

Výchova nové generace chemiků

Budoucnost každé organizace stojí a padá s přípravou nové generace členů, kteří přijmou její program za svůj, ztotožní se s jejími cíli a budou ochotni věnovat svůj čas a energii práci v této organizaci. Česká společnost chemická není výjimkou. I v jejím případě je práce s mladou generací existenční nutností. Proto je jeden člen předsednictva hlavního výboru pověřen prací s mládeží, proto věnuje hlavní výbor naší Společnosti mimořádnou pozornost organizaci akcí orientovaných právě na chemiky začínající svoji profesionální kariéru, a proto je této problematice věnována zasloužená pozornost i na úrovni odborných skupin a místních poboček. Rozhodně tedy neškodí krátké zamýšlení nad tím, co se nám v této oblasti podařilo a co by naopak bylo třeba zlepšit.

Mezi pozitivna patří podle mého názoru již samotná skutečnost, že roste počet mladých členů naší Společnosti. Zde se jako prozřívavá osvědčila politika bezplatného členství se všemi výhodami pro studenty vysokých škol. Bezesporu úspěšné byly iniciativy společnosti v oblasti organizování řady odborných soutěží pro mladé chemiky. Zde lze jmenovat např. cenu Alfreda Badera udělovanou každoročně za významný příspěvek v oboru organické chemie, cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie, která je každoročně organizována ve spolupráci se Spektroskopickou společností Jana Marka Marci, cenu firmy Shimadzu určenou mladým chemikům za práci v oblasti instrumentálně-analytických metod či soutěž o cenu ČSCH za katalýzu, kterou vypisuje příslušná odborná skupina a která je sponzorována firmami Safina a.s. a Sigma-Aldrich, Praha. S mimořádným úspěchem se setkala konference mladých chemiků a biochemiků, zorganizovaná firmou Sigma-Aldrich ve dnech 17.–19.5. t. r., na kterou bylo vybráno 40 ze 120 přihlášených a kde dva nejlepší dostali od firmy grant ve výši 50 tisíc korun.

Aktivně pracuje i odborná skupina mladých chemiků, jíž se podařilo zorganizovat celou řadu akcí, které se setkaly se značným zájmem mladých členů naší Společnosti (zde lze uvést např. konferenci Envirochemica). Navíc se tato skupina aktivně podílí i na organizaci řady akcí pořádaných jednotlivými odbornými skupinami. Zvláště aktivně pracuje v oblasti práce s mládeží místní pobočka v Olomouci, jejíž letošní akce „Chemický jarmark“ byla zaměřena na propagaci chemie mezi mládeží ze základních a středních škol, což má mimořádný

význam zejména pro vysoké školy chemického zaměření, které jsou dnes v podstatě existenčně závislé na zájmu nastupující generace o vysokoškolské studium chemie. I z tohoto důvodu věnuje Hlavní výbor ČSCH velkou pozornost i organizaci Chemické olympiády, což se mj. odrazilo i v kooptaci doc. Karla Ventury, který práci v této oblasti koordinuje, za člena předsednictva ČSCH. Za pozitivum lze rovněž považovat i existenci zvláštní sekce mladých chemiků na celostátních sjezdech chemických společností pořádaných ve spolupráci s partnerskými slovenskými organizacemi a dále účast našich mladých zástupců na řadě zahraničních akcí, např. na sjezdech polských či německých chemiků, aj.

Přes všechna výše vyjmenovaná pozitivna zůstávají v práci naší společnosti s mládeží nepochybně velké rezervy. Podle mého názoru by řada začínajících chemiků dala přednost účasti na odborných akcích odpovídajících jejich specializaci před účastí na polytematických akcích, jejichž hlavním společným jmenovatelem je pouze věk účastníků. Zde zůstává značný prostor pro iniciativu jednotlivých odborných skupin, aby v rámci jimi organizovaných akcí vytvořili určitý prostor pro nastupující generaci. Rozhodně by nebylo na škodu, kdyby se v rámci každé odborné skupiny či místní pobočky jeden člen výboru zaměřil speciálně na práci s mládeží a kdyby vzrostlo zastoupení nastupující generace ve všech orgánech Společnosti. Užitečné by bylo, kdyby sama mladá generace byla schopna prakticky zformulovat svá očekávání od své profesní organizace.

Práce s mládeží je složitá z celé řady důvodů. Rychlá obměna této skupiny členů naší Společnosti, její mobilita mající za následek obtížnou dostupnost elektronickými komunikačními prostředky a v neposlední řadě i její určitá organizační nezkušenost vyžadují, aby se této práci věnovali nejzkušenější a nejschopnější členové ČSCH, zejména z oblasti vysokých škol. Práce se středoškolskou mládeží je pak logicky i v nejvlastnějším zájmu právě vysokých škol. Je to práce časově, organizačně, pedagogicky i psychicky velice náročná, a ne vždy patřičně doceňovaná. Tím spíše bych chtěl alespoň touto cestou poděkovat všem, kteří nelitují svého času a energie a intenzivně se práci s mládeží věnují ku prospěchu celé naší Společnosti i dalšího rozvoje chemie u nás.

Jiří Barek

RÝCHLA PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIA

PETER KORYTÁR a EVA MATISOVÁ

Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: matisova@chtf.stuba.sk

Kľúčové slová: rýchla plynová chromatografia, rýchlosť chromatografickej analýzy, teória rýchlej GC

Došlo dňa 18.VIII.2000

Obsah

1. Úvod
2. Vývoj rýchlej plynovej chromatografie
3. Teória rýchlej plynovej chromatografie
 - 3.1. Teoretické odvodenie
 - 3.2. Parametre ovplyvňujúce rýchlosť chromatografickej analýzy
 - 3.3. Praktické dôsledky použitia veľmi tenkých kolón
4. Záver

1. Úvod

V odbornej literatúre sa z hľadiska rýchlosti bežne používajú pomenovania rýchla plynová chromatografia (fast GC), veľmi rýchla plynová chromatografia (very fast GC), plynová chromatografia s vysokou rýchlosťou (high-speed GC) alebo ultra-rýchla plynová chromatografia (ultra-fast GC). Je však diskutabilné, ktorú analýzu môžeme považovať za rýchlu, veľmi rýchlu alebo ultra-rýchlu, a to z dvoch dôvodov. Po prvé, rýchlosť je relatívna veličina, čo znamená, že ju treba vždy uvádzať vzhľadom k nejakému „štandardnému stavu“, a po druhé, je potrebné vymedziť hranice jednotlivých rýchlostných pásiem.

Dagan a Amirav¹ pri klasifikácii rýchlosti analýzy tepelne nestálych látok metódou GC-MS navrhli ako štandardnú rýchlosť takú rýchlosť analýzy, ktorá sa dosiahne na kolóne dlhej 30 metrov, s héliom ako nosným plynom pri prietoku 1 ml.min⁻¹ (čo odpovedá lineárnej rýchlosti 34 cm.s⁻¹). Na jej základe potom zadefinovali tzv. zrýchľovací faktor (speed enhancement factor, SEF):

$$SEF = \frac{3000 / 34}{L / \bar{u}} = 88 \times \frac{\bar{u}}{L} \quad (1)$$

kde \bar{u} je rýchlosť nosného plynu v centimetroch za sekundu a L je dĺžka kolóny v centimetroch. Ako vyplýva z tejto rovnice, ide o pomer mŕtveho času analýzy v konvenčnej chromatografii a mŕtveho času testovanej analýzy. Zrýchľovací faktor vyjadruje, koľkokrát sa zmenší čas potrebný na to,

aby nosný plyn pretiekol cez kolónu (koľkokrát sa zmenší hodnota mŕtveho času). Je potrebné zdôrazniť, že zrýchľovací faktor (SEF) nevyjadruje exaktne zníženie času analýzy, pretože čas analýzy je ovplyvnený aj teplotou kolóny a veľkosťou teplotného gradientu v teplotnom programe.

Na základe hodnoty zrýchľovacieho faktora uvedení autori definovali rozdelenie plynovej chromatografie podľa rýchlosti analýzy nasledovne:

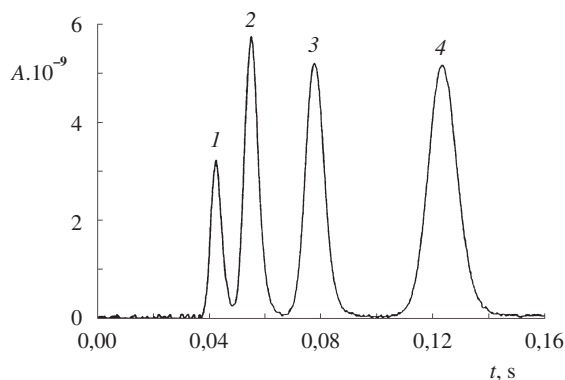
– Konvenčná GC	SEF je približne	1
– Rýchla GC	SEF patrí do intervalu	5–30
– Veľmi rýchla GC	SEF patrí do intervalu	30–400
– Ultra-rýchla GC	SEF patrí do intervalu	400–4000

2. Vývoj rýchlej plynovej chromatografie

Koncept plynovej chromatografie, presnejšie rozdeľovacej chromatografie plyn–kvapalina predstavili Martin a Synge² v roku 1941 a v praxi prvýkrát použili James a Martin^{3,4} v roku 1952 na analýzu prchavých mastných kyselín. V roku 1957 Golay na základe matematickej štúdie prvýkrát navrhol použitie v plynovej chromatografii kapilárne kolóny s tenkým filmom^{5,6}. Plynové chromatografy používané v tých časoch však boli nevhodné na používanie kapilárnych kolón. Hlavnými problémami boli nízka citlivosť a relatívne veľký objem detektorovej komory. Tento problém vyriešil plameňovoionizačný detektor (FID)⁷, ktorý bol zhodou okolností tiež predstavený v tom istom čase, ako model kapilárnych kolón. Tento detektor nielenže mal požadovaný malý objem, ale poskytoval aj vysokú citlivosť. Kapilárne kolóny v kombinácii s plameňovoionizačným detektorom vyvolali revolúciu v analytickej chémii, zvlášť po zavedení sklenených kapilárnych kolón^{8,9}. V porovnaní s náplňovými kolónami kapilárne kolóny majú podstatne vyššiu účinnosť. V roku 1979 Dandeneau a Zerener publikovali použitie pružných kremenných kapilárnych kolón¹⁰, ktoré spôsobili druhú revolúciu v plynovej chromatografii. Ohybnosť, pružnosť a pevnosť kremenných kapilárnych kolón umožňuje v porovnaní so sklenenými kolónami podstatne ľahšiu manipuláciu.

Už na začiatku rozvoja plynovej chromatografie bolo jasné, že miniaturizácia je spôsob k zrýchleniu separácií. Pod pojmom miniaturizácia sa rozumie zmenšenie veľkosti častíc v náplňových kolónach alebo vnútorného priemeru kapilár. Navyše toto zmenšenie umožňuje úmerne skrátiť aj dĺžku kolóny bez straty rozlíšenia. Purnell a Quinn¹¹ už v roku 1960 použili krátke kolóny (30 cm dlhá s vnútorným priemerom 4,5 mm) naplnené náplňou o veľkosti 60–70 mesh na separáciu zmesi jednoduchých uhľovodíkov. Separáciu s počtom teoretických priehradiek 150 dosiahli za 10 s. Jonker a spol.¹² v roku 1982 uskutočnili najrýchlejšiu separáciu na náplňovej kolóne do dnešných čias (obr. 1). Štyri zložky uhľovodíkovej zmesi odseparovali za 0,14 s na kolóne dlhej 3,2 cm s priemerom 1,19 mm a náplňou Lichrosorb Si-60 o veľkosti 10 μm. Počet teoretických priehradiek bol 650 ($k = 2$) pri vstupnom tlaku 64 barov.

Rovnaký čas analýzy (0,14 s) a počet teoretických prie-



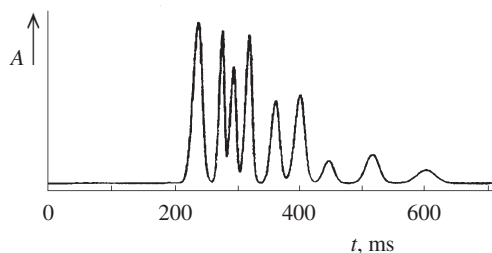
Obr. 1. Doteraz najrýchlejšia analýza na náplňovej kolóne. Kolóna 32 mm dlhá, 1,19 mm vnútorný priemer, náplň Lichrosorb Si-60 s veľkosťou častíc 10 μm ; vstupný tlak 64 barov; teplota 100 $^{\circ}\text{C}$; nosný plyn hélium; dávkované 1,5 μl plynnej zmesi (1 – metán, 2 – etán, 3 – propán, 4 – bután)

hradiak (650) sa môže dosiahnuť použitím kapilárnej kolóny s dĺžkou 12 cm a vnútorným priemerom 120 μm . V tomto prípade je potrebný vstupný tlak len 0,2 barov (v porovnaní so 64 barmi pri náplňovej kolóne). Len z hľadiska kapacity kolóny je výhodnejšie použiť náplňovú kolónu miesto kapilárnej. Použitie kapilárnej kolóny v rýchlej GC prvýkrát demonštroval Desty a spol.¹³ v roku 1962. Na separáciu použili kovovú kapilárnu kolónu s dĺžkou 1,2 m a vnútorným priemerom 35 μm . Vzorka bola dávkovaná striekačkou na plyn použitím kladiva na rýchle stlačenie piesta, aby sa dosiahla šírka vstupnej zóny 10 ms. Výsledkom tejto analýzy bola separácia 15 zlúčenín za 2 s. Chromatogram bol zaznamenaný na fotografický papier zrkadlovým galvanometrom.

Experimenty s rýchlou plynovou chromatografiou si v tých časoch nezískali veľa pozornosti. Čiastočne to bolo spôsobené veľkou rozlišovacou silou dlhých kapilárnych kolón¹⁴. Výskum sa orientoval na analýzu čoraz komplexnejších zmesí a čas analýzy a selektivita sa stali menej frekventovanou témou výskumu. Ďalším dôvodom, prečo bol rozvoj rýchlej plynovej chromatografie spomalený, bol nedostatok vhodnej inštrumentácie. Až na konci sedemdesiatych rokov nastal výraznejší záujem o rýchlu GC. Od vtedy bolo publikovaných veľa vedeckých prác, ktoré riešili hlavne problematiku teórie rýchlej GC, dávkovacích a detekčných systémov. V roku 1988 Van Es a spol.¹⁵ publikovali doteraz najrýchlejší chromatografický záznam pre kapilárne kolóny (obr. 2). Podarilo sa im oddeliť 9 uhľovodíkov za 0,6 s na kolóne dlhej 30 cm s vnútorným priemerom 50 μm . Od roku 1990 sa vývoj v oblasti rýchlej GC rozšíril o hľadanie možností rýchlejšieho ohrevu kolón a o využitie rýchlej GC v dvojrozmernej chromatografii (comprehensive GC \times GC).

3. Teória rýchlej plynovej chromatografie

Primárnym cieľom teórie rýchlej plynovej chromatografie je odvodiť alebo nájsť matematický vzťah, ktorý vyjadruje závislosť času trvania analýzy od všetkých parametrov, ktoré vplyvajú na čas analýzy. Poznať tento vzťah je veľmi ošzné, lebo z neho priamo vyplýva, ako sa zmení doba analýzy



Obr. 2. Doteraz najrýchlejšia analýza na kapilárnej kolóne. Analýza uhľovodíkov (C_6 – C_9) pri 72 $^{\circ}\text{C}$. Kolóna OV-1 dlhá 30 cm, s vnútorným priemerom 50 μm ; nosný plyn hélium so vstupným tlakom 4,5 barov

zmenou chromatografických podmienok, a možno optimalizovať hodnoty jednotlivých parametrov, aby bol čas analýzy minimálny.

3.1. Teoretické odvodenie

Primárnym cieľom plynovej chromatografie je separácia jednotlivých zložiek zmesi. Hlavným kritériom pre voľbu vhodných chromatografických podmienok je rozlíšenie kritického páru zlúčenín. Keď sú tieto dve kritické zlúčeniny rozlíšené, budú oddelené aj všetky ostatné píky v chromatograme. Zo základov teórie GC vyplýva, že požadovaný počet teoretických priehradiek N_{req} , ktorý je potrebný na dosiahnutie rozlíšenia R_S , môžeme vyjadriť ako:

$$N_{req} = 16 R_S^2 \left[\frac{1+k}{k} \right]^2 \left[\frac{\alpha}{\alpha-1} \right]^2 \quad (2)$$

kde $R_S = \Delta t_R / 4\sigma$, Δt_R je rozdiel retenčných časov, σ je štandardná odchýlka neskôr eluujúceho píku z kritického páru vyjadrená v časových jednotkách, k je kapacitný faktor neskôr eluujúceho píku z kritického páru, α je elučný pomer ($\alpha = k/k'$), k' je kapacitný faktor skôr eluujúceho píku z kritického páru.

Keď je primárny cieľ splnený, druhým cieľom je uskutočniť analýzu v čo najkratšom čase. Vzťah pre retenčný čas neskôr eluujúceho píku z kritického páru môžeme vyjadriť nasledovne:

$$t_R = t_0 (1+k) = \frac{L}{\bar{u}} (1+k) = N \frac{H}{\bar{u}} (1+k) = N \frac{H}{u_0 f_2} (1+k) \quad (3)$$

kde t_0 je mŕtvy čas, L dĺžka kolóny, \bar{u} priemerná rýchlosť nosného plynu, N počet teoretických priehradiek, H výškový ekvivalent teoretickej priehradky, u_0 rýchlosť plynu na výstupe z kolóny a f_2 je kompresibilitný korekčný faktor ($f_2 = 3/2(P^2-1)/(P^3-1)$, $P = p_i/p_0$, p_i je tlak na hlave kolóny, p_0 je tlak na výstupe z kolóny).

V prípade, ak kritický pár eluuje ako posledný, potom rovnica (3) vyjadruje aj čas analýzy. Ak nie, potom v rovnici (3) musíme k vynásobiť faktorom n , ktorý udáva pomer kapacitného faktora posledného eluujúceho píku a kapacitného

faktora neskôr eluujúceho píku z kritického páru¹⁶. Aby sme zjednodušili ďalšie odvádzanie, budeme predpokladať, že neskôr eluujúci pík z kritického páru je zároveň posledný pík. Kombináciou rovníc (2) a (3) dostaneme nasledujúci vzťah:

$$t_R = N_{req} (1+k) \frac{H}{\bar{u}} = 16R_S^2 \left[\frac{(1+k)^3}{k^2} \right] \left[\frac{\alpha^2}{(\alpha-1)^2} \right] \left[\frac{H}{u_0 f_2} \right] \quad (4)$$

Túto rovnicu môžeme rozdeliť na dve časti. Prvá časť je rovná požadovanému počtu teoretických priehradiek vynásobených výrazom $(1+k)$. Táto časť poukazuje na dôležitosť optimalizácie hodnoty k a maximalizáciu hodnoty α vhodným výberom stacionárnej fázy. Kapacitný faktor k možno meniť vhodnou voľbou stacionárnej fázy, zmenou fázového pomeru a zmenou teploty kolóny¹⁷.

Druhá časť $H/\bar{u} = H/u_0 f_2$ sa volá Purnellovo kritérium¹⁸, alebo doba teoretickej priehradky¹⁹ – to znamená čas, za ktorý nosný plyn prejde cez jednu teoretickú priehradku. Na vyjadrenie výrazu H/\bar{u} sú potrebné dve základné rovnice. Po prvé vzťah, ktorý vyjadruje závislosť výškového ekvivalentu teoretickej priehradky od rýchlosti nosného plynu, čo je pre kapilárne kolóny Golayova-Giddingsova rovnica^{6,20}:

$$H = \left\{ \frac{B_{m,0}}{u_0} + C_{m,0} u_0 \right\} f_1 + C_S u_0 f_2 \quad (5)$$

kde

$$B_{m,0} = 2D_{m,0} \quad C_{m,0} = F(k) \frac{d_c^2}{D_{m,0}}$$

$$F(k) = \frac{1+6k+11k^2}{96(1+k)^2} \quad C_S = \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_s}$$

$$f_1 = \frac{9}{8} \frac{(P^4-1)(P^2-1)}{(P^3-1)^2}$$

$D_{m,0}$ je difúzny koeficient analytu v mobilnej fáze pri tlaku na výstupe z kolóny, D_s je difúzny koeficient analytu v stacionárnej fáze, d_c je priemer kolóny, d_f je hrúbka filmu stacionárnej fázy a u_0 je lineárna rýchlosť plynu pri tlaku na výstupe kolóny. Po druhú vzťah pre prietok plynu, čo pre kapilárne kolóny je Hagenova-Poiseuilleova rovnica²¹:

$$u_0 = \frac{B p_0}{2\eta L} (P^2 - 1) \quad (6)$$

kde B je priepustnosť kolóny, ktorá sa pre kapilárne kolóny rovná $d_c^2/32$ a η je dynamická viskozita nosného plynu.

Z doteraz uvedených rovníc vyplýva, že nie je možné odvodiť všeobecný explicitný vzťah pre výpočet H/\bar{u} a teda ani pre čas analýzy, pretože je komplexnou funkciou kapacitných faktorov, rýchlosti nosného plynu, tlakového spádu, rozmerov kolóny a difúzných koeficientov analytov v mobil-

nej fáze. Je možné uskutočniť len numerické riešenie výrazu H/\bar{u} a teda aj času analýzy pre požadovaný počet teoretických priehradiek, ako navrhli Cramers a Leclercq^{22,23}. Na základe Golayovej-Giddingsovej a Hagenovej-Poiseuilleovej rovnice odvodili pre podmienku minimálneho času analýzy pri vyžadovanom počte teoretických priehradiek nasledujúce vzťahy:

$$H = \left[\frac{B_a p_a f_1}{\varepsilon^2} + \frac{C_{m,a} f_1}{p_a} + \frac{C_S}{\bar{p}} \right] \cdot \varepsilon \quad (7)$$

$$H\varepsilon = -B_{m,a} p_a \left\{ \frac{f_1^2 C_{m,a} + C_S (2f_1 - f_2 P) p_a / \bar{p}}{C_{m,a} (f_1 - f_2 P)} \right\} \quad (8)$$

kde pre ideálny plyn platí:

$$\varepsilon = u_i p_i = u_0 p_0 = u_a p_a = \bar{u} \bar{p} \quad (9)$$

kde symbol a označuje veličinu pri atmosferických podmienkach a \bar{p} je priemerný tlak ($\bar{p} = p_0/f_2$).

Hagenova-Poiseuilleova rovnica môže byť po zohľadnení rovnice (9) prepísaná na tvar:

$$p_i^2 = \frac{64\eta N_{req}}{d_c^2} H\varepsilon + p_0^2 \quad (10)$$

Tieto vzťahy (rovnice (7), (8) a (10)) sú komplexnou funkciou tlaku a optimálny vstupný tlak sa môže vypočítať len iteratívne. Postup tohto výpočtu je nasledovný: zvolí sa počiatková hodnota vstupného tlaku ($p_i = p_0 + p_a$) a z rovnice (8) sa vypočíta hodnota $H\varepsilon$. Výsledok je dosadený do rovnice (10), z ktorej vypočítame novú hodnotu p_i . Po nájdení optimálneho vstupného tlaku $p_{i,opt}$ sa z kombinácie rovníc (7) a (8) vypočíta optimálna hodnota ε_{opt} a na jej základe sa z rovnice (7) vypočíta H a z rovnice (9) \bar{u} . Minimálny čas analýzy sa získa dosadením hodnôt H a \bar{u} do rovnice (4).

Explicitné vyjadrenie rovnice (4) je možné len pre krajné podmienky, ako sú veľmi veľký, alebo veľmi malý tlakový spád cez kolónu a zanedbateľný vplyv stacionárnej fázy. Boli publikované dva spôsoby odvodovania.

Prvý spôsob využíva na vyjadrenie závislosti času analýzy od všetkých parametrov rovnice (4), (7), (8) a (10). Odvodením z týchto rovníc a po zohľadnení toho, že pre malý tlakový spád ($P \approx 1$) oba kompresibilitné faktory f_1 a f_2 sú blízke 1, dostaneme výraz^{22,23}:

$$\begin{aligned} t_R &= (1+k) N_{req} \frac{p_i}{p_0} F(k) \frac{d_c^2}{D_{m,0}} = \\ &= 16R_S^2 \frac{(1+k)^3}{k^2} \frac{\alpha^2}{(\alpha-1)^2} \frac{p_i}{p_0} F(k) \frac{d_c^2}{D_{m,0}} \end{aligned} \quad (11)$$

Pre veľký tlakový spád ($P \gg 1$) je hodnota f_1 rovná $9/8$ a hodnota f_2 sa blíži k hodnote $3/(2P)$ a rovnica (4) nadobudne tvar^{22,23}.

$$t_R = (1+k) N_{req}^{3/2} \frac{9}{8} \sqrt{3} F(k) \left[\frac{\eta}{p_0 D_{m,0}} \right]^{1/2} d_c =$$

$$= 64 R_S^3 \frac{(1+k)^4}{k^3} \frac{\alpha^3}{(\alpha-1)^3} \sqrt{3} F(k) \left[\frac{\eta}{p_0 D_{m,0}} \right]^{1/2} d_c \quad (12)$$

Podobný vzťah pre čas analýzy ako vyjadruje rovnica (12) publikovali aj Guiochon¹⁶ a Tijssen²⁴.

Druhý spôsob v záujme jednoduchšieho odvodenia využíva redukované parametre²⁵:

$$\begin{aligned} \text{redukovaný výškový ekvivalent} & \quad h = H/d_c \\ \text{teoretickej priehradky} & \\ \text{redukovaná lineárna rýchlosť} & \quad v = u_0 d_c / D_{m,0} \\ \text{nosného plynu} & \\ \text{redukovaný tlak} & \quad P = p_i / p_0 \end{aligned}$$

Retenčný čas analytu môže byť vyjadrený pomocou redukovaných parametrov nasledovne:

$$t_R = \frac{h N d_c^2}{v f_2^2 D_{m,0}} (1+k) \quad (13)$$

Hagenova-Poiseuilleova rovnica (rovnica (6)) vyjadrená cez redukované parametre nadobudne tvar:

$$v = \frac{d_c^3 p_0}{64 \eta L D_{m,0}} (P^2 - 1) = \frac{d_c^2 p_0}{64 \eta N h D_{m,0}} (P^2 - 1) \quad (14)$$

Pre vysoký tlakový spád ($P \gg 1$), aký sa bežne používa v rýchlej GC, rovnica (14) nadobudne tvar:

$$v = \frac{d_c^2 p_i^2}{64 \eta N h p_0 D_{m,0}} \quad (15)$$

Dosadením rovnice (15) do rovnice (13) a po zohľadnení faktu, že pre vysoký tlakový spád sa hodnota f_2 blíži k hodnote $3/(2P)$, dostaneme rovnicu:

$$t_R = \frac{128 N^2 h^2 \eta}{3 p_i} (1+k) \quad (16)$$

Vyjadrením p_i z rovnice (15) a dosadením do rovnice (16) dostaneme výslednú rovnicu:

$$t_R = \left[\frac{256}{9} N^3 \frac{h^3}{v} \frac{\eta}{p_0 D_{m,0}} \right]^{1/2} (1+k) d_c \quad (17)$$

Podobný vzťah odvodil aj Knox a Saleem²⁶ už v roku 1969.

3.2. Parametre ovplyvňujúce rýchlosť chromatografickej analýzy

Vplyv priemeru kolóny

Zníženie priemeru kolóny je efektívnym spôsobom, ako zrýchliť separačný proces. Z rovníc (11), (12) a (17) vyplýva, že najrýchlejšie analýzy sa získajú pri použití čo najtenších kolón, zvlášť pri nízkom tlakovom spáde, kde je čas analýzy úmerný d_c^2 (rovnica (11)). So znížením priemeru kolóny sa úmerne znižuje aj optimálna hodnota výškového ekvivalentu teoretickej priehradky (H_{min}). Preto sa môže skrátiť dĺžka kolóny ($L = NH$) bez toho, aby došlo k zníženiu počtu teoretických priehradiek (N). Napríklad, kolóna s priemerom 50 μm a dĺžkou 5 m má rovnaký počet teoretických priehradiek ako kolóna s priemerom 250 μm a dĺžkou 25 m (cit.²⁵). Keď sa priemer kolóny zmenší z 320 μm na 50 μm , analýza sa zrýchli $9 \times$ pri $N = 10^5$ a $16 \times$ pri $N = 10^4$. Takže separácia, ktorá na konvenčnej kolóne (320 μm) trvá 1 hodinu, sa dá na kolóne s priemerom 50 μm dosiahnuť za 7 minút (cit.²⁷). Použitie tenkých kolón z praktického hľadiska je podrobnejšie popísané v pripravovanom článku o inštrumentácii v rýchlej GC²⁸.

Vplyv nosného plynu

Pre nízky tlakový spád je čas analýzy úmerný $1/D_{m,0}$ (rovnica (11)), zatiaľ čo pre veľký tlakový spád je čas analýzy úmerný $(\eta/D_{m,0})^{1/2}$ (rovnice (12) a (17)). V tabuľke I (cit.²⁷) sú uvedené relatívne časy analýz a orientačné hodnoty difúzných koeficientov pre jednotlivé nosné plyny.

Tabuľka I

Relatívny čas analýzy a difúzne koeficienty (D_g) pre rôzne nosné plyny (merané pre *n*-heptán pri teplote $T = 323 \text{ K}$)

Nosný plyn	D_g [cm ² .s ⁻¹]	$P^a \approx 1$	$P \gg 1$
Vodík (H ₂)	0,15	1	1
Hélium (He)	0,40	1,2	1,6
Dusík (N ₂)	0,56	4,0	2,8

^a $P = p_i/p_0$, p_i – tlak na hlave kolóny, p_0 – tlak na výstupe z kolóny

Ako vidíme z tabuľky I, najlepším nosným plynom pre rýchlu GC je vodík. Keď sa použije ako nosný plyn hélium, analýza sa predĺži približne 1,2 až 1,6 \times a pri použití dusíka 2,8 až 4,0 \times . Podrobnejšia analýza vplyvu nosného plynu na separáciu je diskutovaná v pripravovanom článku o inštrumentácii v rýchlej GC²⁸.

Vplyv vyžadovaného počtu teoretických priehradiek (N_{req})

Z rovníc (11) a (12) resp. (17) vyplýva, že pre nízky tlakový spád je čas analýzy úmerný N a pre veľký tlakový spád je úmerný $N^{3/2}$. Ak sa vyžaduje rýchla separácia, účinnosť kolóny nesmie byť preto vyššia, ako je nevyhnutne potrebné. Rovnica (2) ukazuje, ako vhodné „naladenie“ kapacitného faktora k a retenčného pomeru α zmenou teploty a zmenou

stacionárnej fázy má veľmi výrazný vplyv na potrebný počet teoretických priehradiek. Napríklad, separácia dvojice látok ($R_S = 1$) pri $k = 2$ vyžaduje 100 000 teoretických priehradiek pri $\alpha = 1,02$; pri zmene α na hodnotu 1,1 je potrebných už len 4000 teoretických priehradiek. Rýchlosť analýzy sa pri tejto zmene zvýši 25× pre nízky tlakový spád a až 125× pre vysoký tlakový spád²⁷.

Vplyv kapacitného faktora

Minimálny čas analýzy sa dosiahne pri hodnote kapacitného faktora 1,76 (cit.²²), čo je hodnota, ktorá sa získa minimalizáciou člena $(1 + k)^3/k^2$ v rovnici (4). To znamená, že posledne eluujúci analyt by mal mať kapacitný faktor menší ako 3, čo zodpovedá retenčnému času, ktorý je menší ako štvornásobok mŕtveho času. Kapacitný faktor môžeme ovplyvniť zmenou hrúbky a polarity stacionárnej fázy a zmenou teploty kolóny ($k \propto \exp(1/T)$).

Vplyv tlaku na výstupe z kolóny

Hoci to nie je explicitne vidieť z prezentovaných rovníc, rýchlosť analýzy môžeme zvýšiť zapojením vakuu na konci kolóny^{23,29}. Zrýchlenie analýz týmto spôsobom je výrazné len pre hrubé a/alebo krátke kolóny. Napríklad pri $d_c = 0,530$ mm a $N = 10^3$ sa pri použití vakuu zvýšila rýchlosť 6×. Keď sa však zmenší priemer kolóny, zrýchlenie analýzy je zanedbateľné. Môžeme to vysvetliť vplyvom vakuu na priemerný tlak v kolóne ($\bar{p} = p_0/f_2$). Pri malom priemernom tlaku v kolóne sa hodnota difúzneho koeficienta zväčší (pre ideálny plyn $D \times p = \text{konštanta}$), a to spôsobí zrýchlenie analýzy. Pri tenkých kolónach je $f_2 = 3/2P$, a preto priemerný tlak nie je ovplyvnený tlakom na výstupe z kolóny.

Vplyv profilu toku

Poslednou možnosťou, ako zmenšiť čas analýzy, ktorá nie je explicitne viditeľná z rovníc, je zmeniť rýchlostný profil plynu vo vnútri kolóny. Dá sa to dosiahnuť prácou pri vysokom prietoku plynu³⁰, kedy sa tok stáva turbulentný, alebo vyvolaním sekundárneho toku (v radiálnom smere) jemným zvinutím kolóny (priemer navinutia je čo najmenší)^{24,31}. Pri týchto podmienkach sa rozdiely v rýchlostnom profile zmenšia a zvýši sa prenos analytov konvekciou (prenosom). Tak sa rýchlejšie dosiahne rovnováha, a tým sa urýchlí separácia. Avšak zrýchlenie týmito spôsobmi sa dá zrealizovať len pri veľmi veľkých rýchlostiach, a preto pre praktickú chromatografiu je tento spôsob nepoužiteľný.

