

Proti proudu

Zastavil mě tuhle na stanici metra ekologický aktivista. Na otázku, zda souhlasím s tím, že se musí zrušit jaderné elektrárny, jsem poněkud zaskočena agresivitou dotyčného opáčila: A co vám na jaderné energii vadí? Šokující odpověď, že hlavně povrchová těžba uranu v severních Čechách asi netřeba komentovat. Týden na to jsme byli v Krkonoších. Pokud máte rádi okolí Labské boudy, víte, že asfaltové cesty zde přímo vybízejí sednout na bicykl a stihnout té krásy objet víc než po svých. Ale jen pokud nepotkáte tzv. ochránce přírody jezdící po hřebenech v terénním voze za účelem vyhánění cyklistů.

V jedné hospodě vysoko v Alpách vás vítá nápis: „Človče, na všechny problémy je třeba dívat se z výšky 3000 metrů“. Každý z nás má jistě přešlápl svých osobních problémů. Všichni dohromady ale máme jeden společný. Naše planeta se nám v současné době ohřívá. Neměli bychom se ale i na tuhle lapálii dívat raději s nadhledem? Problém se nazývá globální oteplování a řešit jej přísluší ekologům. Jenže ona existuje ekologie vědecká, novinářská, politická a jistě i další poddruhy. Proti těm první ani slovo. Protože je vědecká, používá vědecké metody, připouští jistou pravděpodobnost nesprávných závěrů a je ochotna diskutovat. S tou novinářskou je to horší, závěry, které publikuje, jsou často zcela zcestné. A ta politická, ta je snad nejnebezpečnější. Stala se totiž nástrojem nepatřičného politického zviditelňování. To je bohužel fakt stejně jako to, že se v ní výrazně angažují i ti méně poučení (a co horšího, i řada nepoučitelných). Třeba z takového skleníkového efektu, bez něž by život na Zemi nemohl existovat, se hlavně ve sdělovacích prostředcích dělá něco jako strašák. Jde ale přece o pouhou energetickou bilanci mezi krátkovlnným zářením ze Slunce a dlouhovlnným, infračerveným zářením, které vyzářuje zemský povrch. Z družicových měření vyplývá, že by tzv. efektivní radiační teplota Země, která odpovídá vyzářené energii, měla být $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z meteorologických měření vychází globální průměrná teplota vzduchu u zemského povrchu $14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rozdíl mezi oběma hodnotami způsobuje právě skleníkový efekt. Kdyby ho nebylo, průměrná teplota na zemském povrchu by byla jen těch $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, opravdu nic moc ani pro milovníky zimních sportů.

Jakékoli narušení takto nastavené energetické rovnováhy ovšem způsobuje změny teploty. Ta na Zemi kolísá odjakživa. Malý příklad za všechny. Grónsko znamená Green Land, tedy zelená země, za kterou by jí dnes již asi málokdo označil. Zemský klimatický systém a tedy i průměrná teplota na Zemi je výslednicí vzájemného působení atmosféry, oceánů, biosféry, kryo- a geosféry. Jejich změny a změny ve vzájemné interakci způsobily, že se střídaly doby ledové a mírné daleko dříve, než klima začal ovlivňovat člověk. Dokonce v sedmdesátých letech minulého století došli klimatologové k závěru, že se opět blíží citelné ochlazení, tj. jakási nová doba ledová. Nechyběly ani návrhy přidávat do atmosféry

oxid uhličitý, aby se tomu zabránilo.

Globální klimatický systém je nesmírně složitý a vazby mezi jednotlivými faktory dokáže příroda velmi zdařile zašifrovat. A tak nezbyvá, než klima a jeho vývoj modelovat. Pravděpodobně nejvýznamnější neurčitost v klimatických modelech představuje chování oblačnosti a oceánů. Koncem osmdesátých let minulého století bylo prokázáno, že globální teplota a její růst, vypočtená na základě navržených modelů, je přímo závislá na tom, jak je interpretována interakce oblačnosti se slunečním a infračerveným zářením.

Převážná většina vědců se nyní shoduje v názoru, že hlavní příčinou růstu teploty na Zemi je činnost lidí. Přesto však existuje poměrně velká skupina těch, kteří tak skálopevně přesvědčení nejsou nebo mají názor opačný. Někteří z nich se opírají o chybné vědecké informace, jiní lobují za nejrůznější energetické společnosti – nicméně, zbývá řada vědců renomovaných, kteří jdou proti proudu, a to je v dnešní době skoro hrdinství. Jejich pochybnosti souvisí s již zmíněným velkým množstvím neurčitých faktorů v klimatických modelech, i když ty vycházejí ze základních fyzikálních zákonů. Tato skupina vědců se shoduje v názoru, že jak přírodní, tak i antropogenní mechanismy, které mohou zahřívát nebo ochlazovat Zemi, nejsou dostatečně prostudovány. Jinými slovy věří, že zvyšování teploty antropogenního původu leží v rámci šumu nebo nepřesností měření teploty, a co je ještě podstatnější, pohybují se v rámci vnitřní dynamiky atmosféry a oceánů. Vyplývá z toho téměř „kacířské“ tvrzení, že naměřené změny teploty jsou přirozené, a v podstatě není co vysvětlovat a tedy žádný důvod k poplachu. Klimatické modely, které používá IPCC (Mezinárodní panel pro klimatické změny) nejsou podle klimatologů stojících v opozici ani zdaleka tak citlivé, aby mohly přesně odrážet změny koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře a činit přesné prognózy.

Některé z probíhajících dějů a výsledných změn v klimatickém systému se dají řešit exaktně, jiné, např. vliv oblačnosti, se musí v modelech určitým způsobem parametrizovat. Další rozvoj výpočetní techniky jistě umožní zpřesnit modelování zemského klimatu a tak zvýšit věrohodnost a vypovídací schopnost klimatických modelů. Na jejich základě bude s velkou pravděpodobností možné navrhnout i odpovídající řešení. Doufám, že budoucnost naší planety se nestane jen předmětem politického boje a hlavní slovo nebudou mít ti, jejichž zájmy jsou zcela jiné, než vědecké. Příroda totiž od nás vyžaduje skromnost, pokoru, respekt a chladnou hlavu při rozhodování o záležitostech, ovlivňujících její přirozený chod.

A na závěr ještě jedna perlička. Podle posledních výzkumů dochází ke globálnímu oteplování i na Marsu. Co když to všechno souvisí s dosud neznámými procesy v celé Sluneční soustavě?

Jana Štrajblová

TĚŽBA A ZPRACOVÁNÍ BITUMENU A EXTRA TĚŽKÉ ROPY

JOSEF BLAŽEK

*Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
blazekj@vscht.cz*

Došlo 19.1.06, přijato 13.4.06.

Klíčová slova: bitumen, extra těžká ropa, těžba, zpracování, vlastnosti

Obsah

1. Úvod
2. Charakterizace bitumenových písků
3. Zásoby bitumenu a extra těžké ropy
4. Složení a vlastnosti bitumenu
5. Těžba bitumenu a extra těžké ropy
 - 5.1. Extrakce bitumenu horkou vodou
 - 5.2. Těžba bitumenu podporovaná vtláčením páry
 - 5.3. Těžba extra těžké ropy s příměsí písku
 - 5.4. Ověřované metody těžby
6. Zpracování bitumenu a extra těžké ropy
7. Výhled těžby a zpracování bitumenu a extra těžké ropy

1. Úvod

Celková spotřeba ropy (tab. I) se stále zvyšuje v důsledku rostoucí poptávky ve všech oblastech světa¹. V posledních deseti letech roste světová spotřeba ropy v průměru o 1,6 hm.% ročně a je možno očekávat, že podobným tempem poroste i v nejbližších letech. Největší nárůst spotřeby ropy je v Číně, kde spotřeba ropy vzrostla z 86,5 Mt v roce 1984 na 309 Mt v roce 2004 (cit.¹).

Zásoby ropy v zemské kůře jsou omezené, protože se jedná o neobnovitelný zdroj energie. Intenzivním průzkumem se ale daří nacházet další ložiska ropy, takže ověřené zásoby ropy zatím neklesají, a poměr těchto zásob k roční spotřebě ropy se od roku 1987 drží nad číslem 42 (tab. I, cit.¹).

Rostoucí spotřeba ropy a růst cen této suroviny vedou k hledání dalších zdrojů kapalných paliv. Mezi perspektivní zdroje kapalných paliv patří hlavně bitumenové písky, extra těžká ropa, zemní plyn a v delším časovém horizontu i uhlí a živiničné břidlice.

Uplatnění kapalných paliv vyrobených z bitumenových písků a extra těžké ropy napomáhá, kromě zvyšující se spotřeby a ceny ropy, také technický pokrok, který umožňuje vyrábět z těchto látek paliva, resp. syntetickou

ropu za konkurence schopné ceny. V nedávné době některé organizace započítaly zásoby bitumenu, které jsou ve stádiu přípravy k těžbě, do jimi udávaných ověřených zásob ropy^{1,2}.

Cílem tohoto článku je seznámit čtenáře se současnými způsoby těžby a zpracování bitumenových písků a extra těžké ropy a s perspektivou jejich využití při výrobě kapalných paliv.

2. Charakterizace bitumenových písků

Bitumenové písky (bituminous sands), které se označují také jako asfaltové písky, ropné písky (oil sands) nebo dehtové písky (tar sands), jsou směsí písku, hlíny, vody a vysokoviskózních organických sloučenin, které tvoří tzv. bitumen.

Typické bitumenové písky obsahují 75–80 obj.% anorganických látek (většinou písek, v malém množství hlína a jiné minerály), 3–5 obj.% vody a 10–18 obj.% bitumenu³. Zrna písku se vzájemně opírají, jsou pevně

Tabulka I

Ověřené zásoby (R), spotřeba ropy (C) ve světě¹ a jejich poměr (R/C) v letech 1980–2004

Rok	Ověřené zásoby ^a [Gt]	Spotřeba ropy [Gt]	R/C
1980	91,0	2,97	30,6
1982	97,8	2,78	35,2
1984	103,9	2,81	36,9
1986	119,7	2,89	41,4
1988	135,9	3,03	44,8
1990	136,6	3,14	43,5
1992	137,9	3,17	43,5
1994	138,8	3,20	43,3
1996	143,1	3,33	43,0
1998	145,9	3,43	42,6
2000	152,2	3,54	43,0
2002	160,5	3,58	44,8
2004	162,1	3,77	43,0

^a Zásoby ropy, u kterých bylo na základě geologických a inženýrských informací o známých ložiscích s dostatečnou jistotou určeno, že mohou být v budoucnosti vytěženy při existujících ekonomických a provozních podmínkách

spojena a prostor mezi nimi vyplňuje kapalná fáze. V řadě nalezišť je písek hydrofilní, zrna písku jsou v tenké vrstvě obklopena vodou, která odděluje bitumen od písku, což usnadňuje separaci bitumenu při jeho těžbě⁴.

Bitumenové písky se obvykle vyskytují poměrně blízko povrchu (0–800 m pod povrchem) a mohou být, na rozdíl od ropy, pokryty jen propustnou horninou. Bitumen je považován za těžký zbytek ropy, ze které byly odstraněny těžavější frakce, když se ropa při migraci dostala blíže k povrchu. Na přeměně ropy na bitumen se podílely biodegradace, vymývání vodou, abiotická oxidace, odpařování atd.^{5,6}

Mezi těžkými a extra těžkými druhy ropy a bitumenu neexistuje ostré rozhraní. V literatuře lze nalézt různá rozmezí hustoty a viskozity pro rozlišení těchto látek, obvykle se ale rozlišují^{2,6}:

- Těžká ropa – má hustotu (při 15 °C) v rozmezí 934 až 1000 kg m⁻³.
- Extra těžká ropa – má hustotu větší než 1000 kg m⁻³ a viskozitu v ložisku menší než 10 Pa·s (v ložisku je mobilní).
- Bitumen – má hustotu větší než 1000 kg m⁻³, ale viskozitu v ložisku větší než 10 Pa s (v ložisku není mobilní).

Vzhledem k tomu, že se extra těžká ropa liší od bitumenu hlavně svou menší viskozitou, která se ale udává při teplotě v ložisku, přičemž teplota v ložisku závisí na zeměpisné poloze ložiska a roste s hloubkou, ve které se ložisko nachází, jsou složení a vlastnosti bitumenu a extra těžké ropy podobné. V určité části ložiska se může nacházet bitumen, v jiné části pak extra těžká ropa, případně i těžká ropa. O zařazení do některé z výše uvedených látek většinou rozhoduje převažující charakter ložiska. V kanadských nalezištích převažuje bitumen, proto se i těžké a extra těžké druhy ropy dle výše uvedené klasifikace, které se nacházejí v oblasti výskytu bitumenu, označují obvykle jako bitumen.

3. Zásoby bitumenu a extra těžké ropy

Celkové zásoby^a bitumenu ve světě se odhadují⁶ na 412 Gt a extra těžké ropy na 330 Gt. Celkové zásoby extra těžké ropy a bitumenu v zemské kůře jsou tak větší než zásoby konvenčních druhů ropy (celkem 638 Gt, z toho 144 Gt těžitelné zásoby)². Největší známá naleziště bitumenových písků jsou v Kanadě (261 Gt), menší v Nigérii (67 Gt), Kazachstánu (40 Gt), Rusku (32 Gt), USA (6,7 Gt) a ještě menší v některých dalších státech (celkem 4 Gt)⁶. Extra těžká ropa se v ohromném množství vyskytuje jen ve Venezuele (324 Gt), malé množství se nachází v Iráku (3,7 Gt) a ještě menší v dalších státech (celkem 2,2 Gt, vše celkové zásoby na konci roku 2002)⁶. V Rusku

se pravděpodobně nacházejí ještě další velké zásoby bitumenu v oblasti východní Sibíře⁶.

Rozdělení celkových zásob bitumenu a extra těžké ropy mezi těžitelné a netěžitelné zásoby silně závisí na odhadu koeficientu vytěžitelnosti jednotlivých nalezišť, který závisí na použité metodě těžby. Při klasické těžbě venezuelské extra těžké ropy (bez zahřívání ložiska) se dosahuje jen 5–10 % vytěžitelnosti. Předpokládá se², že vytěžitelnost se v příštích letech zavedením progresivních metod těžby zvýší na cca 25 %. Při získávání bitumenu z kanadských bitumenových písků se u metod založených na jeho extrakci z vytěžených bitumenových písků dosahuje 80–90 % vytěžitelnosti, ale u *in situ* metod jen 5–15 % vytěžitelnosti². Při těžbě podporované trvalým vtláčením páry se ale běžně dosahuje 40 % a někdy až 60 % vytěžitelnosti bitumenu^{2,7}.

Zásoby extra těžké ropy a bitumenu mají velký strategický význam zejména pro průmyslově vyspělé státy dovažující ropu, protože převážná část těchto zásob se nachází mimo oblast Středního východu.

4. Složení a vlastnosti bitumenu

Příklad vlastností bitumenu z bitumenových písků nacházejících se v oblasti Athabasca (Kanada) je uveden v tab. II (cit.^{5,8}). V porovnání s vakuovým zbytkem z ruské

Tabulka II
Vlastnosti bitumenu^{5,8} a vakuového zbytku z ropy Ural (VZ Ural)

Vlastnost	Bitumen Athabasca	VZ Ural
Dynamická viskozita při 100 °C, Pa s	0,2–0,5	4,8
Bod měknutí, °C	10	45
Obsah uhlíku, hm. %	83,6	85,8
Obsah vodíku, hm. %	10,3	10,5
Obsah síry, hm. %	5,5	2,7
Obsah dusíku, hm. %	0,4	0,6
Obsah kyslíku, hm. %	0,2	0,4 ^a
H/C atomární	1,47	1,46
Obsah vanadu, mg kg ⁻¹	250	160
Obsah niklu, mg kg ⁻¹	100	50
Obsah asfaltenu (n-heptanem), hm. %	17	6,8

^a Dupočtem

^a Zásoby a těžba ropy a bitumenu se obvykle udávají v barelech (cca 0,159 m³). Pokud nebyla v citované literatuře uvedena jejich hustota, byly při výpočtu zásob a produkce v gigatunách (Gt) údaje v gigabarelech vyděleny u extra těžké ropy a bitumenu koeficientem 6,25, u těžké ropy koeficientem 6,5 a u konvenční a lehké syntetické ropy koeficientem 7,33, což odpovídá hustotám 1006, 968 a 858 kg m⁻³.

Tabulka III
Frakční složení bitumenu⁵ a VZ Ural (výsledky simulované destilace)

Frakce	Bitumen Athabasca	Bitumen P. R. Springs	VZ Ural
Do 350 °C	18,1	8,0	0,0
350–535 °C	26,2	20,0	4,9
Nad 535 °C	55,7	72,0	95,1

ropy Ural (VZ Ural), která se zpracovává v České republice, má tento bitumen menší viskozitu a bod měknutí, prakticky stejný atomární poměr H/C, ale větší obsahy asfaltenu, síry, vanadu a niklu. Bitumen z mělkých ložisek obsahuje obvykle více kyslíku (cca 0,9 hm.%) než bitumen z hlubších ložisek⁹. Bitumen obsahuje, na rozdíl od vakuových zbytků, obvykle určité množství frakcí vroucích do 350 °C a větší množství vakuových destilátů (tab. III).

5. Těžba bitumenu a extra těžké ropy

Komerčně se bitumen těží a zpracovává ve velkém množství jen v Kanadě (55 Mt v roce 2003)¹⁰, v malém množství také v Indonésii (cca 0,5 Mt) a Sýrii (0,15 Mt)⁶. Při získávání bitumenu a extra těžké ropy se komerčně používají hlavně tyto čtyři druhy technologií:

1. Extrakce bitumenu horkou vodou z vytěžených bitumenových písků (mining technologies).
2. Těžba podporovaná cyklickým vtlačáním vodní páry (CSS – Cyclic Steam Stimulation, Huff and Puff, Steam – Soak).
3. Těžba podporovaná trvalým vtlačáním vodní páry (SAGD – Steam Assisted Gravity Drainage, Steam Flooding).

4. Těžba extra těžké ropy s příměsí písku (CHOPS – Cold heavy oil production with sand).

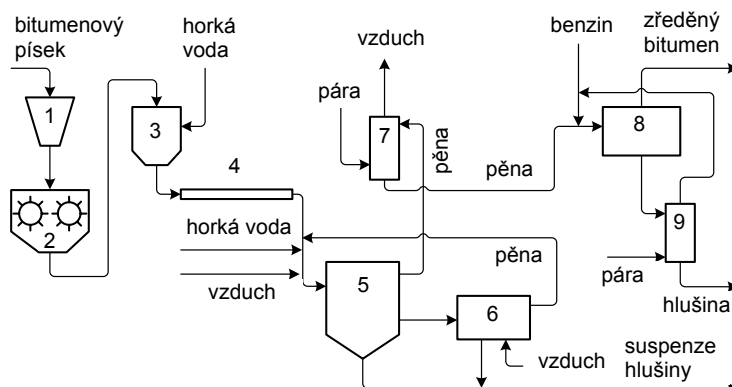
5.1. Extrakce bitumenu horkou vodou

V Kanadě se téměř 10 % těžitelných zásob bitumenu nachází v mělkých ložiscích s vrstvou nadloží do 75 m. Z těchto ložisek se bitumenové písky těží povrchovou těžbou po skrývce nadloží⁹.

Nejprve se odvodní rašeliniště, které pokrývá většinu povrchu nad ložiskem bitumenu, odstraní se stromy a jiná vegetace. Poté se postupně odtěží úrodná půda, která se ukládá separátně na výsypky pro pozdější rekultivaci, a nadloží, které se používá k budování hrázi odpadních rybníků, ukládá se separátně na výsypky pro pozdější rekultivaci nebo se ukládá do již vytěžené části dolu. Nadloží i bitumenový písek se těží hlavně pomocí obrovských lopatkových rypadel (objem lopaty až 56 m³), k jejich přepravě se používají nákladní automobily o nosnosti 100 až 400 t. Skrývka nadloží se provádí postupně ve vrstvách^{11,12} hlubokých typicky 12–15 m.

Zjednodušené schéma zpracování vytěžených bitumenových písků je uvedeno na obr. 1. Bitumenový písek se dopravuje do drtičů postavených v blízkosti těžby, kde se rozdrtí na částice pod 50 mm (cit.¹³). Z rozdrčeného bitumenu se smícháním s vodou ohřátou na 35 až 50 °C a obvykle i malým množstvím NaOH vytváří suspenze. Přidávání NaOH, který reakcí s organickými sloučeninami obsaženými v bitumenu vytváří povrchově aktivní látky, usnadňuje separaci bitumenu od minerálních látek. Je snaha omezit přidávání NaOH, aby se usnadnila recyklace vody a snížilo se zatížení životního prostředí. Při mísení bitumenového písku s vodou se do suspenze dostává vzduch^{4,12}.

Vzniklá suspenze se potrubím (hydrotransport) dopravuje do extrakčního závodu, který bývá vzdálen jednotky, maximálně desítky kilometrů. Během tohoto transportu se bitumen začíná separovat od písku a vody^{3,9}.



Obr. 1. Schéma extrakce bitumenu horkou vodou z vytěžených bitumenových písků; 1 – zásobník suroviny, 2 – drtič, 3 – mísič, 4 – hydrotransport, 5 – primární separátor, 6 – flotace, 7 – odlučovač vzduchu, 8 – soustava deskových usazováků a centrifug, 9 – regenerace benzínu

V extrakčním závodu se suspenze bitumenového písku smíchá s další horkou vodou, při tom se do suspenze vmíchá vzduch. Tato směs se vede na primární separaci, která se provádí v kónických nádobách, kde se při teplotě 30–50 °C (dříve až 80 °C) vytváří 3 zóny. V horní zóně je hustá pěna tvořená bitumenem, který je přichycen na bublinky vzduchu, vodou a zbytky jemnozrnných anorganických látek. Tato pěna se vede na další čištění. Písek smíchaný s vodou se ze spodní části separátoru čerpá do odpadních rybníků, kde se nechá sedimentovat⁹. Ve střední zóně separátoru se zdržuje suspenze vody, písku a hlíny s obtížně odstranitelným bitumenem. Tato suspenze se vede na sekundární separaci, která je obvykle založena na vhánění vzduchu do suspenze ve flotačním tanku. Zde dojde k oddělení dalšího bitumenu ve formě pěny, která se vrací zpět do primárního separátoru^{9,12}.

Bitumenová pěna z primární separace obsahuje cca 60 hm.% bitumenu, 30 hm.% vody a 10 hm.% tuhých látek⁹. Pěna se v odvzdušňovači ohřeje vodní parou na cca 80 °C, tím se částečně odplyní, a poté se čerpá potrubím na další čištění. Zde se pěna zředí benzinem (případně plynovým kondenzátem nebo jinou lehkou frakcí) a vede se do soustavy nakloněných deskových usazováků a centrifug, ve kterých se oddělí benzinový roztok bitumenu od minerálních látek (hlušina) a vody. Získaný bitumen obsahuje méně než 5 hm.% vody a 0,3–0,5 hm.% minerálních látek. Suspenze minerálních látek ve vodě ze zpracování bitumenové pěny obsahuje malé množství benzínu, který se z ní získá stripováním vodní parou, poté je suspenze ukládána do odpadních rybníků⁹. Benzinem zředěný bitumen se potrubím dlouhým až několik set kilometrů dopravuje na další zpracování, bitumen zředěný plynovým kondenzátem se někdy bez dalšího zpracování prodává do rafinerií.

Účinnost extrakce bitumenu je až 91 %, celkový koeficient výtěžitelnosti bitumenu je 83–90 %. Ve srovnání s *in situ* metodami se produkují menší emise skleníkových plynů⁷. Nevýhodou je manipulace s ohromným množstvím nadloží, ukládání velkých množství vyextrahovaného písku na skládky (odpadní rybníky) a nutnost pozdější rekultivace vytěžených ložisek.

5.2. Těžba bitumenu podporovaná vtláčením páry

Viskozita bitumenu výrazně klesá s rostoucí teplotou. Z ohřátého ložiska lze proto čerpat bitumen v kapalném stavu speciálními pumpami na povrch. K ohřívání ložiska se používá vysokotlaká horká vodní pára vtláčovaná do ložiska buď pomocným injekčním vrtem nebo cyklicky těžebním vrtem. Pára jednak vyhřívá ložisko, čímž snižuje viskozitu bitumenu, jednak ulehčuje separaci bitumenu od zrn písku, rozšiřuje a vytváří kanálky a praskliny v mateřské hornině, kterými poté teče bitumen k těžebnímu vrtu^{4,9}. Pára potřebná pro vyhřívání ložiska se obvykle vyrábí v generátorech vytápěných spalováním zemního plynu.

Těžba podporovaná cyklickým vtláčením páry

Těžba ohřátého bitumenu podporovaná cyklickým vtláčením páry probíhá ve třech fázích. Nejprve se několik týdnů vhání do ložiska vysokotlaká horká pára (až 11 MPa a 300 °C)³, poté se několik týdnů nechává dodané teplo a horká voda vsáknout do ložiska, a ve třetí fázi se stejným vrtem několik týdnů až měsíců čerpá na povrch ohřátá směs vody a bitumenu. Když se produkce bitumenu výrazně sníží, zahájí se další cyklus vtláčováním horké páry. Jeden cyklus trvá typicky 6–8 měsíců^{3,4}.

Při těžbě touto metodou se dosahuje 20–25 % výtěžitelnosti bitumenu³. Vzhledem k potřebě páry na vyhřívání ložiska je tento způsob těžby spojen se značnými emisemi oxidu uhličitého. Kvůli vysokým tlakům páry je metoda vhodná¹¹ pro ložiska mající nadloží alespoň 300 m.

Těžba podporovaná trvalým vtláčením páry

Těžba ohřátého bitumenu podporovaná trvalým vtláčením páry je ověřená, vysoce účinná metoda s koeficientem výtěžitelnosti okolo 40 %, někdy až 60 % (cit.^{2,7}). Při tomto způsobu těžby se jedním vrtem trvale vtláčuje do ložiska horká vysokotlaká pára a druhým vrtem se těží ohřátá směs vody a bitumenu.

Nejčastěji se používají páry horizontálních vrtů. Horizontální vrt, kterým se vtláčuje horká pára, bývá vybudován několik metrů (např. 5 m) nad těžebním horizontálním vrtem, vrty bývají v horizontální části dlouhé^{7,11} 500 až 1000 m. Používá se pára o menším tlaku, proto je metoda vhodná¹¹ pro ložiska s nadložím alespoň 150 m.

Nevýhodou této metody je velká spotřeba páry, na jejíž výrobu se spotřebovává velké množství napájecí vody (až 3 m³ vody na 1 m³ vytěženého bitumenu) a velké množství energie, při jejíž výrobě vznikají velké emise oxidu uhličitého (až 600 kg t⁻¹ bitumenu)⁷. Asi 80 % použité vody se recykluje po jejím vytěžení a oddělení od bitumenu⁴.

5.3. Těžba extra těžké ropy s příměsí písku

Těžba extra těžké ropy s příměsí písku se provádí pomocí speciálních pump, které umožňují těžbu těžké viskózní ropy s 1–8 obj.% písku. Tím, že se písek z okolí sondy čerpá na povrch, se zlepšuje propustnost horniny v okolí těžební sondy, a tím přítok ropy k sondě. Pokud se ropa čerpá na povrch elektrickým ponorným čerpadlem, přivádí se k čerpadlu ředidlo (obvykle lehká ropná frakce), které snižuje viskozitu a bod tuhnutí těžené ropy¹⁴. Tento způsob těžby je rozšířen ve Venezuele při těžbě extra těžkých druhů ropy. Aby se dosáhlo velké produktivity, používají se multilaterální (s mnoha postranními větvemi) horizontální vrty¹⁴. V Kanadě se tento způsob těžby používá při těžbě bitumenu (ve skutečnosti extra těžké ropy) zejména v nalezišti Cold Lake⁶.

5.4. Ověřované metody těžby

Těžba bitumenu podporovaná vtláčením rozpouštědla

Těžba bitumenu podporovaná vtláčením rozpouštědla (solvent injection, NAGD – Naphtha Assisted Gravity Drainage) je zatím pouze poloprovozně zkoušena v Kanadě. Při této metodě se jedním vrtem vtláčuje do ložiska vhodné rozpouštědlo (například benzin), které rozpouští bitumen a druhým vrtem se rozpuštěný bitumen čerpá na povrch. Předpokládá se, že při tomto způsobu těžby by se mohlo dosahovat až 60% vytěžitelnosti. Výhodou je to, že se nemusí ložisko vyhřívat, což vede k menší spotřebě energie, a s tím spojenými menšími emisemi oxidu uhličitého. Nevýhodou jsou malá difuzivita (prolnavost) rozpouštědla skrz bitumenový písek, což zpomaluje celý proces, a ztráty drahého rozpouštědla v ložisku⁷.

Těžba extra těžké ropy podporovaná vhnáním plynného rozpouštědla

Těžba extra těžké ropy podporovaná vhnáním plynného rozpouštědla (Vapor extraction – VAPEX) je technicky podobná těžbě bitumenu podporované trvalým vtláčením páry, ale místo páry se do ložiska vhnáí plynné rozpouštědlo, např. ethan, propan nebo butan. Plynné rozpouštědlo se jednak částečně rozpouští v bitumenu, čímž snižuje jeho viskozitu, jednak v horní části ložiska vytváří plynovou komoru, a tím vytlačuje zředěný bitumen k těžební sondě. Při tomto způsobu těžby se používají jednotlivé horizontální vrty, páry horizontálních vrtnů i kombinace vertikálních a horizontálních vrtnů. Tento způsob těžby se zatím ale komerčně nevyužívá^{3,9}.

