the evaluation of this interaction using new and



I *II* *III*

Scheme 1 M = Sn, R^1, R^2, R^3 = Bu, Ph, Me, Cl, Br, I

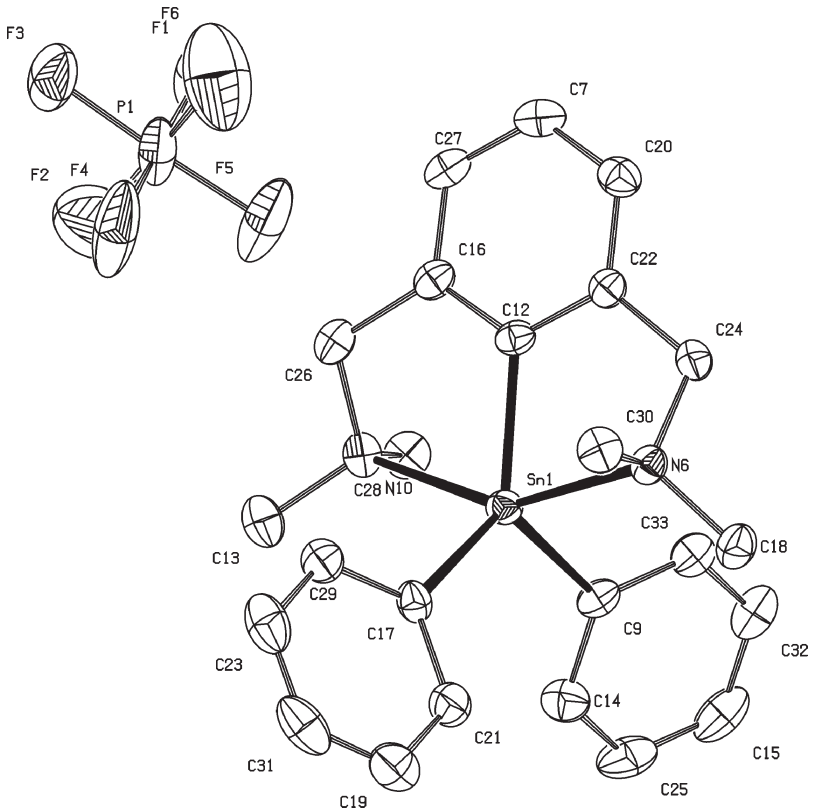


Fig. 1. **Molecular structure of {2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}diphenylstannylium hexafluorophosphate: {[$(CH_3)_2NCH_2]_2C_6H_3$}$(C_6H_5)_2Sn^+$ PF_6^-, as an example of water soluble organotin(IV) compound**

relatively easy methods. This text is a chronological survey of our work[4–11].

Results

The ^{119}Sn, ^{15}N, ^{13}C and ^{1}H NMR spectra of {2-[(dimethylamino)methyl]phenyl}stannanes (*I*), [8-(dimethylamino)-1--naphthyl]stannanes (*II*) and {2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}stannanes (*III*) (Scheme 1) were studied. The occurrence of intramolecular interaction between the nitrogen and tin atoms was demonstrated based on changes in the characteristic values of the NMR parameters of these nuclides ($\delta(^{119}Sn)$, $\delta(^{15}N)$, $J(^{119}Sn, ^{15}N)$ and their interrelations, as well as on the relatively high values of the coupling constants $^{3}J(^{119}Sn, ^{13}C(CH_2))$[4–6].

The above mentioned results were compared with the same parameters in the solid state (CP/MAS NMR)[6].

After these findings we concentrated on the possibility of evaluation of interaction strength by simple or advanced ^{1}H NMR measurements. Further work demonstrates the power of the gradient-enhanced proton-detected ^{1}H-^{119}Sn Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC) and *J*-HMQC in the detection and quantification of long range couplings between the ^{119}Sn nucleus and the CH_2 and $N(CH_3)_2$ protons of the 2-[(dimethylamino)methyl]phenyl substituent. The strongly varying magnitude of the ^{6}J coupling constants upon changing the substituents on tin demonstrates the existence of an intramolecular Sn-N donor-acceptor interaction of varying strength[7].

During the study of donor-acceptor intramolecular interaction in {2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}stannanes in solution and solid state, we have obtained some derivatives of the above mentioned moiety, which have very interesting structural, chemical, physical, and biological properties, above all a good water solubility of the prepared compounds, which is the main prerequisite for the use of organotin(IV) compounds as anticancer agents[8–10].

Conclusion

A relatively fast, easy and general method of measuring the magnitude of intramolecular donor-acceptor interaction tin-nitrogen in C,N-chelates was found. In the course of this investigation about 80 new compounds were prepared and structurally characterised, with very interesting structural, acid--base and biological properties.

I would like to thank my coworkers (J. Holeček, R. Jambor, J. Brus, and I. Císařová) for their help and the Ministry of Education of the Czech Republic for financial support (project LN00A028).

REFERENCES

1. Li Q., Yang P., Hua E., Tian C.: J. Coord. Chem. *40*, 227 (1996).
2. Jastrzebski J. T. B. H., van Koten G.: Adv. Organomet. Chem. *35*, 241 (1993).
3. Colton R., Dakternieks D.: Inorg. Chim. Acta *148*, 31 (1988).
4. Růžička A., Pejchal V., Holeček J., Lyčka A., Jacob K.: Collect. Czech. Chem. Commun. *63*, 977 (1998).
5. Růžička A., Hajný M., Holeček J., Lyčka A., Jacob K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice *6A*, 13 (2001).
6. Jambor R., Růžička A., Brus J., Císařová I., Holeček J.: Inorg. Chim. Acta *23*, 163 (2001).
7. Biesemans M., Martins J. C., Willem R., Lyčka A., Růžička A., Holeček J.: Magn. Reson. Chem., in press.
8. Jambor R., Růžička A., Císařová I., Holeček J.: Acta Crystallogr., Sect. C *57*, 373 (2001).
9. Jambor R., Růžička A., Brus J., Cisařová I., Holeček J.: Inorg. Chem. Commun. *4*, 257 (2001).
10. Růžička A., Dostál L., Jambor R., Buchta V., Brus J., Císařová I., Holčapek M., Holeček J.: Appl. Organometal. Chem., in press.
11. Růžička A., Jambor R., Císařová I., Holeček J.: Main Group Met. Chem. *24*, 813 (2001).

A. Růžička *(Department of General and Inorganic Chemicstry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice):* **C,N-chelating Ligands in Organometallic Chemistry**

This paper briefly summarises recent investigation of the N-Sn intramolecular donor-acceptor interaction on three sets of compounds - {2-[(dimethylamino)methyl]phenyl}stannanes, [8-(dimethylamino)-1-naphtyl]stannanes and {2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}stannanes using ^{119}Sn, ^{15}N, ^{13}C and ^{1}H NMR spectroscopy in solution, ^{119}Sn, ^{15}N, ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy, and solid-state X-ray diffraction techniques.

Chem. Listy *95*, 809 – 810 (2001)

HYDROLYTICKÉ KATALYZÁTORY OBSAHUJÍCÍ KOMPLEXY ALKYL(AZINYL)KETOXIMŮ

RADEK CIBULKA

Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: cibulkar@vscht.cz

Došlo dne 10.VIII.2001

Klíčová slova: komplexy alkyl(azinyl)ketoximů, hydrolytické katalyzátory

Ionty přechodných kovů hrají důležitou roli v hydrolytických metaloenzymech[1]. Koordinací iontů kovů v aktivním centru těchto enzymů dochází ke zvýšení kyselosti ionizovatelné skupiny (např. hydroxyskupiny nebo vody), která deprotonací poskytuje anion, a ten jako nukleofil atakuje hydrolyzovanou skupinu (např. esterovou nebo amidovou). Zvýšení acidity ionizovatelné skupiny v důsledku koordinace činí většinou několik řádů[1], a tak zajišťuje dostatečnou koncentraci nukleofilu i při fyziologickém pH. Dosud byla připravena a studována řada modelů hydrolytických metaloenzymů[2,3] založených na komplexech organických i anorganických ligandů. Velká pozornost byla věnována komplexům iontů kovů s lipofilními ligandy vázanými v micelách (metalomicelární systémy), ve kterých dochází k urychlení hydrolytických reakcí díky zvýšení koncentrace substrátu a komplexu v malém objemu micelární fáze[4,5] (micelární katalýza). Cílem studií těchto modelů je pochopení mechanismu hydrolýz katalyzovaných metaloenzymy. Autoři se dále zaměřují na potenciální praktické aplikace směřující zejména k účinné likvidaci toxických fosfátů a fosfonátů používaných jako pesticidy (např. paraoxon, parathion) nebo chemické zbraně (např. sarin, soman, VX).

V naší laboratoři byly připraveny metalomicelární systémy obsahující Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} a Zn^{2+} komplexy lipofilních alkyl(azinyl)ketoximů (vzorce *Ib*, *Ic*, *IIb–Vb*) komicelizované s hexadecyl(trimethyl)amonium-bromidem (CTAB), jejichž hydrolytická účinnost byla studována na modelových substrátech[6–8]. Pro zjištění skutečné reaktivity komplexů bez příspěvku micelární katalýzy byly studovány rovněž homogenní vodné roztoky komplexů C1 homologů alkyl(azinyl)ketoximů[8] (vzorce *Ia–Va*).

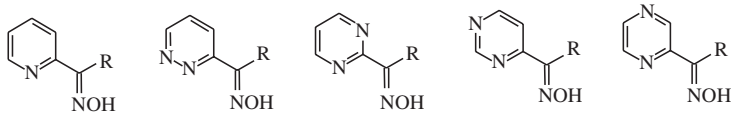
Koordinace iontů kovů k molekulám oximů acidifikuje jejich hydroxyimino skupinu o 4–7 řádů, což zabezpečuje dostatečnou koncentraci nukleofilního oximátového iontu, schopného atakovat molekulu substrátu (schéma 1).

Výsledky testování hydrolytické účinnosti komplexů alkyl(azinyl)ketoximů ukázaly, že jejich reaktivita vůči karboxylovým esterům závisí jak na použitém ligandu, tak na iontu kovu[8]. Cílem této práce bylo objasnit podstatu pozorovaných rozdílů v hydrolytické účinnosti těchto metalokatalyzátorů. Pozornost jsem zaměřil především na Ni^{2+} a Zn^{2+} komplexy, které (na rozdíl od Co^{2+} a Cu^{2+} komplexů) vykazují zřetelnou hydrolytickou aktivitu.

Z hlediska potenciálních praktických aplikací je nejdůležitějším kritériem hodnocení hydrolytické účinnosti pozorovaná reaktivita v neutrálním prostředí reprezentovaná pozorovanou rychlostní konstantou k_{obs} získanou za podmínek reakce pseudoprvního řádu ($c_{komplex} >> c_{substrát}$). Konstanta k_{obs} v sobě zahrnuje jak koncentraci nukleofilu (v našem případě koordinovaného oximátového iontu), tak rychlostní konstantu druhého řádu k_2, která reprezentuje jeho nukleofilnost ($k_{obs} = k_2.[M\text{-}ox^-]$). Koncentrace oximátového iontu je pak dána stabilitou komplexu a kyselostí koordinované oximové skupiny (schéma 1). Proto jsem se zaměřil na studium těchto parametrů.

Nejvyšší účinnost vykazovaly komplexy ligandů *I* a *III*. Výsledky studia vlastností těchto komplexů jsou shrnuty v tabulce I. Pozorovaná reaktivita k_{obs} vůči 4-nitrofenyl-acetátu (PNPA) v homogenním vodném prostředí a 4-nitrofenyl-hexanoátu v micelách (CTAB) byla získána za podmínek reakce pseudoprvního řádu. Nukleofilnost komplexů vůči karboxylovým esterům byla stanovena ze závislosti k_{obs} na pH a koncentraci kovu při přebytku ligandu postupem, který popsal Yatsimirski[9].

Chování Zn^{2+} komplexů ve vodných roztocích bylo studo-



I *II* *III* *IV* *V*

I–Va; R = CH_3
b; R = $C_{12}H_{25}$
c; R = $C_{13}H_{27}$

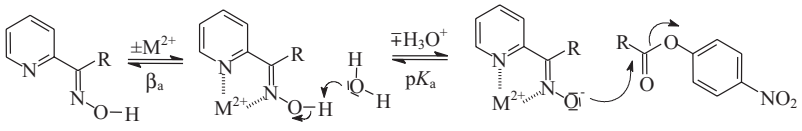


Schéma 1

Tabulka I
Porovnání hydrolytické aktivity (štěpení PNPA při pH 6,3), nukleofilnosti, kyselosti, stechiometrie a stability vybraných komplexů alkyl(azinyl)ketoximů v homogenních vodných (*Ia*, *IIIa*) a micelárních (*Ib*, *IIIb*) roztocích

Oxim	k_{obs}/k_0			k_2 [l.mol^{-1}.s^{-1}]			pK_a			Stechiometrie		log β_n	
	–	Ni^{2+}	Zn^{2+}	–	Ni^{2+}	Zn^{2+}	–	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Ia	3,3[a]	1200[a]	9600[a]	90	1,7	93	11,1	4,8[c]	6,3[d]	1:2[e]	1:2[d]	10,14[e]	5,63[d]
Ib	22[b]	790[b]	180[b]	–	–	–	10,9	–	–	1:3[f]	1:1[f]	–	1,1[f]
IIIa	3,7[a]	520[a]	1800[a]	74	0,8	69	10,8	–	6,2[d]	1:2[e]	1:2[d]	7,69[e]	4,67[d]
IIIb	58[b]	160[b]	150[b]	–	–	–	10,5	–	–	1:3[f]	1:1[f]	–	1,2[f]

[a] $c_{oxim} = c_{M^{2+}} = 1{,}0.10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c_{PNPA} = 4{,}0.10^{-5}$ mol.l^{-1}, $k_0 = 1{,}29.10^{-6}$ s^{-1} (rychlostní konstanta štěpení PNPA v pufrovaném vodném roztoku), [b] $c_{oxim} = c_{M^{2+}} = 4{,}0.10^{-4}$ mol.l^{-1}, $c_{CTAB} = 8{,}0.10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c_{PNPH} = 2{,}0.10^{-5}$ mol.l^{-1}, $k_0 = 3{,}75.10^{-6}$ s^{-1} (rychlostní konstanta štěpení PNPH v pufrovaném roztoku CTAB), [c] cit.[14], [d] určeno z NMR titrací, [e] určeno z polarografických titrací, [f] určeno z kinetických dat

váno NMR titrací[10], která využívá změn v posunech signálů ligandů v ^{1}H NMR spektru po přídavku iontu kovu. Tato metoda však nemohla být aplikována u Ni^{2+} komplexů vzhledem k paramagnetickému charakteru Ni^{2+} iontů. Proto byla využita titrace oximu iontem kovu sledovaná polarograficky. Tato metoda využívá rozdílného půlvlnového potenciálu redukce volné a koordinované oximové skupiny[11,12]. Výsledky NMR a polarografických titrací byly zpracovány programem Opium[13]. Takto byly získány konstanty stability, pK_a a stechiometrie komplexů oximů *Ia*–*Va*. Stechiometrie a stabilita komplexů lipofilních ligandů *Ib* a *IIIb* v micelárním prostředí byla stanovena z kinetických dat (tabulka I).

Pozorovaná reaktivita Zn^{2+} komplexů s ligandy *Ia* a *IIIa* ve vodném roztoku se liší téměř o řád; pozorovaná reaktivita Ni^{2+} komplexu je v případě oximu *Ia* 2,3× větší než v případě oximu *IIIa*. Uvedené rozdíly v pozorované reaktivitě komplexů se stejným iontem kovu lze vysvětlit jejich rozdílnou rovnovážnou koncentrací v roztoku, vyplývající z jejich stability.