3.3. Praktické dôsledky použitia veľmi tenkých kolón

Inštrumentálne rozširovanie chromatografickej zóny

V chromatografii je celkové rozšírenie chromatografickej zóny (σ_{tot}^2) súčtom rozšírenia zóny v kolóne (σ_{col}^2) a mimo kolóny ($\Sigma\sigma_{ex}^2$):

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_{col}^2 + \Sigma\sigma_{ex}^2 \quad (18)$$

Mimo-kolónové rozšírenie je hlavne spôsobené rozšíre-

ním zóny dávkovačom (σ_{inj}^2), detektorom (σ_{det}^2) a spojmi kolóny (σ_{conn}^2):

$$\Sigma\sigma_{ex}^2 = \sigma_{det}^2 + \sigma_{inj}^2 + \sigma_{conn}^2 \quad (19)$$

So znižovaním priemeru kolón sa chromatografické rozširovanie zóny výrazne zmenšuje, a tak sa príspevok mimokolónových efektov stáva významnejší. Gaspar a spol.³² vo svojej práci prezentovali, že príspevok mimokolónových efektov k rozširovaniu zóny môže byť zohľadnený pridaním ďalšieho člena do Golayovej-Giddingsovej rovnice:

$$H_{ex} = D\bar{u}^2 = \frac{\sigma_{ex}^2}{(1+k)L} \bar{u}^2 \quad (20)$$

kde H_{ex} je zvýšenie výškového ekvivalentu teoretickej priehradky vplyvom mimokolónových efektov, D je člen popisujúci rozšírenie mimokolónovými efektmi. Z rovnice (20) vyplýva, že strata účinnosti v dôsledku mimokolónových efektov je menšia pre dlhšiu kolónu a pre analyty s väčším retenčným časom. Pre rýchlu GC, kde sa používajú veľmi tenké a krátke kolóny, sa príspevok mimokolónových efektov stáva významnejší. Aby účinnosť kolóny ostala zachovaná, rozširovanie zóny vplyvom inštrumentácie musí byť veľmi malé. To viedlo v posledných rokoch k prudkému vývoju dávkovacích zariadení, ktoré poskytujú dostatočne úzku vstupnú zónu. Bližšie podrobnosti o prístrojovej technike v rýchlej GC nájdete v pripravovanom článku o inštrumentácii v rýchlej GC²⁸.

Medza detekcie

Medza detekcie analytov výrazne závisí od parametrov kolóny a detektora. Minimálne detegovateľné množstvo Q_{min} je najmenšie množstvo analytu, ktoré môže byť detegované (s pomerom signál/šum = 2). Niektoré detektory sú citlivé na koncentráciu analytu v detektore, iné na hmotnostný prietok analytu cez detektor. V závislosti od toho rozlišujeme hmotnostné a koncentračné detektory. Pre hmotnostné detektory sa Q_{min}^m vypočíta podľa vzťahu³³:

$$Q_{min}^m = \sqrt{2\pi} \frac{2R_N}{S^m} \sigma_{tot} \quad (21)$$

kde R_N je šum detektora, S^m je citlivosť hmotnostného detektora a σ_{tot} je celková štandardná odchýlka chromatografického píku. Pre koncentračné detektory sa minimálne detegovateľné množstvo vypočíta podľa vzťahu³³:

$$Q_{min}^c = \sqrt{2\pi} \frac{2R_N}{S^c} \sigma_{tot} F_{det} \quad (22)$$

kde S^c je citlivosť koncentračného detektora a F_{det} je prietoková rýchlosť cez detektor pri tlaku a teplote detektora. V rovniciach (21) a (22) autori používajú faktor 2. Jeho voľba závisí od požadovanej presnosti kvantitatívnej analýzy (napr. Van Es²⁷ použil faktor 4).

Pretože $\sigma_{tot} = t_R/\sqrt{N}$, z kombinácie rovníc (21) a (11) vyplýva, že pre malý tlakový spád a tenký film stacionárnej

fázy je $Q_{min}^m \propto d_c^2$ a z kombinácie rovníc (21) a (12) resp. (17), že pre veľký tlakový spád a tenký film stacionárnej fázy je $Q_{min}^m \propto d_c$. V rovnici (22) pre výpočet minimálne detegovateľného množstva pre koncentračné detektory sa navyše vyskytuje člen F_{det} , ktorý je úmerný priemeru kolóny ($F_{det} \propto d_c$). Preto z kombinácie rovníc (22) a (11) je zrejmé, že pre malý tlakový spád a tenký film stacionárnej fázy je $Q_{min}^c \propto d_c^3$ a z kombinácie rovníc (22) a (12) resp. (17), že pre veľký tlakový spád a tenký film stacionárnej fázy je $Q_{min}^c \propto d_c^2$.

Medza detekcie alebo minimálne detegovateľná koncentrácia analytu C_{min} je definovaná nasledovne:

$$C_{min} = Q_{min} / V_{inj} \quad (23)$$

kde Q_{min} je minimálne detegovateľné množstvo pre hmotnostný alebo koncentračný detektor a V_{inj} je dávkovaný objem vzorky. Hoci znižovanie priemeru kolón priaznivo vplyva na minimálne detegovateľné množstvo Q_{min} (so zmenšovaním priemeru kolón sa znižuje hodnota Q_{min}), neznamená to však, že je možné detegovať aj veľmi nízke koncentrácie, lebo pri veľmi tenkých kolónach je možné dávkovať len veľmi malý objem vzorky V_{inj} . A to z toho dôvodu, že pre dávkovanie do veľmi tenkých kolón sa používajú špeciálne dávkovacie zariadenia, ktoré boli vyvinuté, aby poskytovali veľmi úzku vstupnú zónu, kompatibilnú s veľmi malým chromatografickým rozširovaním zóny v kolóne. Tieto dávkovacie systémy môžu dávkovať len veľmi malé množstvá vzorky, čo má za následok, že medza detekcie je vysoká.

Kapacita kolóny

Kapacita kolóny Q_{max} je maximálne množstvo analytu, ktoré môže byť nadávkované do kolóny bez toho, aby spôsobilo príliš veľké (napr. 10 %) rozšírenie chromatografickej zóny. Bolo publikovaných veľa modelov popisujúcich závislosť kapacity kolóny od chromatografických parametrov, ale len dve z nich sa zhodujú s realitou^{34,35}. Obe teórie súhlasia s tým, že kapacita kolóny je úmerná objemu teoretickej priehradky²³:

$$Q_{max} \propto d_c^2 \frac{L}{N^{1/2}} = d_c^2 H N^{1/2} = d_c^3 h N^{1/2} \quad (24)$$

Z tejto rovnice teda vyplýva, že pre kapilárne kolóny je $Q_{max} \propto d_c^3$. Ďalší dôležitý faktor, ktorý ovplyvňuje kapacitu kolóny, je interakcia analytu a stacionárnej fázy. Vo všeobecnosti, ak analyt a stacionárna fáza majú podobné vlastnosti, bude rozpustnosť väčšia, a preto bude vyššia aj kapacita kolóny. Posledným parametrom, ktorý má významný vplyv na kapacitu kolóny, je kapacitný faktor. Len pre veľmi malé hodnoty kapacitného faktora ($k < 1$) sa môžu dávkovať veľké množstvá bez toho, aby nespôsobili predávkovanie. Kapacita kolóny sa pre vyššie hodnoty kapacitného faktora prudko znižuje. Ďalšie zvyšovanie kapacitného faktora nad hodnotu 3 už však nebude ovplyvňovať kapacitu kolóny.

Ako vidíme z rovnice (24), znižovanie priemeru kolón veľmi nepriaznivo ovplyvňuje kapacitu kolóny. Ale to nie je hlavná nevýhoda veľmi tenkých kolón. Problémy navyše vznikajú, keď zníženie kapacity kolóny vedie k výraznému zmenšeniu pracovného rozsahu W , ktorý je definovaný nasledovne:

$$W = Q_{max} / Q_{min} \quad (25)$$

Je jasné, že jedinou možnosťou, ako zachovať prijateľný pracovný rozsah, je používať veľmi citlivé detektory.

4. Záver

Z teoretického pohľadu existuje viacero spôsobov vedúcich k dosiahnutiu rýchlych separácií. Najefektívnejším a zároveň najjednoduchším spôsobom zvyšovania rýchlosti analýzy je použitie veľmi tenkých kolón („narrow-bore columns“) s tenkým filmom v kombinácii s vodíkom ako nosným plynom. Pre tieto kolóny je zrýchlenie v dôsledku vákuu na výstupe z kolóny zanedbateľné. Vákuum na výstupe z kolóny má výrazný účinok na zrýchlenie analýzy len pri krátkych a hrubých („wide-bore columns“) kolónach. Analýza na jemne zvinutých kolónach (veľmi malý priemer navinutia) a pri turbulentnom toku mobilnej fázy je nepraktická a navyše zrýchlenie analýzy je malé, zvlášť pre viac zbrzdňované látky.

Zmenšenie priemeru kolón vedie okrem zrýchlenia analýzy aj k zmenšeniu chromatografického rozširovania zóny, a preto je možné detegovať menšie množstvo analytu (Q_{min} klesá so zmenšovaním priemeru kolón). Avšak so zmenšovaním priemeru kolón rastie význam príspevku mimokolónových efektov k rozširovaniu zóny, čo vedie k vyšším požiadavkám na inštrumentáciu. Dávkovacie zariadenia musia poskytovať dostatočne úzku vstupnú zónu, aby bola kompatibilná s malou chromatografickou šírkou píkov a aby nedošlo k znehodnoteniu účinnosti kolóny. Takéto dávkovacie zariadenia však umožňujú dávkovať do kolóny len malý objem vzorky, čo negatívne ovplyvňuje medzu detekcie (medza detekcie je vysoká). Navyše so zmenšovaním priemeru kolón sa výrazne znižuje kapacita kolóny. Z tohto dôvodu by mal byť detektor dostatočne citlivý, aby bol zachovaný prijateľný pracovný rozsah.

LITERATÚRA

1. Dagan S., Amirav A.: J. Am. Soc. Mass Spectrom. 7, 737 (1996).
2. Martin A. J. P., Synge R. L. M.: Biochem. J. 35, 1358 (1941).
3. James A. T., Martin A. J. P.: Analyst 77, 915 (1952).
4. James A. T., Martin A. J. P.: Biochem. J. 50, 679 (1952).
5. Golay M. J. E.: *Gas Chromatography*, str. 1. Academic Press, New York 1958.
6. Golay M. J. E.: *Gas Chromatography*, str. 36. Butterworths, London 1958.
7. McWilliam I. G., Dewar R. A.: Nature 181, 760 (1958).
8. Grob K.: Helv. Chim. Acta 48, 1362 (1965).
9. Desty D. H., Haresnape J. N., Whyman B. H. F.: Anal. Chem. 32, 302 (1960).
10. Dandeneau R. D., Zerenner E. H.: J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Comm. 2, 351 (1979).
11. Purnell J. H., Quinn C. P.: *Gas Chromatography*, str. 184. Butterworths, London 1960.
12. Jonker R. J., Poppe H., Huber J. F. K.: Anal. Chem. 54, 2447 (1982).
13. Desty D. H., Goldup A., Swanton W. T.: *Gas Chromatography*, str. 105. Academic Press, New York 1962.

14. Sacks R., Smith H., Nowak M.: *Anal. Chem.* 70, 29A (1998).
15. Van Es A., Janssen J., Cramers C. A., Rijks J.: *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11, 852 (1988).
16. Guiochon G.: *Anal. Chem.* 50, 1812 (1978).
17. Cramers C. A., Janssen H. G., Van Deursen M. M., Leclercq P. A.: *J. Chromatogr.* 856, 315 (1999).
18. Purnell J. H.: *Gas Chromatography*. Wiley, New York 1962.
19. Blumberg L. M.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 20, 679 (1997).
20. Giddings J. C., Seager S. L., Stucky L. R., Stewart G. H.: *Anal. Chem.* 32, 867 (1960).
21. Scheidegger A. E.: *The Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, Toronto 1960.
22. Cramers C. A., Leclercq P. A.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 20, 117 (1988).
23. Leclercq P. A., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 8, 764 (1985).
24. Tijssen R., Van den Hoed N., Van Kreveld M. E.: *Anal. Chem.* 59, 1007 (1987).
25. Leclercq P. A., Cramers C. A.: *Mass Spectr. Rev.* 17, 37 (1998).
26. Knox J. H., Saleem M.: *J. Chromatogr. Sci.* 7, 614 (1969).
27. Van Es A.: *High Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography*. Hüthig, Heidelberg 1992.
28. Korytár P., Matisová E.: *Chem. Listy*, v tlači.
29. Leclercq P. A., Cramers C. A.: *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10, 272 (1987).
30. Van Es A., Rijks J., Cramers C. A.: *J. Chromatogr.* 477, 39 (1989).
31. Tijssen R.: *Sep. Sci. Technol.* 13, 681 (1978).
32. Gaspar G., Annino R., Vidal-Madjar C., Guichon G.: *Anal. Chem.* 50, 1512 (1978).
33. Van Ysacker P. G.: *Disertační práce*. Eindhoven University of Technology, Eindhoven 1996.
36. Ghijsen R. T., Poppe H., Kraak J. C., Duysters P. P. E.: *Chromatographia* 27, 60 (1989).
35. Jaulmes A., Ignatiadis I., Cardot P., Vidal-Madjar C.: *J. Chromatogr.* 395, 291 (1987).

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

The review deals with theoretical derivation, based on conventional equations and reduced parameters, of relationships describing the analysis time and the related pressure drop. On the basis of derived equations, methods of minimizing the GC analysis time are discussed. Reduction of the column inner diameter and using hydrogen as carrier gas is the best approach to increasing the separation speed in GC. The vacuum outlet operation of capillary columns allows in some situations a further shortening of the analysis time. The effect of reduction of the column inner diameter on chromatographic zone broadening, detection limits and sample capacity is also discussed.

ANALYTICKÉ METODY PRO STANOVENÍ METALOTHIONEINŮ

HANA VODIČKOVÁ^a, VĚRA PACÁKOVÁ^b,
IVANA ŠESTÁKOVÁ^c a PAVEL MADER^a

^aKatedra chemie, Agronomická fakulta, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6, ^bKatedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, ^cÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademi věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: vodickova@af.czn.cz

Došlo dne 16.XI.2000

Klíčová slova: metalothioneiny, analytické metody

Obsah

1. Úvod
2. Izolační postupy
3. Metody stanovení nezahrnující separaci
 - 3.1. Saturační metody
 - 3.2. Imunochemické metody
 - 3.3. Elektrochemické metody
4. Chromatografické metody s UV VIS, fluorimetrickou a elektrochemickou detekcí
 - 4.1. Vylučovací chromatografie
 - 4.2. Iontově výměnná chromatografie
 - 4.3. Afinitní chromatografie
 - 4.4. Reverzní HPLC
5. Elektroforetické metody
6. Přímé spojení HPLC a CE s dalšími detekčními technikami
 - 6.1. AAS detekce
 - 6.2. ICP AES a ICP MS detekce
 - 6.3. HPLC-ESI MS (/MS) detekce
7. Závěr

1. Úvod

Metalothioneiny (MT) byly charakterizovány jako nízkomolekulární proteiny a polypeptidy s vysokým obsahem cysteinu a schopností tvorby komplexů s ionty těžkých kovů. Název metalothionein byl poprvé použit v roce 1957 pro protein izolovaný z koňských ledvin. Na základě chemické struktury byly MT rozděleny do 3 tříd:

MT I. třídy – živočišné metalothioneiny,

61 aminokyselin, bez přítomnosti aromatických kyselin, 20 cysteinových zbytků koordinuje 7 dvojnásobných nebo 12 jednovázných iontů kovů do dvou klastrů, M_r 6000–7000 (apometalothioneiny).

MT II. třídy – polypeptidy se vzdálenou podobností živočišným metalothioneinům,

odlišné rozmístění Cys zbytků ve srovnání s MT I. třídy.

MT III. třídy – rostlinné metalothioneiny,

4–25 aminokyselin, M_r apometalothioneinů 400–2500.

Metalothioneiny (MT I) izolované z živočišných buněk různých organismů vykazují jistou podobnost a výskyt genetických odchylek je označován jako izoformy metalothioneinů I. třídy. Metalothioneiny podobné živočišným (MT II) byly nalezeny u kvasinek, sinic a hub. MT I a MT II jsou geneticky kódované strukturní proteiny a polypeptidy, které byly v mnoha případech sekvenovány a následně k nim izolovány příslušné geny¹. MT III jsou thiolové polypeptidy, vyskytující se v rostlinných organismech jako sekundární metabolity bez přímé genetické determinace. Tyto polypeptidy byly též nazývány kadystiny, fytochelatiny nebo γ -EC peptidy. Polypeptidy příbuzné homoglutathionu byly nazvány homofytochelatiny⁸. Rostlinné metalothioneiny se strukturou $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{-Gly}$, kde $n = 2\text{--}11$, jsou nazývány fytochelatiny (PC). Pokud je koncová aminokyselina glycin nahrazena alaninem, serinem nebo glutamovou kyselinou, jsou tyto fytochelatiny označovány jako iso-PC. V případě, že koncová aminokyselina chybí, je používán název desglycyl-PC (cit.²).

Základy nomenklatury a klasifikace metalothioneinů byly dány na I. a II. konferenci o metalothioneinech v r. 1978 a 1985. V současné době je známo více než 170 aminokyselinových sekvencí metalothioneinů izolovaných z živočišných, rostlinných a mikrobiálních organismů a byla provedena řada fylogenetických analýz. Na základě nových informací byla navržena na IV. konferenci o metalothioneinech v Kansas City (1997) změna názvosloví a klasifikace proteinů nebo polypeptidů s vazbou kovu s ohledem na fylogenetické a důvodné změny v proteinech nebo ve struktuře genů. Základní definice metalothioneinů byla zachována v původním znění, ale na základě sekvenčních specifických charakteristik byly vytvořeny nové třídy, podle systematických skupin živých organismů. Podle stanovených kritérií s ohledem na výsledky sekvencí metalothioneinů statisticky validovanými fylogenetickými metodami byly vytvořeny tzv. podtřídy a podskupiny metalothioneinů³.

Savčí metalothioneiny jsou tvořeny peptidovým řetězcem obsahujícím 61 aminokyselin, kde se molekuly cysteinu nacházejí v jednotkách typu Cys-X-Cys, Cys-Cys-X-Cys-Cys a Cys-X-Cys-Cys (X je variabilní aminokyselinový zbytek bazických aminokyselin a serinu). V peptidovém řetězci živočišného metalothioneinu náleží cysteinu 20 poloh v různých typech jednotek; u metalothioneinů izolovaných z některých kvasinek a plísní obsahujících 25 aminokyselin byl rovněž potvrzen vysoký obsah cysteinu. Spolu s vysokým obsahem cysteinu je pro metalothioneiny charakteristická vazba iontů kovů pomocí thiolátů a tvorba cysteinyl-thiolátových klastrů s charakteristickým prostorovým uspořádáním. Pro řadu savčích metalothioneinů obsahujících Zn(II) a Cd(II) byla prokázána tetraedrická koordinace kovu čtyřmi atomy síry. Prostorový model tohoto proteinu byl navržen na základě spektroskopických studií a studií izotopicky značeného MT. Sedm vazebných míst pro kov je umístěno ve dvou oddělených klastrech A, B, přičemž klastr A obsahuje čtyři vazebná místa, v klastru B jsou obsažena tři vazebná místa⁴.

Na rozdíl od živočišných metalothioneinů jsou peptidy tvořené rostlinnými organismy v přítomnosti kovů homology glutathionu. Jejich strukturu lze obecně vyjádřit vzorcem $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{R}$, kde R je koncová aminokyselina a může jí být glycin, serin, alanin či glutamová kyselina. Jednotka $(\gamma\text{-Glu-Cys})$ se v peptidovém řetězci opakuje 2–11 krát. V rostlinných organismech byl zaznamenán častější výskyt komplexů $(\gamma\text{-Glu-Cys})_2$ a $(\gamma\text{-Glu-Cys})_3$. Byly rovněž izolovány peptidy, u kterých v řetězci nebyla potvrzena koncová aminokyselina (desglycyl-peptidy). Podobně jako u živočišných metalothioneinů se předpokládá i u komplexů Cd(II) a Zn(II) s peptidy $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{R}$ tetraedrická koordinace kovu čtyřmi atomy síry. Tento předpoklad byl potvrzen pomocí EXAFS spektroskopie zatím pouze pro komplexy Cd(II) s polypeptidy $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{Gly}$ (cit.⁵).

U rostlinných metalothioneinů jsou nejčastěji vázanými kovy Cd a Cu, oproti živočišným metalothioneinům, u nichž byla potvrzena nejčastěji přítomnost Cd a Zn. Měď je nejčastěji koordinována sírou jako Cu(I), a to jak u živočišných, tak rostlinných metalothioneinů. Koordinační čísla a prostorové uspořádání peptidového řetězce koordinujícího měď jsou v současné době předmětem studia. Nejnovější výsledky rentgenografických studií potvrzují u živočišných metalothioneinů Cu-MT trigonální koordinaci Cu(I), u Cu-desglycylpeptidů izolovaných z kvasinek byla nalezena vedle digonální koordinace rovněž trigonální koordinace⁶.

Polypeptidy izolované ze zelené řasy *Chlorella* byly rovněž podrobeny aminokyselinové analýze. Z primární struktury těchto polypeptidů je zřejmá příbuznost ke glutathionu⁷, podobně polypeptid izolovaný z krásnoočka zeleného, *Euglena gracilis*, byl rovněž charakterizován jako homolog glutathionu s nižší molekulovou hmotností a negativnějším nábojem, než je možné identifikovat u živočišných MT, a vysokým obsahem sulfidových iontů⁸.

Při analýze živočišných a rostlinných metalothioneinů se používají podobné postupy jako pro izolaci a identifikaci proteinů. Základní postup stanovení je různě modifikován, v zásadě však zahrnuje použití vylučovací a iontové výměnné chromatografie a chromatografii na reverzní fázi. Obtížnost a délka izolačního postupu závisí především na zdroji živočišného či rostlinného metalothioneinu a obsahu kovu, který je v molekule vázán. Na rozdíl od klasické analýzy specií, kdy sledované analyty jsou přesně definovány, při identifikaci komplexů s kovy v biologických tkáních je situace zcela odlišná. Je třeba zvolit analytickou metodu, která je dostatečně účinná, aby bylo dosaženo separace jednotlivých izoform a subizoform metalothioneinů, zvolit selektivní detekční metody pro dané kovy a dosáhnout takové citlivosti stanovení, která umožní stanovit stopová množství metalothioneinu⁹.

2. Izolační postupy

Standardní izolační postup živočišných metalothioneinů z tkání zahrnuje přípravu surového extraktu a separaci gelovou a iontovou výměnnou chromatografií¹⁰. Nejprve se připraví tkáňový homogenát živočišného materiálu nejčastěji v Tris HCl pufru, pH 7,4. Do pufru se přidává 0,25 M roztok sacharosy¹¹ nebo 0,25 M roztok glukosy¹². Dále je doporučována přítomnost antioxidantu: 2 mM roztoku dithiotreitolu (DTT) nebo 5 mM roztoku merkaptoethanolu (ME)¹³. K přípravě ex-

traktu je zpravidla používána centrifugace homogenátu tkáně při zatížení 100 000–170 000 × g. V jiných postupech je navíc zařazen krok tepelné nebo chemické denaturace a takto ošetřený homogenát je znovu centrifugován při zatížení 10 000–40 000 × g (cit.¹⁴).

Podle typu rostlinného materiálu se volí pro izolaci rostlinných metalothioneinů různé postupy¹⁵. Prvním krokem izolačního postupu je po předchozí homogenizaci rostlinného materiálu¹⁶ extrakce Tris nebo fosfátovým puftrem o pH 7,2–8,2 (cit.¹⁷). Při přípravě extraktu z řas po předchozí sonikaci buněk¹⁸ je obvykle používán též Tris obsahující kromě merkaptoethanolu NaCl nebo KCl. Výsledný extrakt je připraven centrifugací homogenátu při různých přetížích zvolených podle typu materiálu. Přetížení 105 000 × g po dobu 60 min bylo použito při centrifugaci homogenátu z rostlinných buněčných kultur¹⁷, homogenát z kořenových suspenzí byl centrifugován při 20 000 × g po dobu 20 minut¹⁶.

3. Metody stanovení nezahrnující separaci

3.1. Saturační metody

Saturační metody jsou založeny na vysycení vazebných míst v metalothioneinech kovy s vysokou afinitou k síře. Pro takovéto stanovení je používána Hg nebo Ag, byly vypracovány rovněž metody využívající vazby kadmia ke stanovení MT v tkáňových homogenátech. Specifita stanovení je zajišťována přidávkou hemoglobinu a následným oddělením tepelně stabilního CdMT (Cd-HEM metoda¹⁹). Srovnatelné parametry s CD-HEM metodou má metoda Cd-CHELEX (cit.²⁰).

3.2. Imunochemické metody

RIA a ELISA metody jsou rychlé, přesné a citlivé (detekční limit menší než 1 pg). Nevýhodou těchto metod je však obtížná příprava protilátek, neschopnost kvantifikovat jednotlivé izoformy ve směsi a nemožnost získat informace o přítomnosti kovů. Tyto metody byly využity při stanovení nízkých koncentrací MT v krvi, plazmě a moči. Shodně vysokou citlivost imunologických metod pro identifikaci živočišných MT potvrzuje práce²¹ a rostlinných MT (cit.¹⁶).

3.3. Elektrochemické metody

Ke stanovení celkového obsahu metalothioneinů v různých typech tkáňových homogenátů je používána modifikovaná Brdičkova reakce²², jejíž výsledky dobře korelují jak s metodami saturačními²⁰, tak imunochemickými²¹. Tato metoda byla použita k identifikaci SH skupin přítomných v cyanobakteriálních MT (cit.²³) nebo v polypeptidech izolovaných z kořenové části vyšších rostlin²². Zvýšení citlivosti dostatečné i pro stanovení metalothioneinů v tělních tekutinách skýtá využití potenciometrické rozpouštěcí analýzy²⁴.

Další možnosti elektrochemických metod spočívají v rozlišení chování nekomplexovaných iontů kovů a iontů kovů vázaných v různých typech komplexů. Velká pozornost byla v této oblasti věnována zejména živočišným metalothioneinům obsahujícím Zn a Cd (cit.²⁵) i synteticky připraveným MT fragmentům²⁶. Z oblasti rostlinných metalothioneinů byly polarografickými a voltametrickými metodami studovány fyto-

chelatinu – a to izolované z *Agrostis capillaris* a *Phaelodactylum tricorutum*²⁷ nebo synteticky připravené peptidy $(\gamma\text{-Glu-Cys})_2\text{-Gly}$ a $(\gamma\text{-Glu-Cys})_3\text{-Gly}$ (cit.²⁸). Při použití rtuťové elektrody bylo pro Cd a Zn komplexy fytochelatinů pozorováno obdobné chování jako u metalothioneinů živočišných; v obou případech jsou voltamogramy či polarogramy komplikovány tvorbou sloučenin se rtuť. Při použití rtuťové elektrody s filmem trifenyfosfinoxidu je tvorba těchto sloučenin potlačena a s použitím adsorptivního nahromadění bylo možné stanovit CdMT až v koncentracích 10^{-10} mol.l⁻¹ (cit.²⁹). Dále byly provedeny studie s různými typy uhlíkových elektrod. Při použití uhlíkové kompozitní elektrody³⁰ bylo možné selektivní stanovení apometalothioneinu, uhlíková kompozitní pastová elektroda byla použita pro studium tvorby Cd-komplexů v případě živočišného metalothioneinu³¹ a peptidu $(\gamma\text{-Glu-Cys})_2\text{-Gly}$ (cit.³²). Aplikace potenciometrické rozpouštěcí analýzy umožňuje pracovat s uhlíkovou kompozitní pastovou elektrodou ve stejné oblasti koncentrací jako při použití rtuťové elektrody³¹.

Ke stanovení celkového obsahu metalothioneinů byla dále navržena metoda stanovení Cu(I) komplexu, který vzniká po přidání měďnatých iontů do roztoku obsahujícího metalothionein v elektrochemické nádobce. S využitím adsorptivního nahromadění Cu(I)-komplexu na povrchu rtuťové kapky bylo pro živočišné metalothioneiny dosaženo citlivosti stanovení 10^{-10} mol.l⁻¹ (cit.³³), pro fytochelatinu ($n = 2\text{--}4$) citlivosti 10^{-9} mol.l⁻¹ (cit.³⁴).

4. Chromatografické metody

4.1. Vylučovací chromatografie

Vylučovací chromatografie (SEC) je nejčastěji používána k separaci komplexů s kovy podle velikosti molekul a k určení jejich zdánlivé molekulové hmotnosti. Ve vylučovací chromatografii se běžně používají silikagelové náplně, byl však u nich zaznamenán tzv. silanolový efekt způsobující ztrátu kovu v přítomnosti mobilních fází s nízkou iontovou silou. Proto byly testovány i další náplně na bázi organických polymerů, např. kopolymer styrenu a divinylbenzenu, který nevykazoval během separace extraktů výrazné interakce s kadmíem. Rozlišení SEC je však obvykle nedostatečné pro dělení malých peptidů odlišných pouze ve složení aminokyselin. Nejčastěji se tato technika používá ke stanovení molekulových hmotností pro separaci extraktů do frakcí obsahujících metalothioneiny³⁵. Extrakty z rostlinných³⁶ i živočišných¹⁰ tkání byly separovány vylučovací chromatografií na Sephadexu G-75 nebo na Sephadexu G-50. V jímáných frakcích byl stanoven obsah těžkých kovů metodou AAS nebo byly frakce analyzovány na obsah aminokyselin¹⁴. U zelené řasy *Scenedesmus quadricauda* po expozici kadmíem byl nízkomolekulární peptidový komplex s vysokým obsahem Cd rovněž izolován vylučovací chromatografií na Sephadexu G-50. Byla studována závislost zdánlivé molekulové hmotnosti na iontové síle mobilní fáze³⁷. Vybrané aplikace SEC jsou uvedeny v tabulce I.

4.2. Ionově výměnná chromatografie

Negativně i pozitivně nabitě komplexu lze separovat iontově výměnnou chromatografií. Nejčastěji se používají slabě

měníče aniontů s dimethylaminoethylovými funkčními skupinami v kombinaci s vodnými pufrů a koncentračním gradientem. Hunzinker a Kägi⁴² pomocí iontově výměnné chromatografie ve frakcích získaných vylučovací chromatografií potvrdili heterogenitu humánního MT v jaterním cytosolu. Podobně byly separovány iontově výměnnou chromatografií negativně nabitě izoformy metalothioneinu, izolované z různých tkáňových extraktů. Stejně úspěšně byly separovány rostlinné metalothioneiny iontově výměnnou chromatografií na koloně DEAE Sephadex A-25 s mobilní fází Tris HCl o pH 7,2–8. Při separaci proteinových komplexů z rostlinných materiálů, které obsahují nadbytek hnědého pravděpodobně fenoloxidasového produktu, se ukázal být účinnější silný měnič aniontů QAE-Sephadex A-25 než DEAE Sephadex A-25. Příklady aplikací separace metalothioneinů jsou rovněž uvedeny v tabulce I.

4.3. Afinitní chromatografie

K identifikaci převážně živočišných metalothioneinů byla též využita afinitní chromatografie, založená na silné interakci se specifickými ligandy. Cherian⁴⁴ izoloval živočišné MT na Sepharose-DTNB [5,5-dithio-bis-2(nitrobenzoová kyselina)]. Afinitní chromatografií lze vhodně využít k separaci apoproteinů, které jsou stabilní při nízkých pH a vykazují specifickou interakci s navázaným ligandem. Jak uvádí Rauser³⁶, čistý proteinový komplex byl získán afinitní chromatografií na thiopropyl Sepharose-6B po předchozí separaci vylučovací chromatografií.

4.4. Reverzní HPLC

Pro separaci a ověření čistoty jednotlivých izoform živočišných metalothioneinů je zpravidla používána HPLC na reverzních fázích s chemicky vázaným oktylem nebo oktadecylem (RPC) v kombinaci s polární mobilní fází. Reverzní fáze se vyznačují vysokou účinností a neobsahují ligandy, které by mohly ireverzibilně vázat kovy. Běžně se používají mobilní fáze obsahující 10–50 mM roztoky pufrů s organickými modifikátory.

Apoizoformy jsou nejčastěji separovány gradientovou elucí v 0,1% TFA (cit.¹⁴). Rovněž jednotlivé formy rostlinných apometalothioneinů lze separovat v kyselém prostředí výše uvedenou metodou⁴⁵. Rozlišení jednotlivých izoform závisí na pH.

V RPC se nejčastěji používá UV detekce, je však málo selektivní a vzhledem k nízkým koncentracím metalothioneinů v biologických vzorcích je málo citlivá. Živočišné, jim podobné metalothioneiny a rostlinné metalothioneiny neobsahují aromatické kyseliny, a nevykazují tudíž absorbanci při 280 nm. Proto se často k identifikaci SH skupin využívá předkolonová nebo postkolonová derivatizace Elmannovým činidlem [DTNB – (5,5-dithiobis-2-nitrobenzoovou kyselinou) a výsledný produkt je detegován při 410 nm (cit.⁴⁶). Obdobný postup, pouze s odlišným složením mobilní fáze, byl použit k identifikaci sedmi izoform metalothioneinu izolovaného ze sinice *Synechococcus* TX-20 (cit.²³). Rovněž rostlinné metalothioneiny byly separovány na kolonách s reverzní fází C-18 s gradientovou elucí v acetonitrilu a trifluoroctové kyselině⁴⁵ nebo kyselině fosforečné³⁷.