Těžba bitumenu podporovaná zapálením ložiska

Těžba bitumenu podporovaná zapálením ložiska (*in situ* combustion, fireflooding) je zatím provozně ověřena jen při těžbě konvenčních druhů ropy. Při této metodě se ložisko u jednoho vrtnu zapálí a poté se tímto vrtem vtláče do ložiska vzduch potřebný pro hoření. Teplo uvolňova-

né spalováním tuhých zbytků bitumenu (koxu) zahřívá ložisko, tím snižuje viskozitu bitumenu, který je pak snadněji vytlačován k druhému vrtnu, a odtud na povrch.

Jednou z nových variant tohoto způsobu těžby bitumenu je těžba podporovaná spalováním od palce k patě vrtnu, která se označuje THAI (Toe to Heel Air Injection). Při této metodě se k vhnání vzduchu využívá svislý vrtn, ale k těžbě ohřátého bitumenu horizontální vrtn (obr. 2). Toto uspořádání zlepšuje řízení spalování zbytků bitumenu a tok ohřátého bitumenu k těžební sondě³. Předpokládá se, že při tomto způsobu těžby bitumenu by se mohlo dosahovat koeficientu vytěžitelnosti 60–80%. Nevýhodou jsou provozní a bezpečnostní obtíže spojené s prováděním celého procesu⁷. Hlavní potíž je s řízením směru spalování zbytků bitumenu v ložisku, což může mít za následek nízkou těžbu bitumenu a zničení těžebního zařízení.

6. Zpracování bitumenu a extra těžké ropy

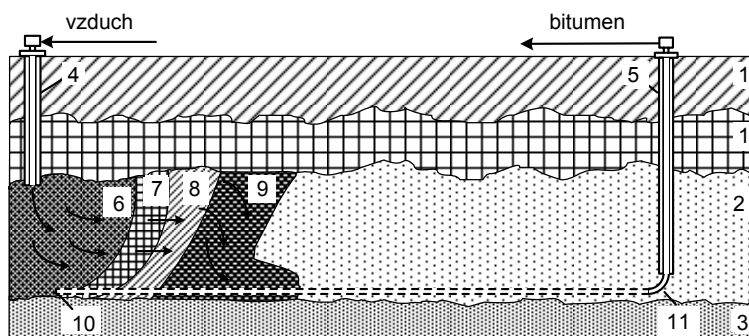
Bitumen a extra těžkou ropu nelze vzhledem k jejich velké viskozitě bez úpravy dopravovat klasickými ropovody. K přepravě a zpracování těchto látek před jejich exportem se využívá:

- naředění vhodnou lehkou frakcí nebo lehkou ropou,
- přeprava při zvýšené teplotě,
- částečná rafinace pomocí štěpných procesů,
- vytvoření emulze ve vodě.

Naředění vhodnou lehkou frakcí nebo lehkou ropou

K ředění bitumenu i extra těžké ropy se používají lehké druhy ropy, plynový kondenzát, lehká ropná frakce (např. benzin) nebo lehká syntetická ropa získaná při jejich zpracování štěpnými procesy.

V Kanadě se k ředění bitumenu často používá kondenzát získávaný jako vedlejší produkt při těžbě zemního plynu. Ropovody se přepravuje směs kondenzátu a bitumenu v poměru cca 30/70, která se obvykle označuje jako DilBit (cit.¹⁵). Dodávky kondenzátu jsou ale omezené



Obr. 2. Schéma těžby ohřátého bitumenu podporované zapálením ložiska; 1 – nadložní vrstva, 2 – bitumenový písek, 3 – podložní vrstva, 4 – injekční vrtn, 5 – těžební vrtn, 6 – vypálený písek, 7 – zóna spalování, 8 – zóna rozkladu, 9 – zóna tekoucího bitumenu, 10 – „palec“ vrtnu, 11 – „pata“ vrtnu

a rostoucí těžba bitumenu vyvolala růst cen kondenzátu v oblasti západní Kanady. Někteří výrobci bitumenu proto část své produkce bitumenu ředí lehkou nízkosírnou syntetickou ropou vyrobenou štěpením části bitumenu. Směs lehké syntetické ropy a bitumenu v poměru 50/50 se označuje jako SynBit (cit.¹⁵). Ve Venezuele se prodává např. ropa Merey, která vzniká smísením 38,2 obj.% ropy Mesa (hustota 876 kg m⁻³) a 61,8 obj.% extra těžké ropy (hustota 1011 kg m⁻³, cit.¹⁶).

Některé společnosti dopravují zředěný bitumen jen do své rafinerie (úpravárenského závodu), kde lehkou frakci používanou k ředění vydestilují a samostatným potrubím vracejí na místo těžby bitumenu (recykl ředidla). V této rafinerii z bitumenu vyrábějí syntetickou ropu, kterou pak exportují do klasických rafinerií. Obdobně se postupuje i při přepravě extra těžké ropy.

Přeprava při zvýšené teplotě

Bitumen ohřátý na vhodnou teplotu, při které se jeho viskozita sníží tak, že je čerpatelný, lze dopravovat dobře izolovaným potrubím nebo ohříváním izolovaným potrubím. Vytěžený bitumen se v místě těžby zahřeje např. na 120 °C a izolovaným ropovodem se dopravuje do úpravárenské rafinerie, kde se dále zpracovává. Pokles teploty bitumenu v nevyhříváném izolovaném ropovodu je pomalý, takže se přeprava může na 1–2 dny přerušit a poté znovu obnovit. Před delší odstávkou je potřeba ropovod naplnit zředěným bitumenem, který lze čerpat i při teplotě okolí. V Kanadě je vybudován první ropovod pro tento způsob dopravy a v dalších projektech se o něm uvažuje². Náklady na vybudování a provozování ropovodu při zvýšené teplotě jsou sice větší než u klasického ropovodu, není ale potřeba vybudovat separátní potrubí pro recykl ředidla.

Částečná rafinace pomocí štěpných procesů

Ke štěpení bitumenu i extra těžké ropy se používají jak procesy termického krakování (hlavně koksování), tak procesy katalytického hydrokrakování. Frakce získané atmosférickou destilací bitumenu nebo extra těžké ropy a destiláty z jejich koksování a hydrokrakování se dále upravují katalytickou hydrorafinací^{3,11}.

Výhodou koksování jsou nižší investiční náklady, nevýhodou je menší konverze bitumenu na syntetickou ropu, její horší frakční složení (menší obsah destilátů používaných při výrobě motorových paliv), větší aromaticita, a tím nižší cena, za kterou je syntetickou ropu možno prodat. Vyrobený koks se prodává jako palivo, lze ho použít k výrobě páry potřebné při těžbě bitumenu nebo se skladuje pro pozdější využití. Vzhledem k velkému obsahu síry v koksu je nutné odsířovat spaliny vznikající při jeho spalování, což je investičně i provozně nákladné^{3,9}.

Zvažuje se zplyňování koksu. Zplyňováním koksu kyslíkem a vodní párou vzniká plyn, ze kterého lze zavedenými technologiemi odstranit sloučeniny síry a oxid uhličitý. Získaný plyn (často se označuje jako syntézní plyn), který obsahuje hlavně oxid uhelnatý a vodík, by se používal k otopu pecí, ve kterých by se vyráběla pára potřebná pro vyhřívání ložiska. Část syntézního plynu by se mohla konvertovat vodní párou na vodík, který je potřebný pro procesy hydrokrakování a hydrorafinace, které se používají při přeměně bitumenu na syntetickou ropu. Oxid uhličitý odpadající při výrobě syntézního plynu by se mohl vtláčet do vytěžených ložisek, čímž by se zmenšovaly jeho emise. Také toto použití koksu je investičně i provozně nákladné^{3,9}.

Výhodou hydrokrakování (obvykle s vroucím ložem) je větší konverze bitumenu na syntetickou ropu a lepší

Tabulka IV

Vlastnosti ropy Ural a syntetických rop získaných hydrokrakováním a hydrorafinací bitumenu¹²

Vlastnost	Premium Albian Synthetic	Heavy Albian Synthetic	Ural
Hustota při 15 °C, kg m ⁻³	847	937	863
Obsah síry, hm. %	0,04	2,1	1,55
Obsah dusíku, g kg ⁻¹	0,13	3,37	1,8
Obsah vanadu, mg kg ⁻¹	–	66	38
Obsah niklu, mg kg ⁻¹	–	29	12
Frakční složení ^a , hm. %:			
Lehký benzin (do 82 °C)	5,7	3,2	5,6
Těžký benzin (82–177 °C)	12,3	11,0	12,4
Petrolej (177–260 °C)	28,4	9,7	13,3
Plynový olej (260–343 °C)	31,1	8,5	14,5
Lehký vakuový destilát (343–454 °C)	16,7	13,7	18,0
Těžký vakuový destilát ^b (454–565 °C)	5,6	26,4	14,9
Vakuový zbytek (nad 565 °C)	–	27,1	21,3

^aDle simulované destilace, ^bu Premium Albian Synthetic zbytek nad 454 °C

kvalita, tj. lepší frakční složení a menší obsah heteroatomů, syntetické ropy. Nevýhodou jsou větší investiční i provozní náklady, velká spotřeba vodíku, a s tím související emise oxidu uhličitého^{3,9,11}.

Jako příklad je v tabulce IV uvedeno složení dvou druhů syntetické ropy získané kombinací hydrokrakování a hydrorafinace bitumenu¹², a pro porovnání i složení ruské ropy Ural. Podle požadavků odběratele lze produkovat lehkou nízkosirnou syntetickou ropu Premium Albian Synthetic, těžkou sirnou ropu Heavy Albian Synthetic (obsahuje zbytek z hydrokraku) nebo jejich směsi.

Čím hlubší konverze bitumenu se provede, tím se získá kvalitnější produkt, ale s většími náklady a s většími emisemi oxidu uhličitého. Pomocí pozdržného koksování se dosahuje cca 81% konverze bitumenu na syntetickou ropu, kombinací fluidního koksování a hydrokrakování se konverze zlepšuje na 85 % a při hydrokrakování se dosahuje až 90% konverze⁹.

Vytvoření emulze ve vodě

Vytvoření emulze extra těžké ropy ve vodě se komerčně používá ve Venezuele, kde se vyrábí emulze označovaná ORIMULSION[®], která je tvořena cca 30 % vody, 70 % extra těžké ropy a 0,5–2,0 g kg⁻¹ emulgátoru^{2,17}. Tato emulze se používá jako palivo v elektrárnách. Rozsazování emulze je proveditelné, v současné době se ale neprovádí a ani není k dispozici komerčně dostupná technologie, pomocí které by se emulze rozsazovala, aby se získaná ropa mohla použít pro výrobu motorových paliv². Další nevýhodou emulze je přeprava velkého množství vody.

7. Výhled těžby a zpracování bitumenu a extra těžké ropy

Kanada

V Kanadě se nachází velké množství bitumenových písků zejména ve státě Alberta, nejznámější ložiska jsou Athabasca, Peace River a Cold Lake¹⁰. Plocha, pod kterou se nacházejí kanadské bitumenové písky¹⁰, je asi 140·10³ km², což je téměř dvojnásobek rozlohy České republiky (78 866 km²). Celkové množství bitumenu v kanadských bitumenových píscích se odhaduje² na 270 Gt, těžitelné množství na cca 50 Gt. Podle jiného odhadu je ale těžitelné množství jen cca 28 Gt, z čehož by se mohlo produkovat cca 20 Gt syntetické ropy^{10,18}. Při započítání tohoto nižšího odhadu těžitelných zásob bitumenu k ověřeným zásobám ropy (0,94 Gt)¹³ se Kanada řadí na druhé místo hned za Saudskou Arábii (ověřené těžitelné zásoby ropy v roce 2004 cca 36 Gt)¹.

Základ kanadských bitumenových písků tvoří písková matrice s porozitou 23–37 %, která obsahuje bitumen o hustotě nejčastěji 980–1030 kg m⁻³, v některých ložiscích má ale bitumen i menší hustotu. Písky s obsahem bitumenu větším než 12 obj.% se považují za bohaté, s obsahem menším než 6 obj.% za chudé. Při extrakci hor-

kou vodou se chudé bitumenové písky samostatně nezpracovávají, protože by to bylo neekonomické, někdy se ale zpracovávají ve směsi s bohatými písky⁹. Zrna písku jsou tvořena hlavně křemenem (cca 92 obj.%), nejsou zaoblená ale trojboká a velmi tvrdá (tvrdość 7,4), což má za následek jejich velkou abrazivnost, která způsobuje značné opotřebení zařízení používaného k těžbě, dopravě a separaci bitumenových písků⁹.

Vrstva bitumenového písku je v povrchově těžitelných částech ložiska Athabasca vysoká³ typicky 40–60 m, v hlouběji uložených částech tohoto ložiska v průměru 21 m. V ostatních ložiscích je vrstva bitumenového písku obvykle menší⁵. Průměrná teplota hlouběji uložených ložisek bitumenu⁷ je 10–15 °C. U povrchově těžitelných ložisek se teplota mění v závislosti na ročním období, v zimě vodní vrstva v bitumenovém písku zamrzá, což zvětšuje jeho tvrdość, v létě bitumen měkne, což zhoršuje přepravní podmínky pro těžební techniku⁹.

Společnost Suncor Canada byla první ve světě, která začala v roce 1967 komerčně vyrábět syntetickou ropu z bitumenových písků. V roce 2003 se v Kanadě vytěžilo cca 55 Mt bitumenu, z toho cca 36 Mt povrchovou těžbou, 13 Mt v ložisku s podporou páry a cca 6 Mt v ložisku bez ohřevu¹⁰. Podle existujících, budovaných a připravovaných projektů² by v roce 2010 měla produkce syntetické ropy z *ex situ* získaného bitumenu stoupnout na 70–80 Mt rok⁻¹ a produkce extra těžké ropy a bitumenu z *in situ* projektu na cca 70 Mt rok⁻¹.

Na těžbu konvenčních druhů ropy se spotřebuje energie odpovídající jen cca 2 % výhřevnosti ropy, ale na těžbu a zpracování extra těžké ropy ve Venezuele bez zahřívání ložiska cca 11 % a na těžbu a zpracování bitumenu v Kanadě se zahříváním ložiska až 14 % výhřevnosti ropy, resp. bitumenu². Další velké množství energie se spotřebuje na přepracování vytěžených látek na syntetickou ropu. Celková spotřeba energie na výrobu jedné tuny lehké syntetické ropy dosahuje cca 10,4 GJ, což odpovídá 25 % výhřevnosti získané ropy¹⁸.

Výrazný nárůst produkce syntetické ropy z bitumenových písků proto způsobí odpovídající nárůst produkce oxidu uhličitého. V této souvislosti panují v Kanadě obavy, zda se podaří splnit závazky vyplývající z Kyotského protokolu¹⁹.

Dodací ceny, které zahrnují investiční náklady, výrobní náklady a návratnost investovaného kapitálu 10 až 12 %, se v roce 2004 v závislosti na druhu projektu a kvalitě exportované syntetické ropy pohybovaly mezi 19 až 24 USD za barel (cit.³). Pro většinu projektů proto platí, že při ceně 24 USD za barel lehké americké ropy typu WTI (West Texas Intermediate) je zajištěna dostatečná návratnost prostředků investovaných do těžby a zpracování bitumenu³, a extrémně vysoké zisky při současných cenách ropy (50–70 USD/barel ropy WTI v roce 2005).

Venezuela

Ve Venezuele se extra těžké ropy nacházejí v oblasti Orinoko Oil Belt na ploše cca 55·10³ km². Typická ložiska¹⁴ se nacházejí v hloubce 520–720 m, jsou 6–12 m vyso-

ká, mají porozitu 30–35 %, teplotu 38–57 °C a počáteční tlak 4,3–6,2 MPa. Ložiska obsahují ropu o hustotě nejčastěji 986–1020 kg m⁻³, někde i méně, v ložisku je v průměru 12 m³ zemního plynu na 1 m³ ropy¹⁴. Ropa s rozpuštěnými plyny má v ložisku viskozitu 1,2–2 Pa s (bez plynů nad 5 Pa s). Díky větší teplotě ložiska a obsahu plynu lze ropu těžít bez vyhřívání ložiska, proto je těžba této ropy levnější než těžba bitumenu v Kanadě¹⁴.

Ve Venezuele se v roce 2002 vytěžilo 24 Mt extra těžké ropy⁶, ve stádiu výstavby a studií jsou další integrované projekty na těžbu a úpravu extra těžké ropy⁶. Extra těžká ropa zředěná vhodnou lehčí frakcí se obvykle přepravuje ropovodem z místa těžby do úpravárenských podniků na pobřeží. V nich se pomocí štěpných procesů více či méně upravují vlastnosti ropy, která je pak exportována do rafinerií. Některé projekty počítají s exportem ropy s hustotou 860–900 kg m⁻³, jiné s exportem těžších rop jen do vybraných rafinerií v USA. Pokud budou realizovány všechny budované i vládou schvalované projekty, mělo by se v roce 2015 těžít cca 55 Mt extra těžké ropy, ze které by se mělo vyrobit cca 45 Mt syntetické ropy².

Dalším způsobem využití venezuelské extra těžké ropy je výroba emulze tvořené cca 30 % vody a 70 % ropy označované ORIMULSION[®]. Tato emulze je prodávána na základě dlouhodobých kontraktů jako palivo do elektráren v Japonsku, Dánsku, Itálii, Kanadě a dalších státech. V roce 2003 byla kapacita výroby emulze² 5,8 Mt, stavěla se další jednotka s kapacitou 6,5 Mt a ve spolupráci s čínskými společnostmi se připravovala další jednotka s kapacitou 6,0 Mt.

V jednání bylo několik dalších projektů na výrobu emulze, ale venezuelská státní společnost PDVSA se rozhodla nerozšiřovat její výrobu. Emulze se používá pouze jako palivo v elektrárnách a tudíž musí uspět v konkurenci s těžkými topnými oleji, uhlím a zemním plynem. Aby takto uspěla, byla její výroba zatížena jen nízkými daněmi. Při prodeji zředěné extra těžké ropy nebo syntetické ropy vyrobené z extra těžké ropy získává stát výrazně větší odvody¹⁶.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

LITERATURA

1. British Petroleum: *BP Statistical Review of World Energy June 2005*. <http://www.bp.com/statisticalreview>, staženo 12. července 2005.
2. Saniere A., Hénaut I., Argillier J. F.: *Oil Gas Sci. Tech. – Rev. IFP* 59, 455 (2004).
3. Engelhardt R., Todirescu M.: *An Introduction to Development in Alberta's Oil Sands*. Center for Energy Economics, The University of Texas, Austin 2005. <http://www.beg.utexas.edu/energyecon/thinkcorner/>, staženo 23. srpna 2005.
4. Centre for Energy: *Oil Sands & heavy oil*. <http://www.centreforenergy.com/silos/ong/ET-ONG.asp>, staženo 21. října 2005.
5. Berkowitz N.: *Fossil Hydrocarbons, Chemistry and Technology*, str. 51 a 96. Academic Press, London 1997.
6. World Energy Council: *2004 Survey of Energy Resources* (Trinaman J., Clarke A. ed.), str. 93. Elsevier, London 2004.
7. Cupcic F.: *Proc. 2nd Int. Workshop on Oil Depletion, Paris, France, 26-27 May 2003*. (Alekkett K., Campbell C., Meyer J., ed.), www.peakoil.net/iwood2003, staženo 17. srpna 2005.
8. Lee S.: *Alternative Fuels*, str. 369. Taylor & Francis, London 1996.
9. Oil Sands Discovery Centre: *The Oil Sands Story*. http://www.oilsandsdiscovery.com/oil_sands_story/facts.html, staženo 1. října 2005.
10. Alberta Department of Energy: *Alberta's Oil Sands*. <http://www.energy.gov.ab.ca/docs/oilsands/pdfs/osgenbrf.pdf>, staženo 17. srpna 2005.
11. Alberta Chamber of Resources: *Oil Sands Technology Roadmap: Unlocking the Potential*. January 30, 2004. <http://www.acr-alberta.com>, staženo 3. října 2005.
12. Syncrude Canada Ltd.: *What we do at Syncrude*. <http://www.syncrude.com>, staženo 4. října 2005.
13. WesternOilSands: *Oil Sands Introduction*. <http://www.westernoilands.com/html/business/introduction.html>, staženo 3. října 2005.
14. Curtis C., Kopper R., Decoster E., Guzmán-García A., Huggins C., Knauer L., Minner M., Kupsch N., Linares L. M., Rough H., Waite M.: *Oilfield Review, Autumn 2002*, 30.
15. Anonym: *Hydrocarbon Process.* 84 (5), 21 (2005).
16. Mommer B.: *The Value of Extra-Heavy Crude Oil from the Orinoco Belt*. <http://proveo.org/orimulsion.pdf>, staženo 20. prosince 2005.
17. Rodriguez C.: *Orimulsion is the Best Way to Monetise the Orinoco's Bitumen*. <http://proveo.org/orimulsion.pdf>, staženo 6. října 2005.
18. Syncrude Canada Ltd: *2004 Sustainability Report*. <http://sustainability.syncrude.ca/sustainability2004/index.shtml>, staženo 9. ledna 2006.
19. Maich S.: *Maclean's* 118 (24), 34 (2005). http://www.macleans.ca/topstories/business/article.jsp?content=20050613_107308_107308, staženo 15. 7. 2005.

J. Blažek (*Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Production and Upgrading of Bitumen and Extra Heavy Oil**

Increasing consumption and price of oil together with technological progress will lead to utilization of alternative fuels including fuels produced from bitumen and extra

heavy oil. Their supplies are larger than those of conventional oils. Most of their resources lie outside the Middle East, which is of great strategic importance for industrial countries. In Venezuela and Canada, new projects are being prepared which should enhance the total production of extra heavy oil and bitumen from ca 80 megatons in 2003 to more than 200 megatons in 2013. Production and proc-

essing of bitumen and extra heavy oil are energetically very demanding and lead to large carbon dioxide emissions. At a price of 24 USD for a barrel of light oil the return on investment into production and processing of extra heavy oil and bitumen as well as extremely high profits at current oil prices are guaranteed.

VŠCHT Praha přijme pro Ústav biochemie a mikrobiologie technika laboranta/ku:

Náplň práce:

- zabezpečení chodu biochemické laboratoře po technické i administrativní stránce (zásobování chemikáliemi a jejich příprava, údržba a inventarizace technického zázemí),
- účast na přípravě a provedení laboratorní výuky předmětu biochemie,
- experimentální práce v biochemické laboratoři (spolupráce na výzkumných a vzdělávacích projektech).

Požadavky:

- SŠ chemického směru, uživatelská znalost PC,
- praxe vítána ale není podmínkou,
- v případě SŠ jiného než chemického zaměření praxe podmínkou.

Nabízíme:

- zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři a příjemném kolektivu,
- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní přípojištění, návštěvu kulturních zařízení, přístup na internet).

Nástup:

cca 10. září 2007

Kontakt:

Ladislav.Fukal@vscht.cz , Pavel.Rauch@vscht.cz

EXTRAKCIA PODPORENÁ MIKROVLNOVÝM ŽIARENÍM A JEJ VYUŽITIE PRI ANALÝZE PEVNÝCH VZORIEK

RADOSLAV HALKO A MILAN HUTTA

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava, Slovensko
halko@fns.uniba.sk, hutta@fns.uniba.sk

Došlo 21.8.06, prepracované 28.11.06, prijaté 18.1.07.

Kľúčové slová: chemická analýza, extrakcia, mikrovlnové žiarenie, pevné vzorky

Obsah

1. Úvod
2. Princíp ohrievania látok mikrovlnovým žiarením
3. Inštrumentácia
4. Faktory ovplyvňujúce extrakciu podporenú mikrovlnovým žiarením
 - 4.1. Výber a objem rozpúšťadla
 - 4.2. Teplota pri extrakcii a trvanie extrakcie
 - 4.3. Charakter matrice a obsah vody v nej
 - 4.4. Ďalšie parametre
5. Čistiaci krok
6. Príklady použitia extrakcie podporenej mikrovlnovým žiarením
7. Záver

1. Úvod

Úprava vzorky je v súčasnosti základom každej úspešnej kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy. Stále väčší dôraz sa kladie na potrebu čistenia reálnych vzoriek pred ich samotnou analýzou za účelom zvyšovania správnosti analytických výsledkov, znižovania medze detekcie a medze stanovenia. V neposlednom rade, cieľom týchto úprav je aj predĺžovanie životnosti analytickej inštrumentácie. Jedným z najpoužívanejších krokov úpravy vzoriek je využitie rôznych extrakčných techník, ktoré by mali mať schopnosť izolácie analytov s výťažnosťami blížiacimi sa k 100 % a zároveň by mali dosahovať vysoké koncentrácie s minimalizáciou množstva koextrahovaných látok z matrice (vysoké obohacovacie koeficienty)¹.

Pre pevné vzorky sú bežne používané tieto extrakčné techniky: extrakcia v Soxhletovom extraktore², extrakcia podporená ultrazvukom (ultrasound-assisted extraction)³, extrakcia nadkritickými tekutinami (supercritical fluid extraction – SFE)⁴, urýchlená rozpúšťadlová extrakcia (pressurised liquid extraction – PLE)⁵ a extrakcia podpore-

ná mikrovlnovým žiarením (microwave-assisted extraction – MAE)⁶. Porovnanie výhod a nevýhod použitia jednotlivých extrakčných techník je uvedené v tabuľke I.

Využitie mikrovlnového žiarenia na úpravu vzorky pred analýzou našlo veľké uplatnenie najskôr v oblasti rozkladov anorganických vzoriek⁷. Prvá aplikácia mikrovlnového žiarenia s cieľom jej využitia v laboratórnej praxi na rýchly kyselinový rozklad biologického materiálu bola publikovaná v roku 1975 Abu-Samrom⁸. V posledných rokoch sa dané žiarenie čoraz viac používa aj na extrakciu širokej škály analytov z rôznych matric⁹. Jednou z hlavných výhod MAE oproti klasickým extrakčným technikám je skrátenie trvania extrakcie, čo je dôsledkom odlišného princípu ohrievania vzorky. Navyše MAE umožňuje výrazné zníženie spotreby organických rozpúšťadiel. Dané vlastnosti robia z MAE stále používanjšiu techniku na úpravu pevných vzoriek.

Tento prehľadový článok stručne popisuje metódu MAE, hlavne z pohľadu možností jej využitia v chemickej analýze, pričom sú v ňom uvedené vybrané príklady použitia extrakcie tohto typu na izoláciu analytov z rôznych typov pevných vzoriek aplikácie pokrývajúce hlavne obdobie od roku 2000.

2. Princíp ohrievania látok mikrovlnovým žiarením

Princíp MAE spočíva vo využití mikrovlnového žiarenia pri ohrievaní vzorky a extraktantu (najčastejšie kvapalného organického rozpúšťadla) počas extrakcie. Mikrovlnové žiarenie je vysokofrekvenčné neionizujúce elektromagnetické žiarenie, ktoré vyvoláva pohyb polárnych molekúl a iónov kvapalín. Jeho frekvenčný rozsah leží medzi rádiovými vlnami a infračervenou oblasťou elektromagnetického spektra, čo zodpovedá frekvencii od 0,3 do 300 GHz resp. vlnovým dĺžkam od 100 do 1 cm.

Ohrievanie látok mikrovlnovým žiarením je založené na priamom vplyve mikrovln na molekuly a ióny cez také ich fyzikálne vlastnosti, ako sú iónová vodivosť a orientačná polarizácia. Oproti konvenčnému zahrievaniu, kde teplo preniká z vonkajšej do vnútornej časti objektu, v MAE sa uskutočňuje ohrievanie vo vnútri extrakčnej nádoby a vzniknuté teplo preniká z vnútornej do vonkajšej časti nádoby¹⁰.

Iónová vodivosť je elektroforetická migrácia iónov v roztoku, ktorá vzniká po aplikovaní elektromagnetického poľa, kde pohyb iónov predstavuje určitú hodnotu elektrického prúdu. Teplo, ktoré sa generuje pri mikrovlnovom ohrievaní roztokov elektrolytov, vzniká v dôsledku odporu ich iónov voči vnucovanému pohybu, ktorý je zapríčinený pôsobením mikrovlnovej energie. Na stratách, v dôsledku ktorých vzniká teplo, sa podieľajú všetky ióny prítomné

Tabuľka I
Porovnanie extrakčných techník používaných pre pevné vzorky

Technika	Trvanie extrakcie	Použitú rozpúšťadlu	Výhody	Nevýhody
Sox ^a	6–24 h	organické 150–500 ml	– lacná inštrumentácia, – jednoduchá manipulácia, – vysoká maticová kapacita, – nie je nutná filtrácia.	– veľká spotreba vysoko čistého rozpúšťadla, – dlhý čas extrakcie, – po extrakcii je nutné odpariť rozpúšťadlu, – skoncentrovanie aj nečistôt.
UAE ^b	10–60 min	organické 50–200 ml	– rýchla extrakcia, – jednoduchá manipulácia, – finančne nenákladná.	– vysoká spotreba rozpúšťadla, – nutný filtračný krok.
SFE	10–60 min	oxid uhličitý čistý alebo modifikovaný vhodným polárnym rozpúšťadlom 2–5 ml resp. 30–60 ml	– rýchla extrakcia, – nízka spotreba rozpúšťadla, – skoncentrovanie analytov, – možnosť on-line prepojenia, – nie je nutná filtrácia.	– vysoká cena inštrumentácie, – problém s maticou, – možný rozklad analytu počas extrakcie.
PLE	10–20 min	organické 15–60 ml	– rýchla extrakcia, – nízka spotreba rozpúšťadla, – skoncentrovanie analytov, – nie je nutná filtrácia.	– veľká závislosť od typu matrice, – vysoká cena inštrumentácie, – možná degradácia tepelne-nestabilných analytov.
MAE	10–30 min	organické 10–40 ml	– rýchla extrakcia, – nízka spotreba rozpúšťadla, – jednoduchá manipulácia.	– nutný čistiaci krok, – extrakčný systém musí absorbovať mikrovlnové žiarenie.