Zn^{2+} komplexy oximů *Ia* a *IIIa* v homogenním vodném prostředí hydrolyzují alkanoáty o 1–2 řády rychleji než Zn^{2+} komplexy jejich lipofilních homologů *Ib* a *IIIb* v micelách. Tato překvapivá skutečnost je způsobena rozdílnou stechiometrií a o několik řádů nižší stabilitou 1:1 komplexů v micelárním prostředí.

Za stejných podmínek (tj. při stejné koncentraci iontu kovu i ligandu) je pozorovaná reaktivita Zn^{2+} komplexů o řád vyšší než reaktivita Ni^{2+} komplexů. Tento výsledek je pozoruhodný, neboť vzhledem k nižší stabilitě Zn^{2+} komplexů je jejich koncentrace v roztoku za stejných podmínek téměř o řád nižší než koncentrace Ni^{2+} komplexů. Vysoká pozorovaná reaktivita Zn^{2+} komplexů ve srovnání s Ni^{2+} komplexy je způsobena jejich vysokou nukleofilností (k_2), která je srovnatelná s nukleofilností nekoordinovaného oximátového iontu (tabulka I). V případě Ni^{2+} komplexů je nukleofilnost oximátového iontu snížena koordinací o téměř 2 řády.

LITERATURA

1. Lippard S. J.: *Principles of Bioinorganic Chemistry*, kap. 10. University Science Books, Mill Valley 1994.
2. Feiters M. C., v knize: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Reinhoudt D. N., ed.), sv. 10, kap. 11. Elsevier Science, Oxford 1996.
3. Ridder A. M., Kellogg R. M., v knize: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Murakami Y., ed.), sv. 4, kap. 11. Elsevier Science, Oxford 1996.
4. Fendler J. H., Fendler E. J.: *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York 1975.
5. Scrimin P., Tecilla P., Tonellato U., Bunton C. A.: Colloids Surf., A *144*, 71 (1998).
6. Budka J., Hampl F., Liska F., Scrimin P., Tecilla P., Tonellato U.: J. Mol. Catal. *104*, 201 (1996).
7. Hampl F., Liska F., Mancin F., Tecilla P., Tonellato U.: Langmuir *15*, 405 (1999).
8. Cibulka R., Hampl F., Martinů T., Mazáč J., Totevová S., Liška F.: Collect. Czech. Chem. Commun. *64*, 1159 (1999).
9. Yatsimirski A. K., Gómez-Tagle P., Escalante-Tovar S., Ruiz-Ramírez L.: Inorg. Chim. Acta *273*, 167 (1998).
10. Hynes M. J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. *1993*, 311.
11. Cibulka R., Liška F., Ludvík J.: Collect. Czech. Chem. Commun. *65*, 1630 (2000).
12. Cibulka R., Císařová I., Ondráček J., Liška F., Ludvík J.: Collect. Czech. Chem. Commun. *66*, 170 (2001).
13. Kývala M., Lukeš I.: Sborník CHEMOMETRICS'95, str. 63. Univerzita Pardubice, Pardubice 1995.
14. Saarinen H., Orama M.: Acta Chem. Scand. *52*, 1209 (1998).

R. Cibulka *(Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):* **Hydrolytic Catalysts Based on Alkyl Azinyl Ketoxime Complexes**

Chelates of Ni^{2+} and Zn^{2+} ions with alkyl azinyl ketoximes facilitate hydrolysis of 4-nitophenyl alkanoates, their hydrolytic efficiency being remarkable in several cases. To explain the observed differences in their reactivity, several properties (composition, stability, acidity and nucleophilicity) of the chelates were investigated.

Chem. Listy *95*, 811 – 813 (2001)

SYNTÉZA, KINETIKA A BIOLOGICKÁ AKTIVITA 2-FENYLCHINAZOLIN-4-THIONŮ

JIŘÍ HANUSEK

Katedra organické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: Jiri.Hanusek@upce.cz

Došlo dne 28.VI.2001

Klíčová slova: 2-fenylchinazolin-4-thiony, biologická aktivita, kinetika, cyklizace

Úvod

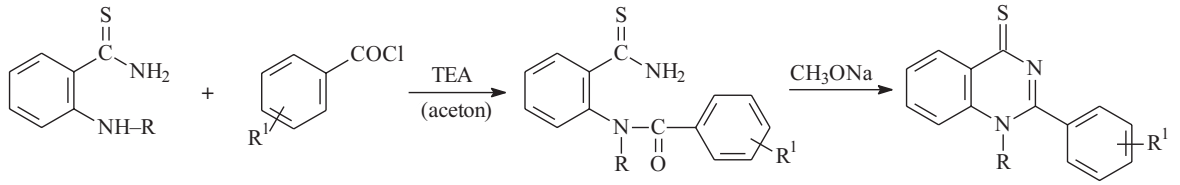
Deriváty chinazolin-4-onu resp. 4-thionu jsou potenciálně použitelné zejména[1] jako humánní léčiva. Zájem o tuto skupinu látek odstartoval objev antimalarické aktivity přírodního alkaloidu *Febrifuginu*. Současně s vývojem nových antimalarik bylo zjištěno, že deriváty chinazolin-4-onu vykazují obecně tlumivý účinek na centrální nervový systém a mají hypnotické, sedativní, analgetické, antipyretické, ale také diuretické vlastnosti. V současné době je registrováno[2] okolo 25 přípravků na bázi chinazolin-4-onu a jeho derivátů.

Téměř neprobádanou oblastí jsou sirná analoga derivátů 2-(subst.fenyl)chinazolin-4-onu, u nichž byla v několika případech[3,4] rovněž nalezena biologická aktivita. Proto jsem věnoval pozornost syntéze a biologické aktivitě z větší části dosud nepopsaných derivátů chinazolin-4-thionu, které byly připraveny cyklizací odpovídajících, rovněž dosud nepopsaných 2-(benzoylamino)thiobenzamidů. Pro optimalizaci syntézy 2-(subst.fenyl)chinazolin-4-thionů byl proveden detailní výzkum vlivu substituce na cyklizační reakci v alkalickém prostředí (methanolát sodný v methanolu).

Syntéza studovaných látek

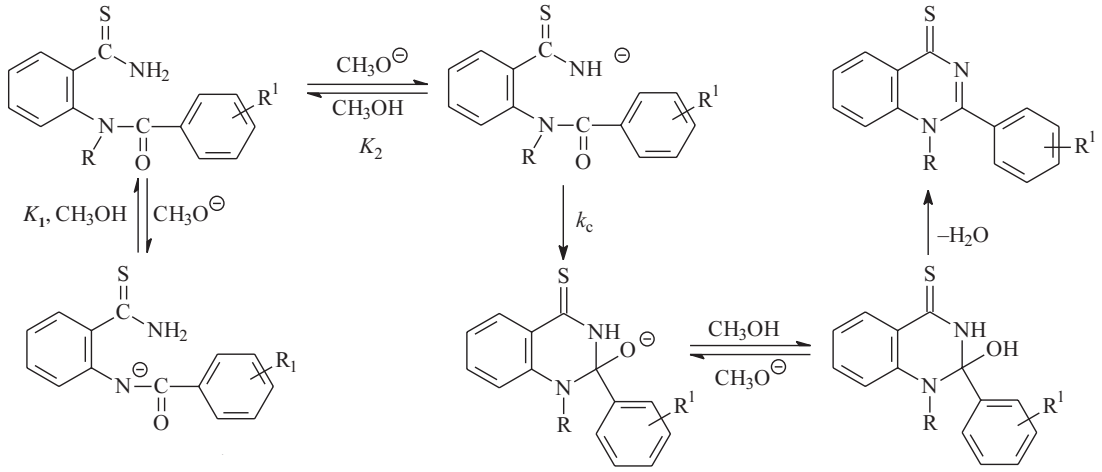
Acylací[5] 2-aminothiobenzamidu resp. 2-(methylamino)-thiobenzamidu substituovanými acylchloridy byly připraveny požadované 2-(benzoylamino)thiobenzamidy, které byly následně cyklizovány v alkalickém prostředí methanolátu sodného na odpovídající 2-(subst.fenyl)chinazolin-4-thiony (schéma 1).

Jak 2-(benzoylamino)thiobenzamidy, tak 2-fenylchinazo-



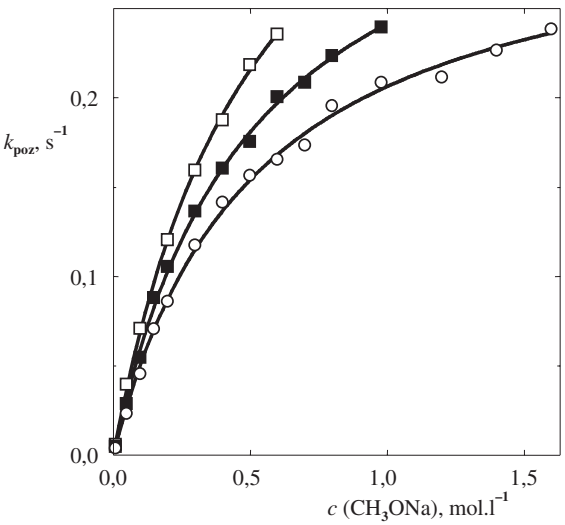
R = H, CH_3
R^1 = 4-CH_3O, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2

Schéma 1

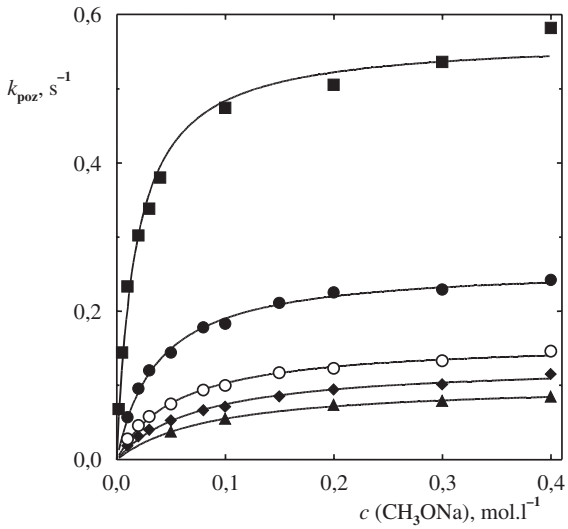


K_1 pro R = H
R = H, CH_3
R^1 = 4-CH_3O, 4-CH_3, H, 4-Cl, 3-NO_2

Schéma 2



Obr. 1. **Závislost pozorované rychlostní konstanty cyklizace k_{poz} 2-(benzoylamino)thiobenzamidů (R = CH_3) na koncentraci methanolátu sodného c (CH_3ONa)**; body představují experimentální hodnoty a křivky jsou vypočteny podle rovnice (*1*) odvozené na základě mechanismu; ○ 4-OCH_3, ■ 4-CH_3, □ 4-H



Obr. 2. **Závislost pozorované rychlostní konstanty cyklizace k_{poz} 2-(benzoylamino)thiobenzamidů (R = H) na koncentraci methanolátu sodného c (CH_3ONa)**; body představují experimentální hodnoty a křivky jsou vypočteny podle rovnice (*2*) odvozené na základě mechanismu; ■ 3-NO_2, ● 4-Cl, ○ H, ◆ 4-CH_3, ▲ 4-OCH_3

Tabulka I
Antimykotická aktivita vůči *Candida albicans* ATCC 44859 (CA), *C. tropicalis* 156 (CT), *C. krusei* E28 (CK), *C. glabrata* 20/I (CG), *Trichosporon beigelii* 1188 (TB), *Trichophyton mentagrophytes* 445 (tm), *Aspergillus fumigatus* 231 (AF) a *Absidia corymbifera* 272 (AC)

Kmen	Doba	MIC [μmol·l^{-1}]			Kmen	Doba	MIC [μmol·l^{-1}]		
	[h]	*I*	*II*	*III*		[h]	*I*	*II*	*III*
(tm)	72	250	31,25	15,6	CG	24	62,5	>125	>500
	120	250	31,25	31,25		48	>250	>125	>500
CA	24	250	125	31,25	TB	24	>250	62,5	125
	48	>250	>125	62,5		48	>250	>125	500
CT	24	>250	>125	>500	AF	24	>250	>125	>500
	48	>250	>125	>500		48	>250	>125	>500
CK	24	>250	62,5	125	AC	24	>250	>125	>500
	48	>250	62,5	500		48	>250	>125	>500

lin-4-thiony byly charakterizovány pomocí spektrálních metod (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-VIS, IR, MS).

Kinetika a mechanismus cyklizační reakce

Detailním studiem cyklizační reakce (schéma 1) bylo zjištěno, že rychlost cyklizace je nelineárně závislá na koncentraci použité báze tj. na koncentraci methanolátu sodného, a to pro celou škálu substituentů jak na atomu dusíku (R = H, CH_3), tak i na benzenovém jádře výchozího 2-(benzoylamino)thiobenzamidu. Na základě navrženého mechanismu (schéma 2) při respektování podmínek pseudoprvního řádu reakce byly pro obě skupiny derivátů (R = H nebo CH_3) matematicky odvozeny vztahy pro pozorovanou rychlostní konstantu k_{poz}, které velice dobře popisují chování systému reakcí. Velmi dobrá shoda experimentálně naměřených dat s teoreticky navrženými rovnicemi (*1*) a (*2*) popisujícími systém reakcí je patrná z obr. 1 a 2.

$$k_{poz} = \frac{k_c . K_2 . [CH_3ONa]}{1 + K_2 . [CH_3ONa]} \qquad \text{pro R} = CH_3 \qquad (1)$$

$$k_{poz} = \frac{k_c . K_2 . [CH_3ONa]}{1 + (K_1 + K_2) . [CH_3ONa]} \qquad \text{pro R} = H \qquad (2)$$

Testování biologické aktivity

Připravené 2-(benzoylamino)thiobenzamidy a 2-fenylchinazolin-4-thiony byly testovány na antimykotickou, antialgální a antituberkulotickou aktivitu.

Antimykotická aktivita byla testována *in vitro* mikrodiluční bujonovou metodou[6] za použití živného média RPMI 1640 (SEVAC) při pH 7. Minimální inhibiční koncentrace MIC byly stanoveny po 24 a 48 hodinách statické inkubace při 35 °C. Z 2-(benzoylamino)thiobenzamidů byly aktivní (tab. I) pouze deriváty s R = H (*I*, R = R^1 = H; *II*, R = H, R^1 = 4-Cl; *III*, R = H, R^1 = 3-NO_2). Pro účinek je patrně nutná přítomnost jednoho vodíku na aminoskupině v poloze 2, protože 2-(benzoylamino)thiobenzamidy s *N*-methylskupinou (R = CH_3) byly zcela neaktivní. Rovněž cyklizace 2-(benzoylamino)thiobenzamidů na deriváty chinazolin-4-thionu vedla vždy k neúčinným látkám.

Dále byla studována inhibice produkce chlorofylu v zelených řasách *Chlorella vulgaris*. Vyšší antialgální aktivita NH derivátů (R = H) v porovnaní s *N*-methylderiváty (R = CH_3) indikuje význam přítomnosti vodíku na aminoskupině sloučeniny, interagujícího s algálním fotosyntetickým aparátem. Ve skupině 2-(benzoylamino)thiobenzamidů byla nejúčinnější látka s R = CH_3, R^1 = 4-Cl (IC_{50} = 0,033 mmol·l^{-1}). Mezi chinazolin-4-thiony byl nejúčinnější derivát s R = CH_3 a R^1 = H (IC_{50} = 0,031 mmol·l^{-1}). Lze konstatovat, že studované sloučeniny nevykazovaly příliš vysokou antialgální aktivitu, což může souviset s jejich sníženou rozpustností ve vodě, která má za následek jejich limitovaný průchod hydrofilními částmi thylakoidní membrány.