Fluorimetrická a elektrochemická detekce jsou ve srovnání s UV spektrofotometrickou detekcí mnohem selektivnější

Tabulka I
 Vybrané metody pro separaci metalothioneinů

Materiál	Extrakce	Mobilní fáze	Metoda	Detekce	Lit.
Řasa <i>Dunaliella</i> <i>tertiolecta</i>	10 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 7,4, 10 mmol.l ⁻¹ KCl, 1,5 mmol.l ⁻¹ MgCl ₂ , 50 mmol.l ⁻¹ ME	50 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 7,8	SEC, Sephadex G-50	UV detekce	38
Řasa <i>Scenedesmus</i> <i>subspicatus</i>	10 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 7,8, 100 mmol.l ⁻¹ NaCl	10 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 7,8, 100 mmol.l ⁻¹ NaCl	SEC, Sephadex G-50	UV detekce	7
Řasa <i>Chlamydomonas</i> <i>reinhardtii</i>	10 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 8,5	10 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 8,5, 0,02% NaN ₃	SEC, Sephadex G-75	UV detekce	39
Řasa	10 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 8,5	20 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 8, 100 mmol.l ⁻¹ KCl	SEC, Sephadex G-50	UV detekce	40
Řasa <i>Chlorella vulgaris</i>	CHCl ₃ /CH ₃ OH/H ₂ O, 1% SDS	10 mmol.l ⁻¹ Bicin +1% SDS	SEC, Sephadex G-75	UV detekce	41
Řasa <i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i>	50 mmol.l ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ , pH 8, 10 mmol.l ⁻¹ ME	50 mmol.l ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ , pH 8, 10 mmol.l ⁻¹ ME, 500 mmol.l ⁻¹ NaCl, 5 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 8, 1 mol.l ⁻¹ KCl	IEC, DEAE- -cellulose, SEC, Sephadex G-50	UV detekce	43
Řasa <i>Chlorogonium</i> <i>elongatum</i>	25 mmol.l ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ , pH 6, +25 mmol.l ⁻¹ DTT, 100 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 8,5, +2% SSA, pH 7,	15 mmol.l ⁻¹ octan sodný, izokratická eluce	RPC, C ₁₈ Beckman Ultrasphere (5 μm)	fluorescenční detekce ex. 340 nm, em. 420 nm, derivatizace OPA	57
Řasa <i>Dunaliella</i> <i>tertiolecta</i>	10 mmol.l ⁻¹ methansulfonová kyselina, DTT	42 mmol.l ⁻¹ kyselina octová, pH 4, 0,64 mmol.l ⁻¹ octan sodný, tetraoktylamonium bromid, 18% acetonitril	RPC C18, Adsorbosphere	fluorescenční detekce, derivatizace monobromobimanem	58
Buněčná kultura	100 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 8	gradientová eluce, kyselina fosforečná, acetonitril	RPC, Nukleosil C18	detekce při 412 nm, postkolonová derivatizace DNTB	45
Buněčná kultura	5-sulfosalicylová kyselina	0,1% TFA, acetonitril	RPC, Ultrasphere C18	detekce při 412 nm, postkolonová derivatizace DNTB	59
Tabáková kultura	10 mmol.l ⁻¹ Tris, 5 mmol.l ⁻¹ NaCl, pH 8, ME	0,1% TFA, acetonitril	RPC, Waters C18	detekce při 412 nm, postkolonová derivatizace DNTB	6
Vyšší rostliny	50 mmol.l ⁻¹ Tris, 10 mmol.l ⁻¹ DTT, pH 8	gradientová eluce 0,05% TFA, methanol	RPC, Hypersil C18	ICP MS detekce, detekce při 412 nm, post- kolonová derivatizace, DNTB, MS-MS	69
Kořenová kultura, kvasinky	50 mmol.l ⁻¹ HEPES, 50 mmol.l ⁻¹ Tris, 1 mmol.l ⁻¹ PMSF, 1% Tween, pH 8,6	gradientová eluce 0,1% TFA, acetonitril	RPC, Nucleosil C18	MS-MS, derivatizace TNB	70
Kořeny rostlin	Tris tricínový pufr	100 mmol.l ⁻¹ Tris tricínový pufr, pH 8,3	CGE	UV detekce	64
Eukaryota	10 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 9	elektrolyt 50 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 9,1	CZE	UV detekce	65
Kořenová kultura	1 mol.l ⁻¹ NaOH, 0,1% NaBH ₄	100 mmol.l ⁻¹ borátový pufr, pH 8,5	CZE	detekce při 380 nm, derivatizace ABD-F	66
Řasa <i>Chlamydomonas</i> <i>reinhardtii</i>	10 mmol.l ⁻¹ fosfátový pufr, pH 7	0,1% TFA, acetonitril	RPC, Econosphere C18	detekce při 412 nm, postkolonová derivatizace DNTB	71
Sinice	10 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 8, 1 mmol.l ⁻¹ DTT	50 mmol.l ⁻¹ Tris, 200 mmol.l ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ , 0,1 mmol.l ⁻¹ EDTA, pH 7	SEC, Ashipak GFA-30F	ICP MS detekce	72
Živočišný MT	20 mmol.l ⁻¹ Tris HCl, pH 8, sacharosa	120 mmol.l ⁻¹ Tris, pH 7,5	SEC, Superose 12	ICP MS detekce	10
Buněčná kultura	10 mmol.l ⁻¹ Tris, 10 mmol.l ⁻¹ KCl, 1,5 mmol.l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7	10 mmol.l ⁻¹ Tris, 0,9% NaCl, 1,5 mmol.l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7	SEC, Asahipak GSICP, 520HQ	MS detekce, ESI MS	73
Buněčná kultura	20 mmol.l ⁻¹ Tris, 10 mmol.l ⁻¹ ME, pH 8,6	10 mmol.l ⁻¹ octan amonný, pH 7	SEC, Eurogel GFC	ICP MS detekce, ESI MS, detekce při 412 nm, postkolonová derivatizace	74

Tabulka I – pokračování

Materiál	Extrakce	Mobilní fáze	Metoda	Detekce	Lit.
Tabáková kultura	10 mmol.l ⁻¹ Tris, 10 mmol.l ⁻¹ KCl, 1,5 mmol.l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7,4, ME	50 mmol.l ⁻¹ Tris, 150 mmol.l ⁻¹ NaCl, pH 7	SEC, Spherogel TSK 3 000 SW	off line – radiochemická detekce	18

a citlivější. Vývoj derivatizačních metod s fluorescenční detekcí byl směřován k rychlé analýze a možnosti stanovit stopová množství vzorků. Pro analýzu aminokyselin⁴⁷ a stanovení glutathionu⁴⁸ iontově výměnnou chromatografií byla zpočátku používána derivatizační činidla jako *o*-ftaldehyd (OPA) a fenylisothiokyanát (PITC) (cit.⁴⁹). Předkolonové derivatizace s 9-fluorenylmethyl chlormravenčanem (FMOC-Cl), výše uvedené derivatizační činidla a dansyl (dabsyl) chloridy byly rovněž použity ke stanovení aminokyselin iontově výměnnou chromatografií ve spojení s fluorescenční detekcí⁵⁰.

V poslední době byla vyvinuta nová metoda RPC pro analýzu aminokyselin⁴⁷, polyaminů⁵¹ a nehydrolyzovaných peptidů⁵², založená na derivatizaci primárních a sekundárních aminoskupin s 6-aminochinoly-*N*-hydroxysukcinimidylkarbamátem (AQC). K identifikaci glutathionu a dalších peptidů obsahujících sirmé aminokyseliny fluorimetrickou detekcí bylo využito předkolonové derivatizace s 7-fluorbenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-sulfonátem amonným (SBD-F) (cit.⁵³) nebo monobromobimane⁵⁴.

Elektrochemické detekce bylo použito k analýze peptidů obsahujících cystein a charakterizaci jejich chromatografického chování na reverzní fázi⁵⁵. Glutathion, cystein a jejich oxidované formy byly stanoveny RPC s elektrochemickou detekcí jak v živočišných tkáních, tak i v rostlinných vzorcích. Nízkých detekčních limitů při stanovení obou forem cysteinu a glutathionu bylo rovněž dosaženo RPC s elektrochemickou detekcí na modifikovaných elektrodách. Elektrochemická detekce peptidů byla testována HPLC na kapilárních kolonách. Po derivatizaci biuretovým činidlem byly peptidy detegovány na uhlíkové elektrodě⁵⁶.

5. Elektroforetické metody

Elektroforéza v polyakrylamidovém gelu s dodecylsulfátem sodným (SDS-PAGE) je velmi používaná separační metoda pro identifikaci proteinů a k určení jejich molekulových hmotností. Po předchozí karboxymethylaci metalothioneinů a následném barvení stříbrem nebo Coomasovou modří CB-250 se analyty zpravidla detegují denzitometricky při 570 nm. Obdobný způsob barvení gelu při separaci rostlinného metalothioneinu použili Roesijadi a spol.⁶⁰. Zpravidla se používá 18–20 % polyakrylamidový gel v pufovacím systému. Analogickým postupem byl v tkáňovém cytosolu stanoven živočišný metalothionein spolu s glutathionem. U zelené řasy *Scenedesmus quadricauda* byl metodou SDS-PAGE identifikován protein s *M_r* 8100 a rovněž byla touto metodou zaznamenána změna indukce proteinů u vodních rostlin vystavených zátěži Hg a Pb.

Kapilární elektroforéza (CE) se stala v poslední době

nejprogresivnější analytickou metodou. Je to dáno jejími výhodami, mezi něž patří zejména vysoká separační účinnost, rychlost a jednoduchost provedení, rychlý vývoj analytické metody a minimální spotřeba vzorku a chemikálií. V kapilární zónové elektroforéze (CZE) se látky separují v elektrickém poli podle velikosti poměru náboje ku hmotnosti. I neutrální látky lze separovat v CE, přidáme-li do základního elektrolytu nabitě micely (micelární elektrokinetická chromatografie, MEKC). Významné aplikace CE zahrnují analýzy proteinů a biologických peptidů. Vysoká účinnost CE umožňuje nejen separaci izoform MT, ale umožňuje i další rozdělení do podskupin. Využívají se různé pufrů jako základní elektrolyty, např. fosfát, borát, Tris, Tris borát atd. Základními požadavky na použité pufrů jsou nízká elektrolytická vodivost a nízká absorbance v UV oblasti. Při separacích se používají jak nemodifikované křemenné kapiláry, tak kapiláry s modifikovaným vnitřním povrchem, u nichž je potlačena sorpce proteinů. UV detekce při 214 nm, běžně používaná v HPLC a v CE, je však obvykle málo citlivá a málo selektivní. Derivatizace –SH skupin s ABD-F činidlem (4-aminosulfonyl-2,1,3-benzoxadiazol) dovoluje selektivní detekci při 380 nm (cit.⁶¹).

CE byla využita hlavně u živočišných MT (cit.⁶²). Tris tricinový pufr, pH 7,5 v kombinaci s detektorem s diodovým polem byl použit k charakterizaci izoform živočišných MT. Vliv pH, teploty, složení a koncentrace pufru na CZE separaci živočišných MT byl studován v práci⁶³.

CE analýza rostlinných MT je mnohem komplikovanější, neboť jejich UV absorpce i stabilita jsou nižší a standardní látky nejsou k dispozici. Vysokou účinnost CE při separaci rostlinných MT dokumentuje práce⁶⁴, kde MT o molekulové hmotnosti 10 000, identifikovaný jako chemické individuum SDS-PAGE metodou, se v CE rozštěpil na několik dalších látek.

6. Přímé spojení HPLC a CE s dalšími detekčními metodami

6.1. AAS detekce

Klasický postup při identifikaci metalothioneinů spočívá v separaci extraktů na jednotlivé frakce, v nichž se stanoví obsah kovů off-line metodou. Daleko výhodnější je přímé spojení chromatografické separace se specifickým detektorem, mezi něž patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) a hmotnostní spektrometrie s ionizací za atmosférického tlaku (ESI MS (/MS)).

Kovy, které se přednostně váží do MT (Cd, Cu, Zn), patří mezi prvky, které dávají nejcitlivější odezvu v AAS (cit.¹²).

Plamenová AAS je kompatibilní s průtokem a s mobilními fázemi používanými v HPLC (cit.³⁵). Základní interface je velmi jednoduchý. Výstup z UV detektoru je zapojen ke zmlžovači atomového absorpčního spektrometru a Cd, Cu a Zn jsou stanovovány při 228,8 nm (Cd), 324,8 nm (Cu) a 213,8 nm (Zn). Kromě tohoto typu interface byla použita různě modifikovaná spojení HPLC s AAS, která umožnila dosažení nižších detekčních limitů (ng) ve vodných i methanoloých fázích. Mikroatomizační interface s křemennou trubicí plněnou vodíkem umožňuje pracovat pouze s vodnými fázemi, avšak ve srovnání s předchozími technikami je citlivější. Vzhledem k tomu, že HPLC-AAS není multielementární technika, je využívána především k identifikaci izoform metalothioneinů po předchozí saturaci kovem³⁵. Výhodou HPLC-AAS techniky je především jednoduchost spojení, kompatibilita s mobilními fázemi používanými v HPLC a široká použitelnost.

6.2. ICP AES a ICP MS detekce

ICP AES je velmi citlivá a selektivní metoda ke stanovení prvků. Pomocí této metody lze získat informace nejen o celkovém obsahu kovu, ale současně s kovy je možné monitorovat i síru. Problémem ICP AES detekce je nízká tolerance k organickým rozpouštědlům i přítomným solím. Maximálně je tolerováno 10 % organického modifikátoru v mobilní fázi a 50 mM roztoky pufrů⁶⁷. Podobně je tomu u ICP MS, která však má ve srovnání s ICP AES tu výhodu, že umožňuje současně stanovit více kovů i jejich izotopů a s vyšší citlivostí. Nevýhodou je vysoká cena přístroje a vysoké provozní náklady. Bylo popsáno několik typů interface. V případě klasického spojení, přímého zavedení výstupu z kolony do zmlžovače (pneumatická nebulizace), zhoršují organická rozpouštědla stabilitu plazmy a způsobují depozici uhlíku. Vysoká koncentrace solí blokuje zmlžovač a dávkovač. Další typ interface (DIN – direct injection nebulizer), kdy dochází k přímému nástřiku kapalného vzorku do centrálního kanálu kužele plazmy, se většinou používá pro méně stabilní vzorky komplexů se rtuť. Při nízkých průtocích methanoloých mobilních fází je vhodný hydraulický vysokotlaký nebulizér (HHPN), který je méně citlivý na obsah solí v mobilní fázi s nižší depozicí uhlíku³⁵.

Bylo rovněž popsáno několik typů spojení kapilární elektroforézy s ICP MS. Hlavní problémy v této technice způsobují malé objemy vzorků (10–100 μ l), které vyžadují vysokou citlivost detekce a velmi nízké průtoky (1–5 μ l.min⁻¹), což omezuje volbu zmlžovače. Některá spojení byla testována pro charakterizaci izoform metalothioneinů³⁸.

6.3. HPLC-ESI MS (/MS) detekce

Metodou ESI MS lze získat několikanásobně nabitě stabilní ionty i pro velké molekuly, jako jsou proteiny, bez předchozí fragmentace. Ze záznamů ESI spektra lze tak získat přesné informace o molekulových hmotnostech analyzovaných látek. ESI MS metodou lze určit, jaké kovy a v jakém množství jsou vázány v MT, určit molární distribuci a relativní zastoupení různých komplexů. V MS/MS technikách se data získávají po disociaci nabitých iontů při kolizi s neutrálním plynem. Hodnoty m/z produktů disociace se pak měří v dalším hmotnostním analyzátoru⁶⁸. Při použití ESI techniky je možnost zvýšit fragmentaci až na jednotlivé ionty.

V současné době je metoda ESI MS testována pro charakterizaci izoform živočišných metalothioneinů a jejich komplexů s kovy³⁵. Ve vzorku živočišného MT-2 byla potvrzena přítomnost dvou izoform, které se odlišují 30 hmotnostními jednotkami, a charakteristická spektra apoproteinu a kovem saturovaného proteinu v kyselém a alkalickém prostředí poskytla informace o množství a totožnosti kovů vázaných v proteinu. Metoda ESI MS ve spojení s HPLC byla použita k charakterizaci jak živočišných, tak rostlinných metalothioneinů.

Spojení CE s ESI MS je teoreticky poměrně jednoduché, protože průtokové rychlosti v CE a v ESI MS jsou obdobné (1–10 ml.min⁻¹). Jedná se o velmi citlivé zařízení.

7. Závěr

Studium komplexů s kovy je důležité pro pochopení jejich funkcí. K objasnění všech funkcí metalothioneinů vede izolace těchto polypeptidů a jejich charakterizace vhodně zvolenými analytickými metodami.

Interpretace údajů o metalothioneinech závisí na konkrétních experimentálních podmínkách. Indukce metalothioneinů závisí na koncentraci kovových iontů v živném médiu, způsobu kultivace a délce expozice rostlinného materiálu. Způsob zpracování biologického materiálu spolu s použitými analytickými metodami hraje významnou roli při výsledné charakterizaci rostlinných metalothioneinů. Charakterizace vyžaduje vysokou účinnou separační metody (metoda SEC, RPC, CE). Tyto metody je třeba kombinovat se selektivními detekcemi (AAS, ICP MS, ESI MS). Vedle separačních metod jsou velmi účinné elektrochemické metody.

Tato publikace je součástí řešení výzkumného záměru MSM 113 100002 a projektu GAČR 204/97/KO 84, MŽP VaV/340/2/97/ a Oxford Colleges Hospitality Scheme 1999.

LITERATURA

1. Kägi J. H. R., Schäfer A.: *Biochemistry* 27, 8510(1988).
2. Zenk W.: *Gene* 179, 21 (1996)
3. Binz P. A., Kägi J. H. R., v knize: *Metallothionein IV* (Klaassen C., ed.), str. 7. Birkhäuser Verlag, Basel 1999.
4. Robins A. H., Stout C. D., v knize: *Metallothioneins* (Stillman M. J., Shaw C. F., Suzuki K. T., ed.), str. 31. VCH Publishers, Inc. New York 1992.
5. Kotrba P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1057 (1999)
6. Stillman M. J.: *Coord. Chem. Rev.* 144, 461 (1995).
7. Gekeler W., Grill E., Winnacker E. L., Zenk M. H.: *Arch. Microbiol.* 150, 197 (1988).
8. Shaw C. F., Petering D. H., Weber D. N., Gingrich D. J., v knize: *Metal Ion Homeostasis* (Winge D., Hamer D., ed.). Alan R. Liss, New York 1989.
9. Lobinski R., Gautier M. P.: *Anal. Magazine* 261, 21 (1998).
10. Vašák M., v knize: *Methods in Enzymology* 205 (Riorda J. F., Vallee B. L., ed.), str. 452. Academic, New York 1991.
11. Beattie J. H., Richards M. P., Self R.: *J. Chromatogr.* 632, 127 (1993).
12. Suzuki K. T., Sunaga E., Kobayashi E., Sugihira N.: *J. Chromatogr.* 442, 345 (1987).
13. Van Beek H., Baars A. I.: *J. Chromatogr.* 400, 233 (1988).
14. Richards M. P.: *Comp. Biochem. Physiol.* 93A, 811 (1989).

15. Domažlická E., Vodičková H., Mader P.: *Biol. Listy* 59, 81 (1994).
16. Rauser W. E.: *Plant Science* 57, 37 (1988).
17. Reese R. N., Wagner G. J.: *Plant Physiol.* 84, 547 (1987).
18. Reddy G. N., Prasad M. N. V.: *Curr. Sci.* 58, 1380 (1989).
19. Havrdová J., Tichý M.: *Prakt. Lek.* 41, 347 (1989).
20. Bartsch, R., Klein D., Summer K. H.: *Arch. Toxicol.* 64, 177 (1990).
21. Hogstrand C., Haux C.: *Comp. Biochem. Physiol.* 100C, 137 (1989).
22. Olafson R. W., Olson P. E.: *Meth. Enzymol.* 205, 205 (1991).
23. Olafson R. W.: *Biochem. Bioenerg.* 19, 111 (1988).
24. Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
25. Dabrio M., Rodríguez A. R.: *Electroanalysis* 12, 1026 (2000).
26. Díaz-Cruz M. S., Mendieta J., Monjonell A., Tauler R., Esteban M.: *Anal. Chim. Acta* 385, 353 (1999).
27. Scarano G., Morelli E.: *Electroanalysis* 10, 39 (1998).
28. Šestáková I., Vodičková H., Mader P.: *Electroanalysis* 10, 764 (1998).
29. Fedurco M., Šestáková I.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 40, 223 (1996).
30. Šestáková I., Miholová D., Vodičková H., Mader P.: *Electroanalysis* 7, 237 (1995).
31. Šestáková I., Kopanica M., Havran L., Paleček E.: *Electroanalysis* 12, 100 (2000).
32. Šestáková I., Mader P.: *Cell. Mol. Biol.* 46, 237 (2000).
33. Scarano G., Morelli E.: *Electroanalysis* 8, 396 (1996).
34. Scarano G., Morelli E.: *Anal. Chim. Acta* 319, 13 (1996).
35. Lobinski R., Chassaing H., Szpunzar J.: *Talanta* 46, 271 (1998).
36. Rauser W. E.: *Annu. Rev. Biochem.* 59, 61 (1990).
37. Baunemann R., Hofner W.: *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 154, 81 (1991).
38. Szpunzar J., Chassaing H., Donard O. F. X., Bettmer J., Lobinski R., v knize: *Plasma Source Mass Spectrometry* (Holland G., Tanner S. D., ed.), str. 131. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
39. Collard J. M., Matagne R. F.: *Environ. Exp. Bot.* 34, 235 (1994).
40. Kaplan D., Heimer Y. M., Abeliovich A., Goldsbrough P. B.: *Plant Sci.* 109, 129 (1995).
41. Maeda S., Miyoguchi M., Ohki A., Inanaga J., Takeshita T.: *Chemosphere* 21, 965 (1990).
42. Hunzinker P. E., Kägi J. H. R.: *Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease*, str. 349. Academic, New York 1988.
43. Ochi T.: *Chem.-Biol. Interact.* 65, 1 (1988).
44. Cherian M. G.: *Sborník konference 3rd IUPAC Cadmium Workshop, Juelich 1985*, str. 227. Springer, Wien 1988.
45. Tukendorf A., Rauser W. E.: *Plant Sci.* 70, 155 (1990).
46. Grill E., Lofler S., Winnacker E. L., Zenk M. H.: *Biochemistry* 86, 6838 (1989).
47. Hill D. W., Walters F. H., Wilson T. D., Stuart J. D.: *Anal. Chem.* 51, 1338 (1979).
48. Mokrasch L. C., Teschke E. J.: *Anal. Biochem.* 140, 506 (1984).
49. Heinrikson R. L., Meredith A. K.: *Anal. Biochem.* 136, 65 (1984).
50. Wandelen Ch., Cohen S. A.: *J. Chromatogr.* 763, 11 (1997).
51. Merali S., Clarkson A. B.: *J. Chromatogr.* 675, 321 (1996).
52. Antonis K. M., Brown P. R., Cheng Y.-F., Cohen S. A.: *J. Chromatogr.* 661, 279 (1994).
53. Oe T., Ohyagi T., Naganuma A.: *J. Chromatogr.* 708, 285 (1998).
54. Ahner B. A., Kong S., Morel F. M. M.: *Limnol. Oceanogr.* 40, 658 (1995).
55. Bordin G., Raposo F. C., Rodriguez A. R.: *Chromatographia* 39, 146 (1994).
56. Shen H., Witowski S. R., Boyd B. W., Kennedy R. T.: *Anal. Chem.* 71, 987 (1999).
57. Agrawal S. B., Agrawal M., Lee E. H., Kramer G. F., Pillai P.: *Environ. Exp. Bot.* 32, 145 (1992).
58. Ahner B. A., Kong S., Morel M. M.: *Limnol. Oceanogr.* 40, 649 (1995).
59. Mendum M. L., Gupta S. C., Goldsbrough P. B.: *Plant Physiol.* 93, 484 (1990).
60. Roesijadi G., Kielland S., Klerks P.: *Arch. Biochem. Biophys.* 273, 403 (1989).
61. Kubota H., Sato K., Yamada T., Maitani T.: *J. Chromatogr., A* 803, 315 (1998).
62. Richards M. P., Beattie J. H., Self R.: *J. Chromatogr.* 632, 127 (1993).
63. Virtanen V., Bordin G., Rodriguez A.-R.: *J. Chromatogr., A* 734, 391 (1996).
64. Mori A., Leita L.: *J. Plant Nutr.* 21, 2335 (1998).
65. Richards M. P., Beattie J. H., Self R.: *J. Chromatogr.* 16, 2113 (1993).
66. Maitani T., Kubota H., Sato K., Yamada T., v knize: *Metallothioneins IV* (Klaassen C., ed.), str. 201. Birkhauser Verlag, Basel 1999.
67. Kubota H., Sato K., Yamada T., Maitani T.: *Plant Sci.* 106, 157 (1995).
68. Yates J. R. A., McCormack L., Link A. J., Schieltz D., Eng J., Hays L.: *Analyst* 121, 65 (1996).
69. Corr J. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 537 (1997).
70. Meuwly P., Thibault P., Rauser W. E.: *FEBS Lett.* 336, 472 (1993).
71. Howe G., Merchant S.: *Plant Physiol.* 98, 127 (1992).
72. Takatera K., Osaki N., Yamaguchi H., Watanabe T.: *Anal. Sci.* 10, 567 (1994).
73. Beattie J. H.: *Talanta* 46, 255 (1998).
74. Leopold I., Günther D., Neumann D.: *Analisis* 26, M28 (1998).

H. Vodičková^a, V. Pacáková^b, I. Šestáková^c, and P. Mader^a (^aDepartment of Chemistry, Faculty of Agronomy, Czech University of Agriculture, Prague, ^bDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, ^cJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Analytical Methods for Determination of Metallothioneins**

The review deals with analytical methods for determination of plant metallothioneins. Special attention is given to chromatographic and electrophoretic methods and their combination with selected detection techniques (AAS, MS, ICP MS). Very useful in the characterization of metallothioneins are voltammetric methods. Isolation procedures are also discussed.

POLYANILIN A POLYPYRROL – DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ

JAN PROKEŠ^a, JAROSLAV STEJSKAL^{b,*}
a MÁRIA OMASTOVÁ^c

^aMatematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, ^bÚstav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, ^cÚstav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: jprokes@mff.cuni.cz, upolmaom@savba.sk, stejskal@imc.cas.cz

Došlo dne 24.I.2001

Klíčová slova: mikroelektronika, polyanilin, polypyrrol, vodivé polymery

Obsah

1. Úvod
2. Vodivé polymery
3. Jde o nejstarší syntetické polymery vůbec?
 - 3.1. Polyanilin
 - 3.2. Polypyrrol
4. Mechanismus elektrické vodivosti
5. Nové materiály
6. Připravte si vodivý polymer
7. „Plastová“ mikroelektronika
8. Perspektivy užití vodivých polymerů
9. Závěr

1. Úvod

Již více než dvacet let jsou systematicky studovány látky se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů a elektrickými vlastnostmi typickými pro polovodiče nebo kovy. Za objev a rozvoj nové třídy materiálů, které označujeme jako vodivé polymery, byla udělena americkému fyzikovi Alanu J. Heegerovi (*1936) z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi Alanu G. MacDiarmidovi (*1927) z Pensylvánské univerzity ve Filadelfii a japonskému chemikovi Hideki Shirakawovi (*1936) z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii¹ za rok 2000.

2. Vodivé polymery

Vodivé polymery vykazují, na rozdíl od polymerů ostatních, vlastní elektrickou vodivost. Příkladem jsou polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen či poly(*p*-fenylenvinylem) (obr. 1). Vodivé polymery jsou tvořeny

systémem konjugovaných dvojných vazeb. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů výrazně ovlivňují elektrické vlastnosti již stopové koncentrace dopující látky, u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších, jednotek až desítek procent.

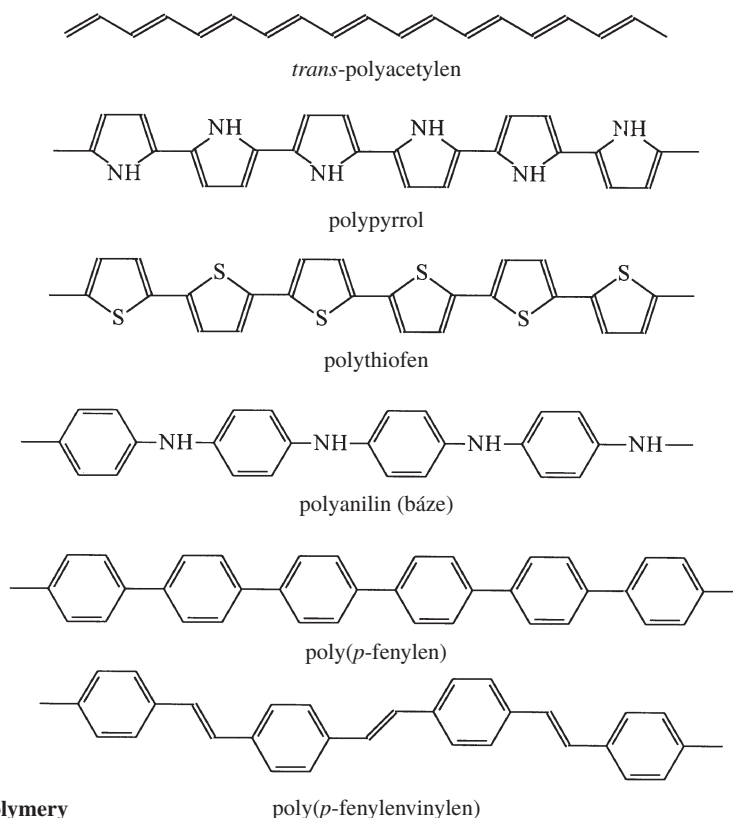
Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polyanilin² a polypyrrol³ (tabulka I). Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy Shirakawa a spol.⁴ objevili, že halogenace *trans*-polyacetyleny zvýšila jeho měrnou vodivost (konduktivitu) o několik řádů. Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jodu vedly k produktu o měrné vodivosti 38 S.cm⁻¹, která je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičů (obr. 2). Později Naarman⁵ popsal orientované filmy o měrné vodivosti dosahující řádově až 10⁵ S.cm⁻¹. Od té doby se výzkum soustřeďuje na studium dalších vodivých polymerů, na zkoumání nově objevených vlastností těchto materiálů, zejména elektrických, dielektrických a optických, a na navrhování jejich potenciálních aplikací. I přesto, že vodivost polyacetyleny je vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu (tabulka I). Rovněž prvotní představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější vize – v mnoha ohledech mohou doplnit paletu polovodivých materiálů⁶ používaných v elektronice. Tam není vysoká vodivost vždy vyžadována. „Plastová“ elektronika však nezastoupí klasickou polovodičovou, ani to není jejím cílem⁷. Může však vykonávat věci, které by anorganické polovodičové prvky nikdy nezvládly. Na rozdíl od běžných polovodičů mohou vodivé polymery měnit svou strukturu, a tedy i své vlastnosti v reakci na okolní prostředí. Tuto vlastnost lze využít v řadě potenciálních aplikací (viz kap. 8).

Tabulka I

Počty vědeckých publikací zmiňujících v názvu, souhrnu nebo klíčových slovech vybrané vodivé polymery (podle databáze Web of Science)

Období	Polyacetylen	Polypyrrol	Polyanilin
1980–1984	752	89	14
1985–1989	887	453	351
1990–1994	1867	1659	1419
1995–1999	1649	2382	2548
2000	179	423	536

* Autor pro korespondenci



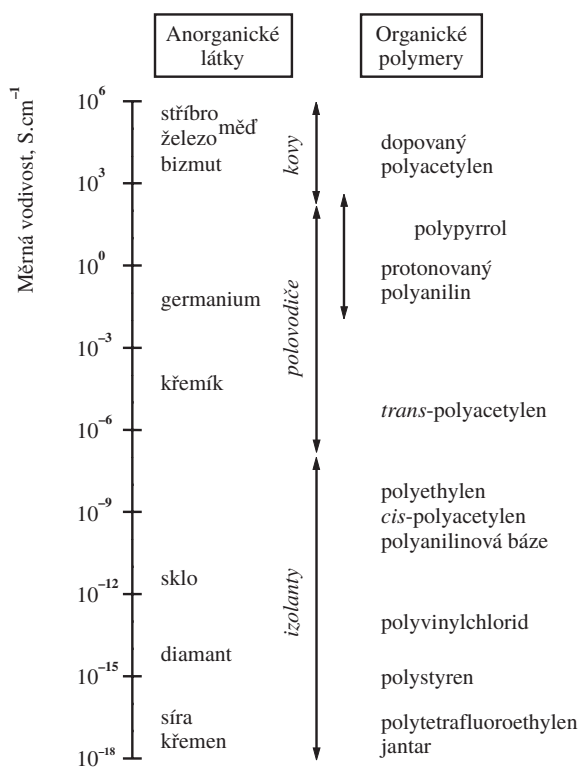
Obr. 1. Nejdůležitější vodivé polymery

3. Jde o nejstarší syntetické polymery vůbec?

V současnosti je nejpoužívanějším způsobem přípravy vodivých polymerů oxidace vhodných monomerů. Z metodického hlediska rozlišujeme oxidaci chemickou, pomocí oxidačních činidel, a elektrochemickou.

3.1. Polyanilin

Polyanilin je pravděpodobně nejstarším syntetickým polymerem, který kdy člověk vůbec připravil⁸. Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga získán v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem⁹. Při studiu jeho chemických vlastností popsal roku 1840 Fritzsche¹⁰ (obr. 3) zelené oxidační produkty, které bychom v dnešní terminologii nazvali polyanilinem. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla po alkalizaci k modrému zbarvení¹¹ typickému pro polyanilinovou bázi. Britští chemici Green a Woodhead navrhli v roce 1910 pro oxidační produkty anilinu strukturu oktameru¹². Názvy jednotlivých oxidačních forem¹³, nazvaných leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin (schéma 1), jsou v současnosti používány i pro odpovídající polymery. Název emeraldin (z angl. „emerald“ = smaragd) byl inspirován brilantním zeleným zbarvením nejběžnější formy polyanilinu. Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o mnoho desítek let později¹⁴. Polyanilinové řetězce jsou složeny ze stovek až tisíců anilinových konstitučních jednotek¹⁵ a jde tedy o plnohodnotné polymery. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány v Českoslo-



Obr. 2. Měrná elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů

N^o 156. **BULLETTIN SCIENTIFIQUE** **Tome VII.**
 PUBLIÉ PAR **N^o 12.**
L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES
 DE SAINT - PETERSBOURG.

Ce journal paraît irrégulièrement par feuilles détachées dont vingt-quatre forment un volume. Le prix de souscription, par volume, est de 1½ roubles argent pour la capitale, de 2 roubles argent pour les gouvernements, et de 1¼ écus de Prusse à l'étranger. On s'abonne, à St.-Petersbourg, au Comité administratif de l'Académie, place de la Bourse N. 2, et chez W. GRAEFF, libraire, commissionnaire de l'Académie, place de l'Amirauté N. 1. — L'expédition des gazettes du bureau des postes se charge des commandes pour les provinces, et le libraire LEOPOLD VOSS à Leipzig, pour l'étranger.