^a Extrakcia v Soxhletovom extraktore; ^b extrakcia podporená ultrazvukom

v roztoku a ich veľkosť závisí od veľkosti náboja iónov, ich mernej vodivosti, ale aj vzájomného pôsobenia iónov a molekúl rozpúšťadla. Iónová vodivosť závisí tiež od koncentrácie iónov, ich pohyblivosti a teploty.

Druhý zdroj mikrovlnového ohrievania látok spočíva v schopnosti elektrického poľa polarizovaním molekúl generovať náboje v látke a v neschopnosti takto vytvorených nábojov látky sledovať rýchle zmeny elektrického poľa¹¹. Celková polarizovateľnosť látky α_c je daná sumou počtu jednotlivých príspevkov k jej hodnote:

$$\alpha_c = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_r + \alpha_o$$

kde α_e – elektrónová polarizovateľnosť, pochádzajúca z pohybu elektrónov okolo jadier, α_a – atómová polarizovateľnosť, pochádzajúca z posunu jadier a elektrónových obalov pri nevykompenzovaní náboja vo vnútri molekuly, α_r – polarizovateľnosť rozhrania, alebo Maxwellov-Wagnerov efekt, ktorý sa vyskytuje v prípade náboja na rozhraní tuhých látok a kvapalín, α_o – orientačná polarizovateľnosť, pochádzajúca z orientácie permanentných dipólov v elektrickom poli.

Na mikrovlnovom ohreve sa podieľajú len tie členy α_r a α_o , ktorých časové priebehy sú kompatibilné s časovou osou mikrovlnného žiarenia.

Orientačná polarizácia vzniká v dôsledku orientácie permanentných dipólov látok v elektromagnetickom poli mikrovlnového žiarenia. Pri 2450 MHz, čo je frekvencia bežne používaná v komerčných systémoch, dochádza k zmene polarizácie poľa $4,9 \cdot 10^9$ krát za sekundu. Na zodpovedajúcej časovej úrovni nanosekúnd dochádza k absorpcii mikrovlnovej energie a jej konverzii na teplo, ktoré vzniká následkom návratu molekúl do chaotického stavu (pri nulovej polarizácii poľa).

Schopnosť rozpúšťadla absorbovať mikrovlnové žiarenie a následne ho premieňať na teplo ďalších molekúl čiastočne závisí na jeho stratovom činiteli dielektrika (dissipation factor) $\text{tg } \delta$, ktorý je vyjadrený vzťahom¹²:

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

kde ϵ'' – stratový faktor (dielectric loss), definuje schopnosť látky konvertovať elektromagnetické žiarenie na teplo a ϵ' – relatívna permitivita (dielectric constant), udáva

Tabuľka II
Fyzikálne vlastnosti niektorých rozpúšťadiel používaných v MAE (cit. ⁶²)

Rozpúšťadlo	Relatívna permitivita ϵ'	Dipólový moment $\times 10^{-30}$ [C m]	Stratový činiteľ dielektrika ^a $\text{tg } \sigma; \times 10^{-4}$	Teplota varu [°C]	Teplota ^{a,b} [°C]
Acetón	20,7	9,60		56	164
Acetonitril	36,6	13,08		81	194
Etanol	24,3	5,63	2500	78	164
n-Hexán	2,02	– ^c	– ^c	69	– ^c
Metanol	33	5,67	6400	68	151
n-Propanol	20,1	5,60	6700	97	145
Voda	80	6,17	1570	100	
DMF ^d	38,3	12,73		153	

^a Prevzaté z literatúry¹⁰; ^b teplota v MAE systéme s uzatvorenými nádobami stanovená pri 1207 kPa; ^c nevykazuje mikrovlnové ohrievanie; ^d *N,N*-dimetylformamid

schopnosť látky polarizovať sa elektrickým poľom.

Mechanizmus interakcií mikrovlnovej energie s látkou závisí od jej skupenstva a jej typu. V tuhom skupenstve dochádza k pohlteniu žiarenia voľnými atómami, resp. atómami molekúl. Polárne molekuly a ióny látok v kvapalnom skupenstve silno absorbujú mikrovlnové žiarenie, pretože majú stály dipólový moment. Nepochopiteľne rozpúšťadla (n-hexán) sa po aplikovaní mikrovlnového žiarenia nebudú zahrievať. V tabuľke II sú uvedené vybrané fyzikálne parametre rozpúšťadiel súvisiacich s MAE. Porovnanie napr. metanolu a vody ukazuje, že metanol má nižšiu relatívnu permitivitu, ale vyššiu hodnotu $\text{tg } \delta$ ako voda. To určuje, že metanol v porovnaní s vodou má nižšiu schopnosť pohlcovať mikrovlny a tak blokovať ich prenos prostredím, ale vyššiu schopnosť meniť mikrovlnovú energiu na teplo. Zlepšenie účinnosti a rýchlosti extrakcie môže byť dosiahnuté v uzatvorených tlakových nádobách, kde sú pre rozpúšťadla zvýšené hodnoty teplôt varu (tab. II).

Faktom je, že rozdielne chemické zlúčeniny absorbujú mikrovlnovú energiu na rôznej úrovni, čo naznačuje, že ohrievanie mikrovlnami je nezávislé na okolitom prostredí a je závislé len od ohrievanej látky. Preto pre vzorky s nehomogénnou štruktúrou, alebo s obsahom rôznych chemických špecií s rozdielnymi dielektrickými vlastnosťami rozptýlenými v homogénnom prostredí je možné uskutočňovať selektívne zahrievanie niektorých oblastí, alebo zložiek vzorky.

V dôsledku rozdielných fyzikálno-chemických vlastností látok a z hľadiska konverzie mikrovlnového žiarenia na teplo je pre každý druh látky optimálna iná hodnota frekvencie mikrovlnového žiarenia.

Extrakčné ohrievanie sa môže uskutočňovať niekoľkými spôsobmi s ohľadom na voľbu extraktantu¹⁰.

I. vzorka môže byť ponorená do jedného rozpúšťadla resp. do zmesi viacerých rozpúšťadiel, ktoré silno absorbujú mikrovlnové žiarenie,

II. vzorka môže byť extrahovaná zmesou rozpúšťadiel v rôznych pomeroch obsahujúcou rozpúšťadla s vysokými ako aj s nízkymi hodnotami stratových faktorov,

III. vzorka s vysokou hodnotou stratového faktora môže byť extrahovaná rozpúšťadlom prepúšťajúcim mikrovlny.

Dané mechanizmy sa potom môžu navzájom medzi sebou aj kombinovať.

3. Inštrumentácia

Prvé aplikácie MAE boli vykonané v mikrovlnových peciach vyrobených pre použitie v domácnostiach¹³. V súčasnej dobe sa kvôli zvýšenej bezpečnosti práce vyrábajú komerčné zariadenia, ktoré sa z hľadiska konštrukcie rozdeľujú na dva základné typy¹⁴:

1. pece s rozptýleným mikrovlnovým žiarením (multi mode system), v ktorých mikrovlnové žiarenie je náhodne dispergované vo vnútornom priestore pece, v ktorom je vzorka ožiarená rovnomerne,
2. pece s usmerneným (fokusovaným) mikrovlnovým žiarením (single mode system), v ktorých je mikrovlnové žiarenie fokusované na vyhradenú zónu, kde je vzorka vystavená oveľa silnejšiemu elektromagnetickému poľu ako v prvom prípade.

Dané dva typy konštrukcie jednotlivých zariadení sa môžu vzájomne líšiť, ale hlavné konštrukčné prvky sú prakticky totožné¹⁴:

- mikrovlnový generátor (magnetron); produkuje mikrovlnové žiarenie o frekvencii 2450 MHz, ktoré je z magnetronu vysielané anténou,
- vlnovod; vedie vygenerované mikrovlnové žiarenie do vysokofrekvenčného rezonátora (vnútorný priestor pece),
- aplikátor; miesto kde sa nachádza vzorka a

Tabuľka III

Porovnanie výhod a nevýhod systémov MAE s uzatvorenými a otvorenými nádobami

Nádoby	Výhody	Nevýhody
Uzatvorené	<ul style="list-style-type: none"> – možnosť dosiahnutia vyšších teplôt ako v systémoch s otvorenými nádobami, čím sa skraca trvanie extrakcie, – zabránenie stratám prchavých látok počas extrakcie a kontaminácie vzorky, – nízka spotreba rozpúšťadla, – možnosť extrahovať viacero vzoriek v jednom extrakčnom kroku. 	<ul style="list-style-type: none"> – zvýšené riziko explózie v dôsledku vysokých tlakov, – limitovaná hmotnosť vzorky, – nehomogénne mikrovlnové pole, – obtiažnosť automatizácie, – nemožnosť pridávania ďalších extrakčných činidiel počas extrakcie, – extrakčné nádoby musia byť pred ich otvorením ochladené, čo má za následok predĺženie času extrakcie.
Otvorené	<ul style="list-style-type: none"> – možnosť automatizácie, – možnosť pracovať okrem iných, aj so sklenenými nádobami, – prakticky neohraničená hmotnosť navážky, – nižšie finančné náklady na inštrumentáciu, – odparenie zvyšku extrakčného činidla po extrakcii priamo v tej istej nádobe. 	<ul style="list-style-type: none"> – vyššia spotreba extrakčných roztokov, – vyžadujú dlhší čas trvania extrakcie ako v systémoch s uzatvorenými nádobami, – zvýšené riziko kontaminácie vzorky, – možnosť strát prchavých analytov.

- cirkulátor; zaisťuje ochranu magnetrónu pred odrazeným mikrovlnovým žiarením.

Mikrovlnové zariadenia s rozptýleným žiarením sa zvyčajne označujú aj ako systémy s uzatvorenými nádobami (closed-vessel system) a mikrovlnové zariadenia s fokusovaným žiarením ako systémy s otvorenými nádobami (open-vessel system). Táto kvalifikácia však tiež nie je úplne správna, pretože niektoré komerčné zariadenia s usmerneným žiarením pracujú pri vysokých tlakoch¹⁵ a na druhej strane mikrovlnové pece vyrobené do domácnosti s použitým rozptýleným žiarením pracujú pri atmosférickom tlaku¹⁶. Dané dva typy systémov sú používané pre extrakciu analytov z pevných vzoriek a ich niektoré výhody a nevýhody sú porovnané v tabuľke III.

4. Faktory ovplyvňujúce extrakciu podporenú mikrovlnovým žiarením

Optimalizácia MAE bola študovaná viacerými autormi vyhodnotením zmien extrakčných podmienok. Najviac študovanými parametrami sú výber rozpúšťadla, objem rozpúšťadla, teplota extrakcie, čas extrakcie a charakter matrice. Na vyhodnotenie optimálnych podmienok boli väčšinou použité operácie plánovaním pokusov na základe experimentálnych dizajnov¹⁷.

4.1. Výber a objem rozpúšťadla

Pri výbere rozpúšťadla v metóde MAE zvažujeme jeho schopnosť absorbovať mikrovlnové žiarenie, možné interakcie s matricou a dobrú rozpustnosť analytu vo zvo-

lenom rozpúšťadla. Preferované rozpúšťadlá by mali mať vysokú selektivitu extrakcie k analytu bez matricového efektu. Ďalším aspektom je kompatibilita použitého extrakčného činidla s analytickou metódou vo finálnom kroku analýzy.

Odvolačiac sa na tri možné spôsoby ohrevu pri extrakcii (kapitola 2.), môžeme za účelom čo najlepšej extrakcie analytov zo vzorky použiť rozpúšťadla, ktoré silno alebo slabo absorbujú mikrovlnové žiarenie resp. kombináciu daných dvoch typov rozpúšťadiel. Jednou z najpoužívanejších zmesí je n-hexán–acetón 1:1 (v/v)^{18–21}, ktorá je kombináciou rozpúšťadiel s vysokými a nízkymi hodnotami stratových koeficientov (spôsob ohrevu II). Samotný n-hexán nie je možné zahriať mikrovlnovým žiarením, ale v kombinácii s acetónom sa ohreje v priebehu niekoľkých sekúnd. Ďalšími zmesami charakteristickými pre daný typ spôsobu ohrevu extraktantu sú napríklad, toulén–acetón²² a n-pentán–dichlormetán (DCM) (cit.²³), n-hexán–DCM (cit.²⁴). Pridaním malého objemu vody ku rozpúšťadlu neabsorbujúcemu mikrovlny (n-hexán, toluén) v pomeroch objemov 2 ku 100 až 20 ku 100 môžeme tiež urýchliť zahrievanie a zároveň zvýšiť polaritu zmesi^{25–27}. V takto vzniknutom viacfázovom systéme napr. pôda–voda–toluén dochádza na jednej strane ku preferenčnej solvatacii polárnych funkčných skupín zložiek pôdy vodou a ľahšiemu uvoľneniu analytov z pôdnej matrice. Na druhej strane dochádza ku zlepšeniu zahrievania tohto systému²⁶. V prípade spôsobu ohrevu I sú používanými rozpúšťadlami metanol^{28–30}, voda^{31,32}, etanol³³, acetón³⁴ a DCM (cit.³⁵). Využitie solubilizačnej schopnosti vodných roztokov tenzidov v MAE, ako náhradu za klasické vodnoorganické rozpúšťadla prezentovali autori v kompilačnej

práci³⁶. Keď vzorka obsahuje vysoký podiel vody (éterické oleje z rastlinného materiálu), t. j. má vysokú hodnotu stratového koeficientu, extrakcia môže byť robená použitím rozpúšťadla prepúšťajúceho mikrovlnové žiarenie (spôsob ohrevu III). V tomto prípade mikrovlny reagujú s voľnými molekulami vody nachádzajúcimi sa vo vzorke.

Objem rozpúšťadla v systémoch s uzatvorenými nádobami potrebného pre jednu vzorku sa často pohybuje v rozmedzí objemov 10–30 ml. V niektorých prípadoch objem rozpúšťadla môže byť dôležitým parametrom ovplyvňujúcim účinnosť extrakcie. Objem rozpúšťadla musí byť dostatočný pre zaistenie kompletného ponorenia vzorky, špeciálne v prípade, keď matrica počas extrakcie zväčšuje svoj objem. Napríklad polyaromatické uhľovodíky (PAH) boli extrahované zo vzoriek sedimentov (hmotnosť 1–15 g) objemom rozpúšťadla medzi 10 až 30 ml (cit.³⁷). Dané štúdium viedlo k záveru, že pomer hmotnosti vzorky k objemu rozpúšťadla by nemal presahovať hodnotu okolo 0,3. Všeobecne v konvenčných extrakčných technikách väčší objem rozpúšťadla zvyšuje účinnosť extrakcie, ale v MAE zvyšovanie objemu rozpúšťadla môže viesť aj k nižším výťažnostiam¹⁹, napr. v dôsledku nehomogenity mikrovlnového poľa.

4.2. Teplota pri extrakcii a trvanie extrakcie

Najviac skúmaným parametrom v MAE je teplota počas extrakcie. Tento dôležitý faktor prispieva k zvyšovaniu výťažnosti extrakcie nielen v prípade MAE, ale tiež v iných extrakčných technikách. Vyššie teploty vedú k zlepšeniu účinnosti extrakcie vzhľadom na to, že dochádza k zlepšeniu desorpcie analytov z aktívnych miest v matrici. Teplo produkované interakciou mikrovlnového žiarenia s molekulami rozpúšťadla následne zvyšuje ich difuzivitu a tiež difuzivitu ďalších molekúl v systéme (napr. analytu), čo zrýchľuje kinetiku extrakcie. Okrem toho, pri vyšších teplotách majú rozpúšťadlá zvýšenú schopnosť napučiavať matricu a solubilizovať analyty, pretože so stúpajúcou teplotou klesá povrchové napätie, viskozita rozpúšťadla, čo má za následok lepšie zmáčanie povrchov súčastí vzorky resp. lepši prienik rozpúšťadla do matrice.

Z hľadiska použitia vyšších teplôt počas extrakcie je výhodnejšie uskutočniť MAE v systémoch s uzatvorenými nádobami⁹. Nie vždy sa však zvyšovaním teploty počas MAE dosiahnu lepšie účinnosti extrakcie. Optimálna teplota závisí od polarita analytu ako aj typu matrice, z ktorej sú analyty extrahované. Pri extrakcii tepelne nestabilných látok môžu vyššie teploty spôsobovať rozklad analytov. Otázky tepelnej degradácie boli diskutované viacerými autormi^{9,20,35,36}. V žiadnej z uvedených prác však nie je diskutovaný degradáciu potláčajúci účinok vyšších tlakov pri aplikácii MAE v systémoch s uzatvorenými nádobami. V takom prípade je lepšie použiť systém s otvorenými nádobami³⁸.

K rozkladu tepelne nestabilných analytov môže dôjsť aj pri dlhom trvaní extrakcie. Čas extrakcie je výrazne

kratší ako pri konvenčných extrakčných technikách a pre úspešnú MAE sa bežne pohybuje v rozmedzí od 5 do 15 min (cit.^{18,27,39}). V niektorých prípadoch bolo postačujúce trvanie extrakcie do 2 min (cit.¹⁹) resp. len do 30 s (cit.^{30,40}).

4.3. Charakter matrice a obsah vody v nej

Charakter matrice, v ktorej sú analyty viazané, môže mať silný vplyv na výťažnosti zlúčenín pri MAE. Porovnaním extrakčných výťažkov kontaminovaných pôdných vzoriek s rôznou dobou státia kontaminovanej vzorky pri rovnakých extrakčných podmienkach sa došlo k záveru, že vo väčšine prípadov boli pozorované vyššie výťažky pre vzorky s kratším trvaním kontaminácie. Tento jav môže byť spôsobený silnejším viazaním analytov v dlhšie kontaminovaných vzorkách pôd, ktoré lepšie modelujú reálne správanie sa analytu v matrici^{18,26,41}. Vplyv silných interakcií analyt–matrica na účinnosť MAE potvrdzujú aj vypočítané výťažnosti pre fenoly z pôdných vzoriek s rôznym obsahom organického uhlíka, ktoré sa jeho zvyšovaním znižujú^{34,39}. Navyše, na MAE rušivo vplyvajú látky prítomné vo vzorke (kovové častice a drevné uhlie) absorbujúce mikrovlnové žiarenie, ktoré môžu spôsobovať iskenie.

Z hľadiska obsahu vody v matrici je dôležitý fakt, že molekuly vody silno absorbujú mikrovlnové žiarenie, čo vedie k účinnejšiemu zahrievaniu vzorky, a tým veľa krát k účinnejšej extrakcii. Vplyv tohto parametra (moisture effect) samozrejme závisí od použitého extrakčného roztoku a typu extrahovaného analytu. Napríklad pri použití DCM ako extrakčného rozpúšťadla sa zo vzorky pôdy v prítomnosti vody (20 %) znížila účinnosť extrakcie PAH a PCB, čoho príčinou by mohlo byť obmedzené zmáčanie vzorky. Pritom, pri rovnakých podmienkach MAE bol pozorovaný opačný vplyv na účinnosť pre triazínové herbicidy³⁵. Daný jav môže byť vysvetlený vyššou rozpustnosťou triazínov vo vode a dobrou schopnosťou vody absorbovať mikrovlnové žiarenie.

4.4. Ďalšie parametre

Výkon mikrovlnovej pece musí byť správne nastavený, aby sa vyhol neprímeraným teplotám, ktoré môžu viesť k degradácii rozpustenej látky. Výkon pece s usmerným mikrovlnovým žiarením môže byť plynulo regulovaný resp. využíva sa len časť pulzu žiarenia³⁸. V systémoch s uzatvorenými nádobami závisí nastavenie výkonu mikrovlnovej pece od počtu extrahovaných vzoriek (t.j. od celkového objemu ohrievaného rozpúšťadla) počas jedného extrakčného kroku s čo najkratším časom potrebným k dosiahnutiu vhodnej teploty extrakcie⁹. Vyššie tlaky sú použité v systémoch s uzatvorenými nádobami hlavne za účelom udržať rozpúšťadla v kvapalnom stave a tak zabezpečiť extrakciu do kvapaliny, ktorá je účinnejšia ako extrakcia do plynnej fázy. Zlepšená extrakcia môže byť dosiahnutá pre analyty uväznené v póroch matrice použitím také-

Tabuľka IV

Vybrané aplikácie MAE na extrakciu rôznych typov analytov z pevných vzoriek od roku 2000

Analyty	Matrica	Rozpúšťadlo	MAE podmienky	Výtťažnosti [%] ^a	Lit.
PAH ^b	vzorky pôdy	n-hexán–acetón (1:1) v/v	otvorené nádoby; 90W; 10 min	63–137	18
PAH	splaškový kal	n-hexán–acetón (1:1) v/v	uzatvorené nádoby; 150 W; 2 min	52–110	19
PCB a CB ^c	popolček zo spaľovne	toulén–voda (15 ml/5 ml)	uzatvorené nádoby; 120°C; 15 min	86–102 a 64–113	25
PCB a OCP ^d	morské sedimenty	n-hexán–acetón (1:1) v/v	uzatvorené nádoby; 130°C; 10 min	73–93 a 63–107	20
Herbicídy	vzorky pôdy	5% (v/v) POLE ^e	uzatvorené nádoby; 800 W; 8 min	71–105	41
Monofenoly	poľnohospodárska pôda	n-hexán–acetón (95:5) v/v	otvorené nádoby; 500 W; 10 min	40–103	39
PBDE ^f	biologické tkanivá	n-pentán–DCM ^g (1:1) v/v	uzatvorené nádoby; 115°C; 10min	89–97	23
Formy arzénu	tkanivo ustrice	metanol–voda (9:1) v/v	uzatvorené nádoby; 450 W; 15 min	≈100	56
Zearalenone	múka a kukurica	metanol–ACN ^h (1:1) v/v	uzatvorené nádoby; 80°C; 5 min	93	57
BioAL ^{ch}	rastlinný materiál	metanol–voda (2:8) v/v	otvorené nádoby; 350 W; 30 s	76–83	40

^a Výtťažnosti extrakcie; ^b polyaromatické uhľovodíky; ^c chlórované benzény; ^d organochlórové pesticídy; ^e polyoxyetylén-10-lauryl éter; ^f polybromové difenyl étery; ^g dichlórmetán; ^h acetonitril; ^{ch} biologicky aktívne látky

ho organického rozpúšťadla, ktoré pri vyšších tlakoch lepšie preniká do pórov. Existujúca korelácia medzi teplotou a tlakom v extrakčných nádobách sa využíva pri optimalizovaní MAE uskutočnenej v mikrovlnových peciach bez možnosti kontroly teploty⁴².

V niektorých prípadoch bol pozorovaný vplyv hmotnosti vzorky (koncentrácie analytu) na výtťažnosť extrakcie⁴³. Tento parameter je závislý na koncentrácii cieľových zlúčenín, citlivosti detekcie a medziach stanovenia vo finálnom kroku analýzy.

5. Čistiaci krok

Vo väčšine aplikácií MAE je potrebné zaradiť pred samotnou analýzou čistiaci krok. Tento pridaný krok predstavuje aj jednu z hlavných nevýhod techniky MAE. Jednoduché čistiace kroky môžu byť realizované filtráciou extraktu na sklenej vate, na sklenených mikrofiltroch resp. na membránových injekčných filtroch^{18,21,22}. Ďalšou možnosťou je zaradenie centrifugačného kroku bez chladenia alebo s chladením^{35,44}. V prípade sedimentov bohatých na organickú hmotu je pred analýzou nutný centrifugačný krok^{41,42}. Rozsiahlejšia úprava extraktu zameraná na elimi-

náciu vplyvu interferujúcich zlúčenín môže byť uskutočnená napr. použitím mikroextrakcie na tuhej fáze (SPME)³⁰, mikroextrakcie jednou kvapkou (SDME)²⁹ alebo použitím jednorazových kolóniek pre extrakciu na tuhej fáze naplnených rôznymi typmi sorbentov (napr. silikagél, oktacylsilikagél, iónovo-výmenné živice)^{19,24,28,45}.

6. Príklady použitia extrakcie podporenej mikrovlnným žiarením

Využitie metódy MAE na izoláciu analytov z rôznych typov pevných vzoriek je atraktívne hlavne pre jej jednoduchosť a rýchlosť⁴⁶. Vzhľadom na väčší počet aplikácií týkajúcej sa danej témy, v prezentovanej práci sme vybrali charakteristické príklady použitia metódy MAE od roku 2000, z toho časť sa nachádza v tab. IV.

Najväčší počet aplikácií MAE je zameraných na vzorky pôd a sedimentov. V nich sa stanovovali hlavne organické polutanty ako PAH (cit.^{18,19,28,35,47}), alifatické uhľovodíky²⁷, PCB (cit.^{20,31,35,47}), fenoly^{39,48} a chlórované fenoly^{34,49}. Do tejto skupiny spadajú aj pesticídy rôznych typov ako organofosforové (OPP)⁴² a organochlórové (OCP)⁵⁰, insekticídy zo skupiny pyreteroidov²⁶ alebo benzi-

midazolové herbicidy⁴¹. Plne automatizovanú on-line metódu, pri ktorej bola využitá kombinácia MAE s prietokovou injekčnou analýzou s fotometrickou detekciou, prezentovali autori vo svojej práci na stanovenie Cr(VI) v sedimentoch a pôdach⁵¹. Pomocou MAE boli úspešne extrahované PCB (cit.^{21,25,52}) a chlorobenzény²⁵ zo vzoriek popola alebo PAH zo vzorky prachových častíc²².

MAE je vhodná aj pri úprave rastlinných vzoriek na extrakciu a následne stanovenie biologicky aktívnych zlúčenín využívaných hlavne vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle^{29,30,33,40,53}. Ďalšími zaujímavými aplikáciami techniky MAE z oblasti analýzy biologických vzoriek je jej využitie pri stanovení organických polutantov ako PAH (cit.⁵⁴), polybromovaných difenyl éterov (PBDE)^{23,24} a OCP (cit.⁴⁵) v rôznych biologických tkanivách (ľudské tkanivá a tkanivá morských živočíchov). MAE bola úspešne použitá aj na špeciáciu anorganických a organických foriem ortuti vo vzorkách rýb^{44,55}. V tkanivách ustríc boli jej pomocou stanovené kationové a aniónové formy arzénu⁵⁶.

V oblasti analýzy potravinárskych výrobkov sa MAE využila na izoláciu zearalenonu zo vzoriek múky a kukurice⁵⁷, OPP z plodov paradajok⁵⁸ a mastných kyselín z pekárenských výrobkov⁵⁹.

Nakoniec z ďalších aplikácií možno spomenúť napr. stanovenie fenolov v papieri³² alebo PBDE a polychlorovaných naftalénov z semipermeabilných membrán⁶⁰.

7. Záver

MAE je atraktívnou a stále sa rozvíjajúcou technikou na úpravu širokej škály pevných vzoriek. Jej najväčšie výhody oproti tradičným extrakčným technikám sú krátky čas extrakcie, malý objem použitého rozpúšťadla, lepšie výťažky prchavých látok, lepšia reprodukovateľnosť a jednoduchá manipulácia.

V poslednej dobe sú čoraz viac publikované kombinácie MAE s ďalšími extrakčnými technikami ako s mikroextrakciou na tuhej fáze resp. v systéme kvapalina–kvapalina. Atraktívne sú aj automatizované on-line kombinácie systémov MAE s otvorenými nádobami s koncovými analytickými technikami, ako sú napríklad MAE-GC-MS (cit.³⁹), MAE-SPME-GC-MS (cit.³²) resp. MAE-SPE-HPLC (cit.²⁸).

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantu MŠ SR VEGA 1/3563/06.