Antituberkulotická aktivita byla testována v rámci programu TAACF (Tuberculosis Antimicrobial Acquisition and Coordinating Facility). Byla sledována inhibiční aktivita proti kmeni *Mycobacterium tuberculosis* H_{37}Rv při koncentraci 6,25 μg·ml^{-1}, která se pohybovala od 1 do 51 % inhibice v porovnání s komerčním standardem.

Autor děkuje za finanční podporu Grantové agentuře ČR (grant č. 203/01/0227).

LITERATURA

1. Amin A. H., Mehta D. R., Samarth S. S.: Fortschr. Arzneimittelforsch. *14*, 218 (1970).
2. Negwer M.: *Organic-Chemical Drugs and Their Synonyms*, 7. vyd. Akademie Verlag, Berlin 1994.
3. Juby P. F., Hudyma T. W. (Bristol-Myers Co.): U.S. 4,079,057; Chem. Abstr. *89*, 24358 (1978).
4. Shiba S. A., El-Khamry A. A., Shaban M. E., Atia K. S.: Pharmazie *52*, 189 (1997).
5. Hanusek J., Hejtmánková L., Kubicová L., Sedlák M.: Molecules *6*, 323 (2001).
6. Klimešová V., Svoboda M., Waisser K., Macháček M., Buchta V., Odlerová Ž.: Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. *329*, 438 (1996).
7. Wellburn A. R. J.: Plant Physiol. *144*, 307 (1994).

J. Hanusek *(Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice):* **Synthesis, Kinetics, and Biological Activity of 2-Phenylquinazoline-4-thiones**

Derivatives of quinazolin-4-one and -4-thione are potential drugs. At present, about 25 preparations based on quinazolin-4-one are registered. An almost unexplored area is that of sulfur analogues of 2-(substituted phenyl)quinazolin-4-one derivatives, some of which also showing biological activity. Therefore, attention was focused on synthesis and biological activity of a series of mostly unpublished quinazolin-4-thione derivatives. The required 2--benzamidothiobenzamides were prepared by acylation of 2-aminothiobenzamide with benzoyl chlorides and subsequent cyclisation in alkaline medium. A detailed study of the cyclisation has revealed that its rate depends nonlinearly on concentration of the base used. Selected compounds have been tested for antialgal, antimycotic, and antitubeculotic activity.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

TEORETICKÉ POSOUZENÍ POUŽITELNOSTI TECHNIKY STATICKÉ HEAD-SPACE PŘI ANALÝZE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK V ZEMINÁCH

HANA ČERMÁKOVÁ, JOSEF JANKŮ, MARTIN KUBAL a JIŘÍ ČERMÁK

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: hana.cermakova@vscht.cz, josef.janku@vscht.cz, martin.kubal@vscht.cz, cermakrk@vscht.cz

Došlo dne 10.V.2001

Klíčová slova: statická head-space, stanovení těkavých organických látek (VOCs) v zeminách, vliv charakteristik zemin

1. Úvod

Spolehlivá analýza minoritních složek tuhých materiálů je jedním z nejobtížnějších problémů, které aplikovaná analytická chemie v současné době řeší. Problém přitom zpravidla nespočívá ani tak v analýze samotné, jako spíše ve vzorkování, předúpravě vzorku a v následné interpretaci zjištěných výsledků. Specifickou skupinou často analyzovaných tuhých materiálů jsou zeminy kontaminované těkavými látkami. Odběr vzorků takto kontaminovaných zemin klade mimořádné nároky jak na pracovníky, tak i na použité vybavení. Klasickým způsobem analýzy těkavých látek v zeminách bývá zpravidla rozpouštědlová extrakce a následné stanovení pomocí plynové chromatografie.

Je-li analýza kontaminovaných zemin součástí činností souvisejících s ochranou životního prostředí (a to je téměř vždy), dochází k zajímavému paradoxu. Při analýze relativně nepatrného množství kontaminantu bývá spotřebováno řádově větší množství extrahujícího rozpouštědla (např. methanolu, freonu), takže při puristickém pohledu na ochranu životního prostředí přináší taková analýza efekt silně záporný. Nikoli ovšem tento důvod, ale spíše cena používaných rozpouštědel stojí na počátku úsilí vyvíjet modifikované techniky analýzy těkavých látek, mezi kterými vystupuje do popředí technika tzv. head- -space analýzy[1]. Tato analytická metoda spočívá v uzavření vzorku tuhého materiálu obsahujícího těkavou složku do utěsněné vzorkovnice, v následném dosažení rovnovážného stavu (kdy část těkavé složky přejde do plynné fáze) a poté v odběru a analýze této fáze. Jako plynná fáze je v nejjednodušším případě používán vzduch; může být použit i inertní plyn, např. dusík. V rámci head-space techniky se rozlišují dvě modifikace – statická a dynamická. Technika dynamického head-space je výrazně složitější, neboť plyn nad zeminou není pouze jednorázově odebrán, ale je postupně zeminou prosáván a zpravidla následně veden přes sorpční jednotku, kde se těkavá látka koncentruje. Technika statické head-space je pro svou jednoduchost poměrně často používána[1] při analýze kontaminovaných zemin, zpravidla ovšem pouze pro orientační stanovení. V této souvislosti se nabízí zajímavá otázka, za jakých podmínek by byl obsah kontaminantu v plynné fázi dostatečný k tomu, aby se technika statické head-space mohla použít se spolehlivými výtěžky.

2.1. Postup statické head-space analýzy

Předpokládejme, že vzorek zeminy kontaminované těkavými látkami umístíme do utěsněné vzorkovnice, kde určitou část vnitřního prostoru zaujímá vzduch. Předpokládejme dále, že zemina obsahuje určité množství vody – půdní vlhkost[2]. Necháme-li v tomto systému ustavit rovnováhu, potom se těkavý kontaminant rozdělí mezi přítomnou tuhou, kapalnou a plynnou fázi. Pokud by se v rámci tohoto rovnovážného rozdělení dostatečné množství kontaminantu vyskytovalo ve vzduchu, a tento vzduch by se podařilo jednorázově odsát a následně analyzovat, můžeme teoreticky doporučit statickou head-space metodu za vhodnou pro tuto zeminu. V následujícím textu je ukázáno, za jakých podmínek můžeme teoreticky očekávat, že daný kontaminant je přítomen především v plynné fázi.

2.2. Odvození distribuce kontaminantu mezi jednotlivé fáze pro systém statické head-space

Předpokládejme, že v uzavřené vzorkovnici bude množství sušiny zeminy M_S [g], množství vody M_W [g] a množství vzduchu M_A [g]. Kontaminant, jehož celkové množství ve vzorkovnici je M_C [g], se v rovnováze rozdělí na relativní podíl vázaný v zemině X_S, relativní podíl rozpuštěný ve vodě X_W a relativní podíl nacházející se ve vzduchu X_A. Platí vztah:

$$X_S + X_W + X_A = 1 \qquad (1)$$

Předpokládejme dále, že přítomná voda bude zcela pokrývat povrch částic zeminy[2]. Tento předpoklad je přijatelný již při poměrně malém obsahu vody[3,4]. Při popisu rovnovážného rozdělení kontaminantu tak budeme uvažovat rovnováhu zemina–voda a voda–vzduch. Rovnovážné rozdělení kontaminantu mezi zeminu a vodu můžeme popsat s pomocí rozdělovacího koeficientu K_{SW} [g vody/g zeminy], který je pro VOC definován vztahem:

$$K_{SW} = C_S/C_W = (X_S.M_C/M_S) / (X_W.M_C/M_W) \qquad (2)$$

kde C_S je rovnovážná koncentrace kontaminantu v zemině [$mg.g^{-1}$] a C_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [$mg.g^{-1}$].

Poněkud neobvyklá jednotka koeficientu K_{SW} není v souladu s SI soustavou, nicméně odpovídá běžně používané praxi[5] a pro oblast analýzy kontaminovaných zemin je považována za vhodnou. Pokud přijmeme zjednodušující předpoklad, že v tuhé fázi se kontaminant sorbuje zejména na organickém

uhlíku, což je platné pro zeminy[2] s minimální vlhkostí 4 % a obsahem organického uhlíku[6,7] větším než 0,1 %, tudíž se jiné sorpční mechanismy výrazněji neuplatňují, potom můžeme rozdělovací koeficient vyjádřit rovněž vztahem:

$$K_{SW} = K_{OC}.(OC/100) \qquad (3)$$

kde K_{OC} představuje sorpční koeficient na organický uhlík a *OC* vyjadřuje procentuální hmotnostní obsah organického uhlíku v zemině. Sorpční koeficient na organický uhlík pro určitý kontaminant lze vyjádřit podle empirických vztahů[8] za použití rozdělovacího koeficientu oktanol–voda (K_{OW}).

Za předpokladu nízkých koncentrací kontaminantu bude jeho rovnovážné rozdělení mezi vodu a vzduch snadno vyjádřeno pomocí Henryho konstanty H_i (v bezrozměrném vyjádření), která je určena vztahem:

$$H_i = c_A/c_W \qquad (4)$$

kde c_A je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vzduchu [mg.m^{-3}] a c_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [mg.m^{-3}].

Koncentrace c_A a c_W jsou však vztaženy na m^3 média (frakce), tzn. musí být vyjádřeny v jednotkách mol.m^{-3}, příp. mg.m^{-3}. Pro naše odvození však musí být Henryho konstanta vztažena na kg média (frakce):

$$H_i' = H_i.\rho_W/\rho_A = C_A/C_W \qquad (5)$$

kde C_A je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vzduchu [mg.g^{-1}], C_W je rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě [mg.g^{-1}], ρ_A je hustota vzduchu ve vzorkovnici [g.cm^{-3}] a ρ_W je hustota vody ve vzorkovnici [g.cm^{-3}].

Pak je možno pokračovat v odvozování:

$$H_i' = C_A/C_W = (X_A.M_C/M_A) / (X_W.M_C/M_W) \qquad (6)$$

Z rovnic (*2*), (*3*) a (*4*) můžeme vyjádřit relativní podíly kontaminantu v jednotlivých fázích:

$$X_A = (H_i'.X_W.M_A) / M_W \qquad (7)$$

$$X_W = (X_A.M_W) / (H_i'.M_A) \qquad (8)$$

$$X_S = (X_W.M_S.K_{OC}.OC) / (M_W.100) \qquad (9)$$

2.3. Výsledky a diskuse

Kombinací rovnic (*1*), (*7*), (*8*) a (*9*) dostaneme vztah pro výpočet relativního podílu kontaminantu ve vzduchu X_A, závislý pouze na rozdělovacích koeficientech a známých parametrech zeminy a systému:

$$X_A = 1 / [1 + (M_W/H_i'.M_A) + (K_{OC}.OC.M_S/H_i'.M_A.100)] \qquad (10)$$

S pomocí rovnice (*10*) již potom lze vypočítat, jakým způsobem se daný kontaminant rozdělí v rovnováze mezi zeminu (o daném obsahu organického uhlíku), vodu a vzduch. Pokud zohledníme běžnou vzorkovací rutinu, můžeme například předpokládat, že do vzorkovnice o objemu 1000 ml umístíme při vzorkování například 200 g zeminy, která bude obsahovat 15 % vody. Dosadíme-li tyto parametry do rovnice (*10*), dostaneme pro obsah 0,1–15 % organického uhlíku v zemině závislosti ukázané na obr. 1. K výpočtu byly použity parametry z tabulky I.

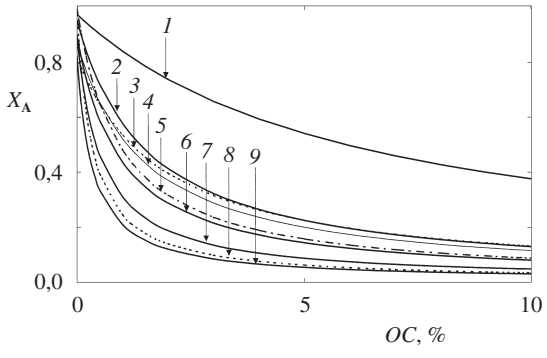
Z obr. 1 jednoznačně vyplývá, že přítomnost všech vybraných kontaminantů ve vzduchu je silně závislá na množství organického uhlíku v zemině. Proto analytická metoda statické head-space bude mít kvantitativní využití pro analytické stanovení VOC především pro zeminy s nízkým obsahem organického uhlíku. V rámci zvolené skupiny látek se za nejvhodnější kontaminant pro tuto metodu jeví tetrachlormethan, který se díky své relativně vysoké Henryho konstantě a naopak nízkému K_{SW} zdržuje v plynné fázi „nejochotněji".

V souvislosti s výsledky na obr. 1 je nutné připomenout, že jako jediný sorpční mechanismus byla uvažována sorpce na organický uhlík. Ve skutečnosti se mohou uplatňovat ještě další sorpční mechanismy, které podíl kontaminantu ve vzduchu snižují. Jestliže se vybrané těkavé látky v zásadě příliš neodlišují svojí „ochotou" vyskytovat se za daných podmínek ve vzduchu, potom mezi nimi existují zásadní rozdíly v distri-

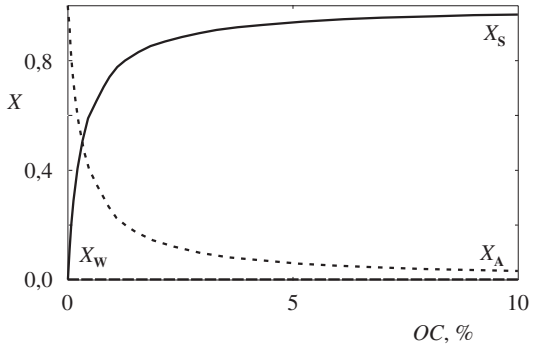
Tabulka I
Rovnovážné parametry vybraných látek

VOC – kontaminant	Rozpustnost[a]	b.v. [°C]	H_i	K_{OC} [ml.g^{-1}]
n-Dekan	0,05	174	202	294673[b]
n-Heptan	3,57	98,4	36,7	18741[c]
Trichlormethan	8000	61,2	0,145	44,7
Tetrachlormethan	800	76,8	1,170	91,2
Tetrachlorethylen	150	120,8	0,646	209
Benzen	1700	80,1	0,226	83,2
Toluen	500	110,8	0,270	269
Xyleny	180	139,3	0,283	158
Chlorbenzen	450	132,1	0,149	251

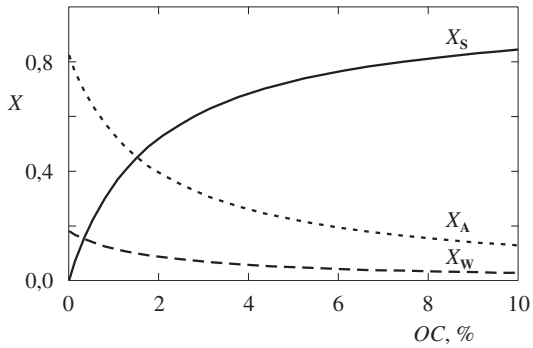
[a] Rozpustnost ve vodě při 25 °C v mg.l^{-1}, [b] odhadnuto podle $K_{OC} = 0{,}63\ K_{OW}$ (cit.[8]), [c] odhadnuto podle $K_{OC} = 0{,}41\ K_{OW}$ (cit.[8])