Le BULLETTIN SCIENTIFIQUE est spécialement destiné à tenir les savants de tous les pays au courant des travaux exécutés par l'Académie, et à leur transmettre, sans délai, les résultats de ces travaux. A cet effet, il contiendra les articles suivants: 1. Mémoires lus dans les séances, ou extraits de ces mémoires, s'ils sont trop volumineux; 2. Notes de peu d'étendue *in extenso*; 3. Analyses d'ouvrages manuscrits et imprimés, présentés à l'Académie par divers savants; 4. Rapports; 5. Voyages scientifiques; 6. Extraits de la correspondance scientifique; 7. Nouvelles acquisitions de la bibliothèque et des musées; 8. Chronique du personnel de l'Académie; 9. Annonces bibliographiques d'ouvrages publiés par l'Académie; 10. Mélanges.

SOMMAIRE. MÉMOIRES. 6. Sur l'Aniline, nouveau produit de la décomposition de l'indigo. FRITZSCHE. NOTES. 14. Copie figurée de quelques cachets géorgiens. BROSSER. RAPPORTS. 1. Sur les observatoires magnétiques fondés sur plusieurs points de la surface terrestre. KUFFNER.

M É M O I R E S.

6. ÜBER DAS ANILIN, EIN NEUES ZERSETZUNGS-PRODUCT DES INDIGO; VON J. FRITZSCHE (lu le 24 avril 1840).

Wenn man in eine heisse, höchstconcentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört, und man erhält eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure mit dem Kali verbunden, deren nähere Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungsproduct dieser Säure zu seyn scheint. Erhitzt man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einer ölartigen Flüssigkeit verdichtet, und zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harziger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen Menge 18 bis 20 Procent vom angewandten Indigo beträgt, und

welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen Anilin.

Das Anilin ist eine Base, welche mit den Säuren leicht und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dass es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 sp. Gewicht, welche das Licht stark bricht und einen starken, aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; im Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alcohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt nimmt das Anilin bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzartige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung unreinigt erhält; man muss es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren, und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das Anilin kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es aber durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ungefähr ein Drittheil übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies Anilin überdestillirt. Es siedet bei + 228° C.

Das Anilin löst bei der Siedhitze Schwefel in grosser Menge auf, und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grosser Menge

Obr. 3. Titulní strana klasické Fritzscheho práce¹⁰ v ruském časopisu z roku 1840

vensku Honzlem a spol.¹⁶ již v roce 1968. Konduktivita polyanilinu a příbuzné „anilinové černi“ pohybující se v řádu jednotek S.cm⁻¹ je srovnatelná s měrnou vodivostí běžných polovodičů (obr. 2) a byla známa již v šedesátých letech¹⁷. Nevyvolala však zvýšenou pozornost, protože materiálů vedoucích ve větší či menší míře elektrický proud byla známa řada. Rostoucí zájem o vodivé polymery se projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století po publikování prací o polyacetylen⁴ budoucími lauréaty Nobelovy ceny za chemii.

Polyanilin existuje v řadě forem, které se navzájem liší svým stupněm oxidace či protonace¹³ (schéma 1). Odebíráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí lze získat formy s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Zajímavým způsobem, jak ovlivňovat vodivost polyanilinu, je „dopování“ protonací (schéma 2). Při reakci polyanilinové (emeraldinové) báze s kyselinou zůstane zachován počet elektronů v polymerním řetězci, změní se však jejich rozložení. Je-li jako dárce protonu použita anorganická či organická

kyselina, vzrůstá měrná vodivost v rozmezí osmi až deseti řádů (obr. 2). Iminové dusíky báze poskytují reakci s kyselinou „sůl“. Ta může existovat v různých izomerních podobách. Z energetického hlediska je výhodné, pokud z volných elektronových párů na dusíku se po jednom elektronu doplní chinoidní struktura dikationtu na aromatickou i za cenu toho, že na dusících zbudou nepárové elektrony. Vzniká dikation diradikál. Tato struktura se může přenosem elektronů rovnoměrně rozložit po řetězci a vytvořit kation-radiálovou (polaronovou) strukturu. Nepárové elektrony přebírají roli nositelů náboje. Konduktivita polyanilinu hydrochloridu pohybující se kolem 5–15 S.cm⁻¹ je toho důkazem.

3.2. Polypyrrol

Chemická oxidace pyrrolu, popsána již v roce 1887, poskytl oligomerní produkty¹⁸. Italští chemici publikovali¹⁹ v roce 1916 informace o tom, že pyrrol polymerizuje v kyselém prostředí při oxidaci peroxidem vodíku za vzniku nerozpustné „pyrrolové černi“. Pratessi²⁰ uvádí složení polypyrrolu

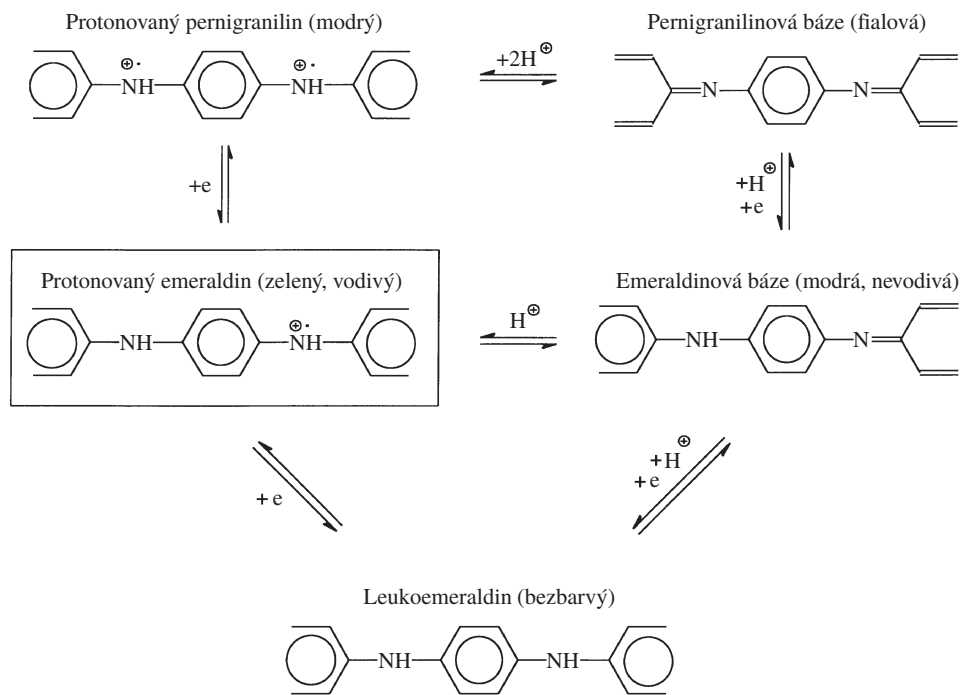
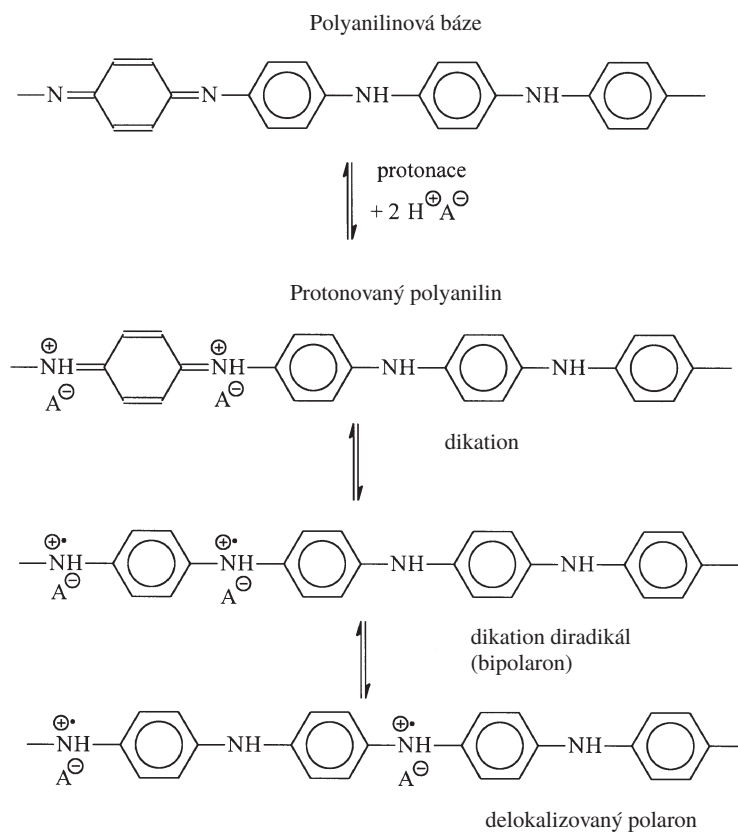
Schéma 1. Polyanilinové formy¹³

Schéma 2. Reakce nevodivé polyanilinové báze s kyselinou vedoucí k vodivé polyanilinové „soli“

následovně: $C_{4,0-4,5}H_{3,0-4,5}N_{1,0}O_{1,0-1,5}$. Vzhledem k přítomnosti kyslíku je patrné, že struktura uváděná v obr. 1 je idealizovaná.

Další významné období v rozvoji vodivých polymerů nastalo po roce 1979, kdy Diaz a spol.²¹⁻²³ publikovali elektrochemický způsob přípravy polypyrrolu. Touto cestou byly na počátku osmdesátých let minulého století připraveny i další vodivé polymery, včetně polyanilinu. Elektrochemicky se polypyrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody za přítomnosti dopantu, např. tetramethylamonium tetrafluoroborátu. Na platinové elektrodě vznikl film, jehož měrná vodivost dosahovala až $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Studium struktury se zjistilo, že jde o polymer obsahující pyrrolová jádra, která jsou spojena v α a α' pozicích do polymerního řetězce (obr. 1). Tento závěr je podložen chemickými důkazy. Oxidační degradace polypyrrolu poskytuje pyrroldikarboxylovou kyselinu s karboxylovými skupinami vázanými v α a α' polohách na pyrrolovém jádře a pouze malou frakci kyseliny s karboxylovou skupinou vázanou v β -poloze²⁴. Dalším důkazem je fakt, že α,α' -disubstituované pyrroly nepolymerizují. Polymerizaci pyrrolu se substituents v α pozici se získává rozpustný dimer a nikoliv polymerní film²⁵, *N*-substituovaný pyrrol naopak polymeruje hladce.

Již v roce 1982 byly publikovány práce popisující elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodných roztocích²⁶⁻²⁸. Mechanismus elektrochemické polymerizace pyrrolu však doposud není zcela objasněn. Předpokládá se, že v prvním kroku vzniká kation radikál pyrrolu. Vytvořený kation radikál reaguje s dalším kation radikálem za vzniku dimeru při současně eliminaci dvou protonů. Propagace řetězce probíhá jako rekombinace radikálového dimeru s dalšími kation radikály při současně deprotonaci. Řídícím krokem polymerizace je pomalá dimerizace kation radikálů. Anionty dopantů i polární molekuly vody přítomné v elektrolytu snižují elektrostatické odpudivé síly a ulehčují dimerizaci. Konjugovaný polypyrrolový řetězec obsahuje v průměru jeden kladný náboj na každé třetí pyrrolové jednotce, přičemž tento náboj je kompenzován aniontem dopující soli²⁹. K přípravě většího množství polypyrrolu je chemická polymerizace výhodnější než elektrochemická. Zdokonalení chemické přípravy polypyrrolu a získání produktu s dobrou vodivostí se věnují mnohé laboratoře i v současnosti³⁰. Při chemické polymerizaci pyrrolu je možné použít celou řadu oxidačních činidel – peroxydvojsíran amonny, peroxid vodíku a různé druhy solí obsahující kovy přechodových iontů, např. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} a Mn^{7+} . V praxi je dávana přednost chloridu železitému³¹ díky vyšší měrné vodivosti připraveného polypyrrolu.

4. Mechanismus elektrické vodivosti

V průběhu doby, kdy byly vodivé polymery studovány, je patrná snaha objasnit mechanismus transportu náboje. Pro kovy i izolátory lze v učebnicích fyziky pevných látek najít teorie dobře popisující jejich elektrické, dielektrické a optické vlastnosti. Protože se však tyto materiály a vodivé polymery podstatně liší, je nutné transport náboje v polymerech popsat odlišným způsobem. Kohn³² publikoval přehledný článek rozzebírající vývoj fyziky kondenzované fáze ve dvacátém století. Poukázal na hlavní rozdíl zmíněných dvou tříd látek, kterým je jejich „tvrdost“. Materiály „tvrdé“ charakterizuje hustá

periodická mříž iontů s valenčními elektrony, které jsou dobře popsány teorií pásové struktury. Klasické kovy a izolátory jsou díky své periodičnosti a hustému uspořádání stabilní a poměrně odolné vůči mírnému neuspořádání. Naproti tomu polymery všeobecně jsou „měkké“. Vyznačují se, na rozdíl od plynů a kapalin, určitým stabilním tvarem a, na rozdíl od „tvrdých“ látek, poddajností v reakci na externí podněty.

V osmdesátých letech minulého století stáli fyzikové před úkolem vysvětlit mnohdy navzájem si odporující výsledky získané různými měřeními transportu náboje ve vodivých polymerech. Ukázalo se, že dobrým východiskem pro popis transportu je teorie přenosu vypracovaná pro amorfní polovodiče. I ve vodivých polymerech je transport významným způsobem ovlivněn neuspořádaností, která způsobuje lokalizaci náboje. Ideální vodivý polymer se skládá z jednorozměrných řetězců identických konstitučních jednotek. V polymerech dochází k delokalizaci π -elektronů po celé délce řetězce a tyto elektrony pak vytvářejí pásy analogické pásům v polovodičích. V ideálním případě je π -pás (zvaný HOMO – highest occupied molecular orbital) zcela zaplněn a π^* -pás (zvaný LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) zcela prázdný a materiál je nevodivý. Ke zvýšení jeho vodivosti dochází podobně jako u anorganických polovodičů pomocí „dopování“ (schéma 2). Vlastnosti reálného vodivého polymeru jsou ovlivněny poměrně velkým stupněm neuspořádanosti, která určuje transport náboje. Polymerní řetězce mají statistické rozdělení délek, obsahují řadu poruch, rotační volnost jednotlivých řetězců je omezená díky přítomnosti sousedů. Z uvedených důvodů je potenciální energie systému neperiodická, což představuje komplikaci při výpočtech.

V materiálech s periodickým potenciálem je vlnová funkce nositele náboje dobře popsána pomocí Blochovy funkce³³⁻³⁵. Nečistoty a defekty působí jako poruchy periodicity potenciálu vedoucí k rozptylu nositele náboje; tím je způsoben ohmický odpor látek. S růstem koncentrace defektů roste odpor materiálu. Dosáhne-li koncentrace poruch jisté úrovně, zůstává nositel náboje díky rozptylu uvězněn v určité oblasti. Hovoříme pak o jeho lokalizaci. Tyto procesy popsal Mott³⁶, Anderson³⁷ a řada dalších autorů. Bez podrobnějšího odvozování uvedme, že pohyb nositele náboje v materiálu se silně narušenou periodicitou potenciálu, tj. s vysokou koncentrací poruch, již nelze popsat pomocí Blochova teorému. Nositel náboje se nepohybuje spojitě, pro jeho pohyb jsou charakteristické přeskoky mezi jednotlivými energetickými stavy. Tento mechanismus, označovaný jako přeskoková vodivost s proměnlivou délkou skoku podle anglického termínu „variable range hopping“ (VRH), se vyznačuje typickou teplotní závislostí měrné vodivosti σ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}]$$

kde d je dimenze vzorku a σ_0 a T_0 jsou parametry. Pro třírozměrný vzorek dostáváme známý Mottův vztah teplotní závislosti konduktivity, kde je exponent $1/(d+1)$ roven $1/4$. Je-li $d=1$, je nositel náboje přednostně transportován podél jednorozměrného molekulárního řetězce, přeskoky mezi řetězci k transportu téměř nepřispívají. Mluvíme pak o kvazi-jednorozměrném přenosu náboje, exponent v uvedené rovnici je roven $1/2$. Přesné určení exponentu proložením naměřených dat bývá poněkud obtížné a proto byla definována redukovaná aktivační energie W jako:

$$W = \frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = \left(\frac{1}{d+1} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)}$$

Sklon závislosti derivace W na reciproké teplotě určuje hledaný exponent. Experimentálně bylo zjištěno, že exponent je pro řadu polymerních materiálů skutečně roven $1/2$, přičemž se zkoumaný systém nevyznačoval preferencí transportu v jednom směru. Bylo proto vypracováno několik dalších teorií vysvětlujících zjištěná fakta. Efros a Šklovskij započítali interakci mezi náboji³⁸ a dostali hodnotu exponentu rovnou $1/2$ pro libovolnou dimenzi systému. Li, Cruz a Phillips vzali hustotu stavů obsaženou v parametru T_0 jako funkci teploty³⁹ a opět získali hodnotu exponentu rovnou $1/2$. Ke stejné hodnotě exponentu dospěli také autoři modelu označovaného jako „charging-energy-limited tunneling“ (CELT), kde je uvažován transport náboje tunelováním mezi dvěma vodivými zrný oddělenými tenkou izolační bariérou⁴⁰. Poslední z uvedených modelů došel značného rozpracování a zobecnění v práci Zuppiroliho a spol.⁴¹ Autoři označují jako původce transportu náboje korelovaný přeskok mezi polaronovými klastry; vznik těchto klastrů je způsoben fluktuacemi v koncentraci dopantu. K podobným závěrům dospěli studiem přeskové vodivosti v systému anizotropního fraktálu s rozměrem blízkým jedné i další autoři⁴². Popisují vodivý polymer jako nízkodimenzionální náhodný systém slabě vázaných klastrů, ve kterých jsou uzavřeni nositelé náboje. S růstem teploty dochází k exponenciálnímu růstu velikosti těchto klastrů tím, jak se zvětšuje prostor pro nositele díky termální aktivaci.

Z uvedeného plyne, že pouhým měřením teplotní závislosti vodivosti nezískáme všechny potřebné informace o transportním mechanismu. Další dodatečné znalosti, které pomohou při výběru konkrétního modelu, poskytne měření závislosti vodivosti na intenzitě elektrického pole, teplotní závislost termosily, frekvenční a teplotní závislosti permitivity, teplotní závislost magnetické susceptibility, koncentrace nepárových spinů a dalších veličin. Nezanedbatelnou informační hodnotu má i zkoumání struktury vodivých polymerů pomocí rentgenového záření či pomocí rozptylu neutronů. Tyto metody poskytují důležitější informace, ze kterých je složena výsledná představa o transportních vlastnostech vodivých polymerů⁴³.

5. Nové materiály

U vodivých polymerů bývá zdůrazňována skutečnost, že v sobě spojují elektrické vlastnosti polovodičů s mechanickými a užitnými parametry polymerů. Ač je to v principu nepochybně pravda, zpracovatelnost vodivých polymerů není jednoduchá. Polyanilin a polypyrrol běžně získáme jako prášek, který se příliš svými zpracovatelskými vlastnostmi neliší třeba od vodivých sazí. Na rozdíl od nich však lze vodivé polymery různým způsobem modifikovat. Pro ilustraci je možné zmínit často studovaný polyanilin kafrsulfonát. Jeho příprava byla pravděpodobně inspirována přípravou celulozoidu, který připravil Američan Hyatt plastifikací nitrocelulosity kafrem, aby nahradil slonovinu potřebnou k výrobě kulečnickových koulí. Protože polyanilin je polykation (schéma 2), byla pro zlepšení interakce polymeru s plastifikátorem použita namísto kafru

kafrsulfonová kyselina. Polyanilin kafrsulfonát se rozpouští v *m*-kresolu a polymerní filmy získané z jeho roztoku^{44,45} vykazovaly měrnou vodivost řádu stovek $S \cdot cm^{-1}$, téměř o dva řády vyšší ve srovnání s běžným polyanilinem. Vzhledem k tomu, že kyselina kafrsulfonová je opticky aktivní, lze s její pomocí získat i opticky aktivní formy polyanilinového řetězce^{46,47}. Ten pak vykazuje chirální selektivitu při protonaci různými enantiomery kyselin⁴⁸. To už se dostáváme do oblastí, kdy lze uvažovat o „inteligentní“ aplikaci polyanilinu, aniž by se přitom nějak významně uplatňovaly jeho elektrické vlastnosti. Role chirálního selektoru pro enantioseparaci kyselin je příkladem takového použití vodivých polymerů.

Při zachování elektrických vlastností lze materiálové charakteristiky vodivých polymerů ovlivňovat na různých úrovních. Na úrovni molekulární jde o protonaci polyanilinového řetězce (schéma 2). Při běžné přípravě získáme polyanilin hydrochlorid. Jak už jsme se zmínili, protonaci kafrsulfonovou kyselinou lze získat materiál snáze zpracovatelný a se zajímavými vlastnostmi. Pro protonaci polyanilinu se dále často používá kyselina dodecylbenzensulfonová⁴⁹. Alifatický řetězec této sulfonové kyseliny zlepšuje mísitelnost polyanilinu s nepolárními polymery⁵⁰. Protonace polyanilinu některými kyselinami může podstatně zlepšit teplotní stabilitu jeho elektrické vodivosti. Alternativním přístupem je modifikace řetězce kopolymerací anilinu se substituovanými aniliny, například fenylendiaminy⁵¹. Kopolymerace všeobecně vede ke snížení krystalinity polyanilinu a zvýšení rozpustnosti, rovněž jí lze řídit konduktivitu produktů v rozsahu 10^{-10} – $10^1 S \cdot cm^{-1}$. To je důležité pro řadu aplikací, kde je vyžadována pouze nízká, avšak definovaná vodivost.

Makromolekulární struktura je dána zejména molární hmotností řetězců, dále případně jejich větvením. Jestliže při laboratorní teplotě vzniká amorfni polymer se střední molární hmotností kolem $30\,000 g \cdot mol^{-1}$, polymerace při $-50^\circ C$ vede k polymeru s molární hmotností řádu $10^5 g \cdot mol^{-1}$ a 50% podílem krystalické fáze¹⁵. Za zmínku stojí i skutečnost, že polymerace anilinu probíhá ve vodném prostředí i při teplotách pod $-20^\circ C$, kdy je reakční směs zmrzlá.

Příprava definovaných nadmolekulárních struktur je další možností, jak se vyrovnat s problémem obtížné zpracovatelnosti. Pokud provedeme přípravu polyanilinu či polypyrrolu v přítomnosti polymeru, který je v reakčním prostředí rozpustný (polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon ap.), získáme koloidní formu vodivého polymeru. Rovněž polyanilin stabilizovaný hydroxypropylcelulosou vytváří kulové částice o průměru řádově stovek nanometrů⁵² (viz obálka Chemických listů č. 8/1999). Vodné disperze vodivých polymerů mohou být použity, podobně jako polymerní latexy, pro přípravu vodivých nátěrů. Úlohu stabilizátoru může převzít i nanokoloidní silika – i v tomto případě poskytuje disperzní polymerace dobře definované koloidní mikročástice^{53,54} (obr. 4). Jiným postupem, specifickým pro vodivé polymery, je příprava tenkých vodivých filmů na nejrůznějších površích ponořených v průběhu polymerace do reakční směsi⁸. Polyanilinové filmy o tloušťce kolem 100–300 nm se tvoří i na stěnách skleněných polymeračních nádob. Dobrou adhezí filmů je možné si ověřit při jejich mytí. Filmy vznikají i na nesmáčivých površích⁵⁵, jako je polyethylen. Podobně je možné pokrýt povrch polyethylenových, polypropylenových či polymethylmethakrylátových částic polypyrrolem⁵⁶. Kompozity získané po jejich slisování dosahují měrné vodivosti okolo $1 S \cdot cm^{-1}$.

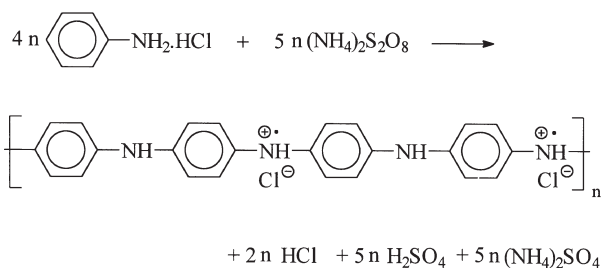


Schéma 3. Oxidací anilin hydrochloridu peroxydvojsíranem amonným vzniká polyanilin (emeraldin) hydrochlorid

Obr. 4. Polyanilinové disperzní částice stabilizované nanokoloidní silikou⁵³

6. Připravte si vodivý polymer

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným v kyselém vodném prostředí (schéma 3). Reakce je exotermní, probíhá na vzduchu, při laboratorní teplotě, s téměř 100% výtěžkem. Při praktickém provedení¹⁵ rozpustíme 2,59 g (20 mmol) anilin hydrochloridu v 50 ml vody, odděleně 5,71 g (25 mmol) peroxydvojsíranu amonného rovněž v 50 ml vody a oba roztoky smísíme. Reakční směs po chvíli postupně modrá a po skončení polymerace zezelená. Polymerace proběhne při laboratorní teplotě asi za 10 minut. Sraženinu odfiltrujeme, promyjeme zředěnou (0,2 M) kyselinou chlorovodíkovou a poté dobře acetone. Produkt usušíme na vzduchu a dosušíme při 60 °C ve vakuu. Takto připravený polyanilin (emeraldin) hydrochlorid má konduktivitu 5 S.cm⁻¹. Pokud do reakční směsi při oxidaci anilinu ponoříme libovolný předmět stálý v kyselém prostředí, pokryje se na povrchu vodivým polyanilinovým filmem^{8,57}. Přidáme-li do polymerační směsi polymer, který je ve vodném prostředí rozpustný (např. 2 hm.% polyvinylpyrrolidonu), získáme namísto sraženiny koloidní polyanilinovou disperzi⁵⁸. Ta připomíná při běžném pohledu roztok a lze ji též libovolně ředit. Smaragdově zelené zbarvení zředěné kyselé disperze přechází po alkalizaci hydroxidem amonným na modré¹³, odpovídající polyanilinové bázi (schéma 1 a 2).

Polypyrrol se připravuje podobným způsobem. K oxidaci 1 molu pyrrolu v tomto případě použijeme nejlépe 2,33 molu železité soli^{59,60}. Sumární reakce oxidace pyrrolu chloristanem železitým může být popsána⁶⁰ pomocí schématu 4. Produktem je černý a nerozpustný polypyrrolový film nebo prášek.

7. „Plastová“ mikroelektronika

Mikroelektronický průmysl byl v posledních 50 letech ovládnut jediným trendem, kterým je miniaturizace. Ta však v budoucnosti narazí na hranice, jež jsou nepřekročitelné. Řešení lze hledat v přesunu od sériové a binární technologie k paralelnímu zpracování analogového signálu. Zde se v mno-

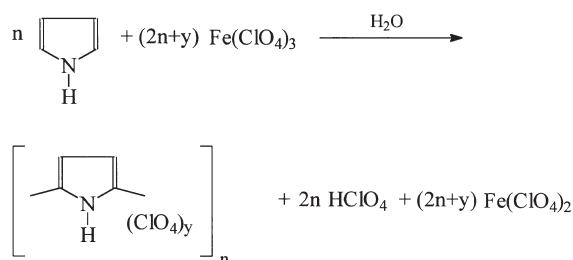


Schéma 4. Oxidace pyrrolu chloristanem železitým poskytuje polypyrrol

ha ohledech mohou uplatnit právě vodivé polymery. Jde o princip, na kterém pracuje lidský mozek⁷.

Největší očekávání jsou ale vkládána ve vývoj laciné spotřební mikroelektroniky. „Plastová“ elektronika může být vyráběna tiskovou technologií, která je ekonomicky nenáročná ve srovnání s výrobou klasických polovodičových součástek. V roce 1994 Garnier a spol.⁶¹ popsali konstrukci prvního polymerního tranzistoru, který byl včetně elektrod zhotoven z organického materiálu. Bylo možné ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil svou funkčnost. Na tom lze demonstrovat zásadní aplikační odlišnost mezi klasickými a organickými polovodiči. V roce 1998 pracovníci výzkumných laboratoří firmy Philips předvedli funkční plastový integrovaný obvod obsahující 326 polymerních tranzistorů⁶. Firma Lucent dosáhla integrace 864 organických tranzistorů, ovšem za cenu spojení organických elementů pomocí niklu a zlata. Polymerní technika se začíná uplatňovat i při výrobě monitorů. Firma Philips představila obrazovku 64×64 pixelů, kde je každý pixel ovládnut polymerním tranzistorem. Ještě jednou je třeba zdůraznit, že vize klasické a plastové mikroelektroniky jsou spíše v komplementárním než v kompetitivním vztahu.

8. Perspektivy užití vodivých polymerů

Běžné vodivé kompozity tvoří nevodivá polymerní matrice, ve které je rozptýlena vodivá složka^{62,63} – saze, grafit nebo uhlíková vlákna. Vodivé polymery mohou v jednoduchých aplikacích nahradit vodivá plniva a jsou schopny jim konkurovat i z ekonomického hlediska. Sem patří i příprava kompozitů⁶⁴ pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny či obaly. Polyanilin využívá německá firma Bayer v antistatických vrstvách fotografických filmů, které brání

vzniku elektrostatických výbojů při jejich rychlém převržení. Vodivé polymery jsou zmiňovány v souvislosti s vývojem solárních článků⁷. Holandská firma DSM prodává polyurethanovou disperzi obsahující polypyrol, která může být použita jako nátěrová hmota pro antikorozi úpravu povrchů.

Pro mnoho aplikací není rozhodující elektrická vodivost. Příkladem mohou být aditiva do recyklovaných plastů. Jejich nedefinované zbarvení lze sjednotit přidávkou vodivého a současně však intenzivně barevného polymeru. Změny optické absorpce polyanilinu při vložení elektrického potenciálu, elektrochromismus, se uplatňují v zobrazovací technice⁶⁵. V popularizujících člácích bývají v této souvislosti zmiňovány „elektronické tapety“ či „inteligentní okna“, která jsou schopna proměny na přání uživatele. Vážněji je však tento princip brán při vývoji „neviditelných“ letadel⁶⁶. Absorbce elektromagnetického záření všeobecně je využívána při vývoji maskovacích sítí pro ochranu vojenské techniky před detekcí přístroji pracujícími v blízké infračervené oblasti⁶⁷, ale může najít uplatnění v redukci vyzařování elektronických přístrojů. V analytické oblasti hraje barevnost roli při použití polymerních koloidů jako značkovacích částic v separačních experimentech^{68–70}. Rovněž byly navrženy optické senzory⁷¹ na bázi polyanilinu indikující změny pH.

Rada potenciálních užití je založena na chemických změnách struktury polyanilinu (schéma 1). Pokud je polyanilinová báze vystavena účinku směsi kyselin, reaguje přednostně s objemnějšími protiionty, a tedy je selektivně absorbuje⁷². Zkoncentrované anionty lze uvolnit, například v chromatografickém uspořádání, elektrochemickou redukcí a regenerovat původní stav polyanilinu (schéma 1). Redukční účinek polyanilinu může být použit pro izolaci ušlechtilých kovů⁵⁴ na straně jedné nebo, na straně druhé, může být využit pro zvýšení katalytické účinnosti paladiových katalyzátorů při hydrogenačních reakcích⁷³. Jiná aplikace je založena na skutečnosti, že jednotlivé formy polyanilinu mají rozdílnou hustotu. Elektrochemická změna struktury vede ke kontrakci či dilataci objektu. Na tomto principu jsou založeny aktuátory, které jsou schopné převádět změny elektrického napětí na mechanické, ohyb či kmitání objektu. Změna zbarvení polyanilinu či jeho elektrické vodivosti, ke které dochází při změně okolního prostředí, může být využita v senzorech^{71,74}. Soubory čidel založených na různých vodivých polymerech a kopolymerrech se nazývají elektronické „nosy“, pokud jde o plynné látky, či „jazyky“, jde-li o analýzu kapalin⁷⁵. Uplatňuje se zejména skutečnost, že různé vodivé polymery reagují na přítomnost různých chemických látek rozdílně. Mohou identifikovat přítomnost různých chemikálií jako souhrn individuálních optických či elektrických odezev senzorů tvořících „nos“ či „jazyk“.

9. Závěr

Příprava a studium struktury vodivých polymerů je doménou makromolekulární chemie. Jejich elektrochemická aktivita spadá do elektrochemie a dalších oblastí fyzikální chemie. Využití vodivých polymerů lze očekávat v analytické chemii a organické katalýze. Tento typ polymerů je proto téměř předurčen pro interdisciplinární výzkum. Díky svým elektrickým a optickým vlastnostem jde o objekty zajímavé pro fyziky. Objev vodivých polymerů a možnost měnit jejich

měrnou vodivost od hodnot typických pro izolanty až po hodnoty odpovídající kovům vedl k vytvoření nové třídy materiálů. Jejich studium přináší poznání nových principů chemie a fyziky makromolekulárních látek s konjugovanými vazbami. To otvírá velké pole působnosti v oblasti navrhování nových supramolekulárních struktur s předem definovanými vlastnostmi. Určitým problémem zůstává dlouhodobá stabilita, která však není vždy vyžadována. Některé elektronické aplikace zastarají rychleji morálně než materiálově. Naznačená použití vodivých polymerů jsou jenom částečným výčtem možností jejich uplatnění v běžném životě. Budoucnost jistě přinese mnoho nových a překvapujících aplikací.

Autoři děkují Grantové agentuře Akademie věd ČR (A 4050907), Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 113 2000 02) a Vedecké grantové agentuře Ministerstva školstva SR a Slovenskej akademie vied (2/1060/21) za finanční podporu této práce.