LITERATÚRA

- Smith R. M.: *J. Chromatogr.*, A 1000, 3 (2003).
- Luque de Castro M. D., García-Ayuso L. E.: *Anal. Chim. Acta* 369, 1 (1998).
- Junior D. S., Krug F. J., Pereira M. D., Korn M.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 41, 305 (2006).
- Turner C., Eskilsson C. S., Björklund E.: *J. Chromatogr.*, A 947, 1 (2002).
- Giergielewicz-Mozajska H., Dabrowski L., Namieśnik J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 149 (2001).
- Lopez-Avila V., v knihe: *Encyclopedia of Separation Science* (Wilson I., ed.) sv. III str. 1389. Academic Press, San Diego 2000.
- Krakovská E., Kuss H.-M.: *Rozklady v analytickej chémii*. Viena, Košice 2001.
- Abu-Samra A., Morris J. S., Koirtiyohann S. R.: *Anal. Chem.* 47, 1475 (1975).
- Eskilsson C. S., Björklund E.: *J. Chromatogr.*, A 902, 227 (2000).
- Jasie L., Revesz R., Kierstead T., Hasty E., Metz., v knihe: *Microwaves-Enhanced Chemistry* (Kingston H. M., Haswell S. J., ed.) str. 569. American Chemical Society, Washington 1997.
- Baghurst D. R., Mingos D. M. P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 674.
- Kingston H. M., Jassie L. B. (ed.): *Introduction to Microwave Sample Preparation*. American Chemical Society, Washington 1988.
- Ganzler K., Szinai I., Salgó A.: *J. Chromatogr.* 520, 257 (1990).
- Luque-García J. L., Luque de Castro M. D.: *Trends Anal. Chem.* 22, 90 (2003).
- Matusiewicz H., Sturgeon R. E., Berman S. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 6, 283 (1991).
- Cuesta A., Todolí J. L., Mora J., Canals A.: *Anal. Chim. Acta* 372, 399 (1998).
- Vazquez M. J., Carro A. M., Lorenzo R. A., Cela R.: *Anal. Chem.* 69, 221 (1997).
- Shu Y. Y., Lai T. L., Lin H.-S., Yang T. C., Chang C.-P.: *Chemosphere* 52, 1667 (2003).
- Villar P., Callejón M., Alonso E., Jiménez J. C., Guiraúm.: *Anal. Chim. Acta* 524, 295 (2004).
- Numata M., Yarita T., Aoaygi Y., Takatsu A.: *Anal. Sci.* 20, 793 (2004).
- Ramil Criado M., Rodríguez Pereiro I., Cela Torrijos R.: *J. Chromatogr.*, A 985, 137 (2003).
- Shu Y. Y., Tey S. Y., Wu D. K. S.: *Anal. Chim. Acta* 495, 99 (2003).
- Bayen S., Lee H. K., Obbard J. P.: *J. Chromatogr.*, A 1035, 291 (2004).
- Li Q. Q., Loganath A., Chong Y. S., Obbard J. P.: *J. Chromatogr.*, A 819, 253 (2005).
- Sun Y., Takaoka M., Takeda N., Matsumoto T., Oshita K.: *J. Sep. Sci.* 28, 585 (2005).
- Esteve-Turillas F. A., Aman C. S., Pastor A., de la Guardia M.: *Anal. Chim. Acta* 522, 73 (2004).
- Serrano A., Gallego M.: *J. Chromatogr.*, A 1104, 323 (2006).
- Ericsson M., Colmsjö A.: *J. Chromatogr.*, A 964, 11 (2002).
- Deng C., Yao N., Wang B., Zhang X.: *J. Chromatogr.*, A 1103, 15 (2006).
- Bieri S., Ilias Y., Bicchi C., Veuthey J.-L., Christen P.: *J. Chromatogr.*, A 1112, 127 (2006).
- Basheer C., Obbard J. P., Lee H. K.: *J. Chromatogr.*,

- A 1068, 221(2005).
32. Latorre A., Lacorte S., Barceló D., Montury M.: *J. Chromatogr., A* 1065, 251 (2005).
 33. Hao J., Han W., Huang S., Xue B., Deng X.: *Separ. Pur. Technol.* 28, 191 (2002).
 34. Wei M.-C., Jen J.-F.: *J. Chromatogr., A* 1012, 111 (2003).
 35. Sun L., Lee H. K.: *J. Sep. Sci.* 25, 67 (2002).
 36. Sosa-Ferrera Z., Padrón-Sanz C., Mahugo-Santana C., Santana-Rodríguez J. J.: *Trends Anal. Chem.* 23, 469 (2004).
 37. Vázquez Blanco E., López Mahía P., Muniategui Lorenzo S., Prada Rodríguez D., Fernández Fernández E.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366, 283 (2000).
 38. Luque-García J. L., Luque de Castro M. D.: *Talanta* 64, 571 (2004).
 39. Crespín M. A., Gallego M., Valcárcel M.: *J. Chromatogr., A* 897, 279 (2000).
 40. Li H., Chen B., Zhang Z., Yao S.: *Talanta* 63, 659 (2004).
 41. Halko R., Padrón-Sanz C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J. J.: *J. AOAC Int.* 89, 1403 (2006).
 42. Padrón-Sanz C., Halko R., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J. J.: *J. Chromatogr., A* 1078, 13 (2005).
 43. Mattina M. J. J., Berger W. A. I., Denson C. L.: *J. Agric. Food Chem.* 45, 4691 (1997).
 44. Chiou C.-S., Jiang S.-J., Danadurai K. S. K.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1133 (2001).
 45. Carro N., García I., Ignacio M. C., Llompert M., Yebra M. C., Mousteira A.: *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 547 (2002).
 46. Camel V.: *Trends Anal. Chem.* 19, 229 (2000).
 47. Bartolomé L., Cortazar E., Raposo J. C., Usobiaga A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernández L. A.: *J. Chromatogr., A* 1068, 229 (2005).
 48. Fountoulakis M., Drillia P., Pakou C., Kampioti A., Stamatelatos K., Lyberatos G.: *J. Chromatogr., A* 1089, 45 (2005).
 49. Mahugo-Santana C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J. J.: *Anal. Chim. Acta* 524, 133 (2004).
 50. Barriada-Pereira M., Concha-Graña E., González-Castro M. J., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D., Fernández-Fernández E.: *J. Chromatogr., A* 1008, 115 (2003).
 51. Morales-Muñoz S., Luque-García J. L., Luque de Castro M. D.: *Anal. Chim. Acta* 515, 343 (2004).
 52. Ramil Criado M., Rodríguez Pereiro I., Cela Torrijos R.: *Talanta* 63, 533 (2004).
 53. Gao S., Han W., Deng X.: *Flavour Fragr. J.* 19, 244 (2004).
 54. Pena T., Pensado L., Casias C., Mejuto C., Phan-Tan-Luu R., Cela R.: *J. Chromatogr., A* 1121, 163 (2006).
 55. Berzas Nevado J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios R. C., Guzmán Bernardo F. J., Jiménez Moreno M.: *J. Chromatogr., A* 1093, 21 (2005).
 56. Chatterjee A.: *Talanta* 51, 303 (2000).
 57. Pallaroni L., von Holst C., Sparr Eskilsson C., Björklund E.: *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 161 (2002).
 58. Padrón-Sanz C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J. J.: *J. AOAC Int.* 88, 1485 (2005).
 59. Preigo-Capote F., Ruiz-Jimenez J., Garcia-Olmo J., De Castro M. D. L.: *Anal. Chim. Acta* 517, 13 (2004).
 60. Yusa V., Pastor A., de la Gurdia M.: *Anal. Chim. Acta* 565, 103 (2006).
 61. http://www.usm.maine.edu/~newton/Chy251_253/Lectures/Solvents/Solvents.html, stiahnuté 01.08.2006.

R. Halko and M. Hutta (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, Bratislava, Slovakia*): **Microwave-Assisted Extraction and Its Application in Analysis of Solid Samples**

This article reviews advances in microwave-assisted extraction (MAE) in solid sample pretreatment (e.g., of soil, sediments, biological materials, food) achieved since 2000. Microwave energy is used for fast and controlled heating of solvents for selective extraction of various substances, such as organic compounds and metal ions, from solid matrices. Two types of MAE, in closed- and open-vessel systems, are presented and compared. Advantages and drawbacks of MAE are discussed.

POLYMÉRNE ÍLOVÉ NANOKOMPOZITY

KAROL JESENÁK

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta
Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská
republika
jesenak@fns.uniba.sk*

Došlo 16.1.06, prepracované 20.3.06, prijaté 14.4.06.

Kľúčové slová: polymérne ílové nanokompozity, montmorillonit, vermikulit, smektit, organické deriváty ílových minerálov

Obsah

1. Úvod
2. Ílové minerály
3. Organické deriváty ílových minerálov
4. Typy polymérnych ílových nanokompozitov
5. Metódy prípravy polymérnych ílových nanokompozitov
6. Záver

1. Úvod

Aplikácia anorganických látok do organických polymérov je jednou z obvyklých ciest zlepšovania vlastností plastických látok. Všeobecná idea prípravy takýchto kompozitných látok vychádza z faktu, že kompozitné látky v prevažnej väčšine vykazujú lepšie užitkové vlastnosti ako čisté a homogénne látky. Reprezentatívnym príkladom je zlepšenie mechanických vlastností heterogénnych materiálov, v porovnaní s ich zložkami, ktoré môže byť napríklad dôsledkom zmien šírenia lomových dráh. U plastov je možné takúto zmenu pozorovať už pri veľmi nízkej koncentrácii anorganickej zložky (0,5–5 hm.%). Obvyklý obsah tejto zložky v priemyselných produktoch však môže prekračovať úroveň 50 hm.%.

Z hľadiska veľkosti použitých anorganických častíc je možné kompozity rozdeliť na mikrokompozity, obsahujúce častice s veľkosťou jednotiek až stoviek mikrometrov, a nanokompozity s časticami s rozmerom jednotiek až desiatok nanometrov. (Konvenčne stanovená hranica pre najväčší rozmer nanočastice je 100 nm.) Na rozdiel od mikrokompozitov, ktoré patria už k tradičným produktom polymérnej chémie, nanokompozitné materiály sú v súčasnosti považované za jednu z najprogressívnejšie sa rozvíjajúcich oblastí materiálovej chémie. Význam tejto problematiky dokumentuje prudký nárast počtu prác s charakterom základného a aplikovaného výskumu, ako aj

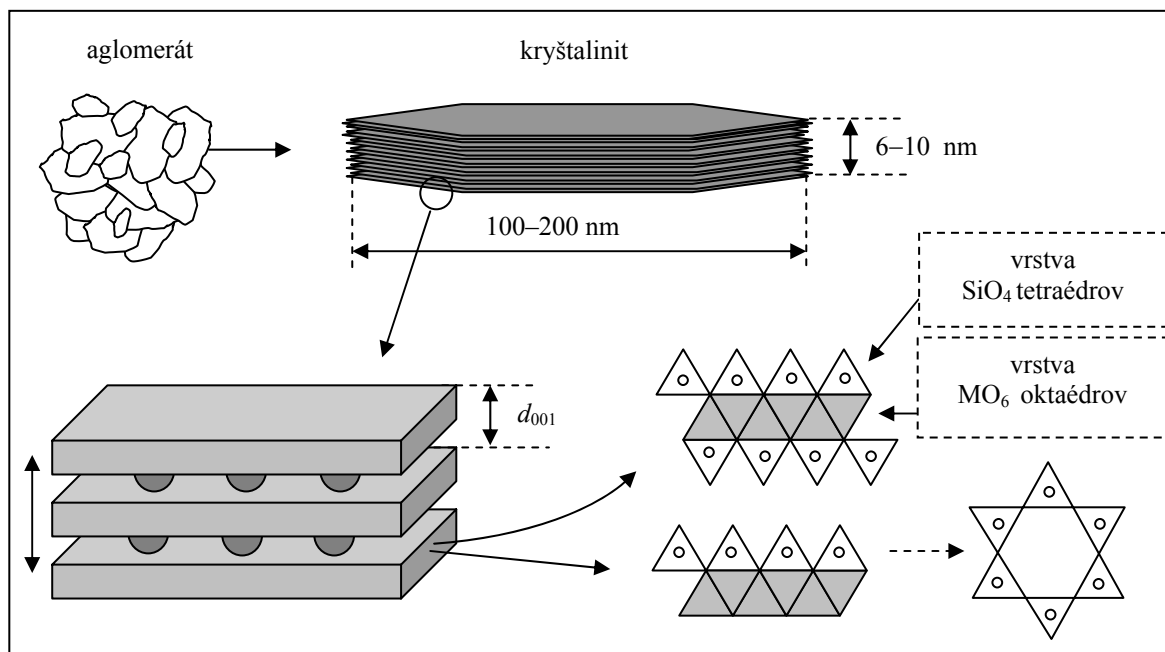
značný počet udelených patentov. Napríklad v priebehu roku 2004 bol v problematike polymérnych kompozitov na báze ílových minerálov zverejnený desaťnásobne vyšší počet publikácií v porovnaní s celkovým počtom prác publikovaných do roku 1999. Autormi dvoch najvýznamnejších prehľadných referátov sú Pinnavaia a Beall¹ resp. Ray a Okamoto². V ČR publikoval stručný úvod do problematiky polymérnych nanokompozitov v roku 1999 M. Raab³. Vzhľadom na mimoriadny aplikačný význam tejto témy sú výsledky veľkej časti výskumu dokumentované len v verejných informačných zdrojoch.

Vo všeobecnosti, hlavnou prednosťou nanokompozitov, v porovnaní s mikrokompozitmi, je zlepšenie vlastností pri poriadkovo nižších obsahoch anorganickej zložky a získanie materiálov s kvalitatívne odlišnými vlastnosťami. Takými vlastnosťami sú najmä moduly pružnosti, pevnosti v ťahu, transparentnosť, odolnosť voči priepustnosti kyslíka a termická stabilita. Predkladaný článok je stručným popisom vlastností anorganických prekursorov a prehľadom postupov prípravy polymérnych ílových nanokompozitov.

2. Ílové minerály

Základným predpokladom pre prípravu nanokompozitných materiálov je získanie nanočastíc anorganickej látky. Veľkú skupinu tradičných aditív do plastov tvoria rôzne prírodné materiály. Väčšina z nich sú ako prekursori pre prípravu nanomateriálov nevhodné, pretože mletie, ako obvyklá metóda redukcie veľkosti častíc, je značne obmedzovaná spätnou agregáciou vznikajúcich častíc v dôsledku vzniku povrchového náboja. Rozsah tohoto deja sa progresívne zvyšuje so zmenšovaním primárne vzniknutých častíc. Ďalším dôvodom je značné poškodenie štruktúry pôvodnej látky. Z uvedených dôvodov sa príprava nanočastíc takmer výhradne obmedzuje na syntetické látky. Výnimku z tohoto pravidla predstavuje skupina látok na báze ílových minerálov. Tieto mikrokryštalické vrstevnaté hlinitokremičitany je možné pripraviť aj hydrotermálnou syntézou, avšak cena takto pripravených látok ich diskvalifikuje pre akékoľvek priemyselné využitie.

Štruktúra ílových minerálov (obr. 1) je tvorená rovinnými sieťami SiO_4^{4-} tetraédrov a MO_6^{n-} oktaédrov. Centrálny ión v oktaédroch môže byť reprezentovaný dvojmocnými kationmi Fe^{2+} a Mg^{2+} alebo trojmocnými kationmi Al^{3+} a Fe^{3+} . V prvom prípade sú v oktaédroch obsadené všetky centrálné polohy, v druhom prípade jedna tretina ostáva neobsadená. Prítomnosť alebo neprítomnosť týchto vakancií je zaužívaným kritériom pre delenie ílových minerálov na skupinu dioktaedrických minerálov s trojmocným kationom a skupinu trioktaedrických minerálov s dvojmocným kationom v centrálnych polohách.



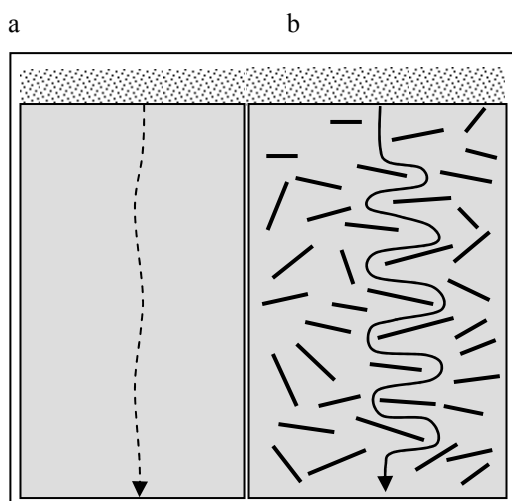
Obr. 1. Schéma výstavbovej štruktúry ílových minerálov; vrchný pohľad na ideálnu vrstvu tetraédrov (vpravo dole); M vo vrstve oktaédrov reprezentuje kationy Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} resp. Fe^{2+}

Tetraedrické a oktaedrické vrstvy sú navzájom viazané cez spoločné atómy kyslíka a vytvárajú tak chemicky veľmi stabilné bloky dvoj- a trojvrstvi. Tieto súvrstvia sú navzájom viazané slabými elektrostatickými silami. Ílové minerály sa v prírode vyskytujú ako aglomeráty kryštalinitov dosahujúce veľkosť niekoľkých jednotiek až desiatok mikrometrov. Avšak existencia slabých väzieb jednak medzi kryštalinitmi a jednak medzi ich štruktúrnymi jednotkami umožňuje získať častice nanometrových rozmerov. Všeobecne sú tieto možnosti závislé na negatívnom náboji dvoj- resp. trojvrstvi, vznikajúceho substitúciou centrálnych atómov tetraedrických a oktaedrických vrstiev za atómy s nižším mocenstvom. Rozsah a typ takýchto substitúcií patria do súboru konvenčných charakteristík ílových minerálov. Separácia vrstiev je možná iba u minerálov s relatívne vysokým nábojom, pretože kompenzáciou tohto náboja hydratovanými kationmi (napr. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sú tieto vrstvy čiastočne separované už v prirodzenom stave. Nopak ílové minerály, obsahujúce vrstvy bez náboja alebo vrstvy s malým nábojom, majú medzivrstvovú vzdialenosť tak nízku, že neumožňuje difúziu žiadneho kvapalného resp. plynného média do medzivrstvového priestoru. Vysoká hodnota náboja súvrstvi však nie je jediným kritériom ovplyvňujúcim existenciu tohto tzv. vnútrokryštalického napučievania. Toto napučievanie môže mať rôzny rozsah; úplné oddelenie silikátových súvrstvi sa nazýva exfoliácia.

Ílové minerály s expandovateľnou štruktúrou reprezentujú najmä smektity (táto skupina zahŕňa minerály

montmorillonit, beidellit, nontronit a hektorit) a minerál vermikulit. Hlavný rozdiel medzi smektitmi a vermikulitom je vo vyššej nábojovej hustote vermikulitu a v lokalizácii náboja; u smektitov pochádza náboj najmä z neekvivalentnej substitúcie v oktaedrických vrstvách, zatiaľ čo vo vermikulite z náhrady atómov kremíka v tetraédroch hlinikom. Bližšie informácie o štruktúre ílových minerálov možno nájsť v monografiách^{4,5}.

Zväčšenie stupňa separácie vrstiev minerálov s expandovateľnou štruktúrou je obvykle založené na iónovej výmene pôvodných medzivrstvových kationov za kationy rozmerovo väčšie, spravidla organické. Tento dej sa nazýva interkalácia. (Všeobecne sa však interkaláciou rozumie vniknutie molekúl do geometricky obmedzených priestorov, bez podmienky iónovej výmeny a zmien štruktúry hostiteľskej látky.) Z hľadiska možnosti prípravy polymérnych kompozitov je významnou prednosťou ílových minerálov značný merný povrch a plochý tvar kryštalinitov. Tieto vlastnosti zohrávajú dôležitú úlohu pri interkaláčnych reakciách, ako aj pri vytváraní väzieb medzi polymérnou maticou a časticami ílových minerálov. Medzifázové interakcie medzi prekurzormi zohrávajú podstatnú úlohu pri separácii hliníkokremičitanových súvrstvi a ovplyvňujú kvalitu väzby medzi organickou a anorganickou zložkou kompozitu. Energia väzby medzi oboma fázami má bezprostredný vzťah jednak k mechanickým vlastnostiam ílových polymérnych kompozitov a jednak k ich termickej stabilite. Pretože mnohé plastické látky sa používajú ako obalové materiály, jed-



Obr. 2. Ilustrácia difúzie plynu cez homogénny polymér (a) a cez polymér s obsahom plochých kryštálinítov ílových minerálov (b)

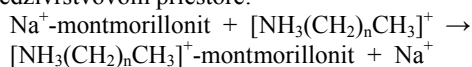
ným z najdôležitejších kvalitatívnych parametrov plastov sú ich difúzne koeficienty pre plyné látky. Plochý tvar kryštálinítov ílov tento parameter zlepšuje v dôsledku výrazného predĺženia difúzných dráh molekúl plynu (obr. 2).

3. Organické deriváty ílových minerálov

Z hľadiska medzifázových interakcií medzi časticami ílových minerálov a organickými prekurzormi hraje významnú úlohu hydrofilný charakter povrchu ílov. Hydrofilnosť povrchu je však v interakciách s polymermi zväčša nevýhodná vlastnosť a preto je nutné meniť charakter tohoto povrchu. Obvyklou požiadavkou na metódu hydrofobizácie je zároveň aj zväčšenie separácie základných vrstiev ílového minerálu. Spravidla sa pre tento účel využíva modifikácia ílových minerálov organickými látkami. V oblasti výskumu polymérnych kompozitov sa tieto látky označujú skratkou OMLS (organic modified layer silicates).

História výskumu organických derivátov ílových minerálov sa začala takmer polstoročie pred objavom prvých ílových nanokompozitov. Z hľadiska priemyselného významu sú najvýznamnejšou skupinou organoílov alkylamónne deriváty montmorillonitu. Prvé práce o týchto látkach boli publikované koncom štyridsiatych a začiatkom päťdesiatych rokov minulého storočia, pričom ich obsah bol zameraný najmä na zisťovanie vzťahu medzi spôsobom prípravy a ich koloidnými vlastnosťami^{6–9}. Orientácia výskumu na koloidné vlastnosti týchto látok súvisela najmä s ich využitím vo forme antisedimentačných aditív do farieb a lakov. Prvý patent na toto využitie bol udelený v roku 1950 (cit.¹⁰). Alkylamónne deriváty montmorillonitu reprezentujú jedny z prvých aplikácií ílov v oblasti kvalifikovanej chémie a doteraz patria aj k najvýznamnejším.

Primárnou reakciou pri interakcii alkylamónnych iónov s montmorillonitom, prebiehajúcou vo vodných suspenziách, je iónová výmena za kationy prítomné v medzivrstvovom priestore:

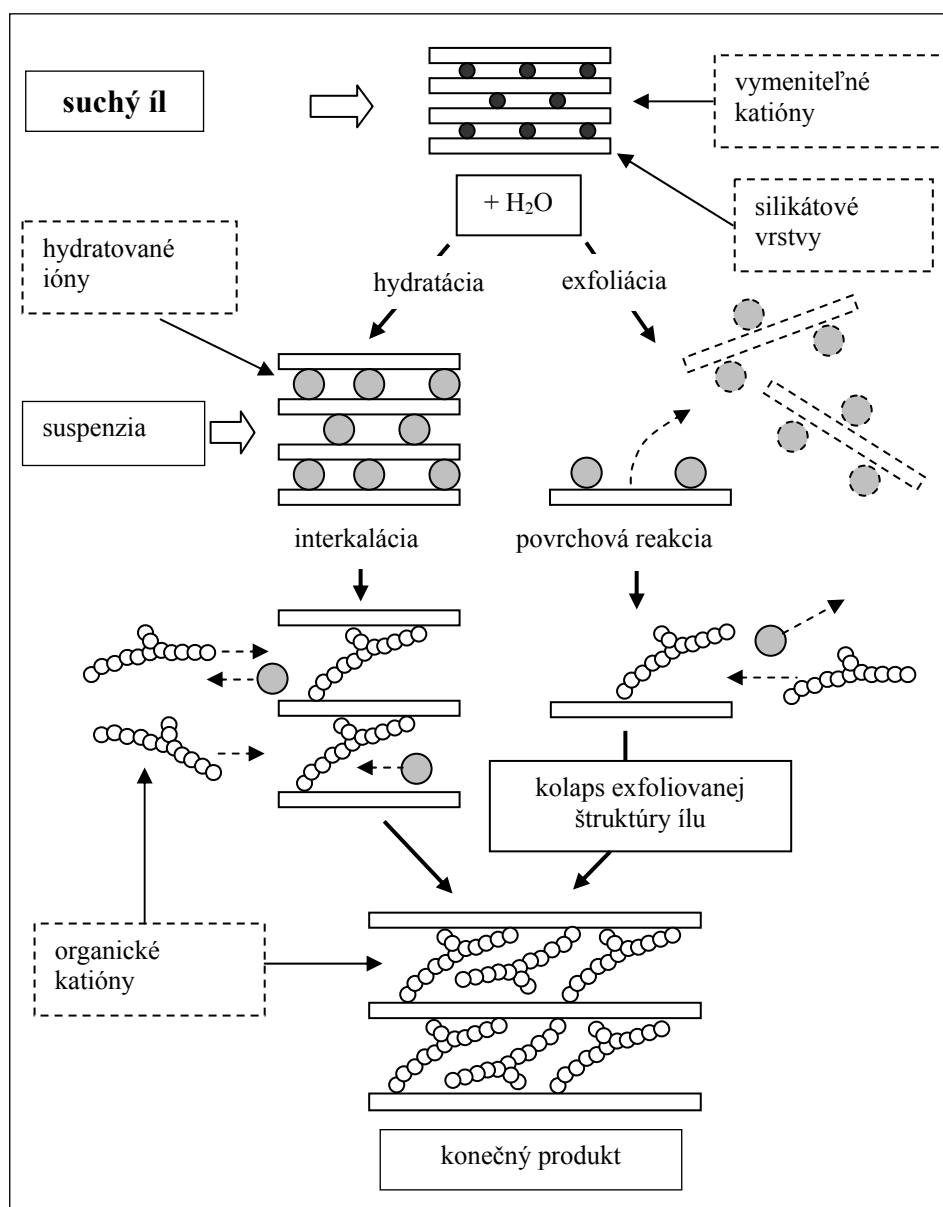


Sekundárnou reakciou je väzba organických kationov, resp. neutrálnych molekúl, na primárne viazanú fázu prostredníctvom van der Waalsových síl. V dôsledku tejto reakcie môže celkový obsah organickej zložky prekročiť hodnotu, zodpovedajúcu kationovýmennej kapacite montmorillonitu.

Príprava OMLS je vo všeobecnosti založená na jednoduchej iónovej výmene, avšak samotný experimentálny postup pozostáva z nasledovných krokov:

1. Príprava vodnej suspenzie resp. koloidného roztoku ílu. V tomto kroku dochádza k mechano-chemickému rozpadu aglomerátov kryštálinítov ílu a zároveň k hydratácii medzivrstvových kationov. Hydratácia kationov vedie k čiastočnej alebo úplnej separácii vrstiev ílového minerálu (obr. 3). Pretože zmena koloidných vlastností ílov je vo všeobecnosti závislá na type kationov v medzivrstvovom priestore, stupeň tejto separácie je možné ovplyvňovať iónovou výmenou pôvodných medzivrstvových kationov. Úplné oddelenie vrstiev expandujúcich ílových minerálov (exfoliáciu) je možné dosiahnuť napríklad premenou prírodných ílov na monoiónické, najčastejšie sodné formy.
2. Reakcia roztoku soli organického kationu s ílovým minerálom. U čiastočne expandovaného ílu dochádza k interkalácii organického kationu, obvykle doprevádzanej ďalším nárastom medzivrstvej vzdialenosti; v prípade exfoliovaného ílu dochádza po iónovýmennej reakcii s organickým kationom ku spontánnemu kolapsu exfoliovej štruktúry; konečný produkt má však väčšiu medzirovinnú vzdialenosť ako v prípade pôvodného, východiskového ílu (obr. 3).
3. Odstránenie kvapalnej fázy. Táto fáza obsahuje nezreagovaný zvyšok organického prekurzora a hydratované anorganické kationy (obvykle Na^+ , Ca^{2+} resp. Mg^{2+}), spolu s komplementárnym aniónom amónnej bázy (napr. Cl^- , CH_3COO^-). Tento krok sa realizuje filtráciou, premytím a sušením.

Mnohé prakticky využiteľné vlastnosti organoílov sú závislé na štruktúre organickej fázy v medzivrstvovom priestore. Väčšina informácií o týchto štruktúrach sa získava z hodnoty medzirovinnnej vzdialenosti (d_{001}). Na hodnote d_{001} sa podieľa hrúbka hlinítkremičitanového súvrstvia a hrúbka medzivrstvového priestoru (obr. 1). Táto hodnota sa pohybuje v závislosti na veľkosti a obsahu organickej zložky v rozsahu 1,2 až 4,0 nm. Závislosť d_{001} od koncentrácie interkalovaného organického podielu má stupňovitý charakter, pretože k zmene vzdialenosti medzi paralelnými silikátovými trojvrstvami dochádza až po vytvorení jednej resp. dvoch vrstiev organickej molekúl. Situáciu pri interkalácii alifatických alkylamónnych iónov ukazuje obr. 4. Na diskontinuálnej zmene d_{001} alkylamónnych deri-

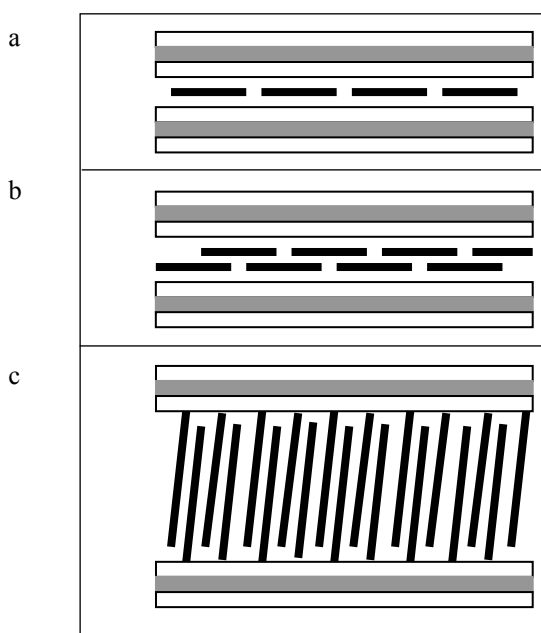


Obr. 3. Obrázok ukazuje základnú schému vzniku organických derivátov ílových minerálov s expandovateľnou štruktúrou

vátov montmorillonitu, pripravených z homologického radu aminov, sú založené aj metódy stanovenia hustoty povrchového náboja smektitov^{11–14}. Najvyššia koncentrácia organickej látky na plošnú jednotku silikátového povrchu sa dosahuje pri tzv. paraľinovom usporiadaní molekúl organickej vrstvy¹⁵. Modely mezivrstvových štruktúr, znázornené na obr. 4, predstavujú však len hraničné prípady, pretože reálne vzorky obsahujú takmer vždy zmes rôznych usporiadaní. Počet produktov interkalačných reakcií (chápané z hľadiska variability mezivrstvových štruktúr) sa spravidla zvyšuje so zvyšujúcim sa podielom organickej zložky. Mezivrstvový priestor je obvykle vyplnený rôz-

mi pseudokryštalickými štruktúrami organickej fázy^{15–18}.