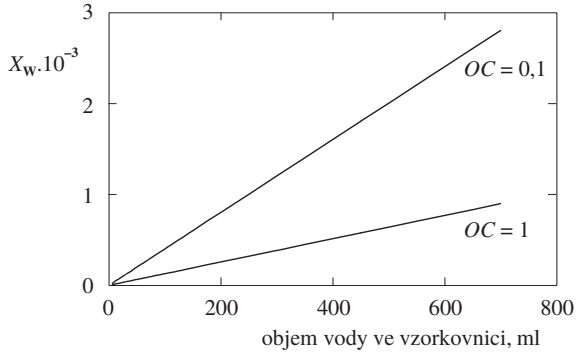
Obr. 1. **Rovnovážný podíl těkavého kontaminantu ve vzduchu v závislosti na *OC*** (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %); *1* – tetrachlormethan, *2* – tetrachlorethylen, *3* – trichlormethan, *4* – benzen, *5* – *n*-heptan, *6* – xylen, *7* – toluen, *8* – *n*-dekan, *9* – chlorbenzen



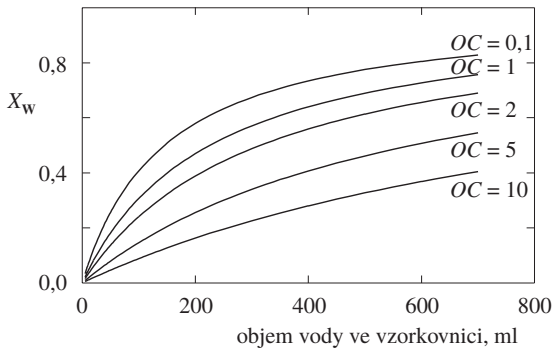
Obr. 2. **Distribuce *n*-dekanu mezi zeminu X_S, vodu X_w a vzduch X_A v závislosti na obsahu organického uhlíku** (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %)



Obr. 3. **Distribuce trichlormethanu mezi zeminu X_S, vodu X_w a vzduch X_A v závislosti na obsahu organického uhlíku** (pro 1000 ml vzorkovnici, 200 g zeminy o vlhkosti 15 %)



Obr. 4. **Zastoupení *n*-dekanu ve vodě obsažené ve vzorkovnici** (1000 ml vzorkovnice, 200 g zeminy)



Obr. 5. **Zastoupení trichlormethanu ve vodě obsažené ve vzorkovnici** (1000 ml vzorkovnice, 200 g zeminy)

buci mezi vodou a zeminou. Jako hraniční příklady můžeme v této souvislosti zvolit *n*-dekan a trichlorethylen, které se výrazně odlišují svojí polaritou, potažmo rozpustností ve vodě. Na obr. 2 a 3 jsou ukázány distribuce těchto dvou látek v systému zemina–voda–vzduch.

V případě typicky nepolárního *n*-dekanu, tedy látky s minimální rozpustností ve vodě, je téměř veškerý potenciální kontaminant absorbován v zemině (obr. 2). Výjimku tvoří pouze skupina zemin s nízkým obsahem organického uhlíku (do cca 1 %). Suma *n*-dekanu přítomného ve vodě a ve vzduchu se u zemin s obsahem organického uhlíku nad 3 % pohybuje v jednotkách procenta. V zásadě lze konstatovat, že v těchto podmínkách ($OC > 3$ %) neexistuje rozumný způsob, jak zvýšit relativní zastoupení *n*-dekanu ve vzduchu či vodě, a tím tuto látku zpřístupnit statické head-space analýze. Bylo by totiž nutné buď snížit hmotnost zeminy ve vzorkovnici na příliš malé množství, nebo zvětšit vzorkovnici na příliš velký objem.

Výrazně odlišným způsobem se potom v naší vzorkovnici chová trichlormethan. Z obr. 3 vidíme, že pro nízké obsahy organického uhlíku v zemině i přes relativně nízkou vlhkost zeminy se určitý podíl trichlormethanu nachází v přítomné vodě. Odsátí a analýza vzduchu je jedna z možností analýzy, ale nabízí se i další varianta, neboť látka přítomná ve vodě je již podstatně lépe přístupná měření nežli látka absorbovaná v zemině. Zkusme se nyní podívat, jakým způsobem by se změnila distribuce *n*-dekanu a trichlormethanu vzhledem k přítomné vodě v případě, kdy bychom v 1000 ml vzorkovnici ponechali uvažovaných 200 g zeminy, ale přidávali bychom vodu (za předpokladu ustavení rovnováhy). Výsledky těchto výpočtů jsou ukázány na obr. 4 a 5.

Z obr. 4 je patrné, že podíl *n*-dekanu ve vodě se nijak výrazně neliší pro zeminy s různou úrovní obsahu organické hmoty, stále se pohybujeme řádově v desetinách až setinách procent. Naproti tomu, jak můžeme sledovat na obr. 5, v případě trichlormethanu s rostoucím objemem přidané vody do systému zpřístupňujeme větší množství kontaminantu z pevné matrice pro analýzu. To platí v dosti značné míře i pro zeminy s vysokým obsahem organického uhlíku, tudíž i pro tyto zeminy bychom měli být schopni zjistit úroveň znečištění zeminy polárními těkavými kontaminanty.

3. Závěr

Distribuce těkavých organických kontaminantů ve studovaném modelovém systému ($OC > 0{,}1$ %, vlhkost > 4 %) vzduch–voda–zemina je velmi závislá na obsahu organického uhlíku. V modelovém systému s klesajícím obsahem organického uhlíku v zemině množství těkavé látky ve vzduchu roste bez ohledu na její polaritu. Proto typy zemin s nízkým obsahem organického uhlíku jsou vhodné pro aplikaci analytické metody statické head-space.

Jak vyplývá z výsledků této studie, distribuce polárních

těkavých organických kontaminantů v modelovém systému (*OC* > 0,1 %, vlhkost > 4 %) vzduch–voda–zemina je především závislá na obsahu vody. S rostoucím poměrem voda:zemina roste rovnovážný podíl kontaminantu ve vodě. Analýzou vodné fáze pak můžeme poměrně snadno a se značnou přesností v rozmezí akceptovatelných hodnot nejistot stanovit polární kontaminant původně přítomný v zemině. Eliminujeme tak vliv jedné ze značně proměnlivých charakteristik zeminy, a to obsah organického uhlíku, na výtěžnost metody.

LITERATURA

1. Čermáková H., Čermák J., Janků J., Kubal M.: EKO *2*, 16 (2000).
2. Batterman S., Kulshrestha A., Cheng H.: Environ. Sci. Technol. *29*, 171 (1995).
3. Steinberg S. M., Pignatello J. J., Sawhney B. L.: Eniron. Sci. Technol. *21*, 1201 (1987).
4. Maraqua M. A., Wallace R. B., Voice T. C.: J. Contam. Hydrol. *36*, 53 (1999).
5. Metodický pokyn MŽP ČR *k zajištění procesu nápravy starých ekologických zátěží: Kritéria znečistění zemin a podzemní vody*. Příloha Zpravodaje MŽP *8*, 17 (1996).
6. Ball W. P., Roberts V. P.: Environ. Sci. Technol. *25*, 1223 (1991).
7. Morrissey F. A., Grismer M. E.: J. Contam. Hydrol. *36*, 291 (1999).
8. Kuo J.: *Practical Design Calculations for Ground Water and Soil Remediation*. Levis Publishers, New York 1999.

H. Čermáková, J. Janků, M. Kubal and J. Čermák *(Departmant of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):* **Theoretical Assessment of Applicability of the Static Head-Space Technique for Analysis of Volatile Organic Compounds in Soils**

Many problems appear when the multi-parameter and multiphase matrices such as the soils contaminated by volatile organic compounds are analysed. The main problem is to transfer the contaminants into another medium to make them accessible to analysis because they are often captured in various ways in the solid matrix (on the present organic carbon). The relatively expensive and environmental unfriendly solvent extraction is used for this purpose in common practice. The present study is based on the analyses of air (static head-space method) and water (extraction method) as extraction medium. The relationships for contaminants distribution in the model air-water-soil system were derived. The behaviour of selected volatile substances was predicted for various soil parameters (organic carbon content and moisture content) on the basis of derivated relationships. The suitability of the individual analysable phases is discussed in dependence on the soil characteristics and the contaminant types according the calculated distribution of contaminants in a model system.

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem

oslaví dne 1. ledna 2002

50 let své existence.

Setkání bývalých i současných zaměstnanců se uskuteční v úterý 22. ledna 2002 ve 13 hodin v budově ústavu a bude pokračovat společným posezením v restauraci Budvarka.

NEPŘÍMÉ EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ VÝPARNÉHO TEPLA APLIKACÍ ANTOINEOVY ROVNICE

RADEK ŠULC a MILAN DUFEK

Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické, Technická 4, 166 07 Praha, e-mail: sulcr@fsid.cvut.cz

Došlo dne 2.V.2001

Klíčová slova: Antoineova rovnice, výparné teplo, teorém korespondujících stavů, rozdíl kompresibilitních faktorů

Úvod

Termodynamickou fázovou rovnováhu jednosložkové soustavy kapalina – pára je možno popsat modifikovanou Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí:

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h^{\mathrm{výp}}}{\left(z^{\mathrm{g}} - z^{\mathrm{l}}\right)RT^2} = \frac{\Delta h^{\mathrm{výp}}}{\Delta z RT^2} \qquad (1)$$

kde $\Delta h^{\mathrm{výp}}$ – výparné teplo, $\Delta v = v^{\mathrm{g}} - v^{\mathrm{l}}$ – rozdíl molárních objemů syté páry a syté kapaliny, $\Delta z = z^{\mathrm{g}} - z^{\mathrm{l}}$ – rozdíl kompresibilitních faktorů syté páry a syté kapaliny, p – tlak nasycených par při teplotě T, R – univerzální plynová konstanta.

Rovnice (*1*) umožňuje:
- výpočet výparného tepla, je-li známa závislost tlaku nasycených par na teplotě $p = \mathrm{f}(T)$ při fázové přeměně,
- výpočet závislosti $p = \mathrm{f}(T)$ při fázové přeměně, je-li známa závislost výparného tepla na teplotě $\Delta h^{\mathrm{výp}} = \mathrm{f}(T)$.

Aplikace rovnice (*1*) vyžaduje znalost rozdílu kompresibilitních faktorů syté parní a kapalné fáze Δz. Pro stanovení kompresibilitních faktorů je možné použít metod založených na teorému korespondujících stavů, např.:

Haggenmacherův vztah[1]

$$\Delta z = \left(1 - \frac{p_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}^3}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

Othmerův vztah[1]

$$\Delta z = 1{,}003 - 0{,}66\, p_{\mathrm{r}}^{0{,}74} \qquad (3)$$

kde T_{r} – redukovaná teplota, $T_{\mathrm{r}} = T/T_{\mathrm{k}}$, p_{r} – redukovaný tlak, $p_{\mathrm{r}} = p/p_{\mathrm{k}}$, nebo se velmi často v oblasti nízkých tlaků předpokládá

$$\Delta z = 1 \qquad (4)$$

a rovnice (*1*) přechází v klasickou Clausiovu-Clapeyronovu rovnici předpokládající ideální chování parní fáze a zanedbávající objem kapalné fáze.

Vztahy založené na teorému korespondujících stavů vyžadují znalost kritických veličin – kritické teploty a kritického tlaku. Kritické veličiny však nejsou změřeny pro všechny látky. Jsou-li kritické veličiny známy, je možné využít pro výpočet tlaku nasycených par nebo výparného tepla široké škály metod založených na teorému korespondujících stavů – např. Pitzerova, Riedelova, Gamsonova rovnice pro tlak nasycených par, Watsonova, Riedelova, Vetereho, Kleinova rovnice pro výparné teplo.

Nepřímé stanovení výparného tepla

Přímé experimentální stanovení výparného tepla je náročné. Proto se často stanovuje nepřímo, měřením závislosti tlaku nasycených par na teplotě $p = \mathrm{f}(T)$ a následným výpočtem dle vztahu:

$$\Delta h^{\mathrm{výp}} = \Delta z RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} \qquad (5)$$

kde $\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}T$ se vypočte z naměřené závislosti tlaku nasycených par na teplotě $p = \mathrm{f}(T)$.

Přesnost vypočtených hodnot výparného tepla závisí kromě jiného na přesnosti stanovení rozdílu kompresibilitních faktorů Δz. Při aplikaci předpokladu (*4*), tj. $\Delta z = 1$, s rostoucí teplotou roste nepřesnost výpočtu a při normální teplotě varu T_{nv} činí průměrně cca 5 %.

Cílem tohoto příspěvku je:
- navrhnout korelaci pro Δz v oblasti nízkých tlaků do normální teploty varu, která by nevyžadovala znalost kritických veličin,
- navrhnout metodiku pro stanovení parametrů této korelace,
- provést ověření navržené korelace a metodiky na publikovaných literárních datech.

Antoineova rovnice

Nejznámější rovnicí vyjadřující závislost tlaku nasycených par na teplotě je rovnice Antoineova:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \qquad (6)$$

kde t – teplota nasycených par, p – tlak nasycených par při teplotě t, A, B, C – konstanty Antoineovy rovnice.

Spojením (*5*) a (*6*) a úpravou získáme:

$$\Delta h^{\mathrm{výp}} = 2{,}3026\, \Delta z\, \frac{BRT^2}{\left(t + C\right)^2} \qquad (7)$$

Výhodou Antoineovy rovnice je její jednoduchost, dobrá přesnost a možnost přímého výpočtu teploty ze známého tlaku sytých par. Dle[2] se nejčastěji používá v rozsahu 5–150 kPa, ale lze ji použít až do $T_{\mathrm{r}} = 0{,}8$. V blízkosti kritického bodu se musí použít složitější rovnice nebo rozdělit uvažovaný interval do více podintervalů a v každém stanovit konstanty.

Tabulka I
Srovnání literárních a vypočtených dat tenze nasycených par a výparného tepla

Parametr	Voda		Hexan		Cyklohexan	
	cit.[4]	tato studie	cit.[4]	tato studie	cit.[4]	tato studie
Tenze par						
A	7,19621	7,18335	5,97188	5,99823	5,97636	5,96145
B	1730,63	1724,5	1154,34	1169,38	1206,47	1199,14
C	233,426	233,074	222,34	224,146	223,136	222,391
rozsah t [°C]	1–100	1–100	–54–69	–20–69	7–81	10–81
s_p [kPa]	0,1235	0,0458	0,1096	0,0082	0,0737	0,0073
s_p [% p_{nv}]	0,122	0,045	0,108	0,008	0,073	0,007
I_{yx}	1	1	1	1	1	1
Δz_{nv_IND}	0,020	0,0186	0,0530	0,0535	0,0430	0,0419
$t_{0,1}$ [°C]	–22,3	–22,3	–56,8	–57	–50,2	–50,2
Výparné teplo						
Δz_{nv_IND}	0,0186		0,0535		0,0419	
$t_{0,1}$ [°C]	–22,3		–57		–50,2	
rozsah t [°C]	1–100		–20–69		10–81	
s_h [kJ.kmol^{-1}]						
– bez korekce	909	816	2135	2031	1610	1570
– s korekcí IND	272	230	1068	881	383	394
– s korekcí Watson	1284	1361	1087	901	463	494
s_h (% $\Delta h_{nv}^{výp}$)						
– bez korekce	2,236	2,008	7,395	7,035	5,369	5,238
– s korekcí IND	0,670	0,565	3,700	3,053	1,277	1,314
– s korekcí Watson	3,158	3,348	3,763	3,121	1,544	1,649
I_{yx}						
– bez korekce	0,9596	0,9675	0,7633	0,7888	0,7623	0,7754
– s korekcí IND	0,9964	0,9975	0,9463	0,9638	0,9858	0,9849
– s korekcí Watson	0,9176	0,9068	0,9444	0,9621	0,9791	0,9761

Navržená korelace Δz

Pro oblast nízkých tlaků do normální teploty varu T_{nv} navrhujeme bezrozměrnou závislost rozdílu kompresibilitních faktorů Δz ve tvaru mocninné závislosti:

$$\Delta z^*(t^*) = 1 - t^{*m} \qquad (8)$$

kde bezrozměrný rozdíl kompresibilitních faktorů Δz^* je definován vztahem:

$$\Delta z^*(t^*) = \frac{\Delta z(t^*) - \Delta z_{nv}}{1 - \Delta z_{nv}} \qquad (9)$$

kde $\Delta z(t^*)$ – rozdíl kompresibilitních faktorů při teplotě t^*, Δz_{nv} – rozdíl kompresibilitních faktorů při normální teplotě varu.