LITERATURA

1. Prokeš J., Nešpůrek S., Stejskal J.: *Vesmír* 80, 35 (2001).
2. Trivedi D. C., v knize: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Nalwa H. S., ed.), 2. díl, str. 505. Wiley, Chichester 1997.
3. Rodríguez J., Grande H.-J., Ottero T. F., v knize: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Nalwa H. S., ed.), 2. díl, str. 415. Wiley, Chichester 1997.
4. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 578.
5. Naarmann H.: *Synth. Met.* 17, 223 (1987).
6. Voss R.: *Nature* 407, 442 (2000).
7. Xu J. M.: *Synth. Met.* 115, 1 (2000).
8. MacDiarmid A. G.: *Synth. Met.* 84, 27 (1997).
9. Unverdorben O.: *Ann. Phys.* 8, 397 (1826).
10. Fritzsche J.: *Bull. Sci. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg.* 7, 161 (1840) a *J. Prakt. Chem.* 20, 453 (1840).
11. Letheby H.: *J. Chem. Soc.* 15, 1561 (1862).
12. Green A. G., Woodhead A. E.: *J. Chem. Soc.* 97, 2388 (1910).
13. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A. D.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 1747 (1995).
14. Tang X., Sun Y., Wei Y.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 9, 829 (1988).
15. Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P.: *Synth. Met.* 96, 55 (1998).
16. Honzl J., Tlustáková M.: *J. Polym. Sci., Part C* 22, 451 (1968).
17. Parini V. P., Kazakova Z. S., Berlin A. A.: *Vysokomol. Soedin.* 12, 1870 (1961).
18. Dennstedt M., Zimmermann J.: *Chem. Ber.* 20, 857, (1887).
19. Angeli A., Alessandri L.: *Gazz. Chim. Ital.* 46, 283, (1916).
20. Pratessi G.: *Gazz. Chim. Ital.* 67, 188, (1937).
21. Diaz A. S., Kanazawa K. K., Gardini G. P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 635.
22. Kanazawa K. K., Diaz A. F., Gleiss R. H., Gill W. D., Kwak J. F., Logan J. A., Rabolt J. F., Street G. B.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 854.

23. Kanazawa K. K., Diaz A. F., Gill W. D., Grant P. M., Street G. B., Gardini G. P., Kwak J. F.: *Synth. Met.* 1, 329 (1980).
24. Gardini G. P.: *Adv. Heterocycl. Chem.* 15, 95 (1973).
25. Diaz A. F., Martinez A., Kanazawa K. K., Salmon M.: *J. Electroanal. Chem.* 130, 181 (1981).
26. Bull R. A., Fan F. R., Bard A. J.: *J. Electrochem. Soc.* 129, 1009 (1982).
27. Zinger B., Miller L. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6861 (1984).
28. Wernet W., Monkenbusch M., Wegner G.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 5, 157 (1984).
29. Diaz A. F., Castillo J. I., Logan A. J., Lee W.: *J. Electroanal. Chem.* 129, 115 (1981).
30. Kudoh Y., Akami K., Matsuya Y.: *Synth. Met.* 95, 191 (1998).
31. Myers R. E.: *J. Electron. Mat.* 15, 61 (1986).
32. Kohn W.: *Cs. Cas. Fyz.* 50, 79 (2000); přeloženo z *Rev. Mod. Phys.* 71, 59 (1999).
33. Stoneham A. M.: *Theory of Defects in Solids*. Clarendon Press, Oxford 1975.
34. Seeger K.: *Semiconductor Physics*. Springer, Wien 1973.
35. Hrivnák L., Bezák V., Foltin J., Ožvold M.: *Teória tuhých látok*. Veda, Bratislava 1978.
36. Mott N. F., Davis E. A.: *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford 1979.
37. Anderson P. W.: *Phys. Rev. Lett.* 34, 953 (1975).
38. Efros A. L., Shklovskii B. I.: *J. Phys. C* 8, L49 (1975).
39. Li Q., Cruz L., Phillips P.: *Phys. Rev. B* 47, 1840 (1993).
40. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y.: *Adv. Phys.* 24, 407 (1975).
41. Zuppiroli L., Bussac M. N., Paschen S., Chauvet O., Forro L.: *Phys. Rev. B* 50, 5196 (1994).
42. Samukhin A. N., Prigodin V. N., Jastrabík L., Epstein A. J.: *Phys. Rev. B* 58, 11354 (1998).
43. Epstein A. J., v knize: *Advances in Synthetic Metals* (Bernier P., Lefrant S., Bidan G., ed.), str. 349. Elsevier, Amsterdam 1999.
44. Cao Y., Smith P., Heeger A. J.: *Synth. Met.* 48, 91 (1992).
45. Li W., Wan M.: *Synth. Met.* 92, 121 (1998).
46. Majidi M. R., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G.: *Polymer* 37, 359 (1996).
47. Aboutanos V., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G.: *Synth. Met.* 114, 313 (2000).
48. Chen Z. D., Takei Y., Deore B. A., Nagaoka T.: *Analyst* 125, 2249 (2000).
49. Gospodinova N., Mokreva P., Tsanov T., Terlemezyan L.: *Polymer* 38, 743 (1997).
50. Haba Y., Segeal E., Narkis M., Titelman G. I., Siegmann A.: *Synth. Met.* 110, 189 (2000).
51. Prokeš J., Stejskal J., Křivka I., Tobolová E.: *Synth. Met.* 102, 1205 (1999).
52. Stejskal J., Špírková M., Riede A., Helmstedt M., Mokreva P., Prokeš J.: *Polymer* 40, 2487 (1999).
53. Stejskal J., Kratochvíl P., Armes S. P., Lascelles S. F., Riede A., Helmstedt M., Prokeš J., Křivka I.: *Macromolecules* 29, 6814 (1996).
54. Neoh K. G., Tan K. K., Goh P. L., Huang S. W., Kang E. T., Tan K. L.: *Polymer* 40, 887 (1999).
55. Huang Z., Wang P.-C., Feng J., MacDiarmid A. G., Xia Y., Whitesides G. M.: *Synth. Met.* 85, 1375 (1997).
56. Omastová M., Pavlinec J., Pionteck J., Simon F.: *Polym. Int.* 43, 109 (1997).
57. Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek J.: *Synth. Met.* 105, 195 (1999).
58. Stejskal J., Kratochvíl P., Helmstedt M.: *Langmuir* 12, 3389 (1996).
59. Mandal B. M., Banerjee P., Bhattacharyya N. S., v knize: *Polymeric Materials Encyclopedia* (Salamon J. C., ed.), str. 6670. CRC Press, New York 1996.
60. Mermilliod N., Tanguy J., Petiot F.: *J. Electrochem. Soc.* 133, 1073 (1986).
61. Garnier F., Haljlaoui R., Yassar A., Srivastava P.: *Science* 265, 1684 (1994).
62. Gul V. E., v knize: *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*. VSP, Utrecht 1996.
63. Omastová M., Chodák I., Pionteck J., Pötschke P.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 35, 1117 (1998).
64. Křivka I., Prokeš J., Kužel R., Stejskal J., Kratochvíl P.: *Chem. Listy* 90, 61 (1996).
65. Tebbutt P.: *New Sci.* 257, 17 (1992).
66. Anonym: *Chem. Br.* 35, 24 (1999).
67. Roth S., v knize: *One-Dimensional Metals*, kap. 5. VCH, Weinheim 1995.
68. Armes S. P., Maeda S.: *Polym. Prepr.* 35 (2), 217 (1994).
69. Janča J., Gospodinova N.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 155 (1998).
70. Křivánková L., Pantůčková P., Boček P.: *Electrophoresis* 21, 627 (2000).
71. Jin Z., Su Y., Duan Y.: *Sens. Actuators B* 72, 75 (2001).
72. Nagaoka T., Nakao H., Suyama T., Ogura K., Oyama M., Okazaki S.: *Anal. Chem.* 69, 1030 (1997).
73. Drelinkiewicz A., Hasik M., Kloc, M.: *J. Catal.* 186, 123 (1999).
74. Wu S., Zeng F., Li F., Zhu Y.: *Eur. Polym. J.* 36, 679 (2000).
75. Kalvoda R.: *Chem. Listy* 94, 215 (2000).

J. Prokeš^a, J. Stejskal^b, and M. Omastová^c (^a*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University,* ^b*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague,* ^c*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Polyaniline and Polypyrrole – Two Representatives of Conducting Polymers**

Conducting polymers, represented by polyaniline and polypyrrole, are interesting objects suited for interdisciplinary studies. They are easily prepared by oxidative polymerization producing cheap and versatile materials suitable for many applications. An increasing number of scientific papers dealing with the topic reflects the growing interest in conducting polymers, their processing as well as in their specific forms, like thin films and colloidal dispersions. The intrinsic colour and conductivity of these polymers, in connection with their organic and macromolecular nature, predetermine their links to the semiconductor physics, physical and organic chemistry and to analytical sciences. Composites based on conducting polymers are interesting for materials science. The range of potential uses covers simple and cheap microelectronic parts, electrochromic devices, electromagnetic shielding, analytical separations, marker particles and sensors. The topical research field expands to new and often unexpected directions.

ZAHÁJENÍ VÝROBY SYNTETICKÉHO HYDROTALCITU V ČESKÉ REPUBLICE

FRANTIŠEK KOVANDA^a, DAVID KOLOUŠEK^a,
RADKA KALOUSKOVÁ^b a ZDENĚK VYMAZAL^b

^aÚstav chemie pevných látek a ^bÚstav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: kovandaf@vscht.cz, koloused@vscht.cz, Radka.Kalouskova@vscht.cz, Zdenek.Vymazal@vscht.cz

Došlo dne 16.XI.2000

Klíčová slova: syntetický hydrotalcit, kamenec hlinito-amonový, stabilizace PVC, projekt MPO ČR

Obsah

1. Minerál hydrotalcit a jeho krystalová struktura
2. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu
3. Možnosti využití sloučenin typu hydrotalcitu
4. Projekt MPO ČR č. PZ-CH/02
5. Závěr

1. Minerál hydrotalcit a jeho krystalová struktura

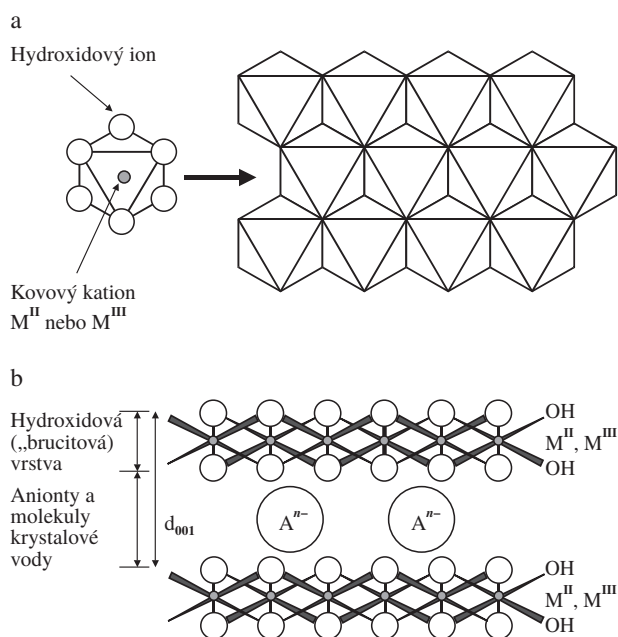
Hydrotalcit je poměrně vzácný přírodní minerál s vrstevnatou strukturou, jehož chemické složení lze vyjádřit vzorcem $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Krystalizuje ve dvou modifikacích – romboedrické, jejíž mineralogický název je hydrotalcit, a hexagonální, nazvané manasseit. Z krystalochemického hlediska je struktura hydrotalcitu odvozena z vrstevnaté struktury hydroxidu hořečnatého (brucitu), v němž jsou kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány se šesti anionty OH^- . Oktaedrická seskupení $[Mg(OH)_6]^{4+}$ jsou navzájem dvojrozměrně propojena tak, že vytvářejí nekonečné ploché vrstvy o tloušťce 0,477 nm. Jednotlivé nad sebou uložené vrstvy jsou spojeny slabými vodíkovými vazbami. Ve struktuře hydrotalcitu je část hořečnatých kationtů Mg^{2+} v hydroxidových vrstvách izomorfně nahrazena hlinitými kationty Al^{3+} , a původně elektroneutrální brucitové vrstvy získávají pozitivní náboj, který je úměrný rozsahu substituce Al^{3+} za Mg^{2+} . Kladný náboj hydroxidových („brucitových“) vrstev je kompenzován nábojem aniontů nacházejících se spolu s molekulami krystalové vody v prostoru mezi vrstvami. V hydrotalcitu se tedy střídají kladně nabitě hydroxidové vrstvy o složení $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ s vrstvami hydratovaných aniontů $[(CO_3)_{x/2} \cdot yH_2O]^{x-}$. V přírodě lze nalézt další minerály s analogicky utvářenou vrstevnatou strukturou (viz tab. I) obecného chemického složení $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot yH_2O$, kde M^{II} značí dvojjazný kovový kation, M^{III} trojjazný kovový kation a A^{n-} n -vazný anion. Hodnota x je rovna podílu molárního zastoupení trojjazných kationtů v hydroxidových vrstvách, $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$, a obvykle leží v rozmezí $0,25 \leq x \leq 0,33$. Vzhledem k tomu, že anionty

jsou v prostoru mezi vrstvami vázány poměrně slabě, může za určitých podmínek docházet k jejich výměně za jiné, a tyto sloučeniny pak vykazují aniontově-výměnné vlastnosti. Vedle přírodních minerálů existuje velký počet synteticky připravených sloučenin analogické krystalové struktury s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a rozličnými anionty A^{n-} interkalovanými v prostoru mezi vrstvami. Krystalová struktura těchto sloučenin je schematicky znázorněna na obr. 1. Takové sloučeniny bývají často

Tabulka I

Některé známé minerály s vrstevnatou strukturou typu hydrotalcitu (zkratky R a H značí romboedrickou nebo hexagonální symetrii)

Název	Chemický vzorec	Symetrie
Hydrotalcit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Manasseit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	H
Pyroaurit	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	R
Sjögrenit	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	H
Stichtit	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Barbertonit	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	H
Takovit	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Meixnerit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Reevesit	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R
Desautelsit	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	R



Obr. 1. Schematické znázornění struktury sloučenin typu hydrotalcitu; a – oktaedrická koordinace kovových kationtů M^{II} a M^{III} a uspořádání hydroxidových vrstev, b – vrstevnatá krystalová struktura sloučenin typu hydrotalcitu

označovány různými skupinovými názvy, např. jako sloučeniny typu hydrotalcitu („hydrotalcite-like compounds“), podvojně vrstevnaté hydroxidy („layered double hydroxides“), aniontové jíly („anionic clays“) apod. Podrobnější informace o těchto sloučeninách lze nalézt např. v pracích Cavaniho a spol.¹, Zikmunda a Hrnčiarové², Vaccariho³ nebo Reichleho⁴.

2. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu

Nejčastěji používaný způsob laboratorní přípravy hydrotalcitu je založen na srážecí reakci roztoku dusičnanu hořečnatého a dusičnanu hlinitého v zásaditém prostředí roztoku uhličitánu a hydroxidu sodného. Reakce probíhá za intenzivního míchání při pH suspenze přibližně 10. Vzniklá sraženina se nechá krystalizovat 18 hodin při teplotě 65 °C, pak se pevný produkt odfiltruje, promyje a vysuší⁵. Podobně lze hydrotalcit připravit srážecí reakcí z roztoku chloridu hořečnatého a chloridu hlinitého⁶. Postup výroby syntetického hydrotalcitu byl patentován v 60. letech japonskou firmou Kyowa Chemical Industry Co.⁷ Patentovaný postup spočívá ve smísení hlinité sloučeniny s hořečnatou sloučeninou v zásaditém vodném prostředí za přítomnosti uhličitánových iontů při atmosférickém tlaku, teplotách 0 až 150 °C a pH nejméně 8. Jako možný zdroj hliníku jsou uvedeny hydroxid hlinitý, bazické uhličitany hlinité, alkoholáty hlinité a hlinitanové soli rozpustné ve vodě. Zdrojem hořčíku může být oxid hořečnatý, hydroxid hořečnatý, uhličitán hořečnatý a soli hořečnaté rozpustné ve vodě. Firma Kyowa se stala nejvýznamnějším světovým producentem hydrotalcitu, který prodává pod obchodním názvem Alcamizer.

V řadě dalších patentů je chráněna výroba hydrotalcitu, jejímž principem je reakce hlinitých sloučenin v suspenzi s hydroxidem, oxidem nebo uhličitánem hořečnatým. Příprava hydrotalcitu určeného pro farmaceutické účely založená na reakci hydroxidu hlinitého s hydroxidem hořečnatým v zásadité suspenzi za přítomnosti oxidu uhličitého a amoniaku nebo organické báze obsahující dusík je popsána v patentu firmy Anphar⁸. V patentu firmy Giuliani⁹ je nárokována příprava hydrotalcitu reakcí gelu hydroxidu hlinitého s oxidem nebo hydroxidem hořečnatým v přítomnosti uhličitánových aniontů. V patentu firmy Bayer¹⁰ je popsána příprava hydrotalcitu reakcí oxidu nebo hydroxidu hořečnatého s roztokem síranu nebo chloridu hlinitého v přítomnosti uhličitánu sodného. Postup přípravy hydrotalcitu popsáný v patentech firmy ALCOA^{11–13} je založen na reakci aktivovaného oxidu hořečnatého vzniklého kalcinací hydroxidu nebo uhličitánu hořečnatého při teplotách 500–900 °C s vodným roztokem obsahujícím ionty Al^{3+} , CO_3^{2-} a OH^- . Zdrojem mohou být hydroxid hlinitý nebo hlinitan sodný a hydroxid sodný, uhličitán sodný apod. V patentu firmy Huber¹⁴ je chráněna příprava hydrotalcitu krystalizujícího ve formě destiček, který vzniká za hydrotermálních podmínek při teplotách 170–190 °C reakcí oxidu nebo hydroxidu hořečnatého se směsí hydroxidu hlinitého a hlinitanu sodného ve vodné suspenzi v přítomnosti hydrogenuhličitánu sodného. Příprava hydrotalcitu založená na reakci roztoku hlinitanu alkalického kovu s hydratovaným uhličitánem nebo bazickým uhličitánem hořečnatým je nárokována v patentu¹⁵.

Při přípravě dalších sloučenin typu hydrotalcitu se rovněž

nejčastěji používá koprecipitační reakce roztoků solí (obvykle dusičnanů) kovových kationtů M^{II} a M^{III} v zásaditém prostředí uhličitánů nebo hydroxidů alkalických kovů podle postupu Reichleho⁵. Vzniklá sraženina se většinou nechá po určitou dobu krystalizovat, někdy i za hydrotermálních podmínek, pak se odfiltruje, promyje a vysuší. Aby vznikla uspořádaná hydrotalcitová struktura, měl by být vznikající hydroxid izomorfní s brucitem, např. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Co}(\text{OH})_2$. Obecně platí, že velikosti kationtů M^{II} a M^{III} by neměly být příliš odlišné. Určitou modifikací přípravy sloučenin typu hydrotalcitu koprecipitační reakcí je indukovaná hydrolyza, kdy se jeden z dvojjazných kationtů během srážení postupně oxiduje (např. vzdušným kyslíkem) a ve vzniklém produktu se pak objeví jako kationt M^{III} . Publikovány byly také metody přípravy sloučenin typu hydrotalcitu metodou sol-gel využívající hydrolyzu alkoholátů příslušných kovových kationtů^{16,17}.

Při aniontově-výměnných reakcích vykazují sloučeniny typu hydrotalcitu nejvyšší selektivitu vůči uhličitánovým aniontům⁴, tzn. jiné anionty jsou ze struktury hydrotalcitu uvolněny do okolního prostředí a anionty CO_3^{2-} se vážou v prostoru mezi hydroxidovými vrstvami. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu obsahujících jiné než uhličitánové anionty je proto poněkud obtížnější, protože při syntéze za normálních podmínek se přednostně tvoří sloučeniny v uhličitánové formě. Pokud mají být připraveny produkty s jinými anionty, musí být syntéza prováděna v roztocích, z nichž byly odstraněny anionty CO_3^{2-} , a pod ochrannou atmosférou, která zabrání rozpouštění vzdušného CO_2 v reagující směsi. Takto lze syntetizovat i meziprodukt, do něhož je požadovaný anion vnesen následnou aniontově-výměnnou reakcí¹⁸.

Jiné anionty lze do struktury hydrotalcitu vnést i pomocí rehydratační reakce směsi oxidů, vzniklé termickým rozkladem prekurzoru připraveného v uhličitánové formě (případně prekurzoru obsahujícího jiné rozložitelné anionty jako NO_3^- , OH^- apod.). Při postupném zahřívání hydrotalcitu dochází nejprve při cca 200 °C k jeho dehydrataci, kdy jsou uvolněny molekuly krystalové vody vázané v prostoru mezi hydroxidovými vrstvami. Při dalším zvýšení teploty na cca 400–500 °C dochází k rozkladu hydroxidů a vázaných uhličitánových aniontů za současného uvolnění vody a oxidu uhličitého. Vrstevnatá krystalová struktura hydrotalcitu se hroutí a vzniká převážně amorfní směs oxidů Mg a Al nebo spíše oxid hořečnatý s neuspořádanou strukturou, v němž jsou náhodně distribuovány hlinité kationty^{19,20}. Zároveň dojde k dvoj- až trojnásobnému zvýšení specifického povrchu. Při dalším zvyšování kalcinační teploty postupně krystalizuje oxid hořečnatý (periklas) a hodnota specifického povrchu se opět snižuje. Při cca 900 °C dojde v pevné fázi ke spinelizační reakci za vzniku MgAl_2O_4 . Pokud je kalcinační produkt vzniklý tepelným rozkladem hydrotalcitu při teplotách přibližně 400–600 °C přiveden do kontaktu s roztokem, dojde k rehydratační reakci a obnovení vrstevnaté struktury hydrotalcitu, přičemž jsou do pevné fáze zabudovány anionty přítomné v roztoku. Takto lze získat strukturální analogy hydrotalcitu obsahující i velmi rozměrné anionty³. Tepelný rozklad sloučenin typu hydrotalcitu obsahujících jiné dvojjazné a trojjazné kationty než Mg^{2+} a Al^{3+} probíhá analogicky, pouze se v závislosti na chemickém složení mění teploty, kdy dochází k dehydrataci a tepelnému rozkladu těchto sloučenin. Na chemickém složení prekurzoru závisí do jisté míry i schopnost rehydratace a obnovení vrstevnaté krystalové struktury. Vhodným výběrem vstup-

ních surovin a syntetických postupů tedy lze připravit sloučeniny s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a rozličnými anionty A^{-} v prostoru mezi vrstvami.

3. Možnosti využití sloučenin typu hydrotalcitu

Poté, co byla syntéza sloučenin typu hydrotalcitu zvládnuta v průmyslovém měřítku, se z původně poměrně vzácných a technicky téměř bezvýznamných minerálů stala důležitá skupina syntetických anorganických sloučenin se širokým spektrem praktických aplikací. Poměrně rozsáhlé využití našly sloučeniny typu hydrotalcitu v heterogenní katalýze, kde slouží jako katalyzátory nebo prekurzory pro přípravu katalyzátorů řady chemických reakcí³. Např. Mg-Al hydrotalcit obsahující v hydroxidových vrstvách další kationty (např. Ni^{2+} , Cu^{2+} nebo Fe^{3+}) se používá jako katalyzátor při Baeyerově-Villigerově oxidaci ketonů. Častěji se však jako katalyzátory používají kalcinační produkty připravené termickým rozkladem prekurzorů na bázi sloučenin typu hydrotalcitu. Takto připravené katalyzátory mají dobře definovaný obsah a rovnoměrnou distribuci aktivních složek, poměrně velký specifický povrch a jsou tepelně stálé. Produkty vzniklé kalcinací různých sloučenin typu hydrotalcitu katalyzují např. alkylační, kondenzační a oxidační reakce, dehydrogenaci isopropanolu, syntézu citronitrilu a polymeraci ethylenu (katalyzátory Zieglerova typu). Velký průmyslový význam mají konverze vodního plynu na H_2 a CO_2 a nízkotlaká syntéza alkoholů, především methanolu ze syntézního plynu. Při přípravě katalyzátorů využitelných v těchto procesech po kalcinaci prekurzoru obsahujícího měďnaté kationty ještě následuje redukce Cu^{II} na Cu . Podobně při přípravě katalyzátorů pro hydrogenační reakce musí po kalcinaci prekurzoru na bázi Ni-Mg-Al hydrotalcitu následovat redukce Ni^{II} na Ni . Zajímavé jsou i možnosti využití kalcinovaných sloučenin typu hydrotalcitu při katalytickém rozkladu oxidu dusného a dalších oxidů dusíku. Někdy je do sloučenin typu hydrotalcitu vnesena katalyticky působící složka ve formě aniontu, buď přímo při syntéze nebo aniontovou výměnou. Alternativní cestou, jak získat sloučeninu v požadované aniontové formě, je již zmíněná rehydratační reakce směsi oxidů připravených tepelným rozkladem prekurzoru v karbonátové formě. Tímto způsobem lze do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami zabudovat i velmi rozměrné anionty a připravit tzv. pilarované sloučeniny. Po případném tepelném zpracování je z nich pak možné získat katalyticky aktivní materiály s definovanou porozitou.

Sloučenin typu hydrotalcitu lze úspěšně využít i jako sorbentů různých látek z kapalné nebo plynné fáze. Jsou schopny vázat kyselinotvorné plyny, např. oxidy síry a dusíku, amoniak, merkaptany, sirovodík, případně i vodu. V důsledku bazické reakce povrchu částic hydrotalcitu mohou být použity k odstraňování látek z roztoků tvořících v zásaditém prostředí nerozpustné sloučeniny (např. kationtů těžkých kovů). Částice hydrotalcitu jsou schopny vázat i různé organické látky jako aminy, fenoly, oleje, barviva apod. Z tohoto důvodu se hydrotalcit přidává do některých pracích a čistících prostředků. Pomocí rehydratační reakce lze kalcinovaným hydrotalcitem vázat i různé nežádoucí anionty z roztoků do pevné fáze.

Se sorpčními schopnostmi hydrotalcitu souvisí rovněž jeho farmaceutické využití v antacidních prostředcích regulu-

jících kyselost žaludečních šťáv, kde hydrotalcit působí jako látka sorbující kyselinu chlorovodíkovou. Ve farmacii je známé i použití sloučenin typu hydrotalcitu při léčbě nedostatku některých látek v organismu (např. Fe) nebo, po zabudování vhodných organických aniontů do krystalové struktury, jako látek s analgetickými nebo protizánětlivými účinky. V posledních letech byly publikovány i práce zabývající se využitím sloučenin typu hydrotalcitu v elektrochemii, kdy bylo využito vlastností interkalovaných aniontů např. při přenosu elektrického náboje, nebo při přípravě nanokompozitních materiálů, kdy byly do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami zabudovány anionty, které následně polymerovaly. Takto byly připraveny např. vrstevnaté materiály, v nichž se střídají anorganické hydroxidové vrstvy s vrstvami polyvinylchloridu nebo polyvinylalkoholu.

Největší praktické využití našly syntetické sloučeniny typu hydrotalcitu v průmyslu zpracování polymerů, kde se přidávají buď do hmoty z důvodu snížení kyselosti, nebo do stabilizačních směsí určených pro zpracování polymerů obsahujících halogeny a uvolňujících halogenovodíky. Zároveň mohou sloučeniny typu hydrotalcitu působit jako retardéry hoření. Zvláště významné postavení zaujímá hydrotalcit jako součást stabilizačních systémů pro zpracování a aplikaci výrobků na bázi PVC. Výhodou hydrotalcitu je jeho ekologická nezávadnost. Stabilizátory obsahující hydrotalcit by mohly nahradit olovnaté tepelné stabilizátory zejména pro kabelářské aplikace a výrobky z neměkčeného PVC (potrubní systémy, stavební profily apod.) nebo alespoň významně snížit množství olova používaného v těchto stabilizátorech. Širšímu využití ekologicky nezávadných stabilizačních systémů obsahujících hydrotalcit v ČR zatím brání jejich vyšší cena ve srovnání s olovnatými stabilizátory.

4. Projekt MPO ČR č. PZ-CH/02

V posledních letech se na světovém trhu zvyšuje zájem o syntetický hydrotalcit a v odborném tisku se objevily zprávy o záměrech některých zahraničních firem vybudovat v západní Evropě nové kapacity na jeho výrobu. V ČR se hydrotalcit dosud nevytřábl.

V letech 1997–1999 byl na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze řešen projekt Ministerstva průmyslu a obchodu ČR č. PZ-CH/02 nazvaný „Výroba syntetického hydrotalcitu“. Cílem projektu bylo navrhnout technologii výroby syntetického hydrotalcitu využitelného do stabilizačních systémů pro zpracování polymerů a odzkoušet ji v poloprodučním měřítku. Řešitelem projektu byl Ústav chemie pevných látek spolu s Ústavem polymerů VŠCHT, spoluřešitelem projektu byla firma Bystřicko-Povrchové úpravy a.s. Rožná nad Pernštejnem.

Projekt byl rozdělen do tří ročních etap. První etapa byla zaměřena především na laboratorní výzkum a jejím hlavním cílem bylo nalézt optimální podmínky pro přípravu hydrotalcitu požadované kvality s ohledem na plánované využití produktu jako součásti stabilizačních systémů pro zpracování polymerů. Byl navržen postup přípravy hydrotalcitu o složení $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{y/2} \cdot yH_2O$ založený na koprecipitační reakci roztoku síranu hořečnatého a roztoku síranu hlinitého nebo síranu hlinito-amonného v zásaditém prostředí roztoku uhličitanu sodného. Princip přípravy hydrotalcitu srážením

z roztoku soli dvojjazvého a trojjazvého kovu je sice známý již delší dobu, ale spíše než sírany se pro tento účel používají dusičnany, případně chloridy. Z běžných anorganických solí jsou však sírany obvykle cenově nejvýhodnější a rovněž ekologicky nejpříjemnější např. z hlediska odpadních vod.

Laboratorní syntéza hydrotalciitu byla prováděna v izotermním míchaném vsádkovém reaktoru o obsahu přibližně 1000 cm³. Síranový roztok obsahující hořečnaté a hlinité kationty byl postupně za stálého míchání přidáván do vytemperovaného roztoku uhličitanu sodného. Po reakci byl produkt odfiltrován, filtrační koláč promytím zbaven síranových iontů a vysušen. Byl sledován vliv poměru reagujících složek (Mg:Al), koncentrace vstupních roztoků, doby reakce, intenzity míchání, teploty a pH vznikající suspenze na kvalitu výsledného produktu. U připravených vzorků bylo sledováno chemické složení, fázová čistota na základě rentgenové difrakční analýzy a tepelně stabilizační účinnost produktu ve stabilizačním systému pro zpracování PVC. Tepelně stabilizační účinnost hydrotalciitu připraveného navrženým postupem byla ve směsích PVC srovnatelná s komerčním produktem (Alcamizer japonské firmy Kyowa).

Hlavním cílem následné etapy bylo ověřit navrhovaný postup syntézy hydrotalciitu v poloprovozních podmínkách a zahájit výstavbu poloprovozní linky s plánovanou kapacitou 10–20 tun ročně. Ve spolupráci s firmou Bystřicko-Povrchové úpravy a.s. Rožná nad Pernštejnem se poloprovozní linka začala budovat v areálu Chemické úpravy s.p. DIAMO, o.z. GEAM Dolní Rožínka. Během roku 1998 byl na základě výsledků laboratorních měření a předběžných poloprovozních experimentů navržen a zkonstruován srážecí reaktor o objemu 2 m³ a vybudovány uzly přípravy vstupních roztoků a filtrace a promývání produktu. Instalaci sušárny a některými dalšími dílčími úpravami vybudované linky vzniklo v roce 1999 kompletní zařízení, na němž byla ověřena navržená technologie výroby hydrotalciitu v poloprovozních podmínkách. Vedle původně navrženého vsádkového uspořádání byl úspěšně ověřen i režim současného dávkování vstupních roztoků do srážecího reaktoru, což je důležitou podmínkou kontinualizace procesu. Byla odzkoušena i možnost částečné recyklace promývacích vod, které lze opětovně použít k přípravě vstupních roztoků. Srážením hydrotalciitu ze síranových roztoků připravených ze síranu hořečnatého a kamence hlinito-amonného byl získán produkt v kvalitě, která vyhovuje jeho předpokládanému využití ve stabilizačních směsích pro zpracování PVC. Ve druhé polovině roku 1999 bylo na poloprovozní lince vyrobeno asi 6 tun produktu, který slouží pro akvizici účely.

V rámci projektu PZ-CH/02 byly zároveň řešeny i některé další výzkumné úkoly s cílem rozšířit možnosti využití syntetizovaného hydrotalciitu. Především byl navržen a poloprovozně ověřen postup hydrofobizace produktu. Dále byly připravené vzorky hydrotalciitu aplikovány do směsí PVC používaných k opláštění elektrických kabelů a bylo zjištěno, že přítomnost hydrotalciitu neovlivňuje sledované elektrické vlastnosti. Tento poznatek je důležitý především proto, že použitím hydrotalciitu lze významně snížit obsah ekologicky nevýhodných olovnatých stabilizátorů používaných v těchto směsích. Vzorky hydrotalciitu syntetizované v poloprovozních podmínkách byly úspěšně odzkoušeny rovněž při zpracování polyolefinů. Ukázalo se, že limitujícím faktorem pro využití hydrotalciitu v této oblasti je dodržení distribuce velikosti

částic produktu. V laboratorním měřítku byly připraveny vzorky Mg-Zn-Al hydrotalciitu, který se jeví jako perspektivní pro použití v měkčených směsích PVC.

V rámci projektu PZ-CH/02 byly zahájeny i některé výzkumné práce související s využitím sloučenin typu hydrotalciitu v katalytických procesech. Byly připraveny produkty obsahující v hydroxidových vrstvách kationty přechodových kovů (Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺). Podle zatím získaných zkušeností lze z těchto sloučenin po zformování a následné kalcinaci připravit katalyzátory využitelné např. při spalování organických látek. Naměřené výsledky aktivit katalyzátorů jsou slibné a výzkum této problematiky pokračuje.

5. Závěr

V rámci projektu MPO ČR č. PZ-CH/02 byl navržen vlastní způsob přípravy syntetického hydrotalciitu založený na srážecí reakci síranových roztoků v zásaditém prostředí. Během let 1998 a 1999 byla v areálu Chemické úpravy s.p. DIAMO, o.z. GEAM Dolní Rožínka vybudována poloprovozní linka, která umožnila odzkoušet a optimalizovat navrženou technologii výroby hydrotalciitu v poloprovozních podmínkách. Jako suroviny pro výrobu hydrotalciitu lze místo komerčního síranu hlinitého použít kamence hlinito-amonného. V roce 1999 proběhlo certifikační řízení a na výrobek syntetický hydrotalciit vyráběný navrženým technologickým postupem byl vydán certifikát. Produkovaný hydrotalciit je využitelný jako součást stabilizačních systémů pro zpracování PVC. Při dodržení požadované distribuce velikosti částic produktu v provozních podmínkách ho lze použít i při zpracování polyolefinů.