Interpretácia hodnôt d_{001} sa značne komplikuje v takom prípade, ak organicú zložku tvoria látky s komplikovanou štruktúrou alebo zmes niekoľkých látok. Napriek tomu, že v oblasti výskumu ílových minerálov bolo riešeniu týchto problémov venované mnoho prác, z hľadiska prípravy polymérnych kompozitov sa jedná o vedľajší problém. Zásadný rozdiel medzi publikáciami orientovanými na objasnenie mezivrstvových štruktúr v organoíloch a takými, ktoré sú zamerané na prípravu OMLS pre praktické aplikácie, je v tom, že v prvých sa obvykle neuvažuje o vakantných priestoroch medzi orga-



Obr. 4. Schématické znázornenie najtesnejšieho usporiadania alifatických alkylamónnych iónov v medzivrstvovom priestore montmorillonitu; a – jednovrstvové, b – dvojvrstvové, c – „parafínické“¹⁵

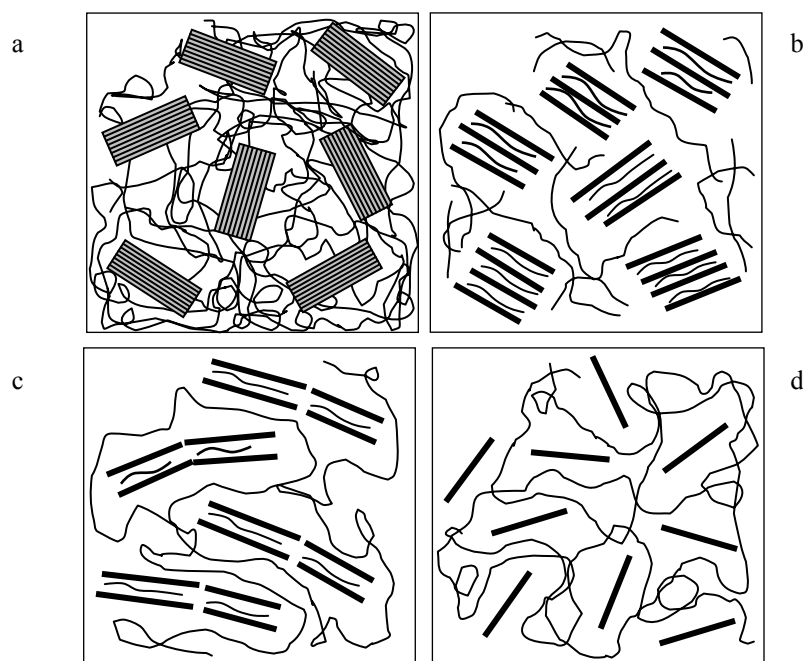
níckymi molekulami; tieto sú však pri príprave polymérnych ílových kompozitov základnou podmienkou, umožňujúcou difúziu organických látok do medzivrstvového

priestoru. Druhý rozdiel spočíva v tom, že prekurzormi pre prípravu prakticky využiteľných OMLS sú zväčša substituované a rozvetvené amóniové alebo fosfóniové katióny; tieto zabezpečujú nielen lepšiu interakciu s polymérom, ale môžu obsahovať rastové centrá polymerizácie monomérov.

Všeobecne možno konštatovať, že pre rôzne typy aplikácii OMLS existuje relatívne úzka oblasť optimálneho obsahu organickej zložky, pri ktorej je zabezpečená jednak dostatočná separácia hlinitokremičitanových súvrství a jednak určitá kvalita externého povrchu ílových častíc.

4. Typy polymérnych ílových nanokompozitov

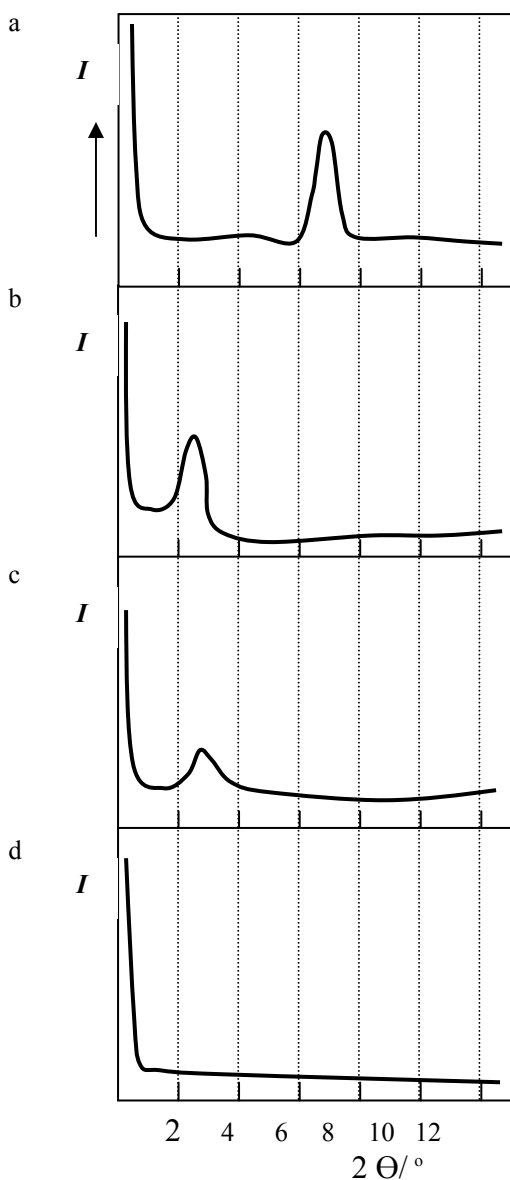
Polymérne ílové nanokompozity zahŕňujú tri hraničné typy štruktúr, ktoré sú schématicky znázornené na obr. 5. Termínom „interkalovaný nanokompozit“ sa označuje kompozit, obsahujúci hlinitokremičitanové vrstvy s interkalovanou organickou zložkou. V tzv. „interkalovaných a flokulovaných nanokompozitoch“ sú silikátové dvojvrstvia spojené hranami do agregátov s malým počtom základných jednotiek. Spájanie vrstiev ílových minerálov cez hrany je spôsobené odlišným chemickým charakterom hrán hlinitokremičitanových vrstiev od vlastností bazálnych plôch; v dôsledku toho pri interkalačných reakciách obvykle tieto hrany zostávajú voľné. V poslednom type nanokompozitov (tzv. „exfoliované, resp. rozvrstvené nanokompozity“), sa dosahuje najvyšší stupeň separácie



Obr. 5. Schématické znázornenie rôznych typov ílových kompozitov; a – mikrokompozit, b – interkalovaný nanokompozit, c – interkalovaný a flokulovaný nanokompozit, d – rozvrstvený (exfoliovaný) nanokompozit

základných štruktúrnych jednotiek ílových minerálov. Jednotlivé dvoj- resp. trojvrstvia sú navzájom oddelené a v polymérnej matici sú distribuované náhodne.

Medzi uvedenými typmi polymérnych ílových kompozitov je možné pozorovať významné kvalitatívne rozdiely. Pretože hlavný rozdiel medzi mikro- a nano-



Obr. 6. Fragменты RTG дифракционных записей полимерных композитов на базе полипропилена и монтмориллонита; **посун максима дифракционного пика d_{001} smerom k nižším uhlom je dôsledkom interkalácie organického katiónu; postupný zánik difrakcie je spôsobený znižovaním koncentrácie paralelne orientovaných vrstiev монтмориллонита**; a – mikrokompozit s obsahom nemodifikovaného монтмориллонита, b – mikrokompozit s obsahom монтмориллонита модификованého октадецилтриметил-амонным катионом, c – интеркалованý a флокулованý нанокompозит, d – rozvrstvený нанокompозит

kompozitmi, resp. medzi rôznymi typmi nanokompозитov, spočíva v stupni separácie jednotlivých súvrství ílových minerálov, používa sa stupeň separácie ako jedna z hlavných charakteristík týchto materiálov. Pre tento účel sa využíva najmä transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) a RTG difrakčná analýza. Prvá metóda poskytuje priame informácie o veľkosti a tvare častíc, výskyte defektov v jednotlivých zložkách kompozitu, ako aj defektov na ich rozhraní. Napriek výhodám TEM, problémom tejto metódy je časová náročnosť prípravy vzoriek a problém reprezentatívnosti výsledkov pre celý objem kompozitu. Na rozdiel od mikroskopickej analýzy plošných objektov, RTG difrakčná analýza poskytuje presnú a reprezentatívnu informáciu o vzdialenosti medzi základnými súvrstviami ílového minerálu a kvalitatívnu informáciu o vzájomnej orientácii kryštálov. Použitie RTG difrakčnej analýzy pri rozlišovaní rôznych typov kompozitov ilustruje obr. 6. Z priebehu kriviek je vidieť, že ideálny stav – získanie rozvrstveného nanokompозitu – je identifikovateľný absenciou RTG difrakcie, ako dôsledok zániku posledných zvyškov paralelného usporiadania základných stavebných jednotiek ílových minerálov.

5. Metódy prípravy polymérnych ílových nanokompозитov

Pre prípravu ílových polymérnych nanokompозитov sa využívajú tri metódy. Prvá metóda – interkalácia polyméru z roztoku, sa zakladá na zmiešaní vodnej suspenzie ílového minerálu s vodným roztokom polyméru alebo – v prípade vo vode nerozpustných polymérov – dispergáciou OMLS v roztoku polyméru v organickom rozpúšťadle. Produkt sa získa odstránením rozpúšťadla, následne po interkalačnej reakcii. Problémom tejto metódy je dosiahnutie úplnej exfoliácie ílového minerálu. Metóda je vhodná pre nepolárne resp. nízko polárne polyméry a jej použitie je možné iba pre určité kombinácie polyméru a rozpúšťadla. Takto pripravené nanokompозity na báze polyetylénoxidu a монтмориллонита, resp. hektoritu, sú známe od roku 1992 (cit.¹⁹). Najčastejšie používané rozpúšťadlá sú voda, metanol, acetonitril, benzonitril, xylén a ich zmesi. Metóda bola využitá na prípravu kompozitov na báze polyetylénu²⁰, polyimidov²¹, polyvinylalkoholu²², polyvinylpyrolidónu²³ a ďalších. Anorganickú zložku tvorí obvykle монтмориллонит. Výhodou tejto metódy sú nízke teploty prípravy, spravidla blízke laboratórnej teplote; nevýhodou je používanie organických rozpúšťadiel.

Pri tzv. interkalačnej polymerizácii *in situ* (resp. polykondenzácii) sa suspenzia ílového minerálu zmieša s monómrom. V prvej fáze monómér vniká do medzivrstvového priestoru a následne polymerizuje alebo polykondenzuje; konečný produkt je polymérna matica s homogénne rozptýlenými silikátovými súvrstviami. Prekurzormi sú OMLS s obsahom kationov alkylamónnych, substituovaných alkylamónnych alebo amónnych kationov aminokyselín. Interkalačná polymerizácia prebieha napri-

klad pri polymerizácii ϵ -kapolaktámu na montmorillonite modifikovanom aminokyselinami²⁴. Katióny ω -aminokyselín slúžia pre otvorenie kruhu molekuly ϵ -kapolaktámu; ich karboxylové skupiny pôsobia ako centrá, na ktorých rastú reťazce poly(ϵ -kapolaktámu) a tak plynule vzájomne separujú silikátové vrstvy, čo v konečnom dôsledku môže viesť až k exfoliácii. Metóda sa používa aj pri syntéze polyesteru, polyuretánu, polymetylmakrylátu a polystyrénu^{1,2,25–28}. Metóda interkalačnej polymerizácie *in situ* sa líši od interkalácie polyméru z roztoku použitím vyšších teplôt, obvykle pohybujúcich sa v intervale 50 až 280 °C. V niektorých prípadoch sa polymerizácia iniciuje γ -žiarením^{26,27}. Metódou interkalačnej polymerizácie sa najčastejšie podarilo pripraviť exfoliované nanokompozity.

Posledná metóda prípravy ílových nanokompozitov – interkalácia polyméru z taveniny, sa realizuje dispergovaním OMLS v tavenine polyméru; oddelenie vrstiev silikátu umožňuje značné šmikové napätie vznikajúce pri miešaní týchto viskózných tavenín. Metóda nevyžaduje použitie rozpúšťadiel a preto priemyselné technológie založené na tomto princípe sú z ekologického aj ekonomického hľadiska prijateľnejšie. Na druhej strane, nízke rýchlosti difúzie do medzivrstvového priestoru, v porovnaní s roztokovými metódami, je nutné kompenzovať zvyšovaním teploty taveniny a kvalitou technického zariadenia. Metódou je možné pripraviť exfoliované nanokompozity. Najrozšírenejším využitím tejto metódy je príprava nanokompozitov na báze polypropylénu (PP). Problém prípravy týchto kompozitov je v tom, že polymér, neobsahujúci polárne skupiny, nie je možné priamo interkalovať do medzivrstvového priestoru ílových minerálov. Tento problém sa rieši tavením tzv. funkcionalizovaného PP-OH oligoméru s OMLS a následne s nemodifikovaným PP (cit.²⁹). V súčasnosti najrozšírenejšia látka pre prípravu funkcionalizovaných oligomérov je maleinanhydrid; prvýkrát bola použitá v roku 1997 (cit.³⁰). Všeobecne sa látky používané pre tento účel označujú ako kompatibilizátory.

Napriek tomu, že v niektorých prípadoch je možné pre prípravu ílových nanokompozitov použiť rôzne metódy, obvykle nie je možné z rovnakých prekursorov získať identický produkt rôznymi metódami. Príčinou sú významné rozdiely v mechanizmoch interakcií medzi organickou a anorganickou fázou.

6. Záver

Použitie ílových minerálov pre prípravu polymérnych nanokompozitov má racionálne dôvody, ktoré spočívajú predovšetkým v chemickej štruktúre, tvare kryštalinitov a v nízkej cene týchto látok. Napriek všeobecne rozšírenému optimizmu o perspektívach polymérnych ílových nanokompozitov, je potrebné konštatovať, že príprava týchto látok naráža na mnohé vážne problémy, súvisiace predovšetkým s obtiažnym dosahovaním exfoliácie ílových minerálov na najnižších štruktúrnych úrovniach a podobne s obtiažnym vytváraním pevnej väzby medzi hlinito-

kreičitanovými vrstvami a polymérnou maticou. Vonkajším prejavom týchto problémov je stále nízky podiel reálnej výroby týchto látok na celkovej produkcii polymérnych kompozitov, ale aj mimoriadna publikačná aktivita v tejto výskumnej oblasti.

Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry SR (grant č. 2/3102/23 a grant č. 2/6180/6).

Autor ďakuje RNDr. L. Kuchtovi, PhD. (Katedra anorganickej chémie PRIF UK, Bratislava) za všetky kritické pripomienky k predloženému textu.

LITERATÚRA

1. Pinnavaia T. J., Beall G. W.: *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley, New York 2000.
2. Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539 (2003).
3. Raab M., Křesálek V., Sova M.: *Plasty Kauc.* 36, 5 (1999).
4. Newman A. C. D.: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. John Wiley & Sons, New York 1987.
5. Meunier A.: *Clays*. Springer, Berlin 2005.
6. Jordan J. W.: *Min. Mag.* 28, 598 (1949).
7. Jordan J. W.: *J. Phys. Colloid. Chem.* 53, 294 (1949).
8. Jordan J. W., Hook B. J., Finlayson C. M.: *J. Phys. Chem.* 54, 1196 (1950).
9. Jordan J.W., Williams F.J.: *J. Phys. Chem.* 137, 40 (1954).
10. Jordan J. W. (National Lead Company): US patent No 2 531 440; *Chem. Abstr.* 45, 1340 (1951).
11. Lagaly G., Weiss A.: *Proc. 4th Int. Clay Conference, Tokyo 5–10 Sept. 1969* (Heller L. ed.), 1, s. 61. Tokyo 1969.
12. Jouany C., Chassin P.: *Colloids Surf.* 27, 289 (1987).
13. Stanjek H., Friedrich R.: *Clay Miner.* 21, 183 (1986).
14. Olis A. C., Malla P. B., Douglas L. A.: *Clay Miner.* 25, 39 (1990).
15. Jeagal G., Weiss A.: *Kolloid-Z. Z. Polymere* 237, 364 (1970).
16. Lagaly G., Weiss A.: *Kolloid.-Z. Z. Polymere* 238, 485 (1970).
17. Lagaly G., Weiss A.: *Kolloid.-Z. Z. Polymere* 248, 968 (1971).
18. Jesenák K., Slosiariková H., Fajnor V. Š.: *Chem. Listy* 87, 557 (1993).
19. Aranda P., Ruiz-Hitzky E.: *Chem. Mater* 4, 1395 (1992).
20. Jeon H. G., Jung H. T., Lee S. W., Hudson S. D.: *Polym. Bull.* 41, 107 (1998).
21. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *Polym. Prep.* 32, 65 (1998).
22. Zhao X., Urano K., Ogasawara S.: *Colloid Polym. Sci.* 267, 899 (1989).
23. Francis C. W.: *Soil Sci.* 115, 40 (1973).
24. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 8, 1174

- (1993).
25. Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y. H., Kotaka T., Tateyama H.: *Polymer* 41, 3887 (2000)
 26. Hlavatý V., Oya A.: *J. Thermal Anal.* 46, 521 (1996).
 27. Hlavatý V., Oya A.: *Acta Univ. Carolinae Geol.* 38, 217 (1996).
 28. Hlavatý V., Fajnor V. Š.: *J. Thermal Anal.* 67, 113 (2002).
 29. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 137 (1997).
 30. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.: *Macromolecules* 30, 6333 (1997).

K. Jesenák (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Polymer-Clay Nanocomposites**

Polymer-clay systems are the only nanocomposites prepared from natural materials. They consist of polymer matrix and aluminosilicate platelets with sizes of 100–200 nm and thicknesses of 0.6–1.0 nm. In general, the clay nanocomposites, when compared with microcomposites, have better mechanical and optical properties, higher thermal stability and lower permeability to gases. The paper deals with the structure and properties of clay precursors and with the methods of preparation of the nanocomposites.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ KONCENTRACE FETUINU-A POMOCÍ NOVĚ VYVINUTÉ IMUNOTURBIDIMETRICKÉ METODY

DAVID STEJSKAL^a, MICHAL KARPÍŠEK^b,
LUDĚK ŠPRONGL^c, LENKA KOTKOVÁ-
VESELÁ^d, PETRA SEITLOVÁ^a, LENKA
KADALOVÁ^a a PAVLÍNA SOLICHOVÁ^a

^a Oddělení laboratorní medicíny Nemocnice Šternberk p.o., Jívavská 20, 785 16 Šternberk, ^b Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Palackého 1–3, 612 00 Brno, ^c Centrální laboratoř Šumperská nemocnice a.s., Nerudova 41, 787 52 Šumperk, ^d Biovendor laboratorní medicína a.s., Evropská 873, 644 42 Modřice
david.stejskal@quick.cz, michal.karpisek@email.cz,
sprongl@nemspk.cz, vesela@biovendor.cz

Došlo 4.12.06, přepracováno 12.12.06, přijato 11.1.07.

Klíčová slova: fetuin-A, imunoturbidimetrie, metabolický syndrom, ateroskleróza, urolitiáza

Úvod

Fetuin-A (α 2-Heremans Schmid glykoprotein, AHSG) je protein, který je produkován játry. Skládá se ze dvou řetězců (A a B) a jeho homologa byla popsána u řady živočišných druhů. Gen pro tento protein je umístěn na chromosomu 3q27.

Fetuin-A má v organismu řadu funkcí; zcela zásadní je jeho schopnost vázat krystaly hydroxyapatitu a inhibovat receptor pro inzulin (inhibice autofosforylace a tyroxin kinasové aktivity inzulínového receptoru).

V řadě studií bylo prokázáno, že snížení koncentrace fetuinu-A (např. u osob s nefrotickým syndromem, renální insuficiencí, u pacientů se záněty, malnutricí, atp.) vede ke zvýšení rizika vzniku aterosgenních cévních lézí, kardiovaskulárních příhod a vyšší celkové i kardiovaskulární mortalitě.

Zvýšené hladiny fetuinu-A naopak nacházíme typicky u pacientů s metabolickým syndromem (jeho zvýšení vede k inhibici receptoru pro inzulin a související inzulínové rezistenci).

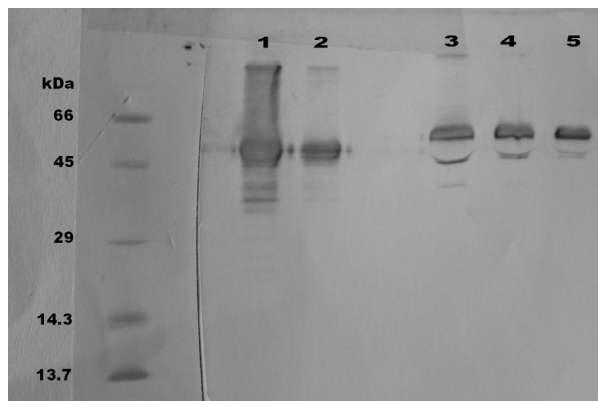
Fetuin-A také moduluje fagocytózu apoptotických buněk makrofágy (ovlivňuje průběh zánětu) a inhibuje na cytokinech závislou osteogenezu. Myši s deficitním genem pro AHSG mají poruchu růstu, zvýšenou kostní tvorbu

závislou na cytokinech, zvýšenou inzulínovou senzitivitu, menší množství tělesného tuku a zvýšené vylučování glukosy.

Experimentální část

Příprava protilátky, použitý kalibrátor

Kozí protilátka proti lidskému fetuinu-A byla připravena imunizací 2 zvířat nativním lidským fetuinem-A, který byl izolovaný z lidské plasmy (Athens Research & Technology) (obr. 1). Po opakované imunizaci zvířat ($5 \times 0,5$ mg proteinu, cyklus 1 měsíc) bylo odebráno anti-sérum, z něhož byla precipitací síranem amonným izolována imunoglobulinová frakce obsahující protilátky proti lidskému fetuinu-A. Z tohoto imunoglobulinového preparátu byl následnou dialýzou proti 0,1M fosfátovému pufru (pH 7,2) odstraněn zbytkový síran, roztok byl stabilizován přidávkem azidu sodného na výslednou koncentraci 0,15 mM, naředěn fosfátovým pufrům na původní objem antiséra a používán pro turbidimetrii. Kalibrátor byl připraven ředěním nativního lidského fetuinu-A na koncentraci $12,5 \text{ mg l}^{-1}$ v 0,1 M fosfátovému pufru (pH 7,2).



Obr. 1. Detekce fetuinu-A pomocí imunoblotu; Gel: 14 % PAGE, neredukující. Primární protilátka: polyklonální kozí protilátka proti lidskému fetuinu-A, ředění 1 mg l^{-1} . Sekundární protilátka: konjugát křenové peroxidasy a polyklonální králičí protilátka proti kozí protilátce (DAKO), ředění $0,5 \text{ mg l}^{-1}$. Substrát: 0,08% roztok diaminobenzidinu (DAB), 0,3% peroxid vodíku. Popis vzorků: 1) fetuin-A: purifikovaný protein 1 mg/dráha , 2) fetuin-A: purifikovaný protein $0,1 \text{ mg/dráha}$, 3) lidské sérum: ředěno $200\times$, 4) lidské sérum: ředěno $400\times$, 5) lidské sérum: ředěno $800\times$

Popis turbidimetrické metody pro stanovení fetuinu-A v lidském séru a moči

Fetuin-A byl stanoven imunoturbidimetricky na analyzátoru Ilab600 (Instrumentation Laboratory, Itálie). Do květy bylo pipetováno 340 μl (reakční fosfátový pufr se 7% obsahem polyethylenglykolu 6000) a 40 μl protilátky (1 mg ml^{-1}). Vzniklý zákal byl měřen „two point end“ metodou (měření v 5. a 10. minutě), primární vlnová délka 340 nm, sekundární vlnová délka 700 nm. Sérové vzorky byly ředěny 10 \times a vzorky moče byly měřeny neředěné. Pro analýzy bylo použito 10 μl vzorku.

Klinické testování nefelometrické metody

Byly vyšetřeny čtyři skupiny osob: A) 27 vysoce rizikových jedinců s anamnézou koronární příhody, B) 41 obézních pacientů s diagnózou diabetes mellitus 2. typu a rezistencí na inzulin, C) 19 osob zdravých, bez obezity, D) 36 pacientů s recidivující urolitiázou v anamnéze ve srovnání s 20 osobami s negativní urologickou anamnézou.

Výsledky a diskuse

Funkční charakteristika imunoturbidimetrické metody

V imunoturbidimetrickém testu nebyla zjištěna křížová reaktivita u vzorků sér následujících zvířat: myš, krysa, králík, ovce, koza, kráva, prase, kůň.

Pro ověření funkčnosti metody byla zjištěna její správnost a přesnost jak při použití vzorků séra, tak i moče.

Sérum

Správnost metody byla ověřena testem standardního přídatku (spiking recovery) a v testu linearitě ředění (dilution linearity). Sérové vzorky dvou pacientů byly obohaceny o +5, +10 a +20 mg l^{-1} fetuinu-A, současně s ředěním 10 000 \times , a byla zjišťována zpětná výtěžnost, vyjádřená jako poměr získané/očekávané hodnoty koncentrace fetuinu-A. Rozmezí výtěžnosti bylo 93,9–98,5 %. V testu linearitě ředění byly testovány dva sérové vzorky, které byly nejprve ředěny 10 000 \times , a následně dále ředěny 20 000 \times , 40 000 \times a 80 000 \times . Rozmezí výtěžnosti bylo 96,0–109,7 %.

Přesnost metody byla testována jako opakovatelnost výsledků u 4 vzorků séra o různé koncentraci fetuinu-A a vyjádřena jako variační koeficient v sérii (intra-assay; $n=8$) i reprodukovatelnost výsledků mezi sériemi měření (inter-assay; $n=5$). Hodnota variačního koeficientu (CV) byla pro intra-assay < 5,0 % a pro inter-assay < 7,5 %.

Mez stanovitelnosti metody je definována jako nejnižší stanovitelná koncentrace fetuinu-A; tato hodnota

vyjadřuje koncentrace fetuinu-A, která odpovídá absorbanci vypočítané podle vzorce: průměrná absorbance slepého vzorku ($n=6$) $\pm 3 \times$ směrodatná odchylka průměru slepého vzorku. Tato koncentrace odpovídala hodnotě 0,35 mg l^{-1} . Mez detekce (CV < 10 %), představující nejnižší měřitelnou koncentraci fetuinu-A, byla 0,5 mg l^{-1} .

Moč

Vzorky moče vykazovaly v testu linearitě ředění i v testu standardního přídatku uspokojivé hodnoty výtěžnosti (85–120 %), opakovatelnost i reprodukovatelnost byla za stejných podmínek jako v případě séra < 8 %. Mez stanovitelnosti v moči odpovídala hodnotě 0,4 mg l^{-1} , mez detekce pak hodnotě 0,6 mg l^{-1} .

Klinické testování imunoturbidimetrické metody

Při klinickém sledování sérového fetuinu-A v diagnostice kardiovaskulárního rizika bylo zjištěno, že osoby s anamnézou koronární příhody mají hodnoty významně nižší než kontrolní skupina (mediány fetuinu-A v g l^{-1} : 0,4 vs. 0,7; $P < 0,01$).

U jedinců s obezitou a metabolickým syndromem byl fetuin-A v séru také ukazatelem s vysokou diagnostickou senzitivitou. Jedinci s metabolickým syndromem měli hodnoty fetuinu-A významně vyšší (medián hodnot byl 1,1 g l^{-1} ; $P < 0,01$).

U osob s recidivující urolitiázou byla diagnostická efektivita fetuinu-A taktéž dostatečná (senzitivita 82 %, specificita 80 % při cut-off hodnotě < 0,6 mg l^{-1}). Jedinci s recidivující urolitiázou v anamnéze měli nižší hodnoty fetuinu-A v moči ve srovnání s osobami bez anamnézy urolitiázy (mediány 0,65 mg l^{-1} vs. 4,1 mg l^{-1} ; $P < 0,01$).

Závěrem ke klinickému testování pro validaci metody, jak v séru, tak v moči, lze říci, že byly potvrzeny hypotézy o tom, že jedinci s metabolickým syndromem mají vyšší hodnoty fetuinu-A v séru (1, 5, 6, 7) než osoby bez něj a osoby s kardiovaskulárními komplikacemi mají hodnoty výrazně nižší (2, 3, 4). Fetuin-A z tohoto pohledu vykazuje dostatečnou diagnostickou efektivitu. Vůbec poprvé jsme prokázali, že stanovení fetuinu-A v moči by mohlo mít diagnostický význam u osob s recidivující urolitiázou.

Závěr

Byla navržena a optimalizována diagnostická souprava na turbidimetrické stanovení fetuinu-A v séru i moči. Analytické charakteristiky metody jsou uspokojivé a v současné době byla ukončena validace pro získání značky CE, po jejímž získání bude tato souprava k dispozici k rutinnímu diagnostickému testování.