Bezrozměrná teplota t^* je definována vztahem:

$$t^* = \frac{t - t_{0,1}}{t_{nv} - t_{0,1}} = \frac{t - \frac{B}{A+1} - C}{t_{nv} - \frac{B}{A+1} - C} \qquad (10)$$

kde t – teplota, $t_{0,1}$ – teplota varu při tlaku 0,1 kPa, vypočtená z Antoineovy rovnice, t_{nv} – teplota normálního varu.

Navržený vztah je založen na předpokladu, že pro $p \to 0$ se $\Delta z \to 1$.

Exponent m byl navržen empiricky:

$$m = 7/2 \qquad (11)$$

Spojením (*8*), (*9*), (*11*) a úpravou, rozdíl Δz se vypočte dle vztahu:

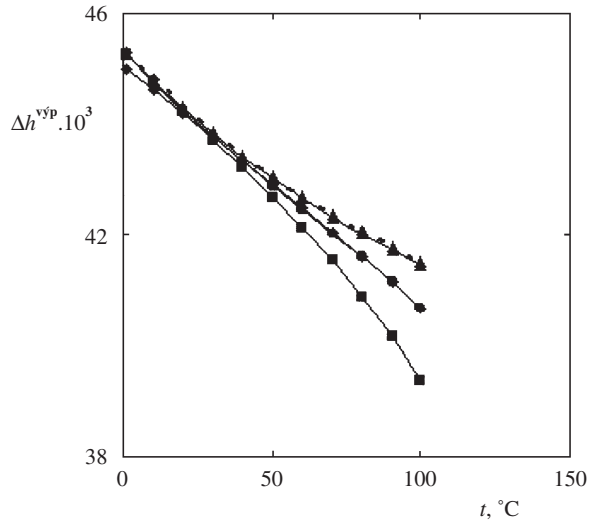
$$\Delta z = 1 - (1 - \Delta z_{nv})\, t^{*7/2} \qquad (12)$$

Rozdíl kompresibilitních faktorů při normální teplotě varu Δz_{nv} se stanoví individuálně pro každou látku, je-li známo její výparné teplo při normální teplotě varu $\Delta h_{nv}^{výp}$, dle vztahu:

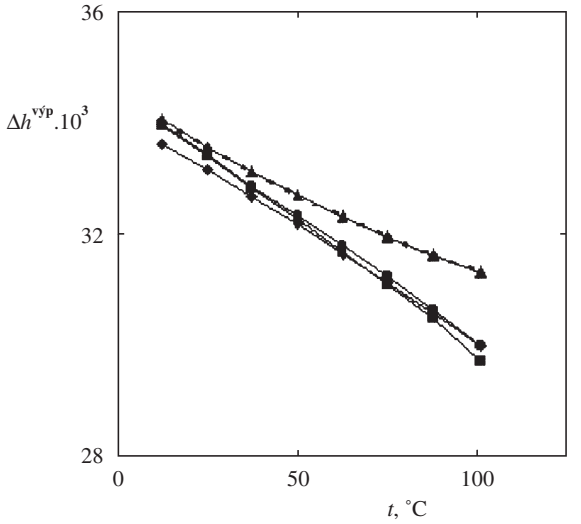
$$\Delta z_{nv} = \frac{\Delta h_{nv}^{výp}}{\frac{2{,}3026\, BRT_{nv}^2}{(t_{nv} + C)^2}} \qquad (13)$$

kde $\Delta h_{nv}^{výp}$ – známé výparné teplo při normální teplotě varu t_{nv}.

Není-li známo normální výparné teplo $\Delta h_{nv}^{výp}$, použije se



Obr. 1. **Voda – srovnání vypočteného a publikovaného výparného tepla** [kJ.kmol^{-1}], Antoineova rovnice $\Delta h^{výp} = f(t)$, ◆ literární data, -▲- cit.[4] – bez korekce, –▲– studie – bez korekce, ● studie – s korekcí IND, ■ studie – s korekcí Watson



Obr. 2. **Cyklohexan – srovnání vypočteného a publikovaného výparného tepla** [kJ.kmol^{-1}], Antoineova rovnice $\Delta h^{výp} = f(t)$, ◆ literární data, -▲- cit.[4] – bez korekce, –▲– studie – bez korekce, ● studie – s korekcí IND, ■ studie – s korekcí Watson

Watsonem navržená průměrná hodnota:

$$\Delta z_{nv} = 0{,}95 \qquad (14)$$

Postup ověření navržené korelace

Navržený vztah (*12*) pro výpočet rozdílu kompresibilitních faktorů Δz byl ověřen pomocí publikovaných dat tlaku nasycených par a výparného tepla.

Bylo provedeno srovnání publikovaných dat a námi vypočtených dat dle následující metodiky:

1. Vyhodnocení Antoineových konstant z publikovaných dat tlaku nasycených par. Vzhledem k tomu, že literární data jsou již vyrovnaná data, nebyly konstanty vyhodnoceny dle metodiky NIST (cit.[3]), ale zjednodušeně iteračně metodou nejmenších čtverců minimalizací tak, aby součet čtverců tlaků byl minimální.

2. Srovnání publikovaných dat tlaku nasycených par s vypočtenými hodnotami tlaku nasycených par pro námi vypočtené Antoineovy konstanty a publikované konstanty[4].

3. Srovnání publikovaných dat výparného tepla s hodnotami výparného tepla vypočtenými dle vztahu (*7*) pro námi vypočtené Antoineovy konstanty a publikované konstanty[4]:

a. bez korekce Δz, tj. pro $\Delta z = 1$; (ve výsledcích označeno „bez korekce“),

b. s korekcí Δz pro individuálně stanovenou diferenci Δz_{nv} pro každou látku dle vztahu (*12*) a (*13*); (ve výsledcích označeno „s korekcí IND“),

c. s korekcí Δz pro Watsonovu průměrnou hodnotu Δz_{nv} dle vztahu (*12*) a (*14*); (ve výsledcích označeno „s korekcí Watson“).

Srovnání bylo provedeno pro vybrané tři látky: voda, hexan (extrakční činidlo při výrobě rostlinných olejů) a cyklohexan (odvodňování ethanolu). Srovnávací publikovaná data tenze par a výparného tepla byla převzata pro vodu z 1968 IFC – Formulation for scientific and general use v citaci[5], pro hexan a cyklohexan byla použita data Vargaftik[6]. Další potřebné fyzikální vlastnosti byly převzaty z monografie[5].

Výsledky

Použité hodnoty a statistické vyhodnocení pro jednotlivé látky jsou uvedeny v tabulce I. Grafické srovnání publikovaných a vypočtených hodnot výparných tepel je uvedeno pro vodu a cyklohexan na obr. 1 a 2. Jak je vidět z grafů, výparná tepla vypočtená bez korekce neodpovídají a nesledují trend literárních dat výparného tepla. Výparné teplo vypočtené pomocí navržené korekce pro individuálně stanovený parametr Δz_{nv} v podstatě splývá s literárními daty. Maximální odchylka mezi vypočtenými a literárními daty je v oblasti tlaků 1÷10 kPa, na hranici doporučované použitelnosti Antoineovy rovnice. Výparné teplo vypočtené pomocí Watsonovy průměrné hodnoty Δz_{nv} je v případě vody nižší než literární hodnoty vzhledem k tomu, že individuálně stanovená hodnota Δz_{nv} je menší než Watsonova průměrná hodnota Δz_{nv}, v případě cyklohexanu takřka splývá s literárními daty vzhledem k tomu, že individuálně stanovená hodnota Δz_{nv} je takřka totožná s Watsonovou průměrnou hodnotou Δz_{nv}.

Závěr

– Byla studována použitelnost Antoineovy rovnice pro nepřímé stanovení výparného tepla. U většiny látek výparné teplo s rostoucí teplotou klesá a průběh teplotní závislosti vykazuje konkávní tvar,

– Clausiova-Clapeyronova rovnice předpokládá ideální chování parní fáze a zanedbává objem kapalné fáze. Chyba vypočtené hodnoty roste s rostoucí teplotou vlivem zvyšující se odlišnosti skutečného chování od předpokladů. Reálné chování kapalné a plynné fáze lze respektovat rozdílem kom-

presibilitních faktorů obou fází Δz. Většina výpočtových vztahů pro Δz vyžaduje znalost kritických veličin,
– Byla navržena korelace pro rozdíl kompresibilitních faktorů Δz v oblasti nízkého tlaku do 101,325 kPa, která nevyžaduje znalost kritických veličin,
– Navržená korelace Δz byla úspěšně ověřena na publikovaných datech pro vodu, hexan a cyklohexan. Standardní odchylka vypočtených a publikovaných dat výparného tepla se při použití navržené korelace snížila o 50–75 % ve srovnání s výpočtem bez korekce. Odchylka byla nejvyšší na doporučované hranici použitelnosti Antoineovy rovnice v oblasti 1–10 kPa,
– Navržená korelace zároveň zajistila konkávní průběh vypočtené teplotní závislosti výparného tepla, což vedlo ke kvalitativně lepšímu popisu dat, což se projevilo zvýšením indexu korelace,
– Navržená metodika umožňuje jednoduché, relativně velmi přesné nepřímé stanovení výparného tepla pomocí Antoineovy rovnice.

Tato práce byla uskutečněna za podpory výzkumného projektu MŠMT ČR J04/98:212200008.

Seznam symbolů

A konstanta Antoineovy rovnice [–]
B konstanta Antoineovy rovnice [–]
C konstanta Antoineovy rovnice [–]
$\Delta h^{výp}$ výparné teplo [kJ.kmol^{-1}]
I_{yx} index korelace [1]
m exponent [1]
p tlak nasycených par [kPa]
R univerzální plynová konstanta [kJ.kmol^{-1}.K^{-1}]
s_p směrodatná odchylka tlaku [kPa]
s_h směrodatná odchylka výparného tepla [kJ.kmol^{-1}]
t teplota [°C]
t^* bezrozměrná teplota [1]
T teplota absolutní [K]
z kompresibilitní faktor [1]

Řecká písmena

Δ diference (rozdíl)

Indexy

0,1 hodnota pro p = 0,1 kPa
g plynná fáze
k kritický
l kapalná fáze
nv normální var
r redukovaný
výp výparný

LITERATURA

1. Polák J.: Chem. Listy *60*, 117 (1966).
2. Dykyj J., Repáš M.: *Tlak nasýtenej pary organických zlúčenín*. Vydavatelstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1979.
3. Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini F. D.: J. Res. Natl. Bur. Stand. *35*, 219 (1945).
4. Wichterle I., Linek J.: *Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds.* Academia, Praha 1971.
5. Šesták J., Bukovský J., Houška M.: *Tepelné pochody – transportní a termodynamická data.* Vydavatelství ČVUT, Praha 1993.
6. Vargaftik N. B.: *Spravočnik po teplofizičeskim svojstvam gazov i židkostěj.* Nauka, Moskva 1972.

R. Šulc and M. Dufek *(Department of Process Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University, Prague):* **Indirect Determination of Vaporization Heat Using the Antoine Equation**

The applicability of the Antoine equation to the indirect determination of vaporization heat by the Clausius-Clapeyron equation was studied. A correlation was proposed for the difference of compressibility factors for saturated liquid and gas phases, Δz, at pressures up to 101.325 kPa, which does not require the knowledge of critical properties. The difference Δz makes it possible to take into account the influence of the real behaviour of liquid and gas phases on the vaporization heat. The proposed correlation was verified on published data for water, hexane and cyclohexane. The standard deviation of the calculated and published values of vaporization heat decreased when using the proposed correlation by 50–75 % in comparison with the values calculated without the correction Δz.

RECENZE

K o l e k t i v :
Technický slovník naučný A–Č
Encyklopedický dům, Praha 2001. Stran 405, doporučená cena 390,– Kč, ISBN 80-86044-17-3 (1. svazek).

Nedávno vydaný první díl rozsáhlého osmisvazkového technického slovníku působí sympatickým dojmem jak formátem, tak obsahem. Podle záměru nakladatelství budou v půlročníchi intervalech následovat i svazky další, takže ucelené dílo bude obrazem stavu techniky na začátku třetího tisíciletí. Poslední, obdobně zpracovaná publikace (Technický naučný slovník, 7 dílů, druhé revidované a doplněné vydání, SNTL), vyšla v 80. letech. Nový autorský kolektiv tak měl možnost navázat na určitou tradici, protože význam některých pojmů se nemění (např. pojmy historické nebo zákony pojmenované po svých objevitelích). Každá technická publikace, použitelná pro korektní informování laické veřejnosti, je cenná. A to zvláště v dnešní době, kdy veřejnost na jedné straně využívá všech technických vymožeností, ale na druhé straně se řada populárních osobností neváhá „pochlubit“, že jejich ochota přijmout technickou informaci končí u hřebíku. Autoři byli postaveni před nelehký úkol obstát v konkurenci s internetem, když vše v technice se vyvíjí neuvěřitelně rychle, ale s tím jistě museli počítat. Slovník zahrnuje nejenom čistě technické, ale i matematické, fyzikální, chemické a mineralogické termíny. Netradičně jsou zařazeny i pojmy z oblasti vojenské techniky a kriminalistiky. Úroveň vysvětlovaných pojmů je úměrná jejich složitosti, autoři nasadili laťku srozumitelnou pro středoškoláka. Každý recenzent se samozřejmě podívá, jak jsou vysvětlovány pojmy z jeho oboru. Mým oborem je krystalografie a musím konstatovat, že autoři se zde dopustili drobných nepřesností. Např. u termínu brookit (jeden z polymorfů TiO_2) je chybně uvedena tetragonální soustava, správně má být orthorombický minerál (viz např. databáze PDFWIN nebo Bernard J. H., Rost R. a kol.: Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha 1992.). Uvedená nepřesnost však nesnižuje zásadním způsobem hodnotu vydané publikace.

Bohumil Kratochvíl

Technický slovník naučný

Právě vyšel první svazek ***Technického slovníku naučného A–Č***.

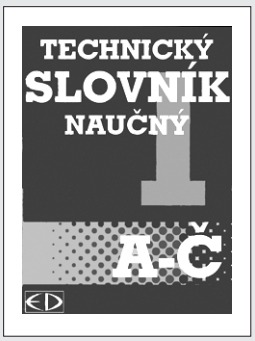
Kniha má 416 stran formátu A5, tvrdou laminovanou vazbu, obsahuje cca 500 černobílých ilustrací a barevnou přílohu. Cena 390 Kč. ISBN 80-86044-17-3. Vydavatel Encyklopedický dům, s.r.o., bližší informace na www.encyklopedie.cz.