Kolektiv řešitelů si dovoluje touto cestou poděkovat Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR, protože bez jeho podpory by bylo mnohem obtížnější, pokud by se to vůbec kdy podařilo, dovést výzkumné a vývojové práce do zdárného konce.

LITERATURA

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: Catal. Today 11, 173 (1991).
2. Zikmund M., Hrnčiarová K.: Chem. Listy 91, 169 (1997).
3. Vaccari A.: Catal. Today 41, 53 (1998).
4. Reichle W. T.: CHEMTECH 1986, 58.
5. Reichle W. T.: Solid State Ionics 22, 135 (1986).
6. Myiata S.: Clays Clay Miner. 28, 50 (1980).
7. Kumura T., Imataki N., Hasui K., Inoue T., Yasutomi K. (Kyowa Chemical Industry): US 3 539 306 (1970).
8. Spickett R. G. W., Mauri J. M., Puchades J. E. B. (Anphar S. A.): DE 29 05 256 (1979).
9. Grund H., Klehr P., Schanz K., Schwind A. (Giulini Chemie GmbH): DE 33 06 822 (1983).
10. Linke S. (Bayer AG): DE 33 46 943 (1983).
11. Misra C. (Aluminium Company of America): US 4 904 457 (1985).
12. Martin E. S., Pearson A. (Aluminium Company of America): WO 95/29874 (1995).

13. Martin E. S., Horn W. E., Stinson J. M., Cedro V. (Aluminium Company of America): WO 96/05140 (1996).
14. Preston B. W., Kosin J. A., Andrews C. R. (J. M. Huber Corporation): US 5 250 279 (1991).
15. Zikmund M., Hrnčiarová K., Hýbl Č. (Ústav anorganickéj chémie SAV): PV CS 2272-91.
16. Lopez T., Bosch P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F.: *Langmuir* 12, 189 (1996).
17. Dibling K., Noweck K., Schiefler J., Brasch A. (RWE-DEA AG): WO 96/23727 (1996).
18. Drezdzon M. A.: *Inorg. Chem.* 27, 4628 (1988).
19. Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K.: *Clays Clay Miner.* 43, 427 (1995).
20. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J.: *J. Phys. Chem.* 100, 8535 (1996).

F. Kovanda^a, D. Koloušek^a, R. Kalousková^b, and Z. Vymazal^b (^a*Department of Solid State Chemistry, ^bDepartment of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Starting Production of Synthetic Hydrotalcite in the Czech Republic**

Synthetic hydrotalcite-like compounds (layered double hydroxides) are utilized in many practical applications, such as in polymer processing, heterogeneous catalysis, separation processes, and pharmacy. The methods used for preparation of hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds are summarised in the paper. A new technology of production of synthetic hydrotalcite, based on coprecipitation of sulfate solutions, suitable for PVC stabilizer compositions was developed and tested on a pilot-plant scale. The product of required quality was obtained.

JAKÝ JE DALŠÍ OSUD PUBLIKOVANÉ VĚDECKÉ PRÁCE?*

OTTO EXNER

Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6

Došlo dne 6.XII.2000

Klíčová slova: citační analýza, falzifikace, oximy, hydroximoyl chloridy, dipólové momenty, izokinetický vztah, rezonance, iodosochloridy

Habent sua fata libelli. Ale nejen knihy, i publikované vědecké práce mají svou historii, která počíná krátce před jejich publikací a pro většinu z nich dosud neskončila a hned tak neskončí. Některé publikace se zviditelní v tom negativním smyslu, jako nedávný případ studené fúze; ty ostatní zůstanou spíše nepovšimnuty nebo získají mírný ohlas. Málokterý pracovník najde čas, aby se informoval o odezvě svých publikací či vůbec o dalším vývoji problémů, kterými se již přestal zabývat. Uvedu-li zde několik případů ze své praxe, nemá to být výrazem vypjatého egocentrismu. Myslím, že nikdo nemůže být do té míry informován o jiných pracích než o svých vlastních, kromě toho takové zpracování vyžaduje jistý časový odstup. Několikrát jsem si pomyslel, že by bylo zajímavé, kdyby některý starší vědecký pracovník – dosti starý, aby si to mohl dovolit – referoval o svých minulých omylech. Referát jenom o omylech by ovšem působil depresivně, zmíním se proto o různých osudech, kterých se může publikovaná vědecká práce dočkat. Začneme přece jenom tím nejhorším.

Omyly a jejich oprava

Alkylací oximů *I* vznikají obecně dva izomerní deriváty *O*-alkyloxim *II* a *N*-alkyloxim (iminoxid) *III*. Zabýval jsem se po nějakou dobu určením jejich struktury i přípravou chybějících derivátů jinými cestami¹. Acylace oximů oproti tomu vedla vždy jen k jedinému produktu, pro který jsem prokázal² navzdory některým opačným tvrzením strukturu *O*-acyloximu *IV*. Určení struktury by bylo ovšem přesvědčivější, kdyby se podařilo připravit alespoň jeden *N*-acyloxim *V*, ale pokusy o syntézu, i jinými cestami než z oximu, byly neúspěšné³. Hledaný derivát *V* se choval jako silné acylační činidlo a přenesl acyl na některou jinou molekulu; neměl-li jinou možnost, přesmykl se na *IV*.

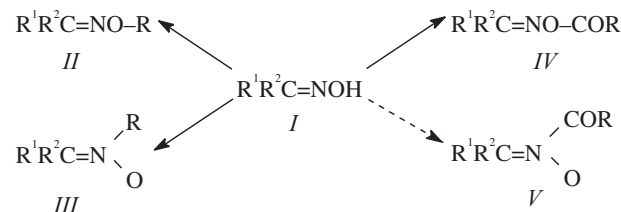
Uvažoval jsem, zda by se dal izolovat alespoň *N*-(benzensulfonyl)oxim. Produktu kondenzace anisaldehydu (*VI*) s kyselínou benzensulfohydroxamovou (*VII*) přisoudili Oddo a De-

leo⁴ strukturu *VIII* (tautomerní vzorec amidu), která se zdá zřejmě nesprávná. Domníval jsem se, že by to mohl být hledaný *N*-benzensulfonyloxim *IX*. Při reprodukci uvedeného pokusu však vznikla látka o molekulu vody bohatší, které jsem tentativně přisoudil⁵ strukturu *X*, hlavně na základě IR spektra. Tato struktura byla ovšem také značně nepravděpodobná, a látku jsem proto považoval za nestálou. Například při pokusech o dehydrataci byl získán jen anisnitril. Moji práci opravili poměrně záhy Zinner se spolupracovníky⁶: struktura soli benzensulfonové kyseliny *XI* je v soulahu se všemi pozorovanými fakty a byla potvrzena syntézou. Hlavní rozdíl v přístupu byl, že tito autoři nepokládali látku za nestálou, a povšimli si tedy její rozpustnosti ve vodě. Určitou útechem může být, že základní představa o *N*-acyloximech *V* byla později potvrzena. Tyto deriváty nebyly nikdy izolovány a vždy podlehly reakcím, při nichž se chovaly jako acylační činidla⁷.

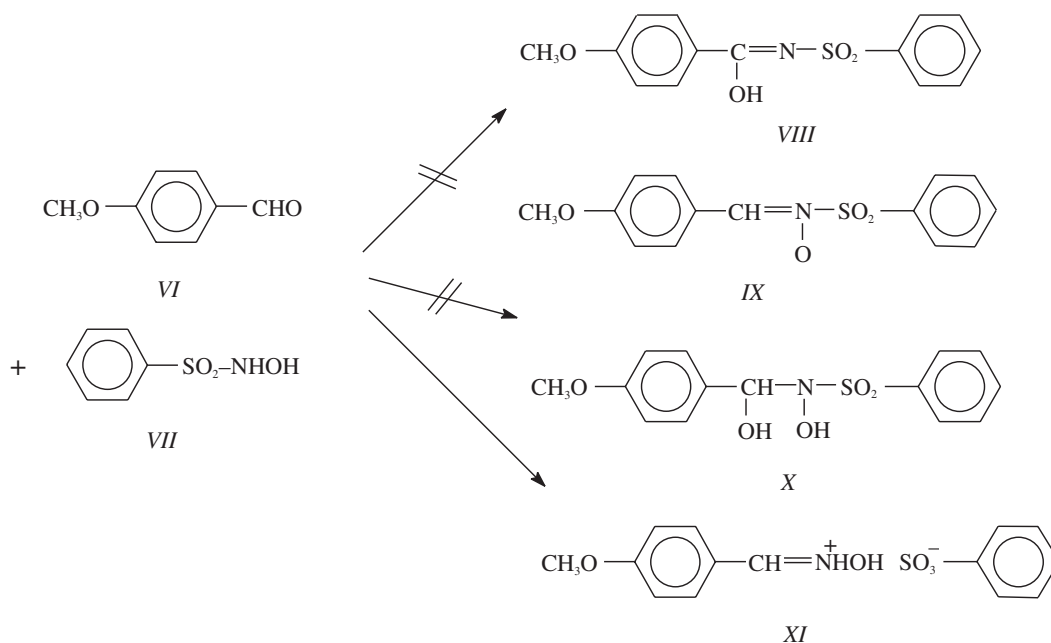
Popsaná událost je jistě pro autora nepřijemná a navozuje několik otázek. Jak mohl takový omyl vzniknout? Co se má dělat, když již vznikl? Jak se vyvarovat podobných omylů v budoucnosti? Na tyto otázky nemohu jednoznačně odpovědět, ale pokusím se je alespoň postupně komentovat. Nejde přitom jen o hledisko chemie, ale problém se dotýká mimo jiné i filozofie přírodních věd, etiky, psychologie a scientometrie.

Vznik omylu má samozřejmě příčiny jednak věcné, v našem případě chemické, jednak psychologické. Každý se nerad vzdává své představy nebo teorie, spíše se snaží uvést s ní nová fakta do souladu. K tomu přistupuje určitá situace společenská, ekonomická i politická. Koncem padesátých let jsem právě musil vynuceně změnit pracoviště a snažil jsem se dokončit některé problémy, jak to bylo možné za nových podmínek. To samozřejmě nemůže být omluva; ten, kdo čte publikaci řadu let starou, neví nic o okolnostech jejího vzniku a ani nechce vědět. Pokud jde o vlastní chemický problém, bylo určování struktury z fyzikálních vlastností v roce 1962 ještě v počátcích, o málo let později by již byla situace daleko příznivější. Podobné omyly se dnes nemohou opakovat, pokud jde o struktury stabilních látek (pokročilá NMR spektroskopie, rutinní rentgenová strukturní analýza). Mohly by se snad ještě vyskytnout u nestálých meziproductů, látek neizolovaných, charakterizovaných jen některými spektry a podobně, ne u produktů standardních syntéz.

Z filozofie přírodní vědy je třeba se zmínit alespoň o přínosu nejvýznamnějších filozofů tohoto století K. R. Poppera



* Předneseno zčásti na Vědecké konferenci Fakulty chemické technologie v rámci oslav 50 let vysokého školství v Pardubicích, Pardubice 26.–27.9.2000



a T. S. Kuhna. Bylo o něm referováno i v chemickém časopise⁸. V kritickém racionalismu Popperově se označuje vyvrácení teorie nepřilíš šťastně jako její falzifikace. Jediný fakt v rozporu s teorií stačí k její falzifikaci, zatímco deset faktů ve shodě nestačí k její verifikaci. To nakonec všichni přírodovědci vědí, bylo to například velmi dobře známo mému učiteli Rudolfovi Lukešovi, a to jak v teorii, tak v praxi. Nový pohled Popperův je v tom, že na falzifikaci teorie myslí jaksí od samého počátku. Požaduje, aby každá teorie byla v principu falzifikovatelná; od začátku musí být zřejmé, jakým pozorovaným faktem by mohla být vyvrácena. Teorie, které tomuto požadavku nevyhovují, nejsou vědecké a patří třeba do oblasti náboženství nebo umění. Falzifikovanou teorii pokouší se často její autor ještě imunizovat, to znamená, že ji formuluje přesněji, popřípadě omezí její platnost. Nemusí jít přitom o projev ješitnosti, mnohé teorie se tímto způsobem vyvinuly. Jak falzifikace, tak imunizace nejsou tedy v tomto pojetí nic odsouzeného, patří do normálního běhu světa.

Kuhn jde dále v tom, že se zabývá také vědou jakožto společenskou činností a lidmi, kteří ji tvoří. Označuje pak slovem paradigma soubor vědomostí v nějakém oboru společně s návody, jak další vědomosti získávat. Paradigma tedy definuje zcela kategoricky, které způsoby získávání nových poznatků jsou přípustné, a které nejsou. Může se pak stát, že jednotlivá tvrzení se dají v rámci daného paradigmatu obtížně falzifikovat. Nesouhlasné nálezy se považují za nepřípustné nebo alespoň nedůležité, teprve když se jich nahromadí určitý počet, nahradí se celé paradigma jiným (Newtonova a Einsteinoва fyzika). Zkušenost ukázala častokrát, že ani rozhodující experiment nevede k všeobecnému uznání nového paradigmatu, obhájci starých názorů na nich setrvávají až do příchodu nové generace. V chemii je tak znám například spor van't Hoff versus Kolbe.

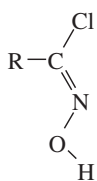
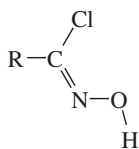
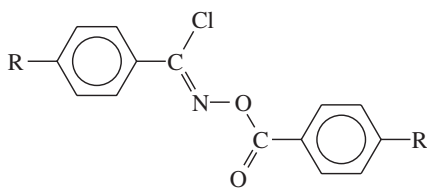
Poučení pro přírodní vědy je zcela zřejmé. Je třeba striktně oddělit fakta a teorie. Fakta by měla zůstat nepopiratelná, mohla by se nejlépe zpřesňovat. Teorie pak budou klidně čekat na svou falzifikaci, popřípadě na nahrazení celého para-

digmatu jiným. Vrátime-li se k našemu případu, pak problém byl v pojmu struktura. Před čtyřiceti lety mohla být struktura organické molekuly ještě považována za teorii, která může být falzifikována, dnes se přesunula do oblasti faktů a může být u běžných látek považována za definitivní. Moje práce přišla právě do předělu těchto epoch.

V současné době velice aktuální je také pohled scientometrie. Tato vědní disciplína se sice zabývá vším, co se dá kvantitativně zjistit při provozování vědy, ale v poslední době nabyla obzvláštního významu její součástí zvaná citační analýza. Ta počítá počet citací na jednotlivou práci či na práce jednoho autora, ústavu nebo celého státu, a to za jednotlivé roky, v jednotlivých časopisech a podobně. V těchto datech hledá pak různé souvislosti. Předmětem současné diskuse, vedené značně neobjektivně, je hlavně otázka, zda může být počet citací měřítkem hodnoty vědecké práce nebo přímo vědecké kvalifikace autora. Je to asi stejně smysluplná otázka, jako zda je počet diváků měřítkem umělecké hodnoty filmu nebo obrazu. Diskutující zastávají hlediska často podle toho, zda jsou jejich vlastní práce podle jejich názoru dostatečně citovány nebo ne. O hlavních problémech byl referováno i v Chemických listech⁹, obšírná diskuse proběhla v časopise Vesmír¹⁰. Pro problémy tohoto článku je rozhodující zjištění, že z hlediska scientometrie jsou všechny citace stejně cenné. Nezáleží na tom, zda je naše práce falzifikována, zesměšněna, nebo naopak pochválena, rozvíjena, nebo jenom zmíněna – jen když je citována. Ortodoxní scientometristé míní, že chybná práce bude falzifikována jednou či dvakrát, dobrá práce bude zmíněna mnohokrát. Samozřejmě to nemusí být pravda. Nedávná aféra se studenou fúzí vynesla mnoho citací autorům pochybené práce a přispěla významně k vysokému hodnocení časopisu Nature. Na druhé straně existují významné metody, které byly citovány jen po krátkou dobu po svém vzniku a dnes se již považují za tak běžné, že se uvádějí bez jakékoli citace.

Uvedu ještě jeden příklad falzifikované práce, na prvý pohled jednodušší. Zatímco mnohé deriváty s dvojnou vazbou C=N jsou známy ve dvou stereoizomerech, u hydroximchlo-

ridů se izolace druhého izomeru nikdy nezdařila. Konfigurace známých izomerů byla řešena dvěma skupinami autorů stejnou metodou, pomocí dipólových momentů v roztoku, ale s opačným výsledkem. My jsme preferovali¹¹ *E*-konfiguraci *XII*, Lumbroso¹² *Z*-konfiguraci *XIII*. Ačkoli pokusy byly opakovány a rozšířeny, obě strany setrvaly na svém. Rozhodnutí přinesla rentgenová strukturní analýza 4-nitrobenzhydroximoylchloridu¹³, který má v krystalickém stavu konfiguraci *Z* (*XIII*). Protože apriorní pravděpodobnost správného určení je 50 %, zdá se omyl méně pravděpodobný, a snad i nepříjemnější než v předešlém případě. Naše zásadní chyba byla, že jsme se příliš soustředili na Lumbrosovy argumenty, hledali v nich a také našli závažné omyly. Z toho ovšem ještě nevyplývá, že by jím určená konfigurace musila být chybná. Tento způsob argumentace je velmi zavádějící. V českém národě je dobře znám ze slavného sporu o Rukopisy; ve vášnivé diskusi se hledala každá chyba v protivníkových vývodech a samotné Rukopisy byly prakticky zapomenuty. Přesto je obtížné se tohoto omylu vyvarovat. Protože v našem případě jsou jen dvě možnosti, může se stát poměrně snadno, že nesprávná argumentace vede ke správnému výsledku. Zaváděly nás také předcházející úspěchy, přiřazení konfigurace jiným derivátům hydroxamových kyselin, potvrzené později rentgenovou strukturní analýzou¹⁴. Základní problém je přesto v tom, že dipólové momenty nejsou vhodnou metodou pro řešení konfigurace oximů a hydroxamových derivátů. Z hlediska této metody je rozdíl mezi strukturami *XII* a *XIII* jen v poloze vazby N–O, která má sama velmi malý vazebný moment; kromě toho je výsledný moment ovlivňován *n*- π interakcí. Určení tedy bude vždy nespolehlivé při sebelepší analýze. V mnohem pozdější práci¹⁵ jsme celý problém obrátili: Je-li konfigurace bezpečně známa, je možné vyhodnotit kvantitativně *n*- π interakci. V tomto případě mají dipólové momenty nenahraditelný význam.

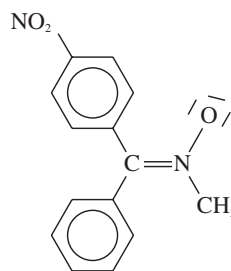
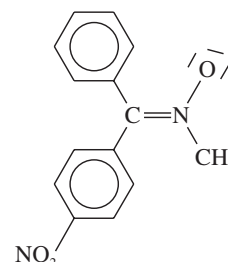
*XII**XIII**XIV*

Z tohoto neúspěšného sporu se nám podařilo nakonec vyjít poměrně se ctí. Provedli jsme IR a NMR spektrální studii¹⁶ a dokázali přinejmenším, že konfigurace *XIII* je stejná v roztoku jako v krystalickém stavu. Analyzovali jsme znovu dipólové momenty, také alifatických hydroximoylchloridů¹⁶. Nakonec jsme přenesli problém na složitější deriváty, *O*-benzoylhydroximoylchloridy¹⁷ *XIV*. U jejich molekuly jde kromě

konfigurace na vazbě C=N ještě o konformaci na dvou jednoduchých vazbách, přesto se podařilo jednoznačně určit konformaci znázorněnou ve vzorci *XIV*. Zásadní výhodou je přítomnost možnosti zavést substituenty z obou stran (R ve vzorci *XIV*). Není to zcela ojedinělý případ, že složitější problém se vyřeší snáz než jednoduchý.

Zásadní chybou, a nejen naší, ale i konkurentů, bylo tedy použití nevhodné metody. Měli jsme tehdy s Ing. V. Jehličkou vypracovanou metodu měření dipólových momentů v roztoku a smyslem našich prací z té doby bylo prokázat její opomíjené možnosti pro různé strukturní otázky. V daném případě jsme však měli řešit problém, a ne propagovat metodu. Ptáme se ještě, může-li se podobná chyba v budoucnosti opakovat. V užším smyslu patrně ne, jde-li o konfiguraci na dvojnás vazbě C=N. Rentgenová strukturní analýza je jednoznačná, přesmyky v roztoku jsou velmi vzácné; také podrobná NMR spektroskopie postačí k řešení sama o sobě. V širším smyslu, to jest volba nevhodné metody, je nebezpečí stále aktuální. V mnoha laboratořích mají k dispozici jedinou metodu a při volbě problému vycházejí ve skutečnosti z této metody.

Z historického hlediska mají dipólové momenty a konfigurace na vazbě C=N zvláštní souvislost. Nejen my, ale i jiní autoři se neprávem domnívali, že metoda je k tomuto účelu zvláště vhodná. Domnívám se, že historickou úlohu sehrála práce Suttona a Taylora¹⁸, určení konfigurace stereoizomerních imin-N-oxidů *XV* a *XVI*. Rozdíl dipólových momentů, 6,60 D pro *XV* a 1,09 D pro *XVI*, je dramatický a interpretace evidentní i bez podrobnější analýzy. Příklad stojí za zaznamenání jako vzorná volba správné metody pro daný úkol. Pravděpodobně se také jedná o vůbec první řešení aktuálního strukturního problému pouze na základě fyzikální metody.

*XV**XVI*

Práce veřejností akceptované

Práce o vztahu entalpie a entropie (izokineticém vztahu) se mohou jevit jako úspěšné. Pozoruhodné na tomto vztahu je, že byl mnohokrát nezávisle objeven, a vždy přítom šlo o omyl. Podstata problému je v matematické statistice, byla vícekrát podrobně probrána v referátech^{19,20}, a to i v Chemických listech²¹. V nejběžnějším případě se experimentálně určuje reakční rychlost při různých teplotách a $\log k$ se vynáší proti reciproké teplotě v Arrheniově grafu. Ze směrnice přímky se určí aktivační enthalpie ΔH^\ddagger a z úseku na ose aktivační entropie ΔS^\ddagger . Vynesou-li se ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger pro různé reakce proti sobě, dostane se lineární izokineticý vztah. Chyba je v tom, že ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger byly statisticky odhadovány jako nezávislé veličiny pro každou jednotlivou reakci zvlášť, nesmí se tedy dodatečně

mezi nimi hledat závislost. Je-li na takovou závislost podezření, je třeba zvolit nový model, který závislost od počátku předpokládá (Arrheniovy přímky se protínají v jednom bodě), a odhadovat parametry v tomto modelu. To může připadat jako statistická jemnost, ale mnoho autorů bylo překvapeno, jak velká chyba může vzniknout. Výsledek se nejlépe znázorní graficky, jak bylo ukázáno na mnoha příkladech^{19–21}. Použije-li se správná statistická metoda, zjistí se mnoho případů, kdy izokinetický vztah platí, i takových, kdy neplatí. Nejčastěji platí, ale jeho směrnice je zcela jiná, než směrnice nalezená nesprávným postupem.

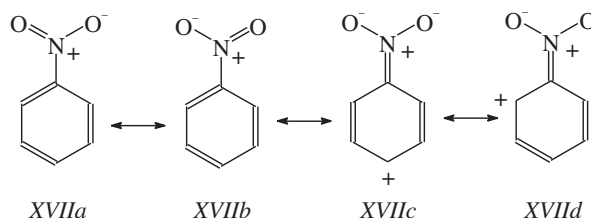
Moje první práce²² poukazující na nesprávné metody byla citována více než 400x, matematické řešení²³ více než stokrát, celý soubor více než tisíckrát. Po scientometrické stránce byl tedy ohlas příznivý. Práce nebyly nikdy falzifikovány, konkurenti pouze navrhovali jiné, méně účinné, ale původní výpočetní metody^{20,24}. Přesto nemohu být zcela spokojen. Mnozí citující autoři pracovali dále chybným postupem, jenom učinili zmínku, že byl zpochybněn. Jiní uvedli citaci bez komentáře a setrvali při chybném postupu. Největší počet autorů však stále nevzal žádné problémy na vědomí, přestože na ně upozorňovalo kromě mne ještě několik dalších autorů. Takové práce, zcela chybné, se objevují i v současné době v předních světových časopisech^{25,26}. Zkoumali jsme citační historii²⁷ (počet citací v jednotlivých letech) prací mých ve srovnání s významnou starší prací Lefflerovou²⁸. V té jsou shrnuty četné případy izokinetického vztahu, zpracované chybným postupem, a téměř všechny jsou v rozporu se skutečností. Ukázalo se, že citační historie neprobíhala tak, jak obecně předpokládají scientometristé: rychlý vzestup, brzké maximum a o něco pomalejší pokles. Naopak, práce jednou zviditelněně setrvávají na pořadu dlouhou dobu, ani jejich jasná falzifikace na tom nemůže nic změnit. Autoři, kteří citují zpochybněnou práci, by měli citovat (ale necitují) i toto zpochybnění, ať již mají sami jakýkoli názor. Citují-li práci, která tvrdí, že metoda mnou užitá je nesmysl, měl bych se buď podle toho řídit, nebo prohlásit jasně, že tomu nevěřím a proč. Celkově jsem dospěl k názoru, že mnozí autoři prostě opisují citaci a citovanou práci ani neviděli. Svědčí o tom i chyby v číselných údajích stránek a ročníků, které se přenáší z jedné práce do druhé, dále například citace na předběžná sdělení, když plně znění je již dvacet let na světě, a jiné příznaky.

Dlouhodobý spor

Koncem padesátých let, kdy byla teorie rezonance v plném rozkvětu, pokusil se Taft o její kvantitativní vyjádření pomocí stupnice konstant σ_p . Číselné hodnoty, podané například v pozdějším autoreferátu²⁹, byly získány většinou z *para*-derivátů benzenu odečtením induktivního efektu vyjádřeného konstantou σ_I . U akceptorních substituentů bylo přitom nápadné, že σ_R jsou skoro stejně veliké, a vždy podstatně menší než σ_I . Zvláště důležitým substituentem byla přitom nitroskupina se $\sigma_I = 0,67$ a $\sigma_R = 0,15$. Jednoduchý fakt, který tuto situaci ilustruje, je silnější kyselost kyseliny 4-nitrobenzoové než 3-nitrobenzoové: u obou se předpokládá stejný induktivní efekt a u 4-nitrobenzoové kyseliny navíc efekt rezonanční. (Podle novějších měření je rozdíl menší, než se myslelo: pK 3,42 a 3,47.) Při revizi celé teorie³⁰ jsem došel k závěru, že induktivní efekt je o něco silnější v poloze *para* a rezonance

nitroskupiny a mnohých dalších akceptorů prakticky nulová. Základní předpoklad byl, že některé substituenty (například CH_2Cl) mají pouze induktivní efekt. Práce vzbudila ve své době dosti značný ohlas. Diskutující patřili k předním odborníkům té doby a vesměs se mnou nesouhlasili^{29,31–35}, a to z různých, většinou principiálních důvodů. Zájem později o něco poklesl, nicméně práce³⁰ byla citována více než 200x; kromě nesouhlasu byla vyslovována i podpora a konsenzu nebylo dosaženo.

Teorie takového rozsahu může být jen se značnou nadsázkou zařazena do Kuhnova pojmu paradigma. Spor se však vyvíjel dosti podobně jako historické případy většího významu. Nejprve Taftova skupina uznala³⁶, že alespoň v některých případech může být σ_R akceptorů rovno nule, necitovali však moji práci³⁰, kterou předtím tak vehementně popírali²⁹, ale předstírali, že k tomuto objevu došli sami. Nulové konstanty σ_R se objevují při interpretaci acidobazických vlastností v plynné fázi³⁷, ale později opět nejsou v souhrnném referátu³⁸. Závěr je tragický jako všechny závěry v historii. Robert W. Taft zemřel v roce 1996 a zanechal významné dílo, které spory o jednotlivosti nemohou nikterak zmenšit. Většina recentních citací (např.³⁹) na moji práci³⁰ nezaujímá jasné stanovisko.

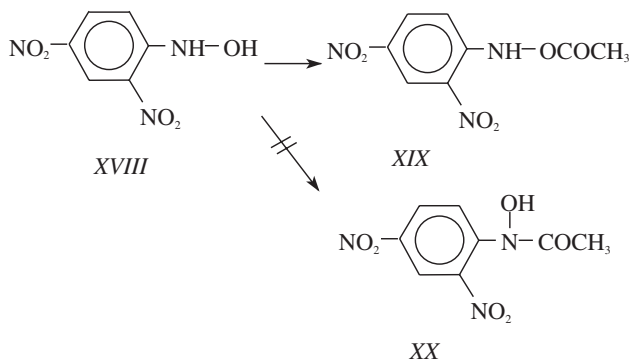


V současné době ztrácí teorie rezonance na popularitě a zaujímá v učebnicích menší místo. Přesně řečeno, nejde o skutečnou teorii, ale spíše jen o způsob psaní vzorců, který poněkud vylepšuje běžné strukturální vzorce, nevyhovující pro některé struktury. Například rezonance $\text{XVIIa} \leftrightarrow \text{XVIIb}$ vyjadřuje složitým způsobem prostou skutečnost, že obě vazby N–O jsou stejné. Náš problém je však možné formulovat poměrně exaktně v soudobých pojmech. Soustředíme-li pozornost na nitroskupinu, jako nejvýznamnějšího představitele, je rezonance v nitrobenzenu vyjádřena vzorci XVIIc, d . Otázka pak není, zda rezonance existuje nebo ne, ale zda tyto vzorce vyjadřují nějakou pozorovatelnou skutečnost v rámci dosažitelné přesnosti. Shromáždili jsme dostupné údaje⁴⁰ s rezultátem, že v současné době nikoliv. Zvláště významné bylo Krygowského zjištění, že vazba C–N nejeví charakter parciálně dvojně vazby: rozložení elektronové hustoty kolem ní má rotační symetrii. Větší induktivní efekt v poloze *para* než *meta* byl v poslední době potvrzen na acidobazických rovnováhách v plynné fázi⁴¹, v níž jsou substituční efekty podstatně větší než v roztoku.

Práce zneuznané nebo okopírované

Téměř před osmdesáti lety připravil Borsche⁴² acetylaci *N*-(2,4-dinitrofenyl)hydroxylaminu (XVIII) látku, které přisoudil strukturu XIX . Spokojil se přitom se zjištěním, že se látka barví v alkalickém roztoku červeně. Pozdější evidence

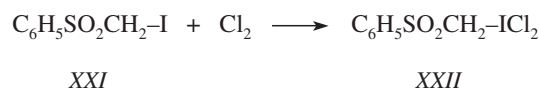
ukázala, že se hydroxylamin sám i jeho *N*-alkylderiváty acylují přednostně na dusíku. Výjimkou jsou deriváty s alkylem velmi objemným nebo silně elektrony přitahujícím. To je právě příklad *N*-(2,4-dinitrofenyl)hydroxylaminu, u něhož vliv substituentů oslabuje bazicitu hydroxylaminového dusíku. Přes možné pochybnosti napsal tedy Borsche⁴² vzorec správně. Určili jsme strukturu *XIX* současně s dalšími acylderiváty hydroxylaminu na základě infračervené frekvence karbonylové skupiny pomocí široce platné empirické rovnice⁴³. Vypočtené frekvence byly 1799 cm⁻¹ pro *XIX* a asi 1703 (±10) cm⁻¹ pro *XX*, experimentálně nalezeno 1798 cm⁻¹. Podobný výsledek byl získán i pro odpovídající benzoilderivát.



O dvacet let později se týmž problémem zabývali američtí biochemici⁴⁴ a dospěli stejnou metodou ke stejnému výsledku; doplnili jej novou syntézou a také syntézou izomeru *XX*. Naše práce nebyla zmíněna. Samozřejmě jsem autorům napsal a poslal separátní otisk a – stejně samozřejmě – jsem nedostal žádnou odpověď. Případ opět navozuje řadu otázek z hledisek chemie, informatiky, etiky a nakonec i ekonomie a historie přírodních věd. Z čistě chemického hlediska je jistě dobře, že byla struktura ještě jednou potvrzena, bylo by ovšem lépe učinit to jiným, nezávislým způsobem. Takto by příslušná grantová agentura mohla vytykat, že finanční prostředky nebyly účelně vynaloženy. Nejzávažnější je ovšem hledisko etické. V přednášce jsem užil expresivního nekorektního výrazu, že práce byla ukradena, ale skutečně je těžké nalézt nějakou omluvu nebo vysvětlení. Jistě by se nemohlo nikomu vytykat, kdyby přehlédl nějakou teoretickou koncepci, syntetickou metodu či způsob výpočtu, objevené a aplikované třeba ve zcela jiné oblasti a publikované v méně známém časopise. Žádný chemik však nemůže přehlédnout citaci o konkrétní sloučenině, zda byla již připravena a zda je její struktura známa. Příslušnou rešerši v Chemical Abstracts nebo Beilstein's Handbuch zvládají i studenti. V elektronické verzi vyžaduje snad deset minut, jde-li o látku s malým počtem odkazů; v knihovně nemůže trvat déle než hodinu. Nehraje přitom žádnou roli, kdy, kde, kým a v jaké řeči byla hledaná práce publikována. Nelze se proto ani omlouvat, že naše lokální časopisy se v Americe nechtou, není pochyb, že rešerše se tam dělají stejně jako u nás. Představoval bych si jako možné vysvětlení, že autoři provedli rešerši o něco později, když již investovali určitou námahu do experimentů, a rozhodli se pak svou práci přece jen dokončit a předstírat nevědomost.

Pro sebe jsem jako autor odvodil dva závěry. Zaprvé, práce která ještě po 23 letech stojí za kopírování, není tak špatná. Považoval jsem ji předtím za nepřilíš významnou, v systema-

tickém výzkumu hydroxylaminových derivátů za spíše okrajovou. Druhý závěr se týká malého pokroku vědy, zejména publikační politiky za tuto dobu. V naší práci jsme měřili spektra asi dvaceti látek, z toho ve třech či čtyřech případech mohla být struktura sporná, největší pozornost jsme věnovali závislosti frekvence na struktuře pomocí empirické rovnice. Práce o dvacet let pozdější, publikovaná ve světovém časopise, není ani obsažnější (souvislost s biochemií je spíše předstíraná), ani není na vyšší interpretační úrovni. Je to jen jeden z mnoha příkladů, které vzbuzují pochybnost o termínu exploze informací; možná, že by bylo správnější mluvit o explozi publikací.