První výsledky klinického testování jsou velice zajímavé a odpovídají hypotézám o tom, že fetuin-A v moči by mohl být významným ukazatelem pro stanovení dia-

gnózy monitorování efektu terapie jedinců s recidivující urolitiázou a v séru ukazatelem pro potvrzení přítomnosti metabolického syndromu, resp. rizika kardiovaskulárních komplikací.

LITERATURA

1. Mathews S. T., Singh G. P., Ranalletta M., Cintron V. J., Qiang X., Goustin A. S., Jen K. L., Charron M. J., Jahnen-Dechent W., Grunberger G.: *Diabetes* 51, 2450 (2002).
2. Ketteler M.: *The Lancet* 361, 827 (2003).
3. Stenvinkel P., Wang K., Qureshi A. R., Axelsson J., Pecoits-Filho R., Gao P., Barany P., Lindholm B., Jogestrand T., Heimbürger O., Holmes C., Schalling M., Nordfors L.: *Kidney Int.* 67, 2383 (2005).
4. Wang A. Y., Woo J., Lam C. W., Wang M., Chan I. H., Gao P., Lui S. F., Li P. K., Sanderson J. E.: *Nephrol. Dial. Transplant* 20, 1676 (2005).
5. Ix J. H., Shlipak M. G., Brandenburg V. M., Ali S., Ketteler M., Whooley M. A.: *Circulation* 113, 1760 (2006).
6. Lehtinen A. B., Burdon K. P., Lewis J. P., Langefeld C. D., Ziegler J. T., Rich S. S., Register T. C., Carr J. J., Freedman B. I., Bowden D. W.: *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 127, 1232 (2006).
7. Mathews S. T., Rakhade S., Zhou X., Parker G. C., Coscina D. V., Grunberger G.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 350, 437 (2006).

D. Stejskal^a, M. Karpíšek^b, L. Šprongl^c, L. Kotková-Veselá^d, P. Seitlová^a, L. Kadalová^a, and P. Solichová^a (^a Department of Laboratory Medicine, Hospital, Šternberk, ^b University of Veterinary Medicine and Pharmacy, Brno, ^c Central Laboratory, Hospital, Šumperk, ^d Biovendor Laboratory Medicine, Modřice): **Assessment of Fetuin-A Concentration by a New Immunoturbidimetric Method**

Development, validation and clinical testing of a routine immunoturbidimetric method of fetuin-A measurement are presented. First results of its clinical testing confirm the hypotheses on the use of serum fetuin A for the diagnostics of metabolic syndrome and cardiovascular atherogenic complications. Fetuin-A measurement in urine is used in recurrent form of urolithiasis.

Firma **ZN Software** nabízí všem čtenářům Chemických listů počítačový program **CHEMLISTY**. Program **CHEMLISTY** je databáze názvů článků vyšlých v Chemických listech od roku 1997. Nad databází je komfortní vyhledávací program, umožňující vyhledávání podle klíčových slov a/nebo podle autorů a/nebo podle slov v názvu článku.

Pro předplatitele Chemických listů je cena programu 500,- Kč za jednu instalaci, aktualizace programu a databáze zdarma. Pro ostatní čtenáře je cena programu 1000,- Kč a aktualizace programu a databáze na požádání.

Více informací najdete na www.znsoftware.cz

NÁVRH MATEMATICKÉHO MODELU PRO OPTIMALIZACI VYTVÁŘENÍ SMĚSÍ SPALITELNÝCH ODPADŮ PRO SPALOVNY

PETR BYCZANSKI^a a KAREL OBROUČKA^b

^a Ústav geoniky AV ČR, Studentská 1768, 708 33 Ostrava-Poruba, ^b Centrum environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba
byczanski@ugn.cas.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Došlo 27.5.05, přepracováno 13.3.06, přijato 16.3.06.

Klíčová slova: odpady, spalování odpadů, energetické využití (odpadů), vytváření spalitelných směsí, spalovací pec, sklad odpadů

Obsah

1. Úvod
2. Základní předpoklady
3. Spojitý výběr odpadů do dávky ke spálení
4. Diskrétní výběr odpadů do dávky ke spálení
5. Další společné aspekty
6. Závěr

1. Úvod

V posledních desetiletích je věnována značná pozornost odborníků možnostem využívání energetického obsahu spalitelných odpadů. Uvedený přístup je podporován i současnými legislativními opatřeními, která v odpadovém hospodářství upřednostňují dva základní postupy, a to jednak materiálové využití odpadů jako druhotné suroviny, jednak energetické využití spalitelných odpadních látek z průmyslu i komunální sféry.

K tomu, aby byly naplněny podmínky pro energetické využití stanovené platným zákonem o odpadech (zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech v platném znění¹), je vyžadováno splnění dvou základních předpokladů. Vedle povinnosti prokázat využití tepla získaného (vzniklého) spalováním odpadu jde zejména o podmínku, aby po zapálení odpadu již nebylo při jeho následném spalování nutno přivádět podpůrné palivo.

S ohledem na rozmanitost různých odpadů, které je možno odstraňovat (zneškodňovat) jejich spalováním, je zřejmé, že pro zajištění výše uvedených podmínek jsou nezbytná určitá „organizační“ opatření. Ne každý spalitelný odpad má totiž dostatečnou minimální výhřevnost, kte-

rá by zabezpečila jeho samostatné spalování bez dalšího přívodu tepla zvenčí systému. Odpady se navíc vyznačují značnou nehomogenitou, vysokým obsahem vlhkosti a balastních látek a často i různých škodlivin, při jejichž spalování vznikají nebezpečné emise znečišťující ovzduší. Uvedené skutečnosti nepříznivě ovlivňují nejen průběh vlastního spalovacího procesu, ale i možnost účelného využití vzniklého tepla, a v neposlední řadě i spolehlivost a efektivní funkci jednotlivých technologií čištění spalin²⁻⁷.

Jeví se proto nezbytné řízeně ovlivňovat složení a výslednou výhřevnost jednotlivých dávek odpadů dodávaných do spalovací pece ke spálení a to takovým způsobem, aby se vlastnosti dílčí „dávky“ odpadů z hlediska svých významných parametrů měnily co nejméně, případně, aby se hodnoty těchto parametrů měnily pokud možno plynule. Touto optimalizací složení vsázky je možno zabezpečit nejen žádoucí průběh spalovacích procesů při nízké (optimálně nulové) spotřebě podpůrného a dodatečného paliva, ale rovněž optimální využití vzniklého odpadního tepla (např. konstantní výroba páry), a to při spolehlivé funkci čištění spalin, neboť jednotlivé stupně čištění mohou v tomto případě pracovat v určitém stálém režimu.

Řešení uvedeného problému však vyžaduje řízení složení dílčích vsázek (zavážených do spalovací pece obvykle v půlhodinových nebo hodinových intervalech) v reálném čase. V tomto případě je řešení možné pouze při použití počítače, s jehož pomocí může operátor na spalovně provést požadovaný výběr odpadů. Přitom musí být k dispozici databáze spalitelných odpadů, jejichž spalování a energetické využití se v konkrétní uvažované spalovně realizuje.

Cílem výzkumu popsání v tomto sdělení bylo vytvořit matematický model pro řízení vsádek kontinuálních spaloven. Nezbytný laboratorní výzkum základních termochemických vlastností spalitelných odpadů a zpracování výsledné databáze bylo realizováno v rámci řešení úkolu VaV/720/16/03 s názvem „Výzkum spalování odpadů“⁸ (zadaného v rámci veřejné soutěže vyhlášené MŽP) a v rámci řešení projektu GA ČR ev. č. 106/01/1547 s názvem „Výzkum termochemických a fyzikálních vlastností odpadů s cílem optimalizace spalování a hledání alternativních metod“. Po vybavení pracoviště a zpracování podkladů pro databázi odpadů^{9,10} byl navržen základní matematický model¹¹ řešící optimalizaci vytváření směsí spalitelných odpadů.

2. Základní předpoklady řešení

Principy procesu. Proces termického zpracování odpadů jejich řízenou oxidací (spalováním) může být realizován v různých konstrukčních typech spalovacích pecí na odpad^{6,7} pracujících periodicky (přerušovaně) nebo kontinuálně (spojitě).

Kontinuálně pracující pece. Používají se pece roštové, rotační a jiné. Pracují po uvedení pece na provozní teplotu po dobu jedné nebo více pracovních směn, ale i po dobu několika dnů, týdnů či měsíců, nepřetržitě s plynulým

(quazikontinuálním) přívodem nových dávek odpadu i plynulým odvodem produktů (plynných produktů spalování i tuhých zbytků). Přitom doba pobytu dílčí dávky odpadu v reakční komoře, v níž spalování probíhá, je cca 2 hodiny. Čerstvá dávka odpadu je vsazována do pece vyhřáté na potřebnou teplotu, což zajistí rychlý průběh procesu.

Periodicky pracující pece. Používají se pece komorové, muflové apod. Dávka odpadů určená ke spálení je vsazena do studené pece najednou v množství, které odpovídá hmotnostní a tepelné kapacitě pece, a (po vyhřátí komory dodatečného spalování na předepsanou teplotu) je následně zapálen podpůrný hořák, jehož účelem je vyhřátí reakční komory pece včetně odpadu, v ní uloženého, na zápalnou teplotu; postupně dochází k růstu teploty a probíhají jednotlivé fáze spalování odpadu (odpaření vlhkosti, odplynění, zapálení plynné hořlaviny, zapálení odpadu ...). Proces končí prakticky úplným spálením odpadu uloženého do pece; následuje chlazení tuhých zbytků v peci, jejich odstranění a vyčištění pece. Pec je takto (po cca 10–12 hodinách od začátku procesu) připravena k nasazení další vsázky spalitelných odpadů.

Zaměření matematického modelu. Navržený matematický model je zaměřen na kontinuálně pracující spalovny, které v současnosti pro své nesporné výhody tvoří významnou část kapacit spalovacích pecí na odpad. Model by bylo možné použít s malými úpravami i na spalovny periodicky pracující a na výrobní alternativního paliva.

U kontinuálně pracujících spaloven je pro jejich provozní funkci důležitá logistika zásobování spalovny odpady určenými ke spálení. Většina provozovaných spaloven průmyslového (nebezpečného) odpadu má vybudován mezisklad odpadů, jehož účelem je vyrovnaní nerovnoměrností vlastností přímých dodávek odpadu do spalovny. Tento mezisklad je obvykle realizován ve dvou základních verzích. Jednou možností je tzv. kontejnerový systém, založený na výběru celých obsahů skladovacích kontejnerů (např. v počtu 3 až 4 kontejnerů) do dílčích dávek odpadů ke spálení. Tento postup se používá obvykle u menších spaloven. Druhou možností pak je uskladnění odpadů ve velkoobjemových betonových zásobnících (bunkrech), například v počtu 4 až 10 zásobníků, v nichž jsou uskladněny různé spalitelné odpady. Výběr odpadů ke spálení spočívá v tomto případě v odběru určitého množství (určité hmotnosti) odpadu z několika vybraných zásobníků tak, aby byla dodržena celková požadovaná hmotnost jedné dílčí vsázky.

Cíl vytvoření modelu. Cílem je modelování procesu přípravy odpadních směsí a jeho následné využití pro zajištění co nejplynulejšího chodu spalovny, a to pro případ, kdy má spalovna svůj vlastní vyrovnávací sklad odpadů.

Princip řešení. Jádrem řešeného problému je vzájemné smíchávání jednotlivých druhů spalitelných odpadů tak, aby se výsledné parametry spalovacího procesu (výhřevnost, obsah síry, obsah dalších znečišťujících látek) měnily co nejplynuleji, resp. nevybočovaly z předem daných rozsahů. Při využití tepla je žádoucí, aby jeho pro-

dukce příliš nekolísala, resp. aby se měnila pouze pozvolna. Odstraňování škodlivin ze spalin vyžaduje použití jistých technologií^{6,12}. Pro správnou funkci koncových technologií je výhodné, aby se vlastnosti odpadních proudů měnily jen málo nebo měnily plynule. Například, oproti situaci, kdy v jedné dávce je velký obsah síry (kyselých složek) a v další žádný, je výhodnější, když obě dávky budou mít jejich poloviční obsah. Proces „odstraňování kyselých složek“ bude ekonomičtější a účinnější, potřebné chemikálie budou lépe využity.

Podmínky řešení. Kdyby se odpady dávkovaly do pece přímo tak, jak jsou dováženy, nebylo by co řídit. Proto předpokládáme, že spalovna má jistý prostor pro „pozdržení“ některých odpadů. Toto nemusí být realizováno pouze tím, že spalovna má svůj velký sklad. Ekvivalentní možností je, že jednotliví producenti hlásí, co mají přichystáno, a dispečink spalovny zpětně oznamuje, kdy a jaké množství má být dovezeno.

Při vytvoření matematického modelu byl použit předpoklad, že existuje jistá konečná množina producentů odpadů a z toho plynoucí jistá konečná množina možných druhů spalitelných odpadů. Tyto odpady byly formálně očíslovány. Index odpadu je označen symbolem j .

Příklad konkrétní situace:

Index odpadu, j	Odpad
1	zaolejované textilie
2	plastové obaly
3	obalový papír

Dále byl použit předpoklad, že i množina vlastností důležitých z hlediska spalování je konečná. Tyto sledované vlastnosti jsou označeny názvem veličiny a indexovány symbolem i .

Příklad konkrétní situace:

Index veličiny, i	Veličina
1	výhřevnost odpadu, kJ kg^{-1}
2	obsah síry v odpadu, $\text{hm.}\%$
3	obsah chloru v odpadu, $\text{hm.}\%$

Označování charakteristik odpadu: Předpokládá se, že hodnoty veličin jsou vztaženy na jednotku hmotnosti odpadu. Pro označování potřebných údajů byla zavedena konvence

veličina údaj odpad

Index nalevo udává sledovanou veličinu (vlastnost), index napravo udává druh odpadu. Tímto pozičním rozlišením se zabrání možným nedorozuměním a odstraní se nutnost neustálého opakování významu indexů v jednotlivých vzorcích.

Nejdůležitějším výchozím údajem je zastoupení „veličiny i “ v jednotkovém množství „odpadu j “. Označíme si jej i_k_j . Např. 1_{k_1} je výhřevnost odpadu „zaolejované textilie“.

V ideálním případě jsou hodnoty přesné a známé hod-

noty. V praxi je znalost omezena pouze na nějaké pravděpodobnostní rozložení hodnot a je zatížena nejistotou. Např. může být známa střední hodnota a rozptyl nebo rozsah intervalu výskytu. Pokud není konkrétní hodnota známa, je možno využít údajů z vytvořené databáze odpadů⁸.

Další formalizace a upřesňování popisu chodu spalovny již značně závisí na uspořádání skladu odpadů a způsobu výběru odpadů do dávky do spalovací pece.

3. Spojitý výběr odpadů do dávky ke spálení

Asi nejjednodušší případ nastává, když uspořádání skladu spalovny lze znázornit dle schématu uvedeného na obr. 1.

Systém dávkování. Jednotlivé druhy odpadů jsou uskladněny v oddělených boxech. Dávka odpadů ke spálení je tvořena odběry určitých množství (hmotností) odpadů z jednotlivých skladovacích boxů. Aktuální hmotnost „odpadu j“ označíme M_j . Předpokládejme, že hmotnost q dávky ke spálení je předem dána např. konstrukcí a tepelným režimem spalovací pece.

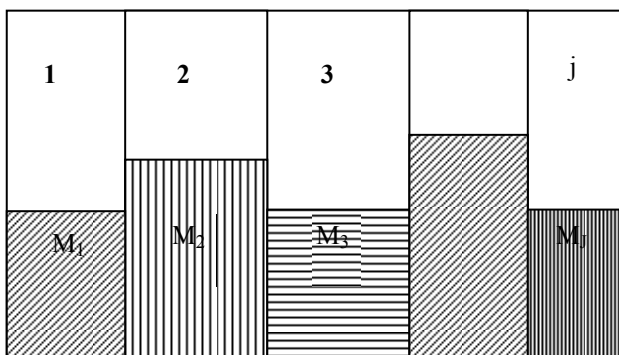
Hledané hmotnosti jednotlivých druhů odpadů v dávce ke spálení (m_j) musí splňovat omezení plynoucí z podmínky, že je možné vybírat pouze z toho, co je k dispozici na skladě, a že je nutné dodržet celkovou hmotnost dávky ke spálení.

$$0 \leq m_j \leq M_j \quad (1)$$

$$\sum_j m_j = q \quad (2)$$

Cílem řízení je zajistit co nejplynulejší chod spalovny (spalovací pece).

Označme si hodnoty důležitých veličin v předchozí dávce symbolem i^h . Chod spalovací pece by byl nejplynulejší, kdyby byla pro všechny důležité veličiny splněna



Obr. 1. Uspořádání skladu spalovny se skladovacími boxy

podmínka, že je jejich hodnota v dané vsádce rovna hodnotě pro vsádku předchozí:

$$i^h = \sum_j i^k_j \cdot m_j \quad \text{pro } i = 1, 2, \dots$$

I přes průběžné doplňování skladu novým odpadem by zřejmě časem (po namíchání mnoha dávek) došlo k tomu, že by tyto rovnosti nemohly být splněny. Některý druh odpadu by se hromadil, jiného druhu by se nedostávalo.

Proto je nutné požadavek na neměnnost některých vstupních parametrů zmírnit. Mírou proměnnosti vstupní veličiny je rozdíl mezi její hodnotou v předchozí vsádce a v nové vsádce:

$$i^h - \sum_j i^k_j \cdot m_j$$

Protože malé rozdíly mají na režim spalování menší vliv než rozdíly velké, byl k hodnocení změn vstupních veličin použit kvadrát rozdílu:

$$\left[i^h - \sum_j i^k_j \cdot m_j \right]^2$$

Za celkovou míru neplynulosti chodu spalovací pece byl použit vážený součet čtverců odchylek:

$$\sum_i i^w \cdot \left[i^h - \sum_j i^k_j \cdot m_j \right]^2$$

Váhy jednotlivých veličin i^w jsou voleny tak, aby respektovaly dvojí hledisko:

- relativní důležitosti jednotlivých veličin,
- převedení hodnot na společné měřítko.

Požadavek co největší plynulosti chodu spalovny se potom vyjádří jako minimalizace celkové míry neplynulosti režimu:

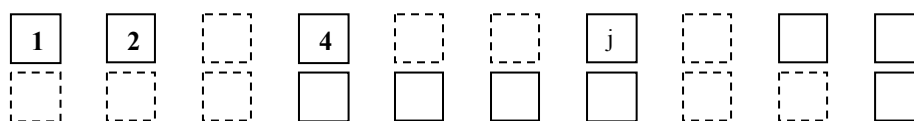
$$\sum_i i^w \cdot \left[i^h - \sum_j i^k_j \cdot m_j \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{minimální} \quad (3)$$

Problém nalezení hodnot m_j splňujících (1), (2), (3) je úlohou kvadratického programování^{13, 14}.

4. Diskrétní výběr odpadů do dávky ke spálení

Radikálně odlišné uspořádání skladu spalovny lze znázornit obr. 2. Odpady jsou v tomto případě umístěny v očíslovaných kontejnerech, prázdná místa ve skladu resp. prázdné kontejnery jsou vyznačeny tečkovaně. Do dávky ke spálení vstupují celé obsahy jednotlivých kontejnerů. Namíchání dávky ke spálení je ekvivalentní výběru jisté podmnožiny ze všech aktuálně přítomných kontejnerů.

Vložení obsahu kontejneru j do vsádky označme po-



Obr. 2. Uspořádání skladu spalovny se skladovacími kontejnery

mocí hodnoty veličiny p_j

$p_j = 1$... kontejner vybrán

$p_j = 0$... kontejner nevybrán.

Namíchání dávky odpadní směsi vede na kombinatorickou úlohu:

$$p_j \in \{0,1\} \quad (4)$$

$$q_{od} \leq \sum_j \mu_j \cdot p_j \leq q_{do} \quad (5)$$

$$\sum_i w \cdot \left[i \cdot h - \sum_j \kappa_j \cdot \mu_j \cdot p_j \right]^2 = \text{minimální} \quad (6)$$

μ_j značí hmotnost odpadu v kontejneru.

5. Další možnosti řešení

První otázkou po formalizaci procesu namíchání dávky je, zdali řešení vycházející ze splnění vztahů (1)–(3) nebo (4)–(6) je jedinou možností řešení. Dodržení platnosti vztahů (1) a (2) resp. (4) a (5) je neoddiskutovatelné. Místo vztahu (3) resp. (6) je další realistickou možností, že pro některé veličiny ze společného kritéria je požadováno dodržení nějakých omezení, např.

$$\sum_{i \neq 2} w \cdot \left[i \cdot h - \sum_j \kappa_j \cdot m_j \right]^2 = \text{minimální}$$

$$\sum_j \kappa_j \cdot m_j < \text{mez}$$

Příkladem je požadavek, aby obsah síry nepřekročil jistou mez a ostatní veličiny byly ponechány ve společném minimalizovaném kritériu. Předpokládejme, že jsme schopni obě uvedené úlohy řešit. Vystává otázka, zda bude řízení spalovny podle takto navrženého modelu užitečné. Je pravděpodobné, že se na počátku zavedení tohoto omezení projeví příznivě. Průběhy sledovaných veličin budou určitě méně kolísat oproti náhodně připravovaným dávkám. Po delší době se ale zřejmě projeví to, že některé druhy odpadů budou zůstávat neúměrně dlouho na skladě.

Pro optimalizaci režimu je proto nutno vzít v úvahu

i stáří odpadu. Do modelu je nutno přidat ještě nějakou urgenci, která bude způsobovat růst pravděpodobnosti výběru do dávky s rostoucím stářím odpadu.

6. Závěr

Procesy spalování odpadů jsou z procesního hlediska doprovázeny značným stupněm nepřesnosti. Důvodem je především značná nehomogenita vlastností spalovaného odpadu, ať již z pohledu základních charakteristik ovlivňujících chemickou stránku procesu (obsah hořlaviny, obsah škodlivin, výhřevnost, zápalná teplota), tak i z hlediska různé zrnitosti (kusovosti) spalovaných odpadních látek a různé míry vlhkosti. Dávkování směsi je diskrétní, dané počtem kontejnerů nebo drapáků sázecího jeřábu, obsahy škodlivin jsou dosti často pouze odhadnuty.

I přesto byl učiněn pokus o modelování tvorby vsázky do spalovacího procesu, jehož cílem je zvýšení plynulosti tepelné práce spalovny. Byl navržen přibližný postup zmenšení míry neplynulosti a zajištění požadavku, aby některý druh odpadu nezůstával neúměrně dlouho na skladě.

Navržené modelové řešení tvorby vsázky pro spalovací pec na odpad bylo využito při řešení úkolu VaV/720/16/03 Výzkum spalování odpadů⁸. V rámci diplomové práce¹⁵ byly vytvořeny programy realizující numerické řešení vztahů (1)–(3) a (4)–(6) se zahrnutím stáří odpadu. Tyto byly pro oba systémy ověřeny v rámci měřených experimentů na provozovaných spalovnách nebezpečných průmyslových odpadů^{8,16,17}.

Tato práce vznikla v rámci řešení a za finanční podpory projektu ev.č. VaV/720/16/03 „Výzkum spalování odpadů“, vyhlášeného ve veřejné soutěži MZP.

Seznam symbolů

κ_j	hodnota veličiny i v jednotkovém množství odpadu j
M_j	hmotnost odpadu j ve skladovacím boxu
m_j	hmotnost odpadu j v dávce ke spálení
q	hmotnost dávky odpadu ke spálení
h	hodnota veličiny i v předchozí dávce
w	váha veličiny i
μ_j	hmotnost odpadu v kontejneru j

p_j	přítomnost kontejneru j v dávce odpadu ke spálení
q_{od}	minimální hmotnost dávky odpadu ke spálení
q_{do}	maximální hmotnost dávky odpadu ke spálení
j	index odpadu
i	index veličiny

LITERATURA

1. Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech (v platném znění). Sbírka zákonů ČR, částka 71, ročník 2001.
2. Suess M. J. (ed.): Solid Waste Management. *Selected Topics*. World Health Organization, Copenhagen 1983.
3. Bilitewski B., Hardtle G., Marek K.: *Abfallwirtschaft*. Springer Verlag, Berlin 1991.
4. Brunner C. D.: *Incineration Systems. Selection and Design*. Van Nostrand Reinhold, New York 1984.
5. Rybín M.: *Spalování paliv a hořlavých odpadů v ohništích průmyslových kotlů*. SNTL, Praha 1985.
6. Obroučka K. a kol.: Termické zneškodňování odpadů. Zpráva o řešení projektu Tempus SJEP TTRIMM 07689, Modul: Waste Management. VŠB-TU Ostrava 1997.
7. ČSN 06 3090. *Zařízení pro termické zneškodňování odpadů*. ČNI, Praha 1997.
8. Obroučka K.: Závěrečná zpráva o řešení veřejné zakázky ev.č. VaV/720/16/03 „Výzkum spalování odpadů“. VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií, listopad 2005.
9. Obroučka K., Fiedor J., Dědicová J., Stročková M.: Termochemické charakteristiky spalitelných odpadů. Zpráva o řešení projektu GA ČR č. 106/01/1547, VŠB-TU Ostrava, prosinec 2003.
10. Obroučka K., Fiedor J., Dědicová J., Stročková M.: *Acta Metallurgica Slovaca*, č. 4, 2005.
11. Byczanski P., Obroučka K.: Optimalizace vytváření směsí spalitelných odpadů. Zpráva o řešení projektu GA ČR 106/01/1547, VŠB-TU Ostrava, březen 2003.
12. Stern A. C.: *Air Pollution*. Academic Press, New York 1968.
13. Havrda J.: *Matematické programování*. SNTL, Praha 1972.
14. Mañas M.: *Optimalizační metody*. SNTL, Praha 1979.
15. Ferkovič J.: *Diplomová práce*. VŠB-TU Ostrava, 2005.
16. Obroučka K., Ferkovič J.: Optimalizace tvorby vsázek pro spalovny odpadů. *Proceedings of 9th International Scientific Conference „Energy Transformations in Industry“*, High Tatras, Slovakia, June 2005.
17. Obroučka K., Ferkovič J.: Časopis Odpadové fórum č. 12, s. 27–30 (2005).

P. Byczanski^a and K. Obroučka^b (^a*Institute of Geonics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Ostrava*, ^b*Centre of Environmental Technologies, VSB – Technical University of Ostrava*): **Mathematical Model for Burning Waste Mixtures in Incinerator Optimization**

Due to material and size inhomogeneity as well as to the contents of moisture, ballast and materials producing dangerous emissions in combustion, it is necessary to control composition and the caloric value of waste batches put to combustion furnace. The batches should differ in their important parameters only little and their changes should be slow. The optimization of charge composition guarantees the desirable course of combustion, low fuel consumption, optimum heat utilization and reliable functioning of flue gas cleaning. The paper presents a mathematical model algorithm for incinerator operation. A prerequisite for its application is a database of characteristics of combustible wastes.

ŠTÚDIUM VPLYVU PODMIENOK PRÍPRAVY NA ŠTRUKTÚRU PORÉZNEHO SiO₂ FTIR SPEKTROSKOPIOU

JANA PAGÁČOVÁ^a, ALFONZ PLŠKO^a, IVETA STAŇOVÁ^a, EUGEN JÓNA^a, JANA MÜLLEROVÁ^b, PETR EXNAR^b, ANTON LUKÁČ^a a LÝDIE MARČEKOVÁ^a

^a Katedra chémie a technológie anorganických materiálov, Fakulta priemyselných technológií, Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka, I. Krasku 1809/34, 020 01 Púchov,
^b Katedra chémie, Fakulta pedagogická, Technická univerzita v Liberci, Hálkova 6, 461 17 Liberec
pagacova@fpt.tnuni.sk

Došlo 17.10.05, prijaté 26.4.07.

Kľúčové slová: porézny SiO₂, FTIR, štruktúra

Úvod

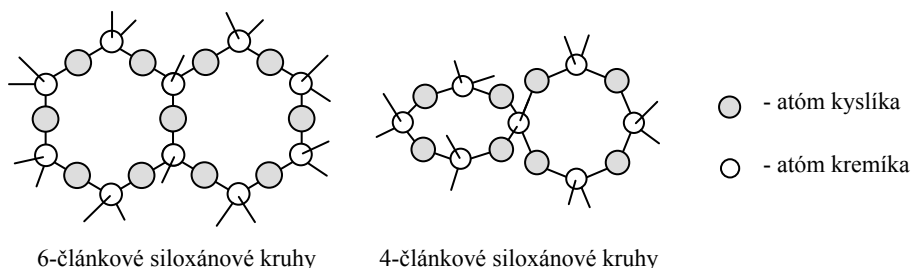
Porézne materiály na báze SiO₂ nachádzajú v poslednom období čoraz väčšie uplatnenie v mnohých oblastiach priemyslu^{1–7}. Využívajú sa najmä ako separačné médiá, nosiče katalyzátorov alebo plnivo. Pre rôzne aplikácie porézneho SiO₂ sú dôležité vlastnosti, ako je napr. špecifický povrch, porozita, štruktúra pórov, schopnosť viazania sa s inými látkami. Tieto vlastnosti sú v značnej miere závislé od štruktúry SiO₂, ktorá je ovplyvňovaná podmienkami prípravy¹.