Projekt

Celkový rozsah díla	cca 350 AA
Počet svazků	7–8
Počet stran ve svazku	cca 500
Počet čb ilustrací	cca 3 000
Barevná příloha	8–16 stran v každém svazku
Formát	A5; 2 sloupcová sazba
Počet hesel	cca 42 000
Průměrná délka hesla	6 řádků po 50 typech

Časový harmonogram

Zahájení prací	září 1998
Autorské práce	průběžně, ukončení prosinec 2002
Redakční práce	průběžně, prosinec 2003
Vydání 1. svazku	2001
Vydání 8. svazku	prosinec 2004



ODBORNÁ SETKÁNÍ

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

32. výroční zasedání DAC FECS proběhlo 16. září 2001 ve španělské Cordobě v návaznosti na první společnou konferenci DAC FECS a Divize analytické chemie Americké chemické společnosti „Education in Analytical Chemistry“. Zasedání se zúčastnili zástupci 16 evropských chemických společností z 15 evropských zemí. K nejdůležitějším bodům programu patřilo zhodnocení konference EUROANALYSIS XI v Lisabonu a příprava konference EUROANALYSIS XII v roce 2002 v Dortmundu a EUROANALYSIS XIII v roce 2004 ve španělské Salamance. Dále byly projednány materiály připravené jednotlivými pracovními skupinami (Education in Analytical Chemistry, History of Analytical Chemistry, Quality Assurance and Accreditation, Inventory of Analytical Terms) a byla schválena jak dosavadní činnost těchto pracovních skupin, tak i jejich další zaměření. Byl projednán a schválen seznam celkem 7 mezinárodních analytických konferencí pořádaných ve spolupráci s DAC FECS. Závěrem zasedání byl v tajných volbách předsedou DAC FECS na další tříleté období jednomyslně zvolen prof. Miguel Valcarcel. Do funkce tajemníka byl na stejné období jmenován Dr. Korte. Účast zástupce České společnosti chemické na práci DAC FECS byla umožněna jednak grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu INGO LA 034(2001) (Reprezentace české analytické chemie ve Federaci evropských chemických společností) a jednak laskavou podporou firem Merck s.r.o. Praha, Janssen-Cilag ČR, Polarosensors s.r.o. Praha a Chrom-Spec, Praha. Je milou povinností autora poděkovat výše uvedeným firmám za jejich pochopení a podporu aktivit České společnosti chemické a odborné skupiny analytické chemie.

Všechny materiály související s činností DAC FECS jsou k dispozici na adrese: Katedra analytické chemie PřF UK, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, tel: 2195 2295, fax: 24913538, e-mail: Barek@natur.cuni.cz.

Jiří Barek,
zástupce České společnosti chemické
v DAC FECS

Sjezd Slovinské chemické společnosti

Ve dnech 20.–21. září 2001 se konal v Mariboru sjezd Slovinské chemické společnosti (Slovenski kemijski dnevi 2001). Slovinsko je malá země, a tak sjezdy slovinských kolegů se každoročně konají v Mariboru, na fakultě chemie a chemické technologie. Důvod je prozaický, ljubljaňská fakulta chemická a chemicko-technologická nedisponuje dostatečně velkým sálem pro plenární přednášky a žádná další chemická fakulta ve Slovinsku není. Výhoda fixních sjezdů v Mariboru je zřejmá – dokonale propracované a léty ověřené organizační zabezpečení.

Letošní sjezd slovinských chemiků se konal v rámci oslav 50 let trvání Slovenskega kemijskega društva a Česká společnost chemická byla prezidentem, prof. V. Kaučičem, oceněna za dlouholetou spolupráci. Plenární přednášky letošního slovinského sjezdu byly věnovány především chemometrii a přednesli je Dr. P. de Bièvre z Belgie (The key elements of metrology in chemistry) a prof. F. Xavier Rius ze Španělska (Industrial applications of chemometrics). Předmětem mého zájmu byla především sekce organické a farmaceutické chemie, kde jsem měl úvodní přednášku a vyslechl příspěvky z Laboratoří vedených profesory Marijanem Kočevarem, Slovenkem Polancem a Brankem Stanovnikem. Mohu konstatovat, že úroveň byla vysoká. Podnětné pro mne bylo i setkání s šéfredaktorem časopisu Acta Chimica Slovenica prof. Petričem. Jednání a chování slovinských chemiků bylo velmi přátelské, a tak jsem se ve Slovinsku cítil jako doma. Podporujme a rozvíjejme přátelské a pracovní kontakty se slovinskými kolegy, bude to ku prospěchu obou stran.

Projekt byl podpořen programem INGO LA 139 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

Bohumil Kratochvíl

OBSAH

ÚVODNÍK 782

REFERÁTY

Inštrumentácia pre rýchlu plynovú chromatografiu 783
P. Korytár a E. Matisová

Fluorid sírový, jeho vlastnosti a použití 791
J. Vondrák, M. Sedlaříková a K. Liedermann

Metodika kvantově-chemických výpočtů systémů obsahujících přechodné kovy 796
L. Rulíšek

Cena za chemii Rhodie 804

Determination of Trace Amounts of Platinum Group Metals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, after Separation and Preconcentration, in Environmental Samples 805
R. Komendová-Vlašánková

C,N-chelating Ligands in Organometallic Chemistry 807
A. Růžička

Hydrolytické katalyzátory obsahující komplexy alkyl(azinyl)ketoximů 809
R. Cibulka

Syntéza, kinetika a biologická aktivita 2-fenylchinazolin-4-thionů 811
J. Hanusek

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Teoretické posouzení použitelnosti techniky statické head-space při analýze těkavých organických látek v zeminách 814
H. Čermáková, J. Janků, M. Kubal a J. Čermák

Nepřímé experimentální stanovení výparného tepla aplikací Antoineovy rovnice 818
R. Šulc a M. Dufek

RECENZE 822

ODBORNÁ SETKÁNÍ 823

CONTENTS

EDITORIAL 782

REVIEW ARTICLES

Instrumentation for Fast Gas Chromatography 783
P. Korytár and E. Matisová

Sulfur Hexafluoride, Its Properties and Use 791
J. Vondrák, M. Sedlaříková, and K. Liedermann

Methods of Quantum-Chemical Calculations of Transition-Metal-Containing Systems 796
L. Rulíšek

Rhodie Chemistry – Prize 804

Determination of Trace Amounts of Platinum Group Metals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, after Separation and Preconcentration, in Environmental Samples 805
R. Komendová-Vlašánková

C,N-chelating Ligands in Organometallic Chemistry 807
A. Růžička

Hydrolytic Catalysts Based on Alkyl Azinyl Ketoxime Complexes 809
R. Cibulka

Synthesis, Kinetics, and Biological Activity of 2-Phenylquinazoline-4-thiones 811
J. Hanusek

LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS

Theoretical Assessment of Applicability of the Static Head-Space Technique for Analysis of Volatile Organic Compounds in Soils 814
H. Čermáková, J. Janků, M. Kubal, and J. Čermák

Indirect Determination of Vaporization Heat Using the Antoine Equation 818
R. Šulc and M. Dufek

BOOK REVIEWS 822

MEETINGS 823

CHEMICKÉ LISTY • ročník/*volume* 95 (2001), čís./*no.* 12 • LISTY CHEMICKÉ, roč./*vol.* 125, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./*vol.* 111 • ČASOPIS ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ • Bulletin roč./*vol.* 32 • 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 LP 0001), Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • *Published by the Czech Chemical Society* • VEDOUCÍ REDAKTOR/*EDITOR-IN-CHIEF:* B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/*EDITORS:* J. Barek, Z. Bělohlav, 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. Zámostný (webové stránky) • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/*FOREIGN AND REGIONAL EDITORS:* F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • VÝKONNÁ REDAKTORKA/*EDITORIAL ASSISTANT:* M. Setničková • REDAKČNÍ RADA/*ADVISORY BOARD:* E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, M. Drdák, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ, INZERCI, 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: chem.listy@csvts.cz, IČO 444715 • SOUHRNY NA INTERNETU/*PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL:* http://chemicke-listy.vscht.cz • TISK: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5 •

Copyright © 2001 Chemické listy/Česká společnost chemická •

Cena výtisku 100 Kč, roční předplatné 2001 (12 čísel) 1034 Kč. Předplatné ve Slovenské republice 2310 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 2001 (12 issues) DEM 440* • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PP/I 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 zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu. V rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností. SAZBA BULLETINU: B. Valter, SEKRETARIÁT ČSCH: Novotného lávka 5, tel., fax +420(2) 2222 0184, e-mail: mblahova@csvts.cz

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ
CZECH CHEMICAL SOCIETY

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

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

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC *95*, 1 – 384 (2001)

Vedoucí redaktor — *Editor*

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh — *Editorial Board*

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. GUT, J. HETFLEJŠ, P. CHUCHVALEC, J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktoři — *Foreign and Regional Editors*

F. ŠVEC (USA), L. OPLETAL (Hradec Králové), J. SOUŠEK (Olomouc), J. ŠIBOR (Brno)

Redakční rada — *Advisory Board*

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

Výkonná redaktorka — *Editorial Assistant*

C. JIRÁTOVÁ, M. SETNIČKOVÁ

Ročník 95 (2001) — Volume 95 (2001)

Listy chemické, ročník 125 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 111

Str. 1 – 384

ISSN 0009-2770

Obsah ročníku 95 (2001) Volume Contents 95 (2001)

Úvodníky Editorials

Jak dál… *(B. Kratochvíl)* . . . 1
Ekologicky a energeticky výhodné mikroorganismy *(M. Stibor a B. Králová)* . . . 81
Nová vlna miniaturizace nás nemine *(F. Švec)* . . . 137
Služba *(P. Drašar)* . . . 193
Mezioborová konference mladých – pokusný projekt? *(M. Fusek)* . . . 269
Účast České republiky v 5. rámcovém programu EU *(K. Klusáček)* . . . 341
Stockholmská úmluva – pokus o globální řešení globálního problému *(K. Bláha)* . . . 385
Výchova nové generace chemiků *(J. Barek)* . . . 469
Svěřme se mystikům a šamanům *(J. Volke)* . . . 517
Několik vět před úvodníkem *(V. Šimánek a B. Kratochvíl)* . . . 581
Chemie v zemědělství *(M. Budňáková)* . . . 581
Chemické listy a Impact factor *(J. Šilhánek)* . . . 693
Bilance a perspektiva *(B. Kratochvíl)* . . . 782

Referáty Review Articles

J. Leitner, P. Chuchvalec a D. Sedmidubský: Odhad tepelných kapacit binárních oxidů v pevném stavu . . . 2
B. Kratochvíl, M. Hušák a A. Jegorov: Konformační flexibilita cyklosporinů . . . 9
P. Tomčík, D. Bustin a I. Novotný: Súbory mikroelektród s interagujúcimi difúznymi vrstvami: špeciálné aplikácie . . . 18
J. Vinšová: Morfolin-2,5-diony – jejich příprava a využití . . . 22
H. Miková, M. Rosenberg a Ľ. Krištofíková: Výroba technicky dôležitých dikarboxylových kyselín . . . 28
R. Kalvoda, J. Barek a M. Dřevínek: Adsorpční rozpouštěcí metody v elektroanalýze – databáze aplikací . . . 82
I. Špánik a J. Krupčík: Separácia enantiomérov plynovou chromatografiou na cyklodextrínových stacionárnych fázach . . . 86
M. Stibor a B. Králová: Psychrofilní a psychrotrofní mikroorganismy, jejich adaptace a využití v moderních biotechnologiích . . . 91
J. Sajdok, A. Kozak, J. Zídková, P. Kotrba, A. Pilin a J. Káš: Modifikace proteinů v průběhu stárnutí organismů . . . 98
P. Hrdlovič a M. Kaholek: Použitie luminiscenčných značiek pre spektrálnu charakteristiku polymérnych matríc . . . 102
J. Ševčík, E. Tesařová a Z. Stránský: Separácie chirálnych látok kapilárnou elektroforézou . . . 139
L. Novotný: Systém univerzální rtuťové elektrody s miniaturizovaným tužkovým čidlem . . . 147
D. Šatínský a R. Karlíček: Reaktory s tuhou fází v průtokové injekční analýze . . . 150
Z. Večeřa: Isoprenoidy v atmosféře . . . 157
A. Šlampová, D. Smělá, A. Vondráčková, I. Jančářová a V. Kubáň: Stanovení syntetických barviv v potravinách separačními metodami . . . 163
M. Španělová: Biodegradační přeměny chlorovaných alifatických uhlovodíků . . . 169
V. Slovák: Katalytická oxidace uhlíkatých materiálů . . . 173
K. Huml a M. Kratochvíl: Chemie a alchymie v počítačové simulaci chování molekul . . . 194
P. Tomšík, D. Bustin a I. Novotný: Povrchová modifikácia súborov mikroelektród s interagujúcimi difúznymi vrstvami . . . 198
J. Moravcová: Sacharosa jako průmyslová surovina . . . 202
L. Chromá, M. Macková, T. Macek, V. Martínek a M. Stiborová: Rostlinné cytochromy P450 a peroxidasy a jejich úloha při degradaci kontaminantů životního prostředí . . . 212
M. Wurst, V. Pacáková a K. Štulík: Vysokoúčinné separační metody při analýze benzenkarboxylových kyselin . . . 270
M. Bartošová, L. Červený a B. Wichterlová: Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova redukce a Oppenauerova oxidace katalyzované heterogenními katalyzátory . . . 278
J. Požívil: Praktické zkušenosti se simulací složitých chemických kontinuálních procesů . . . 283
J. Čopíková, H. Nováková, J. Tůma a A. Sinica: Metody hodnocení náhrad kakaového másla pro výrobu čokolád . . . 288
V. Kryštof a M. Strnad: Inhibitory cyklin-dependentních kinas . . . 295
J. Jonas: Kvantifikace chirality . . . 342