Druhý případ není tak dramatický, patří spíše k běžné realitě. Sloučeniny polyvalentního jodu jsou běžné v řadě aromatické; v alifatické řadě jsou stabilní jen výjimečně v přítomnosti elektrony přitahujících skupin. První jodosochloridy se skupinou ICl₂ vázanou na sp³ uhlíku (*XXII*) jsem připravil z α-jodsulfonů⁴⁵ (*XXI*) na základě ne dost podložených teoretických představ, nicméně předpoklad vyšel. Práce vzbudila pozornost předního odborníka na sloučeniny polyvalentního jodu Keefera⁴⁶, který preparace zopakoval a rozšířil, strukturu potvrdil a mou práci korektně citoval. Další autoři citovali obě práce, později již jen Keefera, nejprve s poznámkou „a práce tam citované“, později již bez ní. Ve starším referátu⁴⁷ je citována moje práce⁴⁵, v novějším⁴⁸ již jen Keefer⁴⁶. Po stránce etické nelze ani autorům příliš mnoho vytykat. Citace byly původně uváděny z hlediska čtenáře, úkolem bylo informovat ho jednoduše a rychle. Pokud bylo možno citovat recentní referát, dala se mu přednost. Jakmile se ovšem zavede scientometrické hledisko a citace mají sloužit k hodnocení autorů a k přidělování grantů, má citující zvýšenou odpovědnost. Měl by alespoň částečně hodnotit i zásluhy jednotlivých pracovníků a uvádět vždy skutečné původce a nikdy referáty. Toho se sotva někdy dosáhne a jediným závěrem je opět konstatování nedostatečnosti citační analýzy k hodnocení prací nebo autorů. Pro autory je z podobných případů jasně ponaučení. Jedna práce, i když značně původní, se v tvrdé konkurenci neprosadí, každý objev je potřeba potvrdit na větším počtu příkladů a publikace rozdělit do různých časopisů. Samozřejmě se tím počet publikací bude zvyšovat a konkurence bude stále větší.

Práce bez ohlasu

K tomuto tématu je nejobtížnější říci něco smysluplného. Scientometrie nás upozorňuje, že je značné procento prací, které nebyly citovány ani jednou, tedy ani samotným autorem. V takovém případě jde zřejmě o téma malého dosahu nebo o práci přerušenu a nedokončenou. Něco jiného jsou práce, které citovali sami autoři, ale nikdo jiný. Může jít samozřejmě o dílo průkopnické, jehož význam ocení teprve budoucnost, ale není to jistě častý případ. Spíše jde o téma okrajové, málo zajímavé, nebo byly výsledky již v podstatě známé. Značný význam mohou mít také formální nedostatky: publikace v ne-

vhodném časopise, málo srozumitelná prezentace. V každém případě by měli autoři takovou situaci analyzovat.

Závěr

Citát na začátku, citát na konci: *Littera scripta manet*. Můj již zmíněný učitel Rudolf Lukeš říkával svým žákům po jejich první publikaci: „Tak, teď jste nesmrtelní.“ Jeho typický, jemně ironický úsměv naznačoval, že ví více, než říká. Pochopili jsme teprve časem, že nejde o nesmrtelnou slávu, ale o dlouhou trvající odpovědnost. Žádný autor si nedovede představit, po kolika letech a do jakých detailů mohou být jeho tvrzení kritizována a zpochybněna. V přírodní vědě je patrně jediné východisko: rozlišit striktně, co je pozorovaná nebo vypočítaná skutečnost, a co interpretace či teorie. Fakta by měla přetrvat nebo by se měla pouze zpřesňovat, teorie čekají podle Poppera na svou falzifikaci nebo podle Kuhna na nové paradigma.

Práce byla podporována Grantovou agenturou ČR, grant č. 203/99/1454.

LITERATURA

- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 16, 258 (1951).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 20, 1360 (1955).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 21, 1500 (1956).
- Oddo G., Deleo E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 294 (1936).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 3145 (1963).
- Zinner G., Vollrath R., Kliegel W.: Justus Liebigs Ann. Chem. 734, 196 (1970).
- Hussain S. A., Sharma A. H., Perkins M. J., Griller D.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 289.
- Wieland W.: Angew. Chem. 20, 617 (1981).
- Exner O.: Chem. Listy 87, 719 (1993).
- Boháček I., Hocek M., Šesták J., Holý A.: Vesmír 79, 344 (2000).
- Battaglia A., Dondoni A., Exner O.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1911.
- Pigenet C., Armand J., Lumbroso H.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2124.
- Declercq J. P., Germain G., Van Meerssche M.: Acta Crystallogr., Sect. B 31, 2894 (1975).
- Larsen I. K., Exner O.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 254.
- Exner O., Jehlička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1018 (1988).
- Smolíková J., Exner O., Barbaro G., Macciantelli D., Dondoni A.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 1051.
- Exner O., Jehlička V., Barbaro G., Dondoni A.: Collect. Czech. Chem. Commun. 42, 833 (1977).
- Sutton L. E., Taylor T. W. J.: J. Chem. Soc. 1931, 2190.
- Exner O.: Prog. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
- Liu L., Guo Q.-X.: Chem. Rev. 101, 673 (2001).
- Exner O.: Chem. Listy 87, 719 (1993).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 1094 (1964).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 1425 (1972).
- Krug R. R., Hunter W. G., Grieger R. A.: J. Phys. Chem. 80, 2335 (1976).
- Gallicchio E., Kubo M. M., Levy R. M.: J. Am. Chem. Soc. 120, 4526 (1998).
- Vlasov V. M., Khalfina I. A.: J. Phys. Org. Chem. 13, 630 (2000).
- Exner O., Kunz M.: Scientometrics 32, 3 (1995).
- Leffler J. E.: J. Org. Chem. 20, 1202 (1955).
- Ehrenson S., Brownlee R. T. C., Taft R. W.: Prog. Phys. Org. Chem. 10, 1 (1973).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 31, 65 (1966).
- Palm V. A.: *Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktivov*, kap. IX, 2. vyd., Khimya, Leningrad 1967.
- Adcock W., Dewar M. J. S., Gupta B. D.: J. Am. Chem. Soc. 95, 7353 (1973).
- Hine C. J.: *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, kap. 3–3c. Wiley, New York 1975.
- Tsuno Y., Sawada M., Fujii T., Yukawa Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 3033 (1979).
- Charton M.: Prog. Phys. Org. Chem. 13, 119 (1981).
- Taagepera M., Summerhays K. D., Hehre W. J., Topsom R. D., Pross A., Radom L., Taft R. W.: J. Org. Chem. 46, 891 (1981).
- Taft R. W., Topsom R. D.: Prog. Phys. Org. Chem. 16, 1 (1987).
- Hansch C., Leo A., Taft R. W.: Chem. Rev. 91, 165 (1991).
- Gawinecki R., Kolehmainen E., Zakrzewski A., Laihia K., Ośmiałowski B., Kauppinen R.: Magn. Reson. Chem. 37, 437 (1999).
- Exner O., Krygowski T. M.: Chem. Soc. Rev. 25, 71 (1996).
- Decouzon M., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C.: J. Phys. Org. Chem. 7, 615 (1994).
- Borsche W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1494, 1939 (1923).
- Exner O., Kakáč B.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 2530 (1960).
- Huggett A. C., Cone J. L., Thorgeirsson S. S., Roller P. P.: J. Org. Chem. 52, 4933 (1987).
- Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 3562 (1959).
- Cotter J. L., Andrews L. J., Keefer R. M.: J. Am. Chem. Soc. 84, 4692 (1962).
- Banks D. F.: Chem. Rev. 66, 243 (1966).
- Stang P. J., Zhdankin V. V.: Chem. Rev. 96, 1123 (1996).

O. Exner (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): What is Further Fate of a Published Scientific Paper?

Acceptance of a published paper may be different as shown on examples from the author's work. A wrong finding was rebutted (acyl derivatives of oximes, configuration of hydroxymoyl chlorides), a method was accepted but not always followed (isokinetic relationship), a long-term discussion started which has not been resolved (resonance in nitrobenzene), a work was repeated without knowledge of the predecessor (acylation of a hydroxylamine derivative) or the paper was accepted but not cited (polyvalent iodine derivatives). The consequences are discussed from the philosophic, ethical, psychological and scientometric viewpoints.

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

DOPORUČENÍ IUPAC

Nomenclature for the $C_{60}-I_h$ and $C_{70}-D_{5h(6)}$ Fullerenes

Fullerenes are a new allotrope of carbon characterized by a closed cage structure consisting of an even number of three-coordinate carbon atoms devoid of hydrogen atoms. This class was originally limited to closed-cage structures with twelve isolated five-membered rings, the rest being six-membered rings. Although it was recognized that organic ring nomenclature could be used for these structures, the resulting names would be extremely unwieldy and inconvenient for use. At the same time, it was also recognized that established organic principles could be used, or adapted, to provide a consistent nomenclature for this unique class of compounds based on the class name fullerene. However, it was necessary to develop an entirely new method for uniquely numbering closed cage systems. This paper describes IUPAC recommendations for naming and uniquely numbering the two most common fullerenes with isolated pentagons, the icosahedral C_{60} fullerene and the $D_{5h}-C_{70}$ fullerene. It also describes adaptations of organic nomenclature principles for naming derivatives of fullerenes with nonclosed cage structures, heterofullerenes, derivatives formed by substitution of hydrofullerenes, and the fusion of organic rings or ring systems to the fullerene cage. Finally, this paper suggests methods for describing structures consisting of two or more fullerene units and for denoting configurations of chiral fullerenes and their derivatives.

Phane Nomenclature. Part II: Substitution Derivatives of Phane Parent Hydrides

Cyclophane and linear phane systems are considered as parent hydrides. Their derivatives are named in conformity

with the principles, rules, and conventions prescribed for naming organic compounds. The following nomenclatural features are described: indicated and added hydrogen, order of seniority for numbering, substituents expressed as suffixes, substituents cited as prefixes, phane parent hydrides modified by addition or subtraction of hydrogen atoms, and polyfunctional derivatives.

Otiskujeme synopse názvoslovných návrhů z oboru názvosloví organické chemie, které připravila komise IUPAC pro nomenklaturu organické chemie. Návrhy jsou určeny k posouzení a kritice chemické veřejnosti. Zájemci o bližší informace či o text návrhů se mohou obrátit buď na adresu Národního střediska IUPAC v České republice:

Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2,
162 06 Praha 6
tel. (02) 20403322, fax (02) 35357981, e-mail: kah@imc.cas.cz

nebo získat text na internetové adrese http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract01/powell_301101.html

Připomínky k 1. návrhu je třeba zaslat do 30. listopadu 2001, k 2. návrhu do 31. ledna 2002 na adresu:

Dr. Warren H. Powell
1436 Havencrest Court
Columbus, Ohio 43220-3841, USA
tel.: +1-614-451-1830
e-mail: wpowell2@juno.com

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

REDUKČNÍ STANOVENÍ ZLATA NA UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ POMOCÍ ROZPOUŠTĚČÍ ANALÝZY S KONSTANTNÍM PROUDEM

JIŘÍ KONVALINA* a KAREL VYTRÁS

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

Došlo dne 3.VIII.2000

Klíčová slova: stanovení zlata, rozpouštěcí analýza, uhlíková pastová elektroda

Úvod

Stanovení zlata pomocí rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem (CCSA podle anglické terminologie constant-current stripping analysis) je z pohledu této techniky více než zajímavé, a to hned z několika důvodů. Většina kovů bývá stanovována na elektrodě ze skelného uhlíku pokryté tenkým rtuťovým filmem, což v případě zlata vzhledem k hodnotě jeho standardního oxidačně redukčního potenciálu není realizovatelné. Ušlechtilější kovy tudíž bývají stanovovány právě na zlatých elektrodách (používají se zlaté mikroelektrody nebo skelný uhlík potažený zlatým filmem). I když prostá akumulace zlata na skelném uhlíku je u filmových elektrod běžná, její využití pro analytické účely je z hlediska špatné výtěžnosti¹ tohoto postupu nemožné. To vede autory k tomu, aby hledali jiné materiály, popřípadě modifikovali akumulaci proces na elektrodách ze skelného uhlíku.

První publikovaná práce na toto téma se zabývala stanovením zlata v průtokovém uspořádání s využitím uhlíkového a platinového vlákna jako pracovních elektrod¹. Tetrachlorozlatitanový anion byl redukován na elektrodách současně s měďnatými a rtuťnatými kationty po dobu několika málo vteřin s následnou vteřinovou reoxidací vyloučené rtuti a mědi. Akumulační krok se tak skládal z určitého počtu cyklů nutných pro nahromadění dostatečného množství kovového zlata. To bylo posléze s dobrou výtěžností reoxidováno konstantním proudem. Autoři dále srovnali oba typy elektrod a doporučili používat spíše uhlíkové vlákno z důvodu vyššího přepětí vůči vodíku a náchylnosti platiny k tvorbě intermetallických sloučenin, například s antimonem.

Při stanovení zlata v geologických vzorcích² (opět technikou CCSA) byla jako základní elektrolyt použita směs zředěných kyselin chlorovodíkové a dusičné. Samotná akumulace probíhala v tomto případě pouze v přítomnosti měďnatých

iontů bez jakýchkoliv dalších speciálních kroků v jejím průběhu s reprodukovatelností výsledků do $\pm 10\%$. Uhlíková elektroda a CCSA technika byla použita také pro stanovení zlata v elektronických součástkách (odpadech)³.

Cílem této práce je ukázat na modelových a praktických vzorcích redukční postup stanovení zlata metodou CCSA, který je založen na akumulaci zlata ve formě tetrachlorozlatitanu na uhlíkové pastové elektrodě. Tetrachlorozlatitan ochotně tvoří extrahovatelné iontové páry s lipofilními protioionty, což se hojně využívá při spektrofotometrickém stanovení zlata⁴. Takové extrakty mohou být také využity jako elektroaktivní složky membrán iontově-selektivních elektrod s kapalínovými/polymerními membránami⁵, případně může být elektroda obsahující organickou kapalinu použita jako indikační čidlo při potenciometrických titracích tetrachlorozlatitanu vhodným kationtovým čidlem⁶⁻⁸. U uhlíkové pastové elektrody obsahující trikresylfosfát se předpokládá, že tato pastová kapalina je v kyselém prostředí protonována a chlorozlatitan je na ní ve formě iontového páru akumulován⁹. Tento systém byl v nedávné minulosti použit při voltametrickém stanovení zlata v elektronických součástkách¹⁰ a posléze byl optimalizován pro použití v CCSA (cit.¹¹). Na rozdíl od výše citovaných prací je tudíž konstantní proud použit nikoliv k oxidaci, ale k redukci nahromaděného analytu (stojí za zmínku, že obecně akceptované terminologické výrazy rozpouštěcí či stripping analýza jsou v tomto případě zcela nevhodné, neboť k žádnému rozpouštění či svlékání nahromaděného analytu nedochází).

Experimentální část

Roztoky

Standardní roztok 0,01 M $[\text{AuCl}_4]^-$ byl připraven rozpouštěním odpovídající navážky $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) v 0,1 M-HCl. V průběhu práce byly používány roztoky o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ M a $1 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$, které byly připravovány vždy před zahájením měření zředěním standardního roztoku deionizovanou a poté destilovanou vodou. Ta byla používána v průběhu všech experimentálních měření. Z dalších roztoků byly používány koncentrované roztoky HCl, HNO_3 , 2 M-HCl, 1 M-KF a 0,1 M-EDTA (připraveny vesměs z preparátů čistoty p.a., Lachema Brno).

Přístrojová technika

Měření byla prováděna pomocí analyzátoru PSU22 ve spojení se stanicí SAM 20 (obojí Radiometer Analytical S. A., Francie), která je osazena držákem pro elektrické míchadlo a tříelektrodový systém. Ten se skládal z uhlíkové pastové elektrody (měrná), nasycené kalomelové elektrody (srovnávací) a platinové elektrody (pomocná). Analyzátor byl řízen

* Současná adresa: Material Research and Development, Lear Corporation Czech s.r.o., Husova 1097, 334 01 Přeštice

počítačem prostřednictvím obslužného programu TAP2 TraceTalk (Radiometer Analytical S. A., Francie).

Pracovní elektroda

Uhlíková pasta byla připravena důkladným smícháním 0,25 g uhlíkového prášku CR 5 (Tesla Lanškroun) a 0,1 ml trikresylfosfátu (směs izomerů, Fluka) v porcelánové třecí misce. Vzniklý materiál byl naplněn do těla teflonového držáku¹² opatřeného pístem pro vytlačování pasty otvorem o průměru 3 mm. Použitá pasta byla po vytlačení otřena vlhkým filtračním papírem, který byl využit i pro finální přešetření nového povrchu.

Modelové vzorky

Modelové vzorky sloužily jednak k ověření teoretické výtěžnosti stanovení zlata a jednak ke zpřesnění výsledků analýz praktických vzorků. V prvním případě byly k základnímu elektrolytu 0,1 M-HCl v měrné nádobce pipetovány přídatky standardního roztoku $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$, ve druhém pak byly přídatky pipetovány k roztoku, který obsahoval reálnou matici v podobě jistého objemu mineralizátu daného vzorku.

Praktické vzorky

Obsah zlata byl stanovován ve zlatonosných zeminách, které byly upravovány k analýze dvěma způsoby. Jeden přístup představovalo vyloučení zlata roztokem lučavky královské (za studena) s následným odpipetováním určitého objemu vzniklého roztoku (po usazení materiálu) do základního elektrolytu (v tomto případě k roztoku KF, acidita byla zajištěna kyselinami obsaženými ve vyluhu). Ve druhém případě byly analyzovány dodané mineralizáty zemin, které byly připraveny rozkladem jistého množství vzorku v lučavce královské v mikrovlnném zařízení. Celkový objem měřeného roztoku byl 9 ml, což bylo nejnütnější minimum pro práci v daném uspořádání.

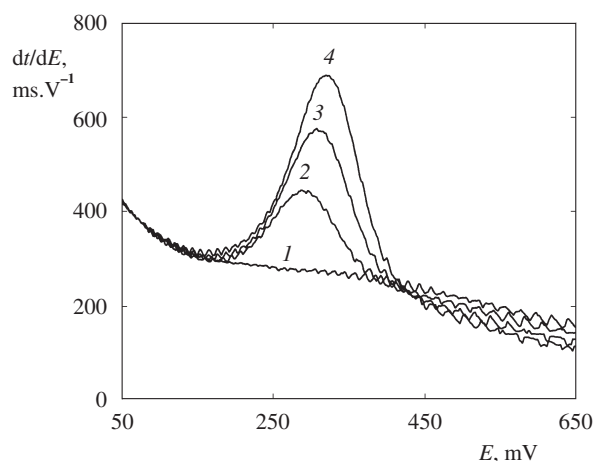
Postup měření

Čerstvě otřená pastová elektroda byla ponořena do roztoku 0,1 M-HCl. Na elektrody bylo vloženo konstantní napětí +800 mV po dobu 40 vteřin a roztok byl intenzivně míchán elektrickým míchadlem rychlostí 1500 otáček za minutu. Poté bylo míchání zastaveno a po uplynutí 10 vteřin, během nichž se roztok ustaloval, následoval záznam křivky (potenciogramu) při vloženém konstantním proudu $-3 \mu\text{A}$, přičemž sledovaný potenciálový interval byl vymezen akumulačním napětím +800 mV a koncovým potenciálem -150 mV. Takto zaznamenaná křivka sloužila k ověření správné funkce pastové elektrody a byla měřena po každém obnovení jejího povrchu (na jednom povrchu bylo finálně prováděno 5 měření: ověření funkčnosti, záznam vzorku společně se třemi standardními přídatky). Následně byly do roztoku pipetovány přídatky standardního roztoku $[\text{AuCl}_4]^-$ nebo byla zařazena měrná nádobka obsahující roztok se vzorkem. Doba akumulace u jednotlivých analýz se pohybovala v rozmezí 90 až 900 s v závislosti na koncentraci zlata v roztoku. Neznámé koncentrace byly ve všech případech vyhodnocovány metodou standardního přídatku.

Výsledky a diskuse

Optimalizované parametry popisované stanovení zlata, tak jak jsou uvedeny v předchozím odstavci, byly předmětem diskuse v dříve uveřejněných pracích^{9–11}. Jednoznačně nejdůležitějším parametrem u CCSA obecně je hodnota redukčního proudu, který nejvíce ovlivňuje výslednou citlivost stanovení. Účinná akumulace $[\text{AuCl}_4]^-$ na uhlíkové pastové elektrodě probíhá pouze v kyselém prostředí, kde dochází k protonizaci trikresylfosfátu. Díky tomu je pak možné hovořit o společném působení procesu tvorby iontových párů a extrakce na akumulaci $[\text{AuCl}_4]^-$. Jako vhodné základní elektrolyty jsou uváděny 0,1 M-HCl, popř. 0,1 M- H_2SO_4 , méně pak koncentrovanější roztoky HNO_3 , kdy dochází k nárůstu pozadí měřeného záznamu.

Před analýzou vlastních vzorků byla proměřena kontrolní výtěžnost stanovení na modelových vzorcích, jejichž příprava byla popsána výše (první typ). Typické záznamy tohoto měření (základní linie, přík modelového vzorku společně se dvěma standardními přídatky) jsou prezentovány na obr. 1. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou uvedeny dvě hodnoty pro každé ze tří měření. První představuje koncentraci bez a druhá pak s korekcí neznámé koncentraci.

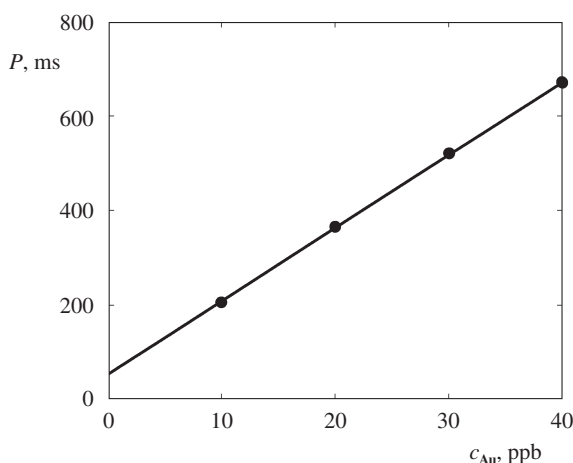


Obr. 1. Potenciogramy zaznamenané při stanovení výtěžnosti zlata v modelovém vzorku; doba akumulace 40 s, 1 – základní elektrolyt 0,1 M-HCl; 2 – testovaná koncentrace $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹; 3 – standardní přídatek 50 μl $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$; 4 – druhý standardní přídatek 50 μl $1,0 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{AuCl}_4]^-$

Tabulka I

Výtěžnost stanovení zlata v modelovém roztoku obsahujícím $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ $[\text{AuCl}_4]^-$

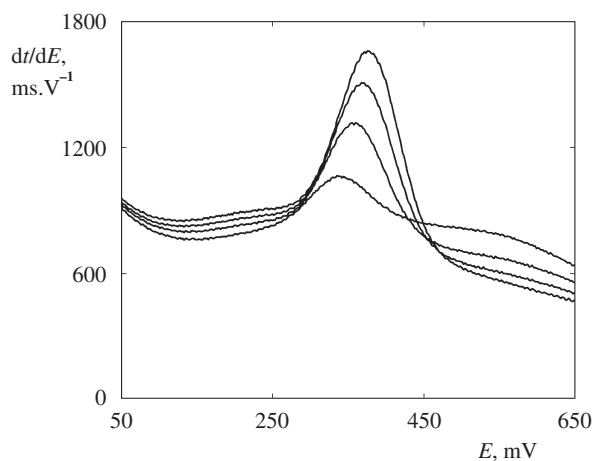
Měření	$10^8 c[\text{AuCl}_4]^-$, mol.l ⁻¹	
	bez korekce	s korekcí
1	6,20	5,12
2	5,87	5,02
3	6,05	5,01



Obr. 2. Typická kalibrační křivka zlata zaznamenaná v roztoku obsahujícím reálnou matici mineralizovaných zemín; P – plocha píku (ms), základní elektrolyt – zředěný mineralizát (HCl a HNO_3) zeminy

trance na slepý pokus, který vykazovala pracovní elektroda před přidávkou $[AuCl_4]^-$ na koncentraci $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Kromě zjištění, že metoda poskytuje v ideálním případě správné a přesné výsledky (po korekci dostáváme koncentraci $(5,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-8} \text{ M}$ na místo $(6,04 \pm 0,19) \cdot 10^{-8} \text{ M}$ před ní), byla vypočtena i reprodukovatelnost signálů, a to $\pm 6,5 \%$ a odhad detekčního limitu, který pro akumulaci čas 120 s byl $6,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ (tj. $1,2 \mu\text{g Au/l}$). Tyto výsledky byly v dobré shodě s daty zjištěnými v dřívějších měřeních.

U předložených mineralizátů zemín byl již dříve stanoven obsah zlata metodou atomové absorpční spektrometrie. Podobně byl v daných materiálech stanoven obsah mědi. Při naší experimentální práci pak bylo zjištěno, že zeminy dále obsahují jako majoritní složku železo (pravděpodobně ve formě Fe_2O_3), které bylo v roztoku přítomno ve formě Fe^{3+} . Jeho důkaz byl proveden nakápnutím vzorku na krystaly KSCN a jeho obsah se pohyboval řádově v procentech. Tudíž bylo nutné zjistit, jak mohou tyto doprovodné kovy ovlivnit samotné stanovení zlata. Při modelovém stanovení se ukázalo, že ještě stonásobný přebytek Fe^{3+} nemá vliv na pík zlata, zatímco při tisícinásobném přebytku je stanovení neproveditelné, což bylo v dobré shodě s dříve publikovanými daty¹⁰. Vliv měďnatých iontů byl při stonásobném přebytku minimální (tento přebytek pro danou situaci byl dostatečný vzhledem k obsahu mědi ve vzorcích). Vzhledem k velmi nízké koncentraci zlata bylo upuštěno od pokusů o separaci Fe^{3+} z roztoku a naopak byl hledán způsob jeho maskování přidáním vhodného činidla k základnímu elektrolytu. Jako maskovací činidla byly testovány roztoky fluoridu draselného a EDTA. U prvně jmenovaného bylo možné v jeho přítomnosti zaznamenat pík redukce Au^{III} na Au^0 při obvyklém potenciálu $\sim +330 \text{ mV}$ v příznivém potenciálovém okolí. Přídavek EDTA sice umožnil záznam píku zlata, ovšem ten se nacházel v těsné blízkosti rušivého signálu iontu Fe^{3+} , proto byl v další práci používán KF (uvedené skutečnosti jsou opět v dobré shodě s publikovanými daty). Koncentrace F^- v roztoku se pohybovala v rozmezí 0,2 až 0,4 mol.l^{-1} , a to v závislosti na množství Fe^{3+} , které se dalo



Obr. 3. Potenciogramy zaznamenané při stanovení zlata ve vzorcích zemín; signál pro samotný vzorek a vzorek se třemi standardními přídávky $25 \mu\text{l } 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M } [AuCl_4]^-$, doba akumulace 90 s

Tabulka II

Stanovení zlata ve třech vzorcích zemín po mikrovlnné mineralizaci materiálu, respektive po vyloužení v lučavce královské (hodnoty v tabulce představují průměrné koncentrace v jednotkách ppm s odhadem směrodatné odchylky pro $n = 2$)

Vzorek	Mineralizace		Vyloužení		AAS ETA
	bez korekce	s korekcí	bez korekce	s korekcí	
1	$1,75 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	0,97
2	$0,28 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,03$	– ^a	– ^a	0,18
3	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	0,12

^a Změřený signál je pod mezí stanovitelnosti

posoudit i podle zabarvení jednotlivých mineralizátů vzorků, jelikož byly všechny připraveny stejným způsobem. Samotný fluorid ani při těchto vysokých koncentracích nevykazoval žádný vliv na základní linii odezvy pracovní elektrody. Vyšší pozadí měření po zamaskování Fe^{3+} bylo způsobováno především přítomností HNO_3 v mineralizátech, popř. vyluzích, což nekomplikovalo měření jako takové, pouze vyhodnocované plochy píků byly vyšší. Proto bylo nutné provádět korekci výsledků, v tomto případě na modelová stanovení (druhý typ modelových vzorků), respektive kalibraci zlata v reálné matici mineralizátů. Extrapolací křivky na nulovou koncentraci zlata v roztoku byla zjištěna hodnota slepého pokusu a ta byla odečtena od ploch píků zaznamenaných v průběhu analýz (viz kalibrační křivka na obr. 2). Mírný pokles pozadí základní linie v místě píku mohl být dosažen rovněž částečnou neutralizací měřeného roztoku (tento krok nebyl používán, neboť nebyl nezbytně nutný k provedení analýzy). Na obr. 3 je patrný průběh analýzy mineralizátu, tj. záznam potenciogramu pro vzorek s následnými třemi standardními přídávky $[AuCl_4]^-$ (ze srovnání obr. 1 a 3 je patrný výše popsany nárůst pozadí měření

mezi modelovým roztokem 0,1 M-HCl a reálné matrice ve směsi HCl a HNO₃). V tabulce II jsou pak shrnuty dosažené výsledky z analýz jednotlivých vzorků a v případě nejkoncentrovanějšího vzorku i z výluhu materiálu lučavkou královskou za studena. Z ní vyplývá dobrá shoda korigovaných hodnot koncentrací s referenčními hodnotami stanovenými metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. U vzorku 1 bylo možné provést stanovení jak v mineralizátu, tak ve výluhu díky dostatečné koncentraci zlata (už při 90 s době akumulace). Je patrné, že vyloužení lučavkou královskou za studena nebylo zřejmě kvantitativní, i přesto, že suspenze byla za občasného míchání ponechána v zábrusové nádobce do druhého dne. U vzorku 2 bylo nutné provádět až 6 minutové akumulace, přesto je výsledek korigovaného stanovení v dobré shodě s metodou AAS, ve výluhu se obsah nepodařilo stanovit. U vzorku 3 se nepovedlo stanovit obsah zlata ani v mineralizátu, ani ve výluhu, a to i přes 15 minut trvající akumulaci. Zaznamenaný pík byl malý a ke kvantitativnímu stanovení zlata nemohl být využit.

Závěr

Popisovaná metoda byla úspěšně aplikována na praktické stanovení zlata ve vzorcích zlatonosných zemín s jeho poměrně nízkým obsahem do 1 ppm. Jak ukázalo praktické měření, je-li koncentrace zlata v mineralizátu dostatečně vysoká, což v tomto případě bylo pouze u vzorku 1, pak lze samotnou analýzu provést během několika minut (vezmeme-li v úvahu fakt, že metoda poskytuje poněkud vyšší výsledky, a to o přibližně 40 % vlivem přirozeného pozadí měření v reálné matrici; pro srovnání jsou zde uvedeny výsledky modelového stanovení na koncentraci $5,0 \cdot 10^{-8}$ M před korekcí ($6,95 \pm 0,27$). 10^{-8} M a po ní ($4,70 \pm 0,30$). 10^{-8} M). Osvědčilo se rovněž prosté maskování Fe³⁺ přidávkem přebytku fluoridu, což rovněž zjednodušuje celé stanovení. Není totiž nutné z jakýchkoliv důvodů provádět separaci železa a riskovat tak ztrátu analytu. Lze tedy konstatovat, že navržená metoda může být doporučena pro orientační stanovení zlata jak ve zde zmiňovaných vzorcích zemín, tak i v jiných více či méně komplikovaných matricích.

Za finanční podporu této práce by autoři rádi vyjádřili poděkování Grantové agentuře České republiky (projekt č. 203/

99/0044) a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. VS-96058).

LITERATURA

1. Huiliang H., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 208, 301 (1988).
2. Canto Machado M. J., Alves Ferreira M. A.: *Estud., Notas Trab. Inst. Geol. Min. (Eng.)* 39, 99 (1997).
3. Karnaukhov A. I., Yosypchuk B. V.: *Ukr. Khim. Zh.* 56, 1287 (1990).
4. Vytřas K., Vytřasová J., Krajčířková L.: *Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice* 31, 71 (1974).
5. Ortuño J. A., Torrecillas M. C., Sánchez-Pedreño C.: *Quím. Anal.* 7, 311 (1988).
6. Vytřas K.: *Ion-Sel. Electrode Rev.* 7, 77 (1985).
7. Selig W. S.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320, 562 (1985).
8. Vytřas K., Varmužová I.: *Chem. Listy* 84, 995 (1990).
9. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
10. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková L., Hvízdalová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2039 (1993).
11. Vytřas K., Konvalina J.: *Electroanalysis* 10, 787 (1998).
12. Švancara I., Vytřas K.: *Chem. Listy* 88, 138 (1994).

J. Konvalina and K. Vytřas (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Reductive Determination of Gold at Carbon Paste Electrode Using Constant-Current Stripping Analysis**

The paper deals with the reductive determination of gold in soil samples at the carbon paste electrode with tricesyl phosphate using constant-current stripping analysis. Gold was accumulated at a potential of +800 mV as tetrachloroaurate and then reduced at a constant current ($-3 \mu\text{A}$) to Au(0). The interference of Fe(III) present in mineralized samples in large excess was overcome by addition of a fluoride to the measured solution. The standard addition method was used to evaluate unknown concentrations. Precision of the method was checked by determination of recovery of Au spiked into the real matrix. A comparison of the results with those obtained by AAS showed no statistically significant differences.