Štruktúra materiálov na báze SiO₂ pripravených z roztokov alkoxidov alebo kremičitanov je vo všeobecnosti výsledkom hydrolyzných a kondenzačných reakcií, ktoré závisia od podmienok prípravy, ako je pH, teplota, katalyzátor, použité východiskové látky, ich pomer a pod.^{1,2,8,9}. Počas niekoľko prvých minút od začiatku hydrolyzy sa tvoria čiastočne hydrolyzované monoméry, ktoré

potom kondenzujú za tvorby reťazcových alebo cyklických polymérov^{1,10}. V závislosti od pH roztoku vedú kondenzačné reakcie k rôznym štruktúram. V prípade použitia kyseliny ako katalyzátora prebieha proces cez polykondenzačný mechanizmus za tvorby trojrozmernej siete⁹. Pri nízkom pH hydrolyzujú koncové skupiny ochotnejšie než „stredové“ skupiny, čo podporuje tvorbu lineárnych alebo náhodne rozvetvených polymérov¹⁰. V prípade alkalického katalýzy prebieha tvorba gélu cez časticový mechanizmus⁹. Pri vysokom pH prebiehajú kondenzačné reakcie primárne medzi koncovými a stredovými reťazcami, čím sa podporuje tvorba vysoko kondenzovaných klastrov¹⁰.

Z roztokov alkoxidov sa za podmienok stredných hodnôt pH (~ 8–3) získajú mezoporézne gély, pretože kondenzácia je rýchlejšia než hydrolyza, čo má za následok tvorbu vysoko rozvetvených kremičitanových jednotiek. Tieto tvoria klastrom podobné štruktúry, ktorých spájanie vedie k mezoporéznym oblastiam medzi nimi. Keď sa pH znižuje, kondenzácia sa stáva rýchlosť limitujúcou a výsledkom sú náhodne rozvetvené a relatívne lineárne polyméry tvoriace tesne pretkané gély, ktoré sú po sušení mikroporézne⁸. Okyslením roztokov kremičitanov vznikajú pri nižšom pH mikroporézne kremičité gély, zatiaľ čo pri vyšších hodnotách pH dochádza k vzniku mezoporézných gélov^{3,4}.

Vyšetrovaním tvorby štruktúrnych siloxánových kruhov pomocou NMR a infračervenej spektroskopie (IR) sa zistilo, že v počiatkových štádiách hydrolyznej reakcie alkoxysilánov sa tvoria cyklické tetraméry, ako aj diméry alebo lineárne triméry^{1,11–13}. Počas ďalšej polykondenzácie prechádzajú diméry a triméry na cyklické siloxánové (Si-O-Si) jednotky, ktoré obsahujú z prevažnej časti štyri alebo šesť atómov kremíka^{11,14–17}. Pre kremičité gély sa predpokladá, že tetraédrické jednotky sú prevažne usporiadané v siloxánových 4-článkových kruhoch¹⁴. West a spol.¹⁵ na základe kvantovo-mechanických výpočtov ukázali, že cyklické siloxánové tetraméry sú energeticky výhodnejšie než reťazcové, a navrhli, že najvhodnejšou predstavou pre polymerizáciu je vzájomné spájanie 4-článkových siloxánových kruhov, ktoré sú termodynamicky viac zvýhodňované. Nevyklučuje sa však aj prítomnosť menej napínaných 6-článkových kruhov, ktoré sú zvýhodňované kineticky^{11,14,15}.



Obr. 1. Schématické znázornenie dvoch typov siloxánových kruhov¹¹

Spektra kremičitých materiálov sú vo všeobecnosti charakterizované hlavnými absorpčnými pásmi priradenými rôznym vibračným módom Si-O-Si väzieb. V oblasti 700 až 1300 cm^{-1} je prisúdenie absorpčných pásov špecifickým molekulovým pohybom podrobne preštudované, a preto sa tieto môžu považovať za „odtláčok prsta“ pre SiO_2 (cit.¹⁸). Pásky v blízkosti 460 cm^{-1} a 800 cm^{-1} patria deformačnej $\rho(\text{Si-O-Si})$ resp. symetrickej valenčnej vibrácii $\nu_{\text{S}}(\text{Si-O-Si})$ (cit.^{11,16,19,20}). Dominantný pás blízko $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ je priradený asymetrickej valenčnej vibrácii $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$. Pás je sprevádzaný silným ramenom na strane vyššieho vlnočtu (pri $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) (cit.^{11,19,21}). Vibrácia $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ závisí od stupňa zosieťovania kremičitej siete. Pás pri vyššom vlnočte (1100 cm^{-1}) indikuje silné zosieťovanie siete, čo je charakteristické pre zásadito hydrolyzované gély. Pásky pri nižších vlnočtoch (1030 cm^{-1}) sa pozorovali v spektrách slabozosieťovaných, kyslo hydrolyzovaných vzoriek²². Absorpčný pás pri $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ je väčšinou priradený $\nu(\text{Si-OH})$ módu^{20,23}, ale niektorí autori^{16,19–21,24} poukázali na to, že tento pás tiež môže obsahovať príspevky od Si-O^- valenčných vibrácií.

V dôsledku väzbových Coulombových interakcií na dlhšie vzdialenosti sa vibračné módy štiepia na dve zložky – priečnu optickú (TO) a pozdĺžnu optickú (LO). LO-TO štiepenie troch hlavných vibrácií sa nachádza v rôznych oblastiach IR spektra. Kolísavý mód má LO zložku pri $\sim 507 \text{ cm}^{-1}$ a TO zložku pri $\sim 457 \text{ cm}^{-1}$. Pri symetrickom Si-O-Si valenčnom móde sa LO zložka nachádza pri $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ a TO zložka pri $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$. Rameno pásu nachádzajúce sa pri $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ súvisí väčšinou s LO zložkou, TO zložka sa vyskytuje okolo 1070 cm^{-1} (cit.^{11,19,20}). Povaha ramena sa môže vysvetľovať ako rozšírené označenie LO zložky asymetrickej valenčnej TO zložky alebo ako zmiešaný LO-TO mód s dominantným LO charakterom. LO zložky módov pri nízkom a strednom vlnočte sa v IR spektrách väčšinou nepozorujú¹⁹.

Cieľom tejto práce je sledovanie vplyvu teploty a pH počas prípravy na základné štruktúrne jednotky porézneho SiO_2 pripraveného zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu. Na sledovanie sa využila infračervená spektroskopia, pretože z informácií, ktoré poskytuje, je možné uvažovať napr. o priebehu gelácie, štruktúrnych jednotkách, porozite, zvyškových silanolových skupinách (ktoré určujú hydrofobicitu) a iných štruktúrnych defektoch¹⁶.

Experimentálna časť

Porézny SiO_2 sa pripravil zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu, v ktorom bol mólový pomer $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1$. Pri príprave sa postupovalo tak, že do zmesi vody a kyseliny sírovej vyhriatej na príslušnú teplotu sa za miešania pridával roztok kremičitanu sodného konštantnou rýchlosťou. Požadovaná hodnota pH sa udržiavala prídávaním H_2SO_4 (1:1). Po skončení prídávania roztoku kremičitanu sa vzorky miešali 1 h, sušili pri $\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$, premývali destilovanou vodou a znova sušili. Podmienky prípravy

Tabuľka I

Označenie vzoriek a podmienky prípravy vzoriek

Teplota [$^\circ\text{C}$]	Označenie vzoriek pri pH		
	2,5	4,5	5,5
60	K	J	T
70	S	Y	Z
80	N	O	U

vzoriek sú uvedené v tabuľke I.

Infračervené spektra porézneho SiO_2 sa merali technikou viacnásobného odrazu na FT-IR spektrofotometri Spectrum One (výrobca Perkin-Elmer) v oblasti 4000 až 700 cm^{-1} . Pred meraním sa drvením upravovali iba vzorky pripravené pri pH 2,5. Infračervené spektra vzoriek v oblasti 700–360 cm^{-1} sa merali aj transmisnou technikou na prístroji Magna-IR Spectrometer 750 NICOLET. Vzorky sa pre meranie pripravili vo forme KBr tabliet.

Pre kvantifikáciu hlavných pásov sa infračervené spektra v rozsahu 770–1280 cm^{-1} podrobili separácii pásov za použitia programu Matlab. Separácia sa vykonala nelineárnou metódou najmenších štvorcov za predpokladu, že jednotlivé pásky majú tvar Gaussových kriviek.

Z hodnôt relatívnych intenzít zistených zo separácie pásov sa podľa nasledujúcich vzťahov vypočítali pomery jednotlivých štruktúrnych jednotiek $(\text{SiO})_4$ a $(\text{SiO})_6$ a jednotlivých skupín Si-OH a Si-O^- k celkovej kremičitej sieti (Si_c), ako aj hodnota (Si-O_d) , ktorá predstavuje pomer relatívnych intenzít skupín Si-OH a Si-O^- k celkovej kremičitej sieti¹¹:

$$\%((\text{SiO})_x/\text{Si}_c) = 100 \times \frac{\text{int}(\text{SiO})_x}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

kde $x = 4$ alebo 6 ;

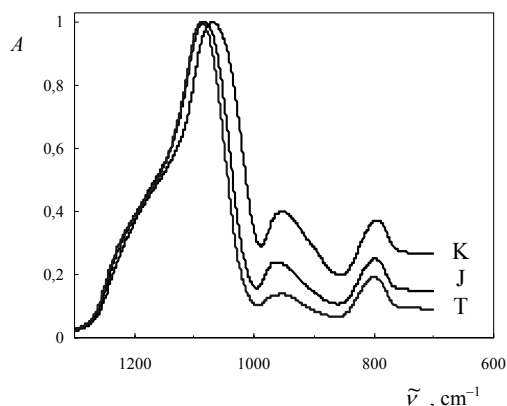
$$\%((\text{Si-y})/\text{Si}_c) = 100 \times \frac{\text{int}(\text{Si-y})}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

kde $y = \text{OH}$ alebo O^- .

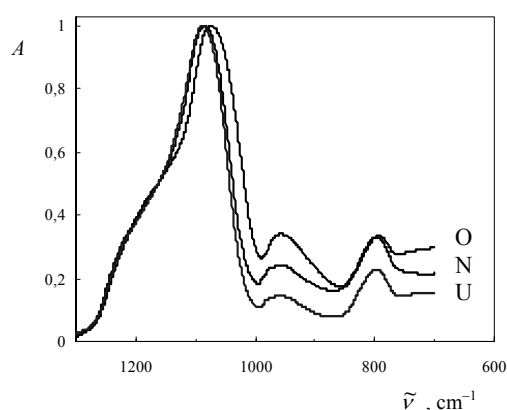
$$\%(\text{Si-O}_d) = 100 \times \frac{\text{int}(\nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}{\text{int}(\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si}) + \nu(\text{Si-OH}) + \nu(\text{Si-O}^-))}$$

Výsledky a diskusia

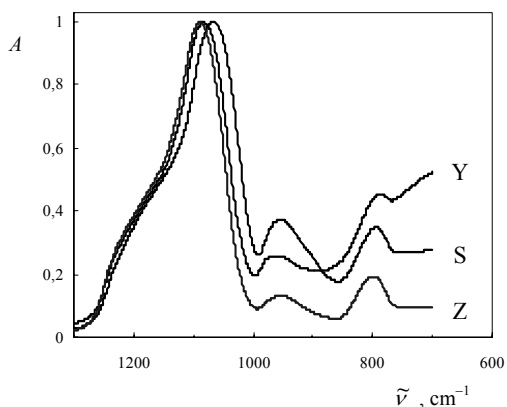
Infračervené spektra vzoriek porézneho SiO_2 v oblasti 1300–700 cm^{-1} , merané technikou viacnásobného odrazu, sú pre jednotlivé teploty zrážania uvedené na obr. 2–4. Na obr. 5 sú IR spektra vybraných vzoriek v oblasti 700 až 360 cm^{-1} merané transmisnou technikou. Spektra sa upravili normalizovaním na najintenzívnejší absorpčný pás – $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ pri $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, resp. $\rho(\text{Si-O-Si})$ pri $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$. Vlnočty a priradenia jednotlivých pásov v sledovanej oblasti 1300–360 cm^{-1} sú uvedené v tab. II.



Obr. 2. Reflexné IR spektrá vzoriek K, J, T, (viď tab. I)



Obr. 4. Reflexné IR spektrá vzoriek N, O, U



Obr. 3. Reflexné IR spektrá vzoriek S, Y, Z

Tabuľka II
Priradenia hlavných pásov v spektrách porézneho SiO₂

Vlnóčet [cm ⁻¹]	Priradenie
~ 1080	$\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$
950	$\nu(\text{Si-OH a Si-O}^-)$
800	$\nu_S(\text{Si-O-Si})$
~ 560	$\nu(\text{Si-O})$ spojený s $\delta(\text{O-Si-O})$ a $\delta(\text{Si-O-Si})$ (v 4-článkových kruhoch)
470	$\rho(\text{Si-O-Si})$

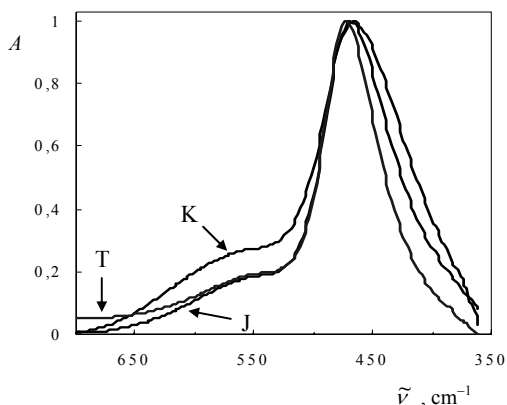
Z obr. 2 až 4 vidieť, že so zvyšovaním pH zrážania sa maximum pásu asymetrickej valenčnej vibrácie $\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$ okolo 1080 cm⁻¹ posúva k vyššiemu vlnóču. Podľa práce²⁶ tento posun odráža zvyšovanie pevnosti Si-O-Si siete po-

čas kondenzácie. Podobný trend v posune k vyšším vlnóčtom je i pri pásoch Si-OH vibrácie (~ 950 cm⁻¹) a symetrickej valenčnej vibrácie $\nu_S(\text{Si-O-Si})$ pri ~ 800 cm⁻¹. S rastúcou hodnotou pH zrážania sa znižuje intenzita pásu v blízkosti 950 cm⁻¹, ktorý patrí Si-OH vibrácii. Toto zniženie intenzity naznačuje znižujúce sa množstvo Si-OH, príp. Si-O⁻ skupín v dôsledku polykondenzácie^{22,23}. Mierny posun tohto pásu k vyššiemu vlnóču môže byť spôsobený zvýšením silovej konštanty Si-OH (cit.²²). Vplyv teploty pri danom pH sa na tvar infračervených spektier, ako aj na pozíciu sledovaných pásov, výraznejšie neprejavil.

Pri vyhodnocovaní IR spektier sa vychádzalo zo skutočnosti, že vo vzorkách sú dominantné najmä 4- a 6-článkové kruhy^{11,16}. O ostatných štruktúrnych jednotkách (lineárne diméry, triméry atď.), ktoré sa tiež môžu nachádzať v kremičitom géli v počiatočných štádiách hydrolyzynej reakcie^{1,25}, sa predpokladalo, že sú vo vzorkách prítomné v zanedbateľnom množstve.

Predpoklad prítomnosti 4-článkových kruhov sa potvrdil meraním IR spektier v oblasti pod 700 cm⁻¹, kde sa nachádzajú dva absorpčné pásy (obr. 5). Pás pri najnižšom vlnóče v okolí 470 cm⁻¹ sa priradil deformačnej $\rho(\text{Si-O-Si})$ vibrácii¹¹. Malý, ale zreteľný absorpčný pás pri ~ 560 cm⁻¹ je niektorými autormi^{16,27,28} na základe teoretických výpočtov priradený siloxánovým 4-článkovým kruhom, presnejšie povedané vibrácii 4-článkového kruhu, ktorá je výsledkom spojenia valenčných Si-O s O-Si-O a Si-O-Si deformačnými módmami²⁹. Pri zvýšení hodnoty pH z 2,5 na 4,5 sa intenzita tohto pásu znižuje, z čoho sa predpokladá, že so zvyšovaním pH zrážania sa znižuje množstvo 4-článkových kruhov v prospech iných štruktúrnych jednotiek, napr. 6-článkových kruhov. Vplyv teploty sa na pozíciu a tvar pásov v blízkosti 470 cm⁻¹ a 560 cm⁻¹ výraznejšie neprejavil.

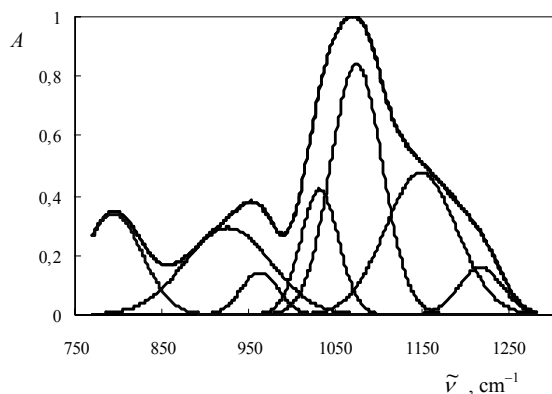
Pre najlepšie rozloženie pásu $\nu_{AS}(\text{Si-O-Si})$ sa použili štyri Gaussove krivky s maximami okolo 1220, 1160, 1080 a 1050 cm⁻¹. Podľa predpokladov tieto štyri zložky zodpovedajú množstvu (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek



Obr. 5. Transmisné IR spektrá vzoriek K, J, T

v štruktúre kremičitej siete a ich TO a LO módom^{11,16}. Podľa práci^{16,30} je LO-TO štiepenie pre 6-článkové kruhy, spôsobené interakciami na dlhšiu vzdialenosť, v rozsahu 140 až 160 cm^{-1} . Na základe spomínaného sa pás $\nu_{\text{AS}}(\text{Si-O-Si})$ rozložil na zložky pri ~ 1160 a 1050 cm^{-1} zodpovedajúce LO a TO módom 4-článkových kruhov a zložky pri ~ 1220 a 1080 cm^{-1} zodpovedajúce LO a TO módom 6-článkových kruhov. Separácii pásu v blízkosti 950 cm^{-1} najlepšie vyhovovali dve Gaussove krivky s maximami okolo 960 a 910 cm^{-1} zodpovedajúce Si-OH a Si-O⁻ módom^{11,16,24}. Kvôli lepšiemu preloženiu spektier sa použila aj siedma Gaussova krivka pre pás v blízkosti $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, ktorý sa však ďalej nevyhodnocoval. Separácia pásov vybraných vzoriek porézneho SiO₂ je na obr. 6 až 8.

Výsledky separácie pre všetky pásy v sledovanej oblasti IR spektra sú pre všetky vzorky zhrnuté v tabuľke III. Pre jednotlivé pásy sa zistili hodnoty vlnočtu v maxime pásu, šírka v polovici maxima pásu (polšírka) a relatívna

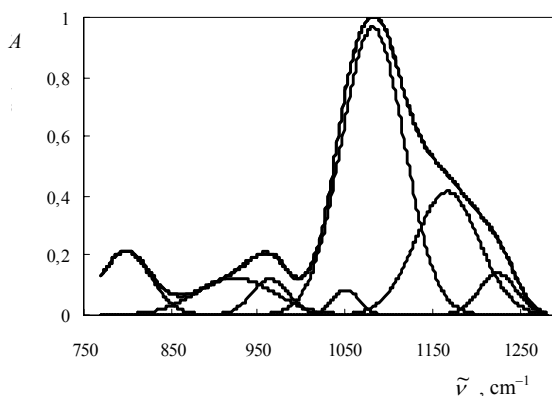


Obr. 6. Separácia pásov v spektre vzorky K

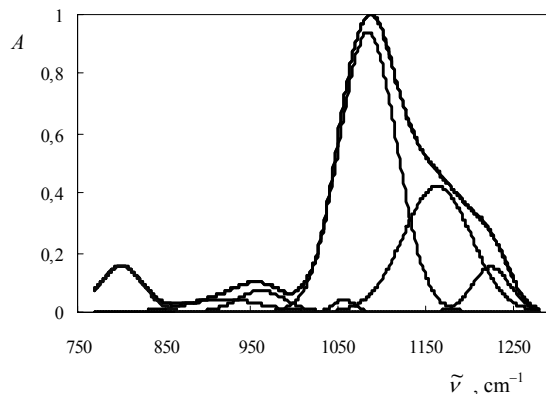
intenzita z výšky pásu. Pretože nie sú známe absolútne hodnoty absorpčných koeficientov pre jednotlivé pásy, relatívna intenzita bola vztiahnutá voči maximálnej hodnote najintenzívnejšieho absorpčného pásu.

V tabuľke IV sú uvedené podiely 6- a 4-kruhových jednotiek získané spočítaním relatívnych intenzít LO a TO módom jednotlivých štruktúrnych jednotiek, pomer (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek a pomer Si-OH a Si-O⁻ skupín. Ďalej sú v tejto tabuľke uvedené aj hodnoty pomeru relatívnych intenzít štruktúrnych jednotiek (SiO)₄, (SiO)₆ a skupín Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti (Si_c), ako aj hodnota (Si-O_d), ktorá predstavuje pomer relatívnych intenzít skupín Si-OH a Si-O⁻ k celkovej kremičitej sieti.

Na základe priradenia pásu v okolí 560 cm^{-1} 4-článkovým kruhovým štruktúrnym jednotkám a vyhodnotenia spektier po separácii sa môže povedať, že vo všetkých pripravených vzorkách sa nachádza určité množstvo 4-článkových kruhových jednotiek spolu so 6-článkovými. Pri zvýšení pH z hodnoty 2,5 na 4,5 však dochádza



Obr. 7. Separácia pásov v spektre vzorky J



Obr. 8. Separácia pásov v spektre vzorky T

Tabuľka III

Hlavné výsledky separácie pásov v oblasti 770–1280 cm⁻¹ pre sledované vzorky

Parameter		Hodnoty pre vzorky								
		K	J	T	S	Y	Z	N	O	U
LO (SiO) ₆	$\tilde{\nu}$ ^a	1216	1225	1226	1217	1225	1227	1217	1227	1225
	<i>polš</i> ^b	25	22	22	25	21	21	26	22	22
	<i>int</i> ^c	10	7,6	8,2	9,0	7,1	7,7	11	7,8	8,0
LO (SiO) ₄	$\tilde{\nu}$ ^a	1148	1167	1164	1149	1167	1168	1147	1168	1165
	<i>polš</i> ^b	41	37	39	41	37	37	42	37	38
	<i>int</i> ^c	49	38	41	47	36	39	53	39	40
TO (SiO) ₆	$\tilde{\nu}$ ^a	1074	1082	1084	1070	1081	1086	1077	1082	1085
	<i>polš</i> ^b	30	36	33	32	36	34	27	36	34
	<i>int</i> ^c	62	87	78	69	87	82	53	87	79
TO (SiO) ₄	$\tilde{\nu}$ ^a	1031	1050	1057	1033	1051	1056	1036	1052	1057
	<i>polš</i> ^b	22	15	12	20	13	13	22	12	15
	<i>int</i> ^c	23	3,2	1,3	14	1,7	1,7	25	1,4	2,6
Si-OH	$\tilde{\nu}$ ^a	962	964	961	964	967	960	963	966	963
	<i>polš</i> ^b	21	21	27	22	24	25	22	27	27
	<i>int</i> ^c	7,7	6,4	4,9	8,2	7,3	4,3	6,2	8,6	5,5
Si-O ⁻	$\tilde{\nu}$ ^a	926	923	918	926	909	921	929	908	912
	<i>polš</i> ^b	49	44	42	47	52	39	54	52	45
	<i>int</i> ^c	36	14	4,7	30	21	4,4	33	18	5,6
$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	$\tilde{\nu}$ ^a	794	798	800	794	784	800	795	791	797
	<i>polš</i> ^b	33	29	25	34	42	25	32	34	28
	<i>int</i> ^c	28	15	9,6	27	43	10	23	25	13

^a $\tilde{\nu}$ – vlnočet [cm⁻¹], ^b *polš* – polšírka [cm⁻¹], ^c *int* – relatívna intenzita [%]

Tabuľka IV

Vyhodnotenie relatívnych intenzít (SiO)₄ a (SiO)₆ jednotiek a Si-OH a Si-O⁻ skupín

Parameter	Hodnoty pre vzorky								
	K	J	T	S	Y	Z	N	O	U
<i>int.</i> (SiO) ₆	72	95	86	78	94	89	64	95	88
<i>int.</i> (SiO) ₄	72	41	43	61	37	40	79	40	42
(SiO) ₄ / (SiO) ₆	1,0	0,4	0,5	0,8	0,4	0,5	1,2	0,4	0,5
% (SiO) ₆ / Si _c	38	61	62	44	59	65	35	59	62
% (SiO) ₄ / Si _c	38	26	31	34	23	29	43	25	30
% (Si-O _d)	23	13	7	22	18	6	21	17	8
% Si-OH / Si _c	4,1	4,1	3,5	4,6	4,6	3,1	3,4	5,3	3,9
% Si-O ⁻ / Si _c	19,1	8,9	3,4	17,0	13,0	3,2	18,0	11,2	4,0
Si-OH / Si-O ⁻	0,2	0,5	1,0	0,3	0,4	1,0	0,2	0,5	1,0

k značnému poklesu množstva 4-článkových kruhov v prospech 6-článkových. Ďalším zvýšením pH na 5,5 sa však pomer 4-článkových a 6-článkových kruhových jednotiek v rámci experimentálnej chyby prakticky nemení

(prvé tri riadky v tabuľke IV).

Z hodnoty pomeru (SiO)₄ a (SiO)₆ štruktúrnych jednotiek k celkovej kremičitej sieti (štvrtý a piaty riadok v tabuľke IV) je vidieť, že s rastúcou hodnotou pH sa

zvyšuje podiel 6-článkových kruhových jednotiek v kremičitej sieti. Podiel 4-článkových kruhových jednotiek v celkovej kremičitej sieti najskôr pri pH 4,5 klesá, ale pri zvýšení na 5,5 len veľmi mierne narastie. Vplyv teploty na zmeny pomeru 4- a 6-článkových kruhov je v rámci experimentálnej chyby zanedbateľný.

Z vývoja hodnoty (Si-O_d) predstavujúcej pomer Si-OH a Si-O^- k celkovej kremičitej sieti v závislosti od pH je vidieť, že s rastúcou hodnotou pH sa znižuje podiel Si-OH a Si-O^- skupín v kremičitej sieti (šiesty riadok v tabuľke IV). Rovnaký trend sa pozoruje aj pri pomeroch jednotlivých skupín k celkovej kremičitej sieti, najmä pri Si-O^- (siedmy a ôsmy riadok v tabuľke IV). Kým pri pH 2,5 a 4,5 je v celkovej kremičitej sieti väčší podiel skupín Si-O-, pri pH 5,5 je podiel Si-OH a Si-O^- v celkovej kremičitej sieti takmer rovnaký. Zníženie množstva Si-OH a Si-O^- skupín môže byť dôsledkom rôznych rýchlostí polykondenzačných reakcií v závislosti od podmienok katalýzy.

Z grafov spektier po separácii je jasne vidieť, že relatívna intenzita pásov blízko 910 cm^{-1} a 960 cm^{-1} sa s rastúcou hodnotou pH zrážania znižuje. Z pomeru intenzít pásov Si-OH a Si-O^- skupín (posledný riadok v tabuľke IV) je však zrejme, že s rastúcim pH sa podiel Si-OH skupín oproti Si-O^- skupinám zvyšuje. So zvyšovaním pH sa tiež zvyšuje relatívna intenzita Si-OH pásu vzhľadom k intenzite pásu Si-O^- , čo môže hovoriť o tom, že vzniká produkt s väčším množstvom nezreagovaných silanolových skupín¹¹. Teplota prípravy nemá výraznejší vplyv na relatívnu intenzitu týchto pásov.

Záver

Sledoval sa vplyv teploty a pH na štruktúru porézneho SiO_2 pomocou FTIR. Porézny SiO_2 sa pripravil zrážaním z roztoku alkalického kremičitanu. Zistilo sa, že vo všetkých pripravených vzorkách sa ako základné štruktúrne jednotky nachádzajú vedľa predpokladaných 6-článkových siloxánových kruhov i 4-článkové kruhy. Zvýšením hodnoty pH z 2,5 na 4,5 sa značne znižuje podiel 4-článkových kruhov v prospech 6-článkových. S rastúcou hodnotou pH sa znižuje podiel Si-OH a Si-O^- skupín v kremičitej sieti, pričom však relatívne množstvo Si-OH skupín oproti SiO^- skupinám rastie. Teplota nemá výraznejší vplyv na množstvo sledovaných štruktúrnych jednotiek.