J. Konvalina a K. Vytřas: Současné uplatnění (chrono)potenciometrické rozpouštěcí analýzy 344
M. Putala: Substitúcie v polohách 2 a 2'C_2-symetrických 1,1'-binaftylových derivátov – substitučné reakcie aromatických zlúčenín so stereochemickým aspektom 353
B. Kubíčková a P. Hodek: Fotoafinitní značení – metoda studia proteinů 359
J. Jandová a P. Schejbal: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách 387
B. Bernauer, M. Markvart, L. Obalová a P. Fott: Způsoby odstraňování oxidu dusného z odpadních plynů průmyslových a spalovacích procesů 392
Z. Kafka a P. Čudová: Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy 400
T. Cajthaml, V. Pacáková a V. Šašek: Mikrobiální degradace polycyklických aromatických uhlovodíků 404
J. Hyžík: Problematika spalování PVC při energetickém využití odpadů 411
P. Korytár a E. Matisová: Rýchla plynová chromatografia 470
H. Vodičková, V. Pacáková, I. Šestáková a P. Mader: Analytické metody pro stanovení metalothioneinů 477
J. Prokeš, J. Stejskal a M. Omastová: Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů 484
F. Kovanda, D. Koloušek, R. Kalousková a Z. Vymazal: Zahájení výroby syntetického hydrotalcitu v České republice 493
O. Exner: Jaký je další osud publikované vědecké práce? 498
L. Trnková: Elektrochemické eliminační metody 518
E. Korenková, E. Matisová a J. Slobodník: Dávkovanie veľkých objemov v kapilárnej plynovej chromatografii 528
S. Rádl: Aromatické nukleofilní denitrocyklizační reakce 540
M. Stiborová a E. Frei: Deriváty elipticinu s cíleným protinádorovým účinkem 549
M. Hartman, O. Trnka, K. Svoboda a V. Veselý: Turbulentní fluidace 556
L. Kohout: Brassinosteroidy 583
M. Sáňka: Sledování a vyhodnocování půdních vlastností a vstupů látek do půdy 584
R. Vácha, E. Podlešáková, J. Němeček a O. Poláček: Stav zatížení zemědělských půd perzistentními organickými polutanty 590
K. Valentová, J. Frček a J. Ulrichová: Jakon (*Smallanthus sonchifolius*) a maka (*Lepidium meyenii*), tradiční andské plodiny jako nové funkční potraviny na evropském trhu 594
J. Šmidrkal, V. Filip, K. Melzoch, I. Hanzlíková, D. Buckiová a B. Křísa: Resveratrol 602
J. Čopíková: Čokoláda a zdraví 610
J. Pokorný a L. Parkányiová: Smažení potravin z pohledu chemika 616
J. Fajtl, R. Tichý a R. Ledvina: Sladkovodní kontaminované sedimenty jako chemické časované bomby 621
K. Frančová, T. Macek, K. Demnerová a M. Macková: Transgenní rostliny – potenciální nástroj pro dekontaminaci polutantů životního prostředí 630
M. Zabadal a P. Klán: Fotolabilní chránící skupiny 694
J. Patočka, A. Strunecká a M. Stiborová: Inhibitory mikrotubulů 700
P. Korytár a E. Matisová: Inštrumentácia pre rýchlu plynovú chromatografiu 783
J. Vondrák, M. Sedlaříková a K. Liedermann: Fluorid sírový, jeho vlastnosti a použití 791
L. Rulíšek: Metodika kvantově-chemických výpočtů systémů obsahujících přechodné kovy 796
D. Sotteau, J. Kalina: Cena za chemii Rhodie 804
R. Komendová-Vlašánková: Determination of Trace Amounts of Platinum Group Metals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, after Separation and Preconcentration, in Environmental Samples 805
A. Růžička: C,N-chelating Ligands in Organometallic Chemistry 807
R. Cibulka: Hydrolytické katalyzátory obsahující komplexy alkyl(azinyl)ketoximů 809
J. Hanusek: Syntéza, kinetika a biologická aktivita 2-fenylchinazolin-4-thionů 811

Sigma – Aldrich konference mladých chemiků, biochemiků a molekulárních biologů (Kamenné Žehrovice 17.5.–19.5.2001) 317
Liblice '2001
Plenární přednášky 735
Krátká sdělení a postery 742

Nomenklatura a terminologie **Nomenclature and Terminology**

Doporučení IUPAC. Definitions Relating to Stereochemically Asymmetric Polymerizations *(J. Kahovec)* 34

Doporučení IUPAC. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts 111
Grafická znázornění (chemické vzorce) makromolekul *(Doporučení IUPAC 1994)* 112
Doporučení IUPAC. Nomenclature for the C_{60}–I_h and C_{70}–$D_{5h(6)}$ Fullerenes. Phane Nomenclature. Part II: Substitution Derivatives of Phane Parent Hydrides *(J. Kahovec)* 504
Doporučení IUPAC. The Naming of New Elements *(J. Kahovec)* 708

Laboratorní přístroje a postupy **Laboratory Equipment and Methods**

J. Nývlt: Jednoduchá metoda pro stanovení relativních rychlostí růstu jednotlivých ploch krystalu 35
P. Janoš a M. Wildnerová: Studium vyluhovatelnosti anorganických sloučenin síry z popílků pomocí pH-statického vyluhovacího testu 38
M. Douša: Stanovení obsahu lasalocidu v krmivech metodou HPLC s fluorescenční detekcí pro obsahy menší než 5 mg/kg 123
T. Navrátil, Z. Dlasková, M. Kopanica a L. Novotný: Mikrovlnná mineralizace tělních tekutin 127
M. Macková, E. N. Ferri, K. Demnerová a T. Macek: Quantitative Chemiluminescent Detection of Plant Peroxidases Using a Commercial Kit Originally Designed for Blotting Assays 130
J. Száková, P. Tlustoš, J. Balík, D. Pavlíková a M. Balíková: Porovnání slabých extrakčních činidel pro stanovení rostlinou přijatelného podílu As, Cd a Zn v půdě 179
Z. Dlasková, L. Dvořáková, T. Navrátil a P. Bašová: Využití aktivního uhlí pro voltametrickou analýzu kyseliny thiodiglykolové v biologické matrici 184
K. Bojda a J. Kacírová: Způsob volby základního elektrolytu pro voltametrické stanovení trichlorbifenylů na základě měření povrchových tlaků 186
K. Ventura, M. Adam a P. Válková: Extrakce olejů ze vzorků krystalického polystyrenu metodou zrychlené extrakce rozpouštědlem 223
J. Nývlt, J. Hostomský, V. Hostomská a V. Pavelka: Fázové rovnováhy síranu amonno-hlinitého v roztocích při sanaci chemické těžby uranu 227
M. Dřevínek a F. Trojánek: Univerzální elektroanalytický systém 231
M. Douša: Stanovení ethopabátu v premixech doplňkových látek a finálních krmivech metodou HPLC s fluorescenční detekcí. Mezilaboratorní porovnávací zkouška metody 301
G. Zimová, J. Chládek, J. Martínková a M. Beránek: Stanovení dextromethorfanu a jeho metabolitů v plazmě metodou HPLC 306
K. Dubayová, J. Kušnír a M. Hanuš: Trojrozmerné fluorescenčné spektrá – riešiteľný problém aj pre staršie prístroje 310
J. Šebestík, J. Hlaváček a I. Stibor: Využití mikrovlnné techniky při odštěpování acidolabilních skupin v chemii peptidů 365
E. Eckert: Potřebujeme pseudosložky? 368
P. Horbaj: Návrh piecky pre termické analýzy na veľmi vysoké teploty 374
J. Knížek, J. Stulík, L. Hrdličková, I. Komárková a A. Macela: Databáze PMMA-2DPage – nový člen rodiny federalizovaných databází dvourozměrné gelové elektroforézy 378
K. Kurečková, K. Ventura, A. Eisner a M. Adam: Aplikace fluidních extrakcí při izolaci kontaminantů z půdních vzorků 415
J. Malecha, L. Melenová a S. Skoblja: Katalytické spalování směsí organických emisí 420
J. Sponar a J. Havlica: Možnost úpravy čistírenských kalů před jejich zpracováním vysokoteplotními procesy 424
J. Konvalina a K. Vytřas: Redukční stanovení zlata na uhlíkové pastové elektrodě pomocí rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem 505
P. Coufal, M. Čihák, J. Suchánková a E. Tesařová: Příprava a testování methakrylátových monolitických kolon v kapilární kapalinové chromatografii 509
M. Novotný a F. Opekar: Elektrochemická generace oxidu dusičitého pro testování senzorů plynů 563
P. Straka, V. Chalupský a V. Kříž: stanovení těžkých a toxických kovů v dehtech 566
Z. Bosáková, E. Tesařová, P. Coufal, B. Kafková a J. Barbe: Separace a kvantifikace nově syntetizovaných thioderivátů akridinu pomocí kapilární kapalinové chromatografie 569
J. Šauliová, B. Hiklová a P. Zušťáková: Regioselektivní syntéza 2,3-dichlorprop-1-enu z 1,2,3-trichlorpropanu a jeho syntetické přeměny 575

D. Bajčan, M. Žemberyová, J. Klimek a D. Rúriková: Stanovenie obsahu biopríst upného selénu v pôdach metódou AAS 638
J. Rudolfová, L. Čurda a R. Koplík: Optimalizace fotometrické metody stanovení jodu v potravinách 642
J. Száková, P. Tlustoš, J. Balík, D. Pavlíková a M. Balíková: Použití sekvenčního extrakčního postupu pro posouzení vlivu přídavku upraveného čistírenského kalu na mobilitu Cd a Zn v půdě 645
K. Pecková, J. Barek a J. Zima: Stanovení stopových množství 1-nitronaftalenu pomocí moderních polarografických a voltametrických metod na rtuťových elektrodách 709
M. Peňáz, J. Bohdálková a E. Kozubek: NMR analýza výluhů alterovaných uhlí 713
L. Mokoš, E. Kozubek, P. Jelínek a J. Pavlovský: ^{29}Si NMR strukturní analýza vzorků vodních skel 716
D. Frišová a J. Rejnek: Monitorování obsahu selenu v lidském organismu metodou AAS 719
J. Půlpytlová a J. Rejnek: Využití některých biologických vzorků pro stanovení obsahu stopového množství kovů v lidském organismu metodou AAS 722
H. Čermáková, J. Janků, M. Kubal a J. Čermák: Teoretické posouzení použitelnosti techniky statické head-space při analýze těkavých organických látek v zeminách 814
R. Šulc a M. Dufek: Nepřímé experimentální stanovení výparného tepla aplikací Antoineovy rovnice 818

Recenze **Book Reviews**

M. Meloun, J. Militký: Statistické zpracování experimentálních dat *(Z. Bělohlav)* 41
T. D. W. Claridge: High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry *(M. Buděšínský)* 41
R. Panico, W. H. Powell, J.-C. Richer, převod do češtiny J. Kahovec, F. Liška, O. Paleta: Průvodce názvoslovím organické chemie podle IUPAC. Doporučení 1993 *(J. Gut)* 42
W. Steglich, B. Fugmann, S. Lang-Fugmann (Eds.): Römp Encyclopedia, Natural Products *(P. Drašar)* 42
P. J. Kocieński: Protecting Groups, Corrected Edition *(P. Drašar)* 43
T. W. Greene, P. G. M. Wuts: Protective Groups in Organic Synthesis *(P. Drašar)* 43
G. van Look, G. Simchen, J. Heberle: Sylilating Agents, Derivatization Reagents, Protecting-Group Reagents, Organosilicon Compounds, Analytical Application, Synthetic Applications *(P. Drašar)* 43
M. Rechcígl, Jr.: Postavy naší Ameriky *(J. Jindra)* 188
H. Griengl (Ed.): Biocatalysis *(M. Kodíček)* 188
H. Barvínková (Ed.): Věda v Československu v letech 1953–1963 *(J. Jindra)* 189
J. Mleziva, J. Šňupárek: Polymery – struktura, vlastnosti a použití *(V. Ducháček)* 382
H. Čtrnáctová, J. Halbych, J. Hudeček, J. Šímová: Chemické pokusy pro školu a zájmovou činnost *(P. Koloros)* 382
W. Herz, H. Falk, G. W. Kirby, R. E. Moore (Eds.): Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Vol. 80 *(L. Opletal)* 383
L. L. Iversen: The Science of Marijuana *(P. Drašar)* 428
A. Kleeman, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert: Pharmaceutical Substances, Syntheses, Patents, Application *(P. Drašar)* 429
G. Larson: Silicon-Based Blocking Agents *(P. Drašar)* 429
G. Larson: Silicon-Based Reducing Agents *(P. Drašar)* 429
J. Mindl: Základy elektroorganické chemie *(J. Volke)* 430
P. J. van der Put: The Inorganic Chemistry of Materials – How to Make Things out of Elements *(J. Fiala)* 513
M. Schlosser (Ed.): Organometallics in Synthesis – A Manual *(A. Svatoš)* 513
N. Hall (Ed.): The New Chemistry (A showcase for modern chemistry and its applications) *(P. Drašar)* 579
W. J. Blau, P. Lianos, U. Schubert (Eds.): Molecular Materials and Functional Polymers *(J. Hlavatý)* 726
K. Waisser, M. Pour: Organická chemie II *(F. Liška)* 726
K. Kirchner, W. Weissensteiner: Organometallic Chemistry and Catalysis *(P. Štěpnička)* 726
Kolektiv: Technický slovník naučný *(B. Kratochvíl)* 822

Diskuse **Discussion**

Zavedeme názvoslovnou policii? *(F. Liška)* 44
Chemické názvosloví na základních a středních školách *(M. Melichar)* 316

Odborná setkání **Meetings**

Konference „Pokroky v chromatografii a elektroforéze 2000“ *(P. Jandera, K. Ventura)* 70
XXIX. konference Syntéza a analýza léčiv *(L. Opletal)* 70
31. zasedání Divize analytické chemie Federace evropských chemických společností *(J. Barek)* 191
Mezinárodní veletrh cukrovinek v Kolíně nad Rýnem *(J. Čopíková)* 260
Cukrblik aneb od sladkého úsměvu k tradici *(Z. Wimmer)* 462
Sigma-Aldrich konference mladých chemiků, biochemiků a molekulárních biologů *(V. Pouzar)* 463
30. konference „Syntéza a analýza léčiv“ *(L. Opletal)* 728
32. zasedání Divize analytické chemie Federace evropských chemických společností (Division of Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies – DAC FECS) *(J. Barek)* 823
Sjezd Slovinské chemické společnosti *(B. Kratochvíl)* 823

Osobní zprávy **Personal News**

K pětašedesátinám prof. RNDr. Karla Waissera, DrSc. *(M. Macháček)* 60
Prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc. – čilým šedesátníkem *(L. Lapčík)* 61
K šedesátinám doc. Ing. Jana Vymětala, CSc. *(M. Váchová)* 62
K jubileu Vladimíra Jokla *(R. Karlíček)* 62
K 65. narozeninám profesora Ingra *(J. Pokorný)* 62
K 80. narozeninám prof. Ing. Jana Hampla, CSc. *(J. Příhoda)* 63
Pětasedmdesátiny doc. PhMr. RNDr. Jiřího Volkeho, DrSc. *(J. Ludvík)* 133
Šedesátka prof. Ing. Karla Štulíka, DrSc. *(V. Pacáková)* 133
K šedesátinám prof. Ing. Vratislava Ducháčka, DrSc. *(A. Kuta)* 134
K nedožitým pětadevadesátinám doc. Ing. Artura Stoye *(V. A. Stoy)* 134
Prof. RNDr. PhMr. Robert Kalvoda, DrSc. pětasedmdesátiletý *(K. Štulík)* 190
Prof. RNDr. Pavel Mader, CSc. – 60 let *(D. Miholová)* 190
Osmdesát let od smrti prvního českého jaderného fyzika *(B. Tesařík)* 251
Prof. Ing. Jiří Gasparič, DrSc. – 75. narozeniny *(S. Ďoubal)* 252
Odešel Ing. Jan Pantoflíček *(M. Pantoflíčková)* 252
Významní chemici na Moravě *(A. G. Pokorný)* 252
K životnímu jubileu Ing. Lubomíra Lochmanna, DrSc. *(P. Vlček)* 314
Doc. Ing. Jiří Hodek, CSc., pětasedmdesátníkem *(M. Zábranský)* 314
K pětasedmdesátinám prof. Ing. Jana Hlaváče, DrSc. *(A. Helebrant)* 443
Prof. RNDr. Lubor Jenšovský, CSc. oslavil 15. června 2001 pětasedmdesátiny *(B. Kratochvíl)* 444
Jan Kloubek sedmdesátníkem *(Weishauptová)* 445
Karel Volka šedesátiletý *(M. Suchánek)* 445
K životnímu jubileu Otakara Mikeše *(M. Ferles)* 446
Rozloučení s doktorem Václavem Černým *(A. Kasal)* 446
Dr. Ing. Miloslav Kolínský, CSc. *(M. Ryska)* 446
Vzpomínka na profesora Karla Dostála *(A. Růžička)* 447
K sedmdesátinám prof. RNDr. Antonína Berky, DrSc. *(P. Beneš)* 729