PŘÍPRAVA A TESTOVÁNÍ METHAKRYLÁTOVÝCH MONOLITICKÝCH KOLON V KAPILÁRNÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFII

PAVEL COUFAL^a, MARTIN ČIHÁK^a,
JANA SUCHÁNKOVÁ^a a EVA TESAŘOVÁ^b

^aKatedra analytické chemie a ^bKatedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2
e-mail: pcoufal@natur.cuni.cz

Došlo dne 14.XII.2000

Klíčová slova: kapilární kapalinová chromatografie, monolitické kolony

Úvod

Miniaturizace kolon v kapalinové chromatografii doznala v posledním desetiletí velkého rozmachu^{1,2} a vedla k rozvoji tzv. mikrokolonové kapalinové chromatografie. Kapalinová chromatografisté pozvolna opouštějí klasické průměry separačních kolon a začínají používat v mikrokapalinové chromatografii (Micro LC) kolony o průměru kolem 1 mm, v kapilární kapalinové chromatografii (CLC) kolony o průměru kolem 300 μm a v nanokapalinové chromatografii (Nanoscale LC) kolony o průměru okolo 75 μm . Miniaturizace v kapalinové chromatografii s sebou přináší některé přednosti v porovnání s konvenční HPLC, jako je velmi malá spotřeba vzorku, velmi malý průtok mobilní fáze, a s tím spojená i její nízká spotřeba, a podstatně menší chromatografické naředení vzorku v koloně, které přináší vyšší citlivost detekce.

V posledních několika letech se výzkum v oblasti separačních kolon pro mikrokolonovou kapalinovou chromatografii orientuje na přípravu a vývoj tzv. monolitických kolon^{3,4}, které se připravují zapolymerováním vhodných monomerních jednotek do bloku porézního polymeru (tzv. monolitu), jenž vyplní vnitřek separační kolony, a plní funkci stacionární fáze v koloně. Přípravu a vývoj tohoto typu kolon podnítl především prudký rozvoj kapilární elektrochromatografie (CEC), neboť monolitické kolony na rozdíl od náplňových kolon lze připravit poměrně pohodlně i v kapilárách o průměru několika desítek mikrometrů, a navíc monolitické kolony nepotřebují být opatřeny na rozdíl od náplňových kolon fritami⁵.

Pro přípravu monolitických kolon se používají různé polymery či kopolymery. Monolitické kolony na bázi akrylamidu⁶ se připraví polymerací akrylamidu nebo jeho derivátů a síťujícího methylenbisakrylamidu, monolity na bázi polystyrenu⁷ se připravují polymerací styrenu, popřípadě jeho derivátů a síťujícího divinylbenzenu a monolitické kolony na bázi methakrylátu^{5,8,9} se připraví polymerací butyl-methakrylátu nebo jiných esterů kyseliny methakrylové a síťujícího ethylen-dimethakrylátu. Připravujeme-li monolitickou kolonu pro kapilární kapalinovou chromatografii, je nezbytné zachytit monolit kovalentní vazbou na vnitřní stěně kapiláry, aby její mobilní fáze hnaná do kolony pod tlakem nevytlačila z kapiláry ven. U methakrylátových monolitických kolon se k vázání

monolitu na vnitřní stěnu kapiláry často používá 3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylát¹⁰, jímž se silanizuje vnitřní stěna kapiláry před vlastní polymerizací monolitu.

V literatuře byla popsána úspěšná příprava monolitických kolon na bázi methakrylátu v kapilárách o vnitřním průměru 100 μm a 150 μm a tyto kolony byly úspěšně použity jak v CEC (cit.^{5,8,9,11,12}), tak i v CLC (cit.^{11,12}). Doposud však nebyla publikována práce, v níž by autoři připravovali methakrylátové monolitické kolony v kapilárách o vnitřním průměru 320 μm a používali tyto kolony v CLC. Předkládaná práce se zabývá přípravou monolitických kolon na bázi methakrylátu v kapilárách o vnitřním průměru 320 μm a optimalizací jejich přípravy z hlediska dosažení co nejlepší účinnosti (tedy co nejmenšího výškového ekvivalentu teoretického patra) těchto kolon v CLC.

Experimentální část

Chemikálie

Pro přípravu a testování methakrylátových monolitických kolon byly použity následující chemikálie: 3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylát (99%), methanol (<99,8%), butan-1,4-diol (99%), propan-1-ol (99%) a kyselina octová (99%), které byly dodány firmou Fluka (Buchs, Švýcarsko). Ethylen-glykol-dimethakrylát (EDMA) (98%), 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) (98%) a butyl-methakrylát (BMA) (99%) byly koupeny od firmy Merck (Darmstadt, SRN). Uracil (99%), fenol (p.a.), anilin (98%), 4-ethylanilin (98%), *N,N*-dimethylanilin (98%), toluen (99%) a ethylbenzen (99%) byly dodány firmou Sigma (St. Louis, USA). Hydroxid sodný (p.a.) pocházel od firmy Lachema (Brno, Česká republika).

Pro testování připravených kolon byl použit roztok 70 obj.% acetonitrilu v deionizované vodě jako mobilní fáze a roztoky uracilu (0,5 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), ethylbenzenu (2,5 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), fenolu (1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), anilinu (1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 4-ethylanilinu (1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), *N,N*-dimethylanilinu (1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) a toluenu (1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) v mobilní fázi jako dávkované vzorky.

Přístroje a materiál

Monolitické kapilární kolony byly připravovány v křemenné kapiláře s vnější vrstvou polyimidu o vnitřním průměru 320 μm a vnějším průměru 450 μm od firmy Supelco (Bellefonte, USA). Pro termostatování kapilár při úpravě jejich vnitřního povrchu a při polymerizaci monolitu byla použita sušárna UL 400 od firmy Memmert (Schwabach, Německo). Chromatografická měření s připravenými kapilárními kolonami byla prováděna s lineárním dávkovačem mobilní fáze MHPP 20 od Laboratorních přístrojů (Praha, Česká republika). Lineární dávkovač byl spojen s dávkovacím ventilem Valco C14W od firmy Valco Europe (Schenkon, Švýcarsko) s vnitřní dávkovací smyčkou o objemu 100 nl. Monolitická separační kolona byla připojena pomocí trubičky z PEEK (vnitřní průměr 500 μm a délka 5 cm), šroubu a ferulky z PEEK přímo do dávkovacího kohoutu. Na monolitickou separační kolonu byla teflonovou trubičkou připojena křemenná kapilára s detekčním okénkem o vnitřním průměru 100 μm , vnějším průměru 375 μm a délce k detekčnímu okénku 9 cm. K detekci sloužil PU 4225 UV detektor od firmy Philips (Eindhoven,

Nizozemí), který pracoval při vlnové délce 254 nm pro detekci *N,N*-dimethylanilinu a 214 nm pro detekci ostatních látek. Chromatogramy byly zaznamenávány a vyhodnocovány na počítači pomocí programu CSW v.1.7 od firmy DataApex (Praha, Česká republika).

Testování připravených monolitických kolon bylo prováděno při průtocích mobilní fáze od 1 do 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ za tlaků od 1 až do 20 MPa podle porozity monolitu.

Výsledky a diskuse

Příprava methakrylátových monolitických kolon

Příprava kapilárních monolitických kolon na bázi butylmethakrylátu v této práci vychází z postupu publikovaného Petersem a spol.⁵ pro přípravu methakrylátových monolitických kolon o vnitřním průměru 100 μm a 150 μm pro CEC. Tento postup byl však modifikován ve dvou bodech, neboť pro naše účely byly připravovány monolitické kolony o vnitřním průměru 320 μm s tím, že budou používány pro CLC. Do polymerizační směsi nebyla přidávána 2-akrylamido-2-methylpropan-1-sulfonová kyselina (AMPS), protože v CLC není třeba, aby v pórech monolitu byl generován elektroosmotický tok. Dále byl před vlastní polymerizací monolitu v kapiláře pokryt vnitřní povrch kapiláry vinylovými skupinami, které se též účastní radikálové polymerizace monomerů v monolitu. Díky tomu je monolit kovalentně navázán na vnitřní stěnu kapiláry, čímž se stane odolný proti vytlačení z kapiláry tlakem mobilní fáze na vstupu do kolony.

Pro přípravu monolitické kolony byla křemenná kapilára o vnitřním průměru 320 μm a délce 22 cm nejprve proplachována 1 M-NaOH při průtoku 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 6 hodin, čímž došlo k aktivaci vnitřního povrchu kapiláry a většina siloxanových skupin byla převedena na skupiny silanolové. Po propláchnutí kapiláry deionizovanou vodou při průtoku 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 1 hodiny byl vnitřní povrch pokrýván vinylovými skupinami.

Pro tento účel bylo vyzkoušeno několik publikovaných postupů používajících různé roztoky 3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylátu (též nazývaného (γ -methakryloyloxypropyl)-trimethoxysilan, γ -MAPS) při laboratorní teplotě po různé dlouhou dobu^{10,13,14}. Žádný z těchto postupů nám však nezajistil udržení monolitu v kapiláře u všech připravených kolon, a velmi často se stávalo, že monolit byl vytlačen z kapiláry mobilní fází. Mírná modifikace těchto postupů nám umožnila udržet monolit v kapiláře ve 100 % případech. Modifikovaný postup spočíval v naplnění kapiláry roztokem γ -MAPS v 6 M kyselině octové (40 μl γ -MAPS v 10 ml 6 M- CH_3COOH), pak byla kapilára na koncích uzavřena silikonovými septy a termostatována po dobu 20 hodin při teplotě 60 °C. Tímto postupem bylo dosaženo dostatečného pokrytí vnitřního povrchu kapiláry vinylovými skupinami, a tím byla zaručena dokonalá vazba monolitu na vnitřní povrch kapiláry kovalentními vazbami.

Následně byla kapilára propláchnuta deionizovanou vodou při průtoku 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 0,5 hodiny a profukována dusíkem po dobu 5 minut. Pak byla kapilára naplněna polymerizační směsí, konce kapiláry byly uzavřeny silikonovými septy nebo ponořeny do malého množství polymerizační smě-

si v polypropylenových mikrozkuřavkách a polymerizace směsi probíhala za termostatování kapiláry na teplotu 60 °C po dobu 20 hodin. Ponoření konců kapilár do mikrozkuřavek s polymerizační směsí se při polymerizaci ukázalo jako výhodnější, než uzavírání konců kapilár silikonovými septy; během polymerizace totiž dochází k mírnému smrštění polymeru, a při použití mikrozkuřavek je během polymerizace malé množství polymerizační směsi z mikrozkuřavky ještě vtaženo do vnitřku kapiláry. Monolitické kapiláry připravené pomocí mikrozkuřavek s polymerizační směsí vykazovaly o poznání lepší účinnost, než kapiláry uzavřené pouze silikonovými septy, a proto byl po zjištění tohoto faktu nadále používán výhradně postup s mikrozkuřavkami.

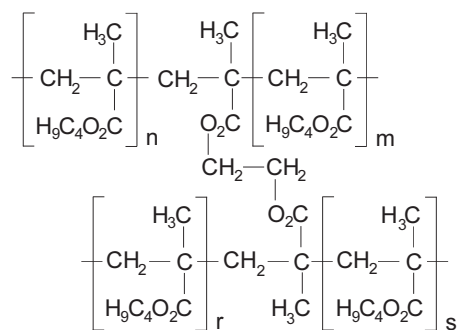
Polymerizační směs se skládala z monomerní směsi (obsahující hlavní monomer BMA a síťovací monomer EDMA ve vhodném poměru (tabulka I) a 1 hm.% primárního zdroje radikálů AIBN) a porogenní směsi (obsahující 60 hm.% propan-1-olu, 30 hm.% butan-1,4-diolu a 10 hm.% deionizované vody). Polymerizační směs uvedené polymerizační směsi se získá monolit chemického složení, jež je naznačeno na obr. 1. Monomerní směs a porogenní směs byly míchány v různých poměrech do polymerizační směsi (tab. I), čímž bylo dosaženo rozdílné porozity připravených monolitů. V tabulce I je uveden přehled složení monomerních a polymerizačních směsí, které byly použity pro přípravu methakrylátových monolitických kolon v této práci. Každá polymerizační směs byla před naplněním do kapiláry ultrazvukována po dobu 10 minut a probublána dusíkem po dobu 5 minut.

Z kolony se zpolymerizovaným monolitem byly na každé straně kapiláry odříznuty konce o délce 1 až 1,5 cm, a takto získaná kolona o délce kolem 20 cm byla nainstalována do

Tabulka I

Složení monomerní a polymerizační směsi (hm.%) použité pro přípravu methakrylátových monolitických kolon

Kolona	Monomerní směs		Polymerizační směs	
	BMA	EDMA	monomerní	porogenní
A	59,5	39,5	40	60
B	59,5	39,5	45	55
C	59,5	39,5	50	50
D	59,5	39,5	35	65
E	54,5	44,5	40	60
F	49,5	49,5	40	60



Obr. 1. Struktura methakrylátového monolitu

dávkovacího ventilu kapalinového chromatografu a po dokonalém promytí mobilní fáze byla proměřena její účinnost.

Testování účinnosti připravených monolitických kolon a optimalizace jejich přípravy

V literatuře byl zkoumán vliv obsahu AMPS v monomerní směsi a obsahu propan-1-olu v porogenní směsi^{5,8}, popřípadě vliv obsahu porogenní směsi v polymerizační směsi¹² na porozitu a následně i účinnost methakrylátových monolitických kolon o vnitřním průměru 100 μm a 150 μm pro CEC a CLC. Ve všech těchto případech bylo zastoupení hlavního monomeru BMA a síťujícího monomeru EDMA v monomerní směsi konstantní a to 60:40 hm.%. Na základě těchto prací byla připravena kolona A (tab. I) s poměrem BMA/EDMA 60:40 a se 60 hm.% porogenní směsi v polymerizační směsi. Tato kolona byla testována z hlediska účinnosti při různých průtocích mobilní fáze (3 až 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$). Nejlepší účinností bylo dosaženo pro uracil ($H = 352 \mu\text{m}$) při průtoku eluentu 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Tato kolona poskytovala značně nesymetrické píky testovaných látek.

S cílem změnit porozitu připraveného monolitu, a tím zvýšit účinnost připravovaných monolitických kolon, byly připraveny kolony B, C a D (tab. I) mající stejný poměr BMA/EDMA v monomerní směsi, avšak lišící se zastoupením porogenní směsi v polymerizační směsi. Testováním těchto kolon z hlediska účinnosti při různých průtokových rychlostech mobilní fáze (1 až 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) bylo zjištěno, že mají velmi podobné účinnosti jako kolona A pohybující se ve stovkách μm výškového ekvivalentu teoretického patra pro jednotlivé látky. I přesto, že s klesajícím obsahem porogenní směsi v polymerizační směsi klesal rozměr pórů monolitu, a bylo tedy nutné použít vyšší tlaky mobilní fáze pro dosažení příslušného průtoku, účinnost separace s klesajícím obsahem porogenní směsi nerostla. Z předcházející diskuse je zřejmé, že postup přípravy methakrylátového monolitu publikovaný pro kapiláry o vnitřním průměru 100 μm a 150 μm a vedoucí k účinnostem separace desítek až jednotek μm výškového ekvivalentu teoretického patra není jednoduše použitelný pro kolony o vnitřním průměru 320 μm .

Na základě těchto poznatků byly připraveny kolony E a F (tab. I) zachovávající si obsah porogenní směsi v polymerizační směsi na 60 hm.%, avšak obsahující vyšší procento síťujícího monomeru EDMA v monomerní směsi. Testováním těchto kolon z hlediska účinnosti při různých průtocích mobilní fáze (1 až 5 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) bylo zjištěno, že vykazují o poznání vyšší účinnost v porovnání s kolonami A až D, jak ukazuje tabulka II pro uracil. Navíc se na kolonách E a F výrazně zlepšila symetrie píky testovaných látek vzhledem ke kolonám A až D.

Kolona E dosahuje pro uracil a ostatní testované látky největší účinnosti při průtoku 2 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a kolona F dosahuje maximální účinnosti pro testované látky při průtoku 1 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Pro průtok 2 a 3 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ jsou výškové ekvivalenty teoretického patra vzhledem k uracilu pro obě kolony téměř identické, což svědčí o jejich velmi podobném kinetickém chování v této oblasti průtokových rychlostí. Porozita kolon E a F odhadnutá z průtokové rychlosti mobilní fáze a mrtvého retenčního času se pohybovala okolo 65 %.

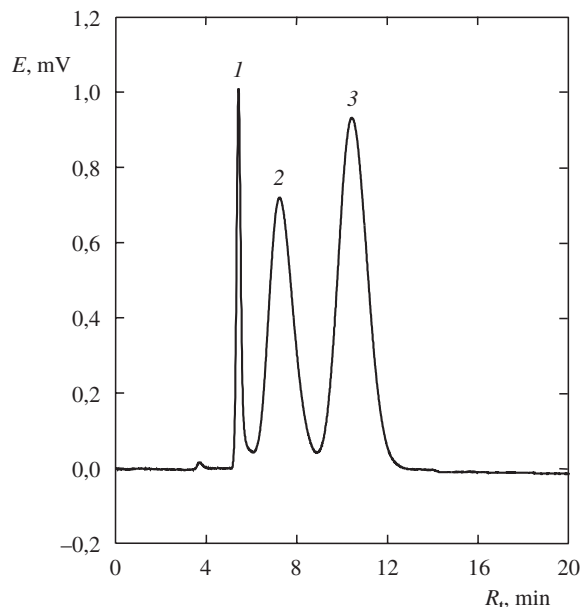
Na obr. 2 je uveden ilustrativní chromatogram separace směsi uracilu, anilinu a toluenu na monolitické koloně F při

Tabulka II

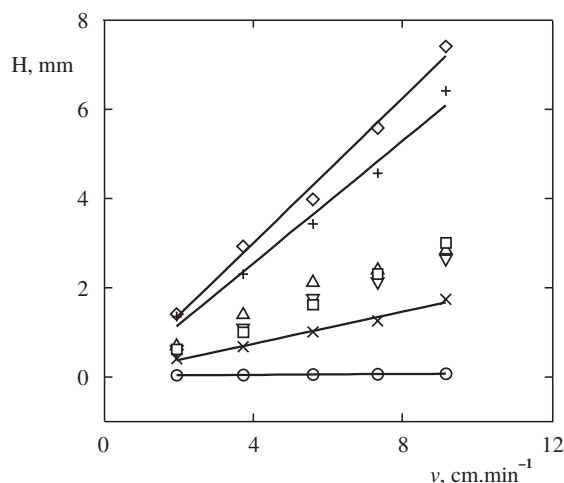
Závislost výškového ekvivalentu teoretického patra vzhledem k uracilu na průtokové rychlosti mobilní fáze f pro monolitické kolony E a F

f [$\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$]	Výškový ekvivalent teoretického patra [μm]	
	E	F
1	940	34
2	45	46
3	54	53
4	89	61
5	102	70

průtoku mobilní fáze 2 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a na obr. 3 jsou vyneseny van Deemterovy křivky změřené pro všechny testované látky na stejné monolitické koloně. Na této koloně bylo dosaženo největší účinnosti (a tedy nejmenšího H) pro všechny testované látky při lineární rychlosti mobilní fáze 1,9 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, která odpovídá průtoku mobilní fáze 1 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Pouze pro uracil bylo v tomto optimu dosaženo výškového ekvivalentu teoretického patra desítek μm . Pro toluen, anilin, fenol a ethylbenzen bylo dosaženo stovek μm a pro *N,N*-dimethylanilin a 4-ethylanilin bylo dosaženo pouze tisíců μm výškového ekvivalentu teoretického patra. Z těchto údajů je zřejmé, že účinnost separace na studovaných monolitických kolonách je do značné míry ovlivněna povahou separovaných látek bez ohledu na pořadí jejich retence. Toluén a ethylbenzen (retenční faktory 0,96 a 1,21) byly zadržovány na studované monolitické koloně více než 4-ethylanilin a *N,N*-dimethylanilin (retenční faktory 0,55 a 0,87), a přesto u nich bylo dosaženo nižších hodnot H , jak demonstruje obr. 3. Podobně jako u většiny



Obr. 2. Separace směsi uracilu (1 – 0,25 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), anilinu (2 – 1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) a toluenu (3 – 1,0 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) na monolitické koloně F. Délka kolony 21 cm, průtok mobilní fáze 2 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, dávkování 100 nl, detekce při 214 nm, odezva detektoru E , retenční čas R_t



Obr. 3. Van Deemterovy křivky pro testované látky změřené na koloně F při různých lineárních rychlostech mobilní fáze v : \diamond 4-ethylanilin, $+$ N,N -dimethylanilin, \square ethylbenzen, Δ fenol, ∇ anilin, \times toluen, \circ uracil

chromatografických kolon vykazují tyto bazické sloučeniny menší separační účinnost, ale velmi dobrou symetrii, jak ukazuje obrázek 2.

Závěr

Předkládaná práce ukázala, že postup přípravy methakrylátových monolitických kolon ve 100 μm a 150 μm kapilárách pro CEC a CLC není jednoduše aplikovatelný pro 320 μm kapiláry. Prostým přenesením publikovaného postupu přípravy na 320 μm kapiláry získáme methakrylátové monolitické kolony pro CLC o velmi nízké separační účinnosti. Bylo zjištěno, že nejen obsah porogenní směsi v polymerizační směsi má vliv na porozitu (a tedy i účinnost) připravené monolitické kolony, ale i poměr základního monomeru BMA a síťujícího monomeru EDMA v monomerní směsi určuje významně účinnost připravené kolony. Dále bylo pozorováno, že na připravených monolitických kolonách závisí výškový ekvivalent teoretického patra vzhledem k příslušné látce na chemické struktuře této látky bez ohledu na její retenční pořadí. Získané výsledky ukázaly, že lze připravit methakrylátové monolitické kolony pro CLC v kapilárách o vnitřním průměru 320 μm s výškovým ekvivalentem teoretického patra desítek μm , a že pečlivou optimalizací složení monomerní směsi a polymerizační směsi bude v budoucnu možno připravit methakrylátové monolitické kolony tohoto průměru s účinností jednotek μm výškového ekvivalentu teoretického patra.

Seznam použitých zkratk

AIBN	2,2'-azobisisobutyronitril
AMPS	2-akrylamido-2-methylpropan-1-sulfonová kyselina
BMA	butyl-methakrylát
EDMA	ethylen-dimethakrylát
CEC	kapilární elektrochromatografie
CLC	kapilární kapalinová chromatografie
H	výškový ekvivalent teoretického patra

HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
γ -MAPS	(γ -methakryloyloxypropyl)trimethoxysilan, 3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylát
PEEK	polyetheretherketon

Práce na tomto projektu byla finančně podporována grantem GA UK 227/2000/B CH/PřF a výzkumným záměrem J13/98:113100002.

LITERATURA

- Vissers J. P. C., Claessens H. A., Cramers C. A.: *J. Chromatogr.*, A 779, 1 (1997).
- Vissers J. P. C.: *J. Chromatogr.*, A 856, 117 (1999).
- Švec F., Peters E. C., Sýkora D., Yu C., Fréchet J. M. J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23, 3 (2000).
- Švec F., Peters E. C., Sýkora D., Fréchet J. M. J.: *J. Chromatogr.*, A 887, 3 (2000).
- Peters E. C., Petro M., Švec F., Fréchet J. M. J.: *Anal. Chem.* 69, 3646 (1997).
- Fujimoto C., Kino J., Sawada H.: *J. Chromatogr.*, A 716, 107 (1995).
- Gusev I., Huang X., Horváth C.: *J. Chromatogr.*, A 855, 273 (1999).
- Peters E. C., Petro M., Švec F., Fréchet J. M. J.: *Anal. Chem.* 70, 2288 (1998).
- Peters E. C., Petro M., Švec F., Fréchet J. M. J.: *Anal. Chem.* 70, 2296 (1998).
- Ericson Ch., Lio J.-L., Nakazato K., Hjertén S.: *J. Chromatogr.*, A 767, 33 (1997).
- Bunčeková S., Jiang T., Claessens H. A., Jiskra J., Cramers C. A.: *Sborník abstraktů konference Pokroky v chromatografii a elektroforéze 2000*, Univerzita Pardubice, září 2000, poster P05.
- Jiang T., Jiskra J., Claessens H. A., Cramers C. A.: *Sborník abstraktů konference Pokroky v chromatografii a elektroforéze 2000*, Univerzita Pardubice, září 2000, poster P04.
- Hjertén S.: *J. Chromatogr.* 347, 191 (1985).
- Xiong B., Zhang L., Zhang Y., Zou H., Wang J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23, 67 (2000).

P. Coufal^a, M. Čihák^a, J. Suchánková^a, and E. Tesařová^b (^aDepartment of Analytical Chemistry, ^bDepartment of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague): **Preparation and Testing of Methacrylate Monolithic Columns in Capillary Liquid Chromatography**

Methacrylate monolithic columns (320 μm i.d.) for capillary liquid chromatography (CLC) have been prepared by radical polymerization of butyl methacrylate and ethylene dimethacrylate (EDMA) in the presence of a porogen solvent consisting of propan-1-ol, butane-1,4-diol and water. The contents of EDMA and of the porogen solvent were varied in the polymerizations. The column efficiency (height equivalent to theoretical plate, HETP) was determined for a set of test compounds as a function of the mobile phase flow rate. The composition of the polymerization mixture was optimized to achieve minimum HETP.

RECENZE

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

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

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

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

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

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

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

V kapitole 6 se popisuje struktura (mezi-)povrchů a jejich zvláštnosti v porovnání s poměry uvnitř pevné látky; na základě toho se pak vysvětluje specifika vlastností povrchů. Probírají se koloidy a (heterogenní) katalýza jakožto fenomény úzce vázané na povrchy a dále pak krystalizace z fáze kapalné a plynné. Ukazuje se, že nejdůležitější (chemické) procesy

v pevných látkách jsou ty, které probíhají na (mezi-)površích, to jest na topologických singularitách reálné struktury.

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

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

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

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

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

Jaroslav Fiala

M. Schlosser (Ed.):
Organometallics in Synthesis – A Manual
Wiley, Chichester 1999. Stran 603; cena 37,50 GBP, ISBN 0-471-9661-3.

Kniha *Organometallics in Synthesis – A Manual* vznikla na základě přednášek přednesených vůdčími osobnostmi or-

ganometalické chemie na postgraduálních kursech v Lausanne v druhé polovině osmdesátých let. Pro nás, kteří jsme neměli to štěstí být na místě činu, M. Schlosser a přednášející sepsali tento manuál, který je svědkem „state-of-art“ organometalické chemie konce 80. a začátku 90. let. Podrobný výklad principů je vhodně doplněn řadou pečlivě vybraných experimentálních postupů. Ačkoli pokrytí celého oboru v knize tohoto rozsahu není možné, jsou zde zahrnuta veškerá důležitá témata. Její ohromnou předností je, že poskytuje čtenáři dostatečné množství energie k překonání aktivační bariéry organometalické chemie. Navíc původně vázaná kniha (1994 a další dotisky) byla v poslední době doplněna i o brožovaná vydání, jako je toto recenzované z r. 1999, čímž klesla její cena, a kniha se tak stala dostupnou i pro studenty.

Kniha je členěna do osmi kapitol, z nichž dvě jsou věnovány organometalickým sloučeninám s alkalickými kovy, tři s přechodovými kovy a tři s metaloidy. Předností knihy je obsáhlý předmětový a především vzorcový index. V další části recenze se budu postupně věnovat jednotlivým kapitolám.

Kapitola 1 (Organoalkali Reagents, M. Schlosser) začíná zdařilou historií chemie polárních organokovových sloučenin a dále se věnuje jejich struktuře jak v plynné, tak i v tuhé fázi (rentgenová difrakční strukturní analýza). Nejdůležitější pro chemickou reaktivitu je však jejich struktura v roztocích, která závisí na míře agregace. Podnětná je pasáž o vlivu chemického potenciálu kovu a struktury uhlíkové kostry na reaktivitu a selektivitu. V části věnované přípravě těchto sloučenin je vedle klasických metod věnován dostatek prostoru např. výměnám vodík–kov vlivem superbází a permutačním výměnám kovů. Kapitola je zakončena řadou užitečných předpisů, nicméně jsem postrádal některé způsoby přípravy organolithných sloučenin s delším alifatickým řetězcem a některé spolehlivější způsoby titrace, než jsou klasické Gilmanovy-Schulzovy metody.

Kapitola 2 (Organolithium Compounds-Industrial Applications and Handling, F. Totter a P. Rittmeyer) prezentuje průmyslové způsoby přípravy a použití organolithných sloučenin (butyllithií) například při Wittigově reakci a iontových polymeracích. Velký důraz je samozřejmě kladen na bezpečnost při jejich skladování, použití a likvidaci.

Kapitola 3 (Titanium in Organic Synthesis, M. T. Reetz) vychází ze srovnání struktury organokovových sloučenin titanu a hořčíku (Grignardovy sloučeniny) ve vztahu s očekávanou reaktivitou a selektivitou, které jsou dále porovnány na příkladech. V tomto kontrastu je zřetelná vysoká chemoselektivita organotitanových sloučenin, již je dále možné „programovat“ záměnami alkylových skupin. Univerzálnost použití organokovových sloučenin titanu je dokumentována na rozsáhlém materiálu zahrnujícím jejich použití při řízené aldoli-

zaci (použití Ti-enolátů), syntéze alkenů (McMurryho reakce a Tebbeho reagent) přes Sharplessovu epoxidaci a katalyzované Dielskovy-Alderovy reakce. Tato téměř stostránková kapitola je zakončena kvalifikovaně vybranými experimentálními postupy.

Kapitola 4 (Synthetic Procedures Involving Organocopper Reagents, B. H. Lipshutz) je rovněž velmi zdařilá a přináší ucelený přehled reaktivity a použití jak klasických Gilmanových reagentů, tak i směsných kuprátů nižšího i vyššího řádu a jiných komplexních reagentů (např. s Lewisovými kyselinami). Na rozdíl od jiných kapitol jsou zde experimentální postupy integrální součástí textu, což usnadňuje čtenářům orientaci. Závěrem jsou shrnuta užitečná pravidla pro volbu vhodného reagentu pro zamýšlenou substituční či adiční reakci.

Kapitola 5 (Palladium in Organic Synthesis, L. S. Hege-dus) je vyčerpávajícím přehledem chemie a syntetického použití tohoto nejrozšířenějšího přechodového kovu v organické chemii. V této oblasti bylo získáno v pozdější době mnoho nových poznatků, nicméně kapitola zůstává stále základním textem pro nováčky v této oblasti a je zakončena krátkou částí s popisem typických experimentů.

Kapitola 6 (Organoboron Chemistry, K. Smith) je členěna obdobně jako kap. 4. Ukazuje širokou použitelnost organosloučenin obsahujících bor – od jednoduchých hydroboračních a redukčních reakcí, proveditelných i v enantioselektivní úpravě, k reakcím poskytujícím ketony či alkoholy jejich karbonylací, až ke stereospecifické přípravě alkenů. Jsou zde rovněž prezentovány příklady přípravy a použití borových enolátů a borem stabilizovaných karbaniontů.

Kapitola 7 (Organoaluminium Compounds, H. Yamamoto) je krátkým návodem k použití organohlinitých sloučenin v syntéze a vychází z důkladné analýzy jejich chemické reaktivity. Závěrem je uvedeno několik praktických příkladů, např. průmyslově používaný Zieglerův-Nattův katalyzátor.

Kapitola 8 (Organotin Chemistry, H. Nozaki) shrnuje chemii organokovových sloučenin cínu. Na rozdíl od podobného titanu je cín použitelný v řadě radikálových cyklizačních reakcí, které jsou významným nástrojem přípravy přírodních látek. Zmíněné sloučeniny reagují s násobnými vazbami, ale mohou sloužit i jako stabilní výchozí materiál k přípravě reaktivních polárních organokovů a našly rozsáhlé použití pro zkřížené kaplingy Stilleho typu.

Knihu lze bez zaváhání vřele doporučit všem pokročilým studentům a doktorandům jako úvodní text pro studium použití organokovových sloučenin v syntéze, ale jistě se stane užitečnou „kuchařkou“ i pro kolegy, kteří se zabývají organometalickou chemií a organickou syntézou.

Aleš Svatoš

OBSAH

ÚVODNÍK	469
REFERÁTY	
Rýchla plynová chromatografie	470
P. Korytár a E. Matisová	
Analytické metody pro stanovení metalothioneinů	477
H. Vodičková, V. Pacáková, I. Šestáková a P. Mader	
Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů	484
J. Prokeš, J. Stejskal a M. Omastová	
Zahájení výroby syntetického hydrotalcitu v České republice	493
F. Kovanda, D. Koloušek, R. Kalousková a Z. Vymazal	
Jaký je další osud publikované vědecké práce?	498
O. Exner	
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	
Doporučení IUPAC	504
Nomenclature for the C₆₀-I_h and C₇₀-D_{5h(6)} Fullerenes. Phane Nomenclature. Part II: Substitution Derivatives of Phane Parent Hydrides	
(J. Kahovec)	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Redukční stanovení zlata na uhlíkové pastové elektrodě pomocí rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem	505
J. Konvalina a K. Vytřas	
Příprava a testování methakrylátových monolitických kolon v kapilární kapalinové chromatografii	509
P. Coufal, M. Čihák, J. Suchánková, and E. Tesařová	
RECENZE	513

CONTENTS

EDITORIAL	469
REVIEW ARTICLES	
Fast Gas Chromatography	470
P. Korytár and E. Matisová	
Analytical Methods for Determination of Metallothioneins	477
H. Vodičková, V. Pacáková, I. Šestáková, and P. Mader	
Polyaniline and Polypyrrole – Two Representatives of Conducting Polymers	484
J. Prokeš, J. Stejskal, and M. Omastová	
Starting Production of Synthetic Hydrotalcite in the Czech Republic	493
F. Kovanda, D. Koloušek, R. Kalousková, and Z. Vymazal	
What is Further Fate of a Published Scientific Paper?	498
O. Exner	
NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY	
Recommendation IUPAC	504
Nomenclature for the C₆₀-I_h and C₇₀-D_{5h(6)} Fullerenes. Phane Nomenclature. Part II: Substitution Derivatives of Phane Parent Hydrides	
(J. Kahovec)	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Reductive Determination of Gold at Carbon Paste Electrode Using Constant-Current Stripping Analysis	505
J. Konvalina and K. Vytřas	
Preparation and Testing of Methacrylate Monolithic Columns in Capillary Liquid Chromatography	509
P. Coufal, M. Čihák, J. Suchánková, and E. Tesařová	
BOOK REVIEWS	513

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 95 (2001), čís./no. 8 • 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 • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Gut, J. Hetflejš, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámstný (webové stránky) • ZAHRAŇIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: C. Jiráťová • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, M. Drdák, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, 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: jiratova@csvts.cz, IČO 444715 • SOUHRNY NA INTERNETU/PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL: http://staff.vscht.cz/chem_listy/index.html • TISK: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jionická 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