Výuka chemie **Education in Chemistry**

Pomocné prostředky při výuce organické chemie I *(F. Liška)* 234
Odborné práce studentů pregraduálního studia učitelství chemie na Pedagogické fakultě Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem *(J. Rejnek)* 730

Zprávy **News**

4. ročník Soutěže o cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie v roce 2001 191

Bulletinový úvodník na cestu do nového tisíciletí *(V. Šimánek, P. Drašar)* 51
Nobelova cena v medicíně v roce 1947 – manželé Coriovi – objasnění průběhu katalytické konverze glykogenu 52
Centrum analytické chemie molekulární struktury Univerzity Palackého v Olomouci – Jak dál? *(J. Soušek)* 53
Průmyslová vážicí technika pro chemický průmysl *(J. Černohorský)* 243
Odborná skupina pro výuku chemie České společnosti chemické *(H. Čtrnáctová)* 245
Chemický průmysl ČR 2000 – Myslet globálně, jednat lokálně *(I. Zika)* 432
Bibliografické citace dle ČSN ISO 690 *(J. Vymětal)* 433
Novela názvosloví organické chemie – přehled změn *(O. Paleta)* 650
Výuka sacharidů a její didaktická úskalí *(J. Pacák, P. Drašar)* 665

Ze života chemických společností 54, 247, 670

Členská oznámení a služby 56, 249

Chemik na studiích, cestách 56, 672

Z vědeckých, odborných a zahraničních společností 57, 249, 440, 674

Evropský koutek 58, 250, 442, 675

Osobní zprávy 677

Střípky a klípky o světových chemicích *(M. Ferles)* 63, 253, 449, 680

Technické zajímavosti a služby 64, 253, 450, 681

Zákony, které ovlivní život chemiků 66, 256

Knihy, literatura, informace a web 67, 257, 453, 683

Poezie 68, 258, 460

Zajímavosti ze světa vědy a techniky 69, 258, 461, 684

Aprílový klub 69, 259, 461, 686

Akce v ČR a v zahraničí *(L. Drašar)* 71, 261, 463, 687

Zprávy z redakce a dopisy redakci 688

Bulletin představuje 74, 264, 465, 688

Volná místa 77, 265, 466, 689

Noví členové ČSCH 77, 265

Výročí a jubilea 78, 265, 466, 689

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

Adam M.: (l) 223, 415
Aligerová E.: (b) 258

Bajčan D.: (l) 638
Balík J.: (l) 179, 645
Balíková M.: (l) 179, 645
Barbe J.: (l) 569
Barek J.: (ref) 82, (s) 191, 823, (z) 191, (úv) 469, (l) 709
Bartošová M.: (ref) 278
Bašová P.: (l) 184
Bělohlav Z.: (rec) 41
Beneš P.: (os.zp.) 729
Beránek M.: (l) 306
Bernauer B.: (ref) 392
Bláha K.: (úv) 385
Bláhová M.: (b) 672
Bohdálková J.: (l) 713
Bojda K.: (l) 186
Bosáková Z.: (l) 569
Buckiová D.: (ref) 602
Buděšínský M.: (rec) 41
Budňáková M.: (úv) 581
Bustin D.: (ref) 18, 198
Bystrianský J.: (b) 677

Cajthaml T.: (ref) 404
Cibulka R.: (ref) 809
Coufal P.: (l) 509, 569

Čadová R.: (b) 441
Čársky J.: (b) 670
Čermák J.: (l) 814
Čermáková H.: (l) 814
Černohorský J.: (b) 67, 243
Červený L.: (ref) 278, (b) 686
Čihák M.: (l) 509
Čmolík J.: (b) 679
Čopíková J.: (b) 260, (ref) 288, 610
Čtrnáctová H.: (b) 245
Čudová P.: (ref) 400
Čurda D.: (b) 74
Čurda L.: (l) 642

Demnerová K.: (l) 130, (ref) 630
Dlasková Z.: (l) 127, 184
Ďoubal S.: (os.zp.) 252
Douša M.: (l) 123, 301
Drašar L.: (b) 71, 261, 463, 687
Drašar P.: (rec) 42, 43, 428, 429, 579, (b) 51, 247, 665, (úv) 193
Dřevínek M.: (ref) 82, (l) 231
Dubayová K.: (l) 310
Dufek M.: (l) 818
Ducháček V.: (rec) 382
Dvořáková L.: (l) 184

Eckert E.: (l) 368
Eisner A.: (l) 415
Exner O.: (ref) 498
Eysseltová J.: (b) 678

Fajtl J.: (ref) 621
Ferles M.: (b) 63, 253, 449, 680, (os.zp.) 445
Ferri E. N.: (l) 130
Fiala J.: (rec) 513
Filip V.: (ref) 602
Fott P.: (ref) 392
Frančová K.: (ref) 630
Frček J.: (ref) 594
Frei E.: (ref) 549
Frišová D.: (l) 719
Fusek M.: (úv) 269, (b) 685

Gut J.: (rec) 42

Hanika J.: (b) 67
Hanusek J.: (ref) 811
Hanuš M.: (l) 310
Hanzlíková I.: (ref) 602
Hartman M.: (ref) 556
Havlica J.: (l) 424
Helebrant A.: (os.zp.) 443
Hiklová B.: (l) 575
Hlaváček J.: (l) 365
Hlaváčková S.: (b) 60
Hlavatý J.: (rec) 726
Hocek M.: (b) 250, 258, 684
Hodek P.: (ref) 359
Holder J.: (b) 675
Horbaj P.: (l) 374
Hostomská V.: (l) 227
Hostomský J.: (l) 227
Hrdličková L.: (l) 378
Hrdlovič P.: (ref) 102
Huml K.: (ref) 194
Hušák M.: (ref) 9
Hyžík J.: (ref) 411

Chalupský V.: (l) 566
Chládek J.: (l) 306
Chromá L.: (ref) 212
Chuchvalec P.: (ref) 2

Jančářová I.: (ref) 163
Jandera P.: (s) 70, (b) 249
Jandová J.: (ref) 387
Janků J.: (l) 814
Janoš P.: (l) 38
Jegorov A.: (ref) 9
Jelínek P.: (l) 716
Jensen A. A.: (b) 675
Jindra J.: (rec) 188, 189
Jindřich J.: (b) 453
Jonas J.: (ref) 342

Kacírová J.: (l) 186
Kafka Z.: (ref) 400
Kafková B.: (l) 569
Kaholek M.: (ref) 102
Kahovec J.: (nt) 34, 111, 504, 708
Kalina J.: (ref) 804
Kalousková R.: (ref) 493
Kalvoda R.: (ref) 82
Karger G.: (b) 58, 59
Karlíček R.: (os.zp.) 62, (ref) 150
Kasal A.: (os.zp.) 446
Káš J.: (ref) 98
Klán P.: (b) 453, 465
Klán P.: (b) 453, (ref) 694
Klimek J.: (l) 638
Klusáček K.: (úv) 341
Klusoň P.: (b) 60
Knížek J.: (l) 378
Kodíček M.: (rec) 188
Kohout L.: (ref) 583
Koloros P.: (rec) 382
Koloušek D.: (ref) 493
Komárková I.: (l) 378
Komendová-Vlašánková R.: (ref) 805
Konvalina J.: (ref) 344, (l) 505
Kopanica M.: (l) 127
Koplík R.: (l) 642
Korenková E.: (ref) 528
Korytár P.: (ref) 470, 783
Kotrba P.: (ref) 98
Kovanda F.: (ref) 493
Kozak A.: (ref) 98
Kozubek E.: (l) 713, 716
Králová B.: (úv) 81, (ref) 91
Kratochvíl B.: (úv) 1, 581, 782, (ref) 9, (os.zp.) 444, (rec) 822, (s) 823
Kratochvíl M.: (ref) 194
Krištofíková Ľ.: (ref) 28
Krupčík J.: (ref) 86
Kryštof V.: (ref) 295
Křísa B.: (ref) 602
Kříž V.: (l) 566
Kumal M.: (l) 814
Kubáň V.: (ref) 163

Kubíčková B.: (ref) 359
Kurečková K.: (l) 415
Kušnír J.: (l) 310
Kuta A.: (os.zp.) 134

Lapčík L.: (os.zp.) 61
Ledvina R.: (ref) 621
Leitner J.: (ref) 2, (b) 671
Liedermann K.: (ref) 791
Liška F.: (d) 44, (v.ch.) 234, (rec) 726
Loub J.: (b) 258
Ludvík J.: (os.zp.) 133

Macek T.: (l) 130, (ref) 212, 630
Macela A.: (l) 378
Macková M.: (l) 130, (ref) 212, 630
Mader P.: (ref) 477
Macháček M.: (os.zp.) 60
Malecha J.: (l) 420
Markvart M.: (ref) 392
Martínek V.: (ref) 212
Martínková J.: (l) 306
Matisová E.: (ref) 470, 528, 783
Melenová L.: (l) 420
Melichar M.: (d) 316
Melzoch K.: (ref) 602
Miholová D.: (os.zp.) 190
Miková H.: (ref) 28
Mokoš L.: (l) 716
Moravcová J.: (ref) 202
Murová M.: (b) 688

Navrátil T.: (l) 127, 184
Němeček J.: (ref) 590
Nováková H.: (ref) 288
Novotný I.: (ref) 18, 198
Novotný L.: (l) 127, (ref) 147
Novotný M.: (l) 563
Nývlt J.: (l) 35, 227

Obalová L.: (ref) 392
Omastová M.: (ref) 484
Opekar F.: (l) 563
Opletal L.: (s) 70, (rec) 383

Pacák J.: (b) 665
Pacáková V.: (os.zp.) 133, (ref) 270, 404, 477
Paleta O.: (b) 54, 650
Pantoflíčková M.: (os.zp.) 252
Parkányiová L.: (ref) 616
Patočka J.: (ref) 700
Pavelka V.: (l) 227
Pavlíková D.: (l) 179, 645
Pavlovský J.: (l) 716
Pecková K.: (l) 709
Peňáz M.: (l) 713
Pilin A.: (ref) 98
Podlešáková E.: (ref) 590
Podroužek O.: (b) 248
Pokorný A.G.: (os.zp.) 252
Pokorný J.: (os.zp.) 62, (ref) 616
Poláček O.: (ref) 590
Pouzar V.: (s) 463
Požívil J.: (ref) 283
Prokeš J.: (ref) 484
Příhoda J.: (os.zp.) 63
Půlpytlová J.: (l) 722
Putala M.: (ref) 353

Rádl S.: (ref) 540
Rejnek J.: (l) 719, 722, (v.ch.) 730
Rieger S.: (b) 453
Robertson R.: (b) 688
Rosenberg M.: (ref) 28
Roth M.: (b) 680
Rudolfová J.: (l) 642
Rulíšek L.: (ref) 796
Rúriková D.: (l) 638
Růžička A.: (os.zp.) 447, (ref) 807
Ryska M.: (os.zp.) 446

Řeháková Z.: (b) 686

Sajdok J.: (ref) 98
Sáňka M.: (ref) 584
Sedlaříková M.: (ref) 791
Sedmidubský D.: (ref) 2
Schejbal P.: (ref) 387
Sinica A.: (ref) 288
Skoblja S.: (l) 420
Slobodník J.: (ref) 528
Slovák V.: (ref) 173
Smělá D.: (ref) 163
Sotteau D.: (ref) 804
Soušek J.: (b) 53
Sponar J.: (l) 424
Stejskal J.: (ref) 484
Stibor I.: (l) 365
Stibor M.: (úv) 81, (ref) 91
Stiborová M.: (ref) 212, 549, 700
Stoy V. A.: (os.zp.) 134
Straka P.: (l) 566
Stránský Z.: (ref) 139
Strnad M.: (ref) 295
Strunecká A.: (ref) 700
Stulík J.: (l) 378
Suchánek M.: (os.zp.) 445
Suchánková J.: (l) 509
Svatoš A.: (rec) 513
Svatoš Z.: (b) 686
Svoboda K.: (ref) 556
Száková J.: (l) 179, 645

Šašek V.: (ref) 404
Šatínský D.: (ref) 150
Šauliová J.: (l) 575
Šebestík J.: (l) 365
Šestáková I.: (ref) 477
Ševčík J.: (ref) 139
Šilhánek J.: (úv) 693
Šimánek J.: (b) 672
Šimánek V.: (b) 51, 54, 247, 440, 674, (úv) 581
Škarka M.: (b) 675
Šlampová A.: (ref) 163
Šmidrkal J.: (ref) 602
Španělová M.: (ref) 169
Špánik I.: (ref) 86
Štěpnička P.: (rec) 726
Štulík K.: (os.zp.) 190, (ref) 270
Šulc R.: (l) 818
Švec F.: (úv) 137

Tesařík B.: (os.zp.) 251, (b) 257
Tesařová E.: (ref) 139, (l) 509, 569
Tichý R.: (ref) 621
Tlustoš P.: (l) 179, 456
Tomčík P.: (ref) 18, 198
Trnka O.: (ref) 556
Trnka T.: (b) 686
Trnková L.: (ref) 518
Trojánek F.: (l) 231
Tsaparlis G.: (b) 67
Tůma J.: (ref) 288
Tureček F.: (b) 54

Ulrichová J.: (ref) 594

Vácha R.: (ref) 590
Váchová M.: (os.zp.) 62
Valentová K.: (ref) 594
Válková P.: (l) 223
Večeřa Z.: (ref) 157
Ventura K.: (s) 70, (l) 223, 415
Veselý V.: (ref) 556
Vinšová J.: (ref) 22
Vlček P.: (os.zp.) 314
Vodičková H.: (ref) 477
Volke J.: (rec) 430, (úv) 517
Vondráčková A.: (ref) 163
Vondrák J.: (ref) 791
Vymazal Z.: (ref) 493
Vymětal J.: (b) 433, 683
Vytřas K.: (ref) 344, (l) 505

Weishauptová : (os.zp.) 445
Wichterlová B.: (ref) 278
Wildnerová M.: (l) 38
Wimmer Z.: (b) 57, (s) 462
Wurst M.: (ref) 270

Zabadal M.: (ref) 694
Zábranský M.: (os.zp.) 314
Zídková J.: (ref) 98
Zíka I.: (b) 432
Zima J.: (l) 709
Zimová G.: (l) 306
Zušťáková P.: (l) 575

Žemberyová M.. (l) 638

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ
CZECH CHEMICAL SOCIETY

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

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

CHEMICKÉ LISTY

CHLSAC *95*, 385 – 824 (2001)

Vedoucí redaktor — *Editor*

B. KRATOCHVÍL

Redakční kruh — *Editorial Board*

J. BAREK, Z. BĚLOHLAV, P. DRAŠAR, J. GUT, J. HETFLEJŠ, P. CHUCHVALEC, J. PODEŠVA, P. RAUCH, J. VOLKE

Zahraniční a oblastní redaktoři — *Foreign and Regional Editors*

F. ŠVEC (USA), L. OPLETAL (Hradec Králové), J. SOUŠEK (Olomouc), J. ŠIBOR (Brno)

Redakční rada — *Advisory Board*

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

Výkonná redaktorka — *Editorial Assistant*

C. JIRÁTOVÁ, M. SETNIČKOVÁ

Ročník 95 (2001) — Volume 95 (2001)

Listy chemické, ročník 125 – Časopis pro průmysl chemický, ročník 111

Str. 385 – 824

ISSN 0009-2770