LITERATÚRA

1. Brinker C. J., Scherer G. W.: *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Boston 1990.
2. Winyall M. E.: *Appl. Ind. Catal.* 3, 43 (1984).
3. Ülkü S., Balköse D., Baltacıoğlu H.: *Colloid Polym. Sci.* 271, 709 (1993).
4. Munoz-Aguado M. J., Gregorkiewitz M.: *J. Colloid Interface Sci.* 185, 459 (1997).
5. Nakanishi S., Takahashi R., Nagakane T., Kitayama K., Koheiya N., Shikata H., Soga N.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17, 191 (2000).
6. Newalkar B. L., Komarneni S.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18, 191 (2000).
7. Hayashi J., Watada Y., Muroyama K.: *Mater. Lett.* 50, 87 (2001).
8. Curran M. D., Stiegman A. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 249, 62 (1999).
9. Khimich N. N.: *Glass Phys. Chem.* 29, 596 (2003).
10. Bryans T. B., Brawner V. L., Quitevis E. L.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17, 211 (2000).
11. Fidalgo A., Ilharco L. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 283, 144 (2001).
12. Hasegawa I., Sakka S.: *J. Non-Cryst. Solids* 100, 201 (1988).
13. Mokoš L., Kozubek E., Jelínek P., Pavlovský J.: *Chem. Listy* 95, 716 (2001).
14. Kamiya K., Iwamoto Y., Yoko T., Sakka S.: *J. Non-Cryst. Solids* 100, 195 (1988).
15. West J. K., Zhu B. F., Cheng Y. C., Hench L. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 121, 51 (1990).
16. Fidalgo A., Ilharco L. M.: *Chem. Eur. J.* 10, 392 (2004).
17. Fidalgo A., Ilharco L. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 347, 128 (2004).
18. Galeener F. L.: *Phys. Rev. B* 19, 4292 (1979).
19. Innocenzi P.: *J. Non-Cryst. Solids* 316, 309 (2003).
20. Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M. A., Gottardi V., Guglielmi M.: *J. Non-Cryst. Solids* 48, 117 (1982).
21. Almeida R. M.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13, 51 (1998).
22. Niznansky D., Rehspringer J. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 180, 191 (1995).
23. Bruni S., Cariati F., Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S.: *Nanostruct. Mater.* 11, 573 (1999).
24. Chmel A., Mazurina E. K., Shashkin V. S.: *J. Non-Cryst. Solids* 122, 285 (1990).
25. Iler R.: *Chimija Kremnezema*. Mir, Moskva 1982.
26. Parler M. C., Ritter J. A., Amiridis M. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 279, 119 (2001).
27. Kamiya K., Yoko T., Tanaka K., Takeuchi M.: *J. Non-Cryst. Solids* 121, 182 (1990).
28. Yoshino H., Kamiya K., Nasu H.: *J. Non-Cryst. Solids* 126, 68 (1990).
29. Hayakawa S., Hench L. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 262, 264 (2000).
30. Thorpe M. F., de Leeuw S. W.: *Phys. Rev. B* 33, 8490 (1986).

J. Pagáčová^a, A. Plško^a, I. Staňová^a, E. Jóna^a, J. Müllerová^b, P. Exnar^b, A. Lukáč^a, and L. Marčeková^a (^a *Department of Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Faculty of Industrial Technologies, Alexander Dubček University, Trenčín,* ^b *Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, Technical University, Liberec*): **The Influence of Preparation Conditions on Porous SiO₂ Structure Studied by FTIR Spectroscopy**

Surface area, porosity, pore structure and ability to bind to other substances are very important properties in various applications of porous SiO₂. The properties are largely dependent on SiO₂ structure, which is influenced

by its preparation. Porous SiO₂ was prepared by coagulation of solutions of an alkali metal silicate. The influence of temperature and pH on the structure of porous SiO₂ was studied by FTIR. It was found that the siloxane four-membered rings along with the expected six-membered rings occurred as basic structural units in all the prepared materials. An increase in pH leads to a significant decrease in the content of the four-membered rings and a decrease in the Si-OH/Si-O⁻ ratio in the silica network. However, the relative amount of Si-OH groups increases. Temperature has no significant influence on the amount of different structural units.

ZPRÁVY

IMPAKTOVÉ FAKTORY ČASOPISŮ VYDÁVANÝCH V ČESKÉ REPUBLICE ZA ROK 2006

RENÉ KIZEK a VOJTĚCH ADAM

*Ústav chemie a biochemie, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno
kizek@sci.muni.cz*

Přibližně k 25. kalendářnímu týdnu zveřejňuje The Thomson Corporation ve své databázi ISI Web of Knowledge impaktové faktory zařazených časopisů za předcházející rok (nyní tedy za rok 2006)^{1,2}. Pro výpočet impaktového faktoru byly zahrnuty články publikované v roce 2004 a 2005 a za stejné období počet citací. Položme si nejdříve velmi jednoduchou otázku: „K čemu nám slouží impaktový faktor?“ Z jednoho, ovšem velmi zjednodušeného, pohledu je možné tvrdit, že odráží „kvalitu“ časopisu. Slovem kvalita není rozhodně myšleno, že časopis s tou či onou hodnotou impaktového faktoru je špatný či dobrý. Ba naopak, tuto hodnotu ovlivňuje, a leckdy velmi negativně, úzká specializace časopisu, jazyk a čtenářská obec. Můžeme si tedy dovolit tvrdit, že časopis, který vychází v jazyce anglickém, je multidisciplinární a dostane se „do ruky“ široké čtenářské obci, má velkou šanci získat impaktový faktor v řádech jednotek ne-li desítek. Jeho kalkulace pro rok 2006 byla následující:

$$IF = \frac{\sum \text{citací}_{2004,2005}}{\sum \text{publikovaných článků}_{2004,2005}}$$

Česká republika je v této databázi zastoupena 22 odbornými časopisy z různých oborů bádání.

Pouze čtyři časopisy překročily hranici IF větší než 1 a všechny tyto časopisy svůj IF zvýšily. Časopis *Preslia* zvýšila svůj IF přibližně o 0,6; *Physiological Research* o 0,2, *Folia Parasitologica* o 0,4 a *Folia Geobotanica* asi o 0,2.

Chemické vědy jsou zastoupeny dvěma časopisy, periodikem *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* a *Chemickými Listy*. Trend impaktového faktoru časopisu *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* je od roku 2004 klesající a nyní má hodnotu 0,881.

Chemické listy

Podle *Web of Science*² bylo v letech 2004 a 2005 publikováno v *Chemických listech* celkem 197 článků, což představuje nárůst asi o 16 % v porovnání s předchozím hodnoceným obdobím. Tyto články byly 85× citovány, což je nárůst počtu citací asi o 14 %. Pokusme se nyní podívat

blíže na samotnou citovanost *Chemických listů*. Celkem 34× byly články uveřejněny v *Chemických listech* citovány příspěvky ve stejném časopisu. Zbylých 51 citací tudíž připadá na široké spektrum dalších časopisů, které ovšem musí být uvedeny v databázi *Web of Science*, protože citace v periodikách, které nejsou zařazeny do této „databáze vědění“, jsou pro výpočet IF doslova neviditelné. Z časopisů indexovaných ISI (toto je asi nejsprávnější název časopisu zařazeného v databázi *Web of Science*) nejvíce citovaly články v *Chemických listech* *Electroanalysis*, *Advances in Heterocyclic Chemistry* a *Journal of Separation Science*. Všechny tři časopisy jsou ve svém oboru považovány za nadprůměrné, a proto je opravdu velmi prestižní, že se právě zde objevují citace článků vyšších v *Chemických listech*.

Dalším zajímavým ukazatelem je, co citují *Chemické listy* nejčastěji. Kromě článků publikovaných v *Chemických listech* je nejcitovanějším časopisem *Analytical Chemistry*, *Journal of Chromatography A* a *Analytica Chimica Acta* a teprve až na 16. místě je časopis *Nature*, který je jedním z nejvíce citovaných časopisem vůbec. Pět nejcitovanějších prací v *Chemických listech* za rok 2004 celkově přispělo 26 citacemi do celkového součtu citací^{3–7}.

Impaktový faktor *Chemických listů* dosáhl za rok 2006 hodnoty 0,431, což je pokles asi o 3 % v porovnání s rokem 2005. Toto mírné snížení impaktového faktoru je pravděpodobně způsobeno výrazným nárůstem počtu publikovaných prací (z 164 na 197). Tento fakt následně vede k propadu IF. Jen pro zajímavost, podobný osud v letošním roce postihl také časopis *Nature*, kde dokonce snaha publikovat větší množství článků vedla ke snížení impaktového faktoru o několik jednotek. A proto je třeba vyzdvihnout *Chemické listy*, kterým zvýšení počtu publikovaných článků nezpůsobilo podobnou ztrátu. Podle údajů, které jsou dostupné na *Web of Science*, bylo v roce 2006 publikováno v *Chemických listech* 101 prací. Pro toto období je uváděna hodnota *Immediacy Index (II)*, což je suma citací v roce 2006 dělená počtem publikovaných článků. Hodnota II_{2006} pro *Chemické listy* je poměrně nízká a byla vypočtena na 0,069. Toto číslo musíme vnímat jako takovou předzvěst nového impakt faktoru. Proto, aby byla udržena současná hodnota IF *Chemických listů* a měla mírně rostoucí tendenci, by bylo potřebné, aby celkový počet citací prací publikovaných v *Chemických listech* v roce 2005 a 2006 přestoupil hodnotu 100. To by mohlo vést k překročení již dříve diskutované hranice 0,5 (cit.⁸). K dosažení tohoto cíle přispěje každý z autorů, který bude citovat nejnovější práce *Chemických listů* ve svých pracích. Na tomto místě je třeba zmínit, že články vycházející v *Chemických listech* mají bezesporu svoji kvalitu a tím, že je budeme citovat, zvyšujeme nejen prestiž dané práce, ale také prestiž celého časopisu.

Tabulka I
Přehled časopisů vydávaných v České republice a zařazených do databáze Web of Science

Název časopisu	Obor	Celkový počet citací	Počet článků	Impakt faktor
Preslia	Rostlinná věda	89	42	2,119
Physiological Research	Fyziologie	452	216	2,093
Folia Parasitologica	Parazitologie	136	90	1,511
Folia Geobotanica	Rostlinná věda	67	56	1,196
Folia Microbiologica	Mikrobiologie	184	191	0,963
Collection of Czechoslovak Chemical Communication	Chemie	236	268	0,881
Acta Virologica	Virologie	52	66	0,788
European Journal of Entomology	Entomologie	136	174	0,782
Photosynthetica	Rostlinná věda	133	170	0,782
Vetrinární Medicína	Veterinární věda	88	141	0,624
Studia Geophysica and Geodetica	Geochemia a geofyzika	47	78	0,603
Ceramics-Silikaty	Materiálová věda	43	72	0,597
Czechoslovak Journal of Physics	Fyzika	483	850	0,568
Folia Zoologica	Zoologie	54	102	0,529
Acta Veterinaria Brno	Veterinární věda	78	159	0,494
Chemické Listy ^a	Chemie	85	197	0,431
Czech Journal of Animal Science	Zemědělství	61	145	0,421
Czech Journal of Food Science	Potravinářství	24	62	0,387
Folia Biologica	Biologie	24	62	0,387
Kybernetika	Počítačová věda	29	99	0,293
Czechoslovak Mathematical Journal	Matematika	35	178	0,197
Česká a Slovenská Neurologie a Neurochirurgie ^a	Neurovědy	6	132	0,045

^a Tyto časopisy jsou publikovány v češtině a slovenštině, ostatní výhradně v angličtině

Jak byly citovány práce v Chemických listech v roce 2005 a 2006?

V roce 2005 byly nejvíce citovány práce zaměřené na návrh nových biosenzorů těžkých kovů, funkčních potravin zaměřených na oligosacharidy, fluorimetrické detekce, atomové absorpční spektrometrie pro stanovení selenu v potravinách a izolaci reziduí pesticidů^{9–13}. V roce 2006 jsou nejcitovanější práce zaměřené na alkaloidy s ohledem na jejich *in vitro* a *in vivo* efekt, význam proteomiky a metody proteomického výzkumu a stanovení naftochinonů^{14–22}.

LITERATURA

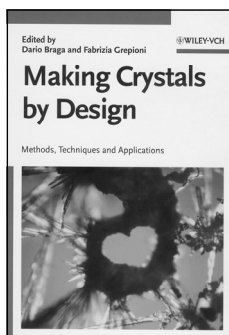
- Kizek R.: Chem. Listy 99, 615 (2005).
- Kizek R., Adam V.: Chem. Listy 100, 290 (2006).
- Pohorelý M., Svoboda K., Hartman M.: Chem. Listy 98, 361 (2004).
- Kizek R., Vacek J., Trnková L., Klejdus B., Havel L.: Chem. Listy 98, 166 (2004).
- Švec F.: Chem. Listy 98, 232 (2004).
- Kopečný J., Kurc L., Červený L.: Chem. Listy 98, 246 (2004).
- Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: Chem. Listy 97, 1184 (2003).
- Kizek R.: Chem. Listy 100, 542 (2006).
- Víteček J., Adam V., Petřek J., Babula P., Novotná P., Kizek R., Havel L.: Chem. Listy 99, 496 (2005).
- Hegedus O., Hegedusová A., Gasparik J., Ivicicová A.: Chem. Listy 99, 518 (2005).
- Kirchner M., Matisová E.: Chem. Listy 98, 396 (2004).
- Adam V., Petřelová J., Potěšil D., Lubal P., Zehnálek J., Sures B., Kizek R.: Chem. Listy 99, 353 (2005).
- Rudolfová J., Curda L.: Chem. Listy 99, 168 (2005).
- Copiková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 100, 778 (2006).
- Babula P., Mikelová R., Adam V., Potěšil D., Zehnálek J., Kizek R., Havel L., Sladký Z.: Chem. Listy 100, 271 (2006).
- Horaková J., Maier V., Ševčík J.: Chem. Listy 100,

- 163 (2006).
17. Zdarilová A., Maliková J., Dvořák Z., Ulrichová J., Šimánek V.: Chem. Listy 100, 30 (2006).
 18. Chmelík J.: Chem. Listy 99, 883 (2005).
 19. Stosová T., Havliš J., Lenobel R., Šebela M.: Chem. Listy 99, 896 (2005).
 20. Herick K.: Chem. Listy 99, 906 (2005).
 21. Grym J., Foret F.: Chem. Listy 99, 915 (2005).
 22. Halada P.: Chem. Listy 99, 922 (2005).

R. Kizek and V. Adam (*Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy, Mendel University of Agriculture and Forestry, Brno, Czech Republic*):
Impact Factors of the Journals Published in the Czech Republic in 2006

Recently, The Thomson Corporation publishes impact factors of the ISI indexed journals in 2006. The Czech Republic is represented by twenty two scientific journals from various branches in the Web of Science database. Trends in growing of impact factors of the journals, most of all of Chemické Listy, are well discussed. One hundred and ninety seven papers have been published in 2004 and 2005 in Chemické Listy. Compared to 2003 and 2004 it is increase from more than 16 % in the total count of the published papers. In addition the papers have been 85× cited, which represents increase about 14 % in number of citations. Impact factor of Chemické Listy was evaluated as 0.431 in 2006, which means decrease about 3 % in comparison with impact factor of this journal in 2005.

RECENZE



Dario Braga, Fabrizia Grepioni (ed.)
Making Crystals by Design

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2006,
348 stran, 149,- Euro
ISBN-10: 3-517-31506-3
ISBN-13: 978-3-527-31506-2

Titul knihy vyjadřuje podstatu krystalového inženýrství jako moderní disciplíny na průsečíku supramolekulární a materiálové chemie. Vůdčí ideou získání materiálů nových vlastností je skloubení fyzikálně-chemických vlastností molekulárních stavebních bloků a jejich intermolekulárních interakcí s periodicitou a symetrií krystalu. Získání krystalického materiálu požadované struktury a vlastností je složitý úkol, pro jehož splnění je třeba účelně využít znalosti z mnoha oborů, což obvykle přesahuje možnosti jedné osoby. Pro účinnou mezioborovou spolupráci je třeba alespoň elementární pochopení přístupu spolupracujících odborníků. Proto editoři této knihy oslovili řadu významných osobností různého zaměření, aby ve svých kapitolách nastínili svůj úhel pohledu na tvorbu krystalů. Jednotlivé kapitoly neměly za cíl předvést vyčerpávající přehled daného oboru, ale naopak odlehčenou formou uvést do dané problematiky. Tento záměr se ne vždy podařilo splnit, a tak čtenář přízná patrně ono odlehčení jen kapitolám blízkým svému zaměření. Celou knihu je tak obtížné vstřebat najednou a je vhodné se k jednotlivým kapitolám vracet. Výběr spolupracujících autorů byl jistě subjektivní, ale představuje široké spektrum specialistů, od teoretiků, odborníků jak na chemii v roztocích, tak i v pevné fázi, spektroskopistů, až po průkopníky některých moderních aplikací. Široký záběr knihy dokumentují názvy kapitol (se jmény jejich autorů):

- Supramolecular Interactions: Energetic Considerations (A. Gavezzotti)
- Understanding the Nature of the Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. A Theoretical Perspective (J. J. Novoa, E. D'Oría, M. A. Carvajal)
- Networks, Topologies, and Entanglements (L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio)
- Prediction of Reactivity in Solid-state Chemistry (G. Kaupp)
- Making Crystals by Reacting Crystals (F. Toda)
- Making Crystals by Reaction in Crystals. Supramolecular Approaches to Crystal-to-Crystal Transformations within Molecular Co-Crystals (T. Friščić, L. R. MacGillivray)
- Making Coordination Frameworks (N. R. Champness)
- Assembly of Molecular Solids via Non-covalent Interactions (C. B. Aakeröy, N. Schultheiss)
- Diffraction Studies in Crystal Engineering (G. M. Espallargas, L. Brammer)
- Solid State NMR (R. Gobetto)
- Crystal Polymorphism: Challenges at the Crossroads of Science and Technology (D. Braga, J. Bernstein)
- Nanoporosity, Gas Storage, Gas Sensing (S. Takami-zawa).

Pro tuto širší pohledů je kniha užitečnou příručkou nejen pro pracovníky se zaměřením na krystalové inženýrství, ale i pro specialisty v příbuzných oborech pro pochopení problematiky tvorby krystalů v širších souvislostech. Může být rovněž dobrou učební pomůckou zvláště na úrovni doktorandského studia.

Petr Holý

Josef Pacák **Reakce organických sloučenin**

Univerzita Karlova v Praze. Nakladatelství Karolinum, Praha 2006.
ISBN 80-246-1240-2

Recenzovaná publikace je další z řady knih prof. RNDr. Josefa Pacáka, DrSc., které jsou určeny především středoškolským učitelům, studentům, případně dalším zájemcům o chemii a u čtenářů se těší mimořádné oblibě. V deseti, volně na sebe navazujících kapitolách autor předkládá okruhy problémů, které považuje z hlediska výuky za významné. V kapitole nazvané Komunikace mezi chemiky jsou představeny různé typy chemických vzorců a způsob jejich zápisu, klasifikace názvosloví organických sloučenin a možnosti znázornění reakčních schémat. Autor upozorňuje na rozdílný způsob zápisu identických vzorců, který může být pro studenty poněkud zavádějící. Připomíná též chyby, kterých se při psaní vzorců studenti nejčastěji dopouštějí. Další kapitoly jsou věnovány fenoménu izomerie. Přístup ke klasifikaci a charakteristice jednotlivých typů izomerie se v mnohém liší od vžitých představ, tradovaných v učebnicích organické chemie (řetězcová izomerie, konformace aj.). Stereochemie sacharidů je kapitolou, uzavírající problematiku izomerie a zároveň úzce souvisí s vědeckou činností autora v oblasti chemie přírodních látek. Kapitola Příčiny chemických dějů se vztahuje k podmínkám uskutečnitelnosti chemických reakcí. Důraz je kladen na význam Gibbsovy energie pro posouzení spontánního průběhu chemických reakcí. Ve výuce chemie bývá opomíjena problematika stability částic, v této souvislosti pak autor připomíná význam elektronového oktetu, delokalizace elektronů aj. V kapitole o acidobazických

reakcích jsou ukázány možnosti interakce kyselin a bází ve smyslu Brønstedovy a Lewisovy teorie se zaměřením na vybraná témata (oxoniové soli), diskutován je též vliv struktury sloučenin na jejich aciditu a bazicitu. Užitečný je přehled empirických pravidel, použitelných pro posouzení bazicity částic. V následující kapitole autor připomíná typologii organických reakcí, klasifikaci činidel či charakteristiky substitučních efektů. Završením knihy je kapitola o reakčních mechanismech, zahrnující řadu dílčích poznatků z kapitol předchozích. Vydání se bohužel neobešlo bez tiskových chyb, např. schéma na str. 120, znázorňující radikálovou adici bromovodíku na but-1-en nebo některé vzorce a názvy sloučenin (vzorec alaninu – str. 48, vzorec L-glukosy – str. 60), ty však nesnižují kvalitu této zajímavé a podnětné publikace.

Knihy poskytuje řadu důležitých informací o struktuře a reakcích látek, zároveň může pozitivně ovlivnit postoje čtenářů k nekritickému přijímání poznatků, obsažených v různých informačních zdrojích (učebnice, příručky, Internet apod.). Vyznačuje se osobitým, nezaměnitelným stylem autora a v řadě případů nekonvenčními pohledy na problematiku výuky vybraných témat učiva organické chemie. Jsme přesvědčeni, že také tato publikace pana profesora Pacáka, která se na pultech knihkupectví objevuje v roce jeho významného životního jubilea potěší všechny čtenáře, kteří mají jeho knihy rádi.

Karel Kolář

Silas G. Villas-Boas, Ute Roessner, Michael A. E. Hansen, Jorn Smedsgaard, Jens Nielsen
Metabolome Analysis – An Introduction

Vydal Wiley-VCH, Weinheim 2007.
ISBN: 978-0-471-74344-6

Metabolomika je definována jako systematická studie unikátních chemických „otisků prstů“, které po sobě zanechaly buněčné procesy – specificky profily jejich malých metabolitů. Metabolom reprezentuje souhrn všech metabolitů v biologickém organismu, které jsou produkty jeho genové exprese. Zatímco data o produkci mRNA a proteomické analýzy nemohou zachytit všechny procesy, které se v buňce mohly udát, profilování metabolitů je okamžitým souhrnným obrazem fyziologie sledované buňky. Kompletní obraz živého organismu tak může být získán integrací metabolomiky, proteomiky a transkriptomiky.

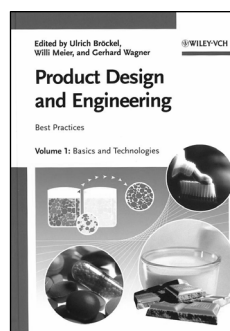
Tato praktická příručka se zabývá metabolomikou jako samostatnou oblastí a ne jako přídatným analytickým nástrojem ve vědě. V první části je čtenář provázen všemi kroky při analýze metabolitů, počínaje přehledem terminologie a základních konceptů buněčného metabolismu přes základní metodologie přípravy vzorků, detekce a identifikace a konče analýzou dat. Jsou diskutovány možnosti inaktivace metabolismu pro účely další analýzy a dále metody rozbití různých typů buněk, případně získání ex-

tracelulárních metabolitů. Analytická část se potom zaměřuje zejména na chromatografii a různé typy hmotnostní spektrometrie.

Druhá část knihy obsahuje několik zajímavě volených případových studií, ve kterých jsou diskutovány praktické ukázky analýzy metabolomiky kvasinek, rostlin, plísní a v neposlední řadě metabolomiky lidské.

Příručka může být základním textem pro výzkumné pracovníky v biochemii i analytické chemii, stejně jako pro vědce v oboru funkční genomiky a metabolického inženýrství.

Jan Lipov



Ulrich Bröckel, Willi Meier, Gerhard Wagner
Product Design and Engineering: Best Practices
(Svazek 1 a 2)

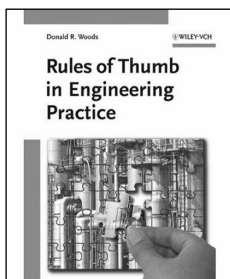
Vydal Wiley-VCH, 2007.
Stran 760.
ISBN 978-3-527-31529-1

Tato monografie se zabývá tématem, pod jehož názvem si laik může představit mnohé. Návrh spotřebních výrobků a výrobní inženýrství jsou však již etablované disciplíny, které v sobě zahrnují aplikaci čerstvých vědeckých poznatků a nových technologií s cílem ovlivnit vlastnosti konečného výrobku bez změny struktury účinné látky. Typický návrh výrobku spočívá v tom, že se na základě definice jeho požadovaných vlastností volí a přizpůsobují požadované technologie a zařízení a použití obecných principů návrhu výrobku. Výše uvedenému postupu návrhu výrobků odpovídá i členění monografie. V úvodu prvního dílu je věnován prostor popisu způsobů charakterizace produktu. Hlavní část zde zaujímají pevné látky ve formě prášků, např. určení distribuce velikostí částic, morfologie a povrchových vlastností. Následuje rozsáhlý přehled základních technologií a jednotlivých operací využívaných v oblasti návrhu výrobku, jako jsou krystalizace, emulzifikace, sušení, granulace, extrudace, atp. V závěru prvního dílu je pamatováno i na matematické modely k predikci vlastností produktů. Druhý díl v úvodu stručně a obecně pojednává o základních principech návrhu výrobku. Následuje soubor kapitol věnovaných novým materiálům, v němž jsou rozebrány vlastnosti surovin, jako jsou tuky, vosky, škroby, cukry, želatiny a další přírodní materiály často používané v oblasti výrobků chemických specialit a modifikací chemické, povrchové a mikroskopické struktury těchto látek vedoucím k velmi specifickým vlastnostem výrobků. Dále se zabývá příklady úspěšných návrhů výrobků, prezentované odborníky z mnoha oblastí průmyslu. Příklady jsou voleny ze značně široké oblasti – namátkou lze jmenovat heterogenní katalyzátory, prací prášky, potraviny nebo moderní formulace

lékových forem založených na aspirinu.

Kniha je určena procesním, farmaceutickým a chemickým inženýrům, ale i všem ostatním pracovníkům ve farmaceutických a potravinářských výrobcích a v různých výrobcích chemických specialit, a to zejména ve druhé části, kde jsou technické aspekty problematiky doplňovány aspekty ekonomickými. Kniha je samonosná, většina kapitol začíná na poměrně základní úrovni, takže je možné tuto knihu používat bez častého vyhledávání dalších pramenů. Editory monografie jsou vesměs členové sekce „Product Design and Engineering“ Evropské federace chemického inženýrství. Seznam autorů, kteří přispěli do jednotlivých kapitol, čítá více než padesát jmen a zahrnuje jak odborníky z univerzit a jiných akademických institucí, tak i experty z především chemického, farmaceutického a kosmetického průmyslu.

Petr Zámostný



Donald R. Woods
**Rules of Thumb
in Engineering Practice**

Vydal Wiley-VCH, 2007.
Stran 479.
ISBN 978-3-527-31220-7

Může se zdát překvapivé, že příručka o „Empirických pravidlech v inženýrské praxi“ vychází v době, kdy existují velmi sofistikované matematické modely většiny jednotkových operací a kdy se počítačem podporované navrhování (CAD) procesů běžně nasazuje v inženýrské praxi. Přesto je při efektivním návrhu procesů a zařízení zapotřebí určitých zkušeností. Je třeba odhadnout, které části komplexního úkolu jsou v dané chvíli méně podstatné, necitlivé nebo řešitelné samostatně a jejich řešení aproximovat, je potřeba ověřit, zda jsou výsledky sofistikovaných výpočtů rozumné, je žádoucí orientace v obvyklých typech a velikostech zařízení a schopnost odhadnout jejich přibližnou cenu bez nutnosti v každém sebemenším kroku konzultovat specifickou odbornou literaturu. Říká se, že tyto zkušenosti přicházejí s věkem a zkušenosti získané při řešení

předchozích úkolů jistě chemickému inženýrovi zjednoduší řešení následujících úkolů. Autor této příručky však nabízí do jisté míry alternativu. Knihu lze charakterizovat jako „instantní zkušenosti“ nebo jako ucelený soubor empirických pravidel uplatňovaných při návrhu chemických zařízení.

Příručka je členěna do kapitol zahrnující soubory empirických pravidel týkajících se fyzikálních a chemických vlastností látek, procesů sdílení tepla a hmoty, jednotkových operací v přepravě materiálů, míchání, úpravě velikosti částic, chemických reaktorů a dalších běžných aparátů. V každé podkapitole jsou definovány klíčové pojmy, je specifikována oblast použití daného typu aparátů a následně je uveden soubor doporučení pro jeho návrh. V případě aparátů, jejichž optimální konfigurace závisí na větším počtu faktorů, jsou uvedeny velmi přehledné a podrobné rozhodovací mapy, které vyjadřují souvislosti mezi požadovanými vlastnostmi procesu a potřebnými vlastnostmi daného aparátu. Nechybí ani sekce řešení problémů, která pro každý typ aparátu uvádí způsoby, které lze využít při pátrání po příčinách jejich špatné funkce. Asi není třeba zdůrazňovat, že v této příručce není příliš místo pro abstraktní míry. Drtivá většina pravidel či doporučení uvádí velmi konkrétní typické, očekávané či doporučené hodnoty. Zmíněná konkrétnost příručky se odráží i v rozsahu dodatků, které zaujímají téměř třetinu rozsahu knihy. Tyto dodatkové materiály sahají od převodních vztahů mezi jednotkami různých veličin a definic velké množiny bezrozměrných kritérií, až po korelační vztahy pro odhad ceny průmyslového zařízení.

Autor příručky je emeritním profesorem chemického inženýrství na kanadské McMasterově univerzitě. Jeho celoživotní vědecká činnost, zaměřená na široké spektrum oblastí, počínaje aplikacemi fyzikální chemie, přes procesní inženýrství, až po odhad a analýzu nákladů jej činí odborníkem schopným zpracovat zvolené téma velmi komplexním způsobem, přesto však srozumitelně pro běžné inženýry, kteří řeší každodenní problémy při úpravách zařízení v chemických procesech. Řadu zajímavých „instantních zkušeností“ však příručka jistě nabídne i členům týmů řešících návrhy celých technologických celků.

Petr Zámostný

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	639	EDITORIAL	639
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Těžba a zpracování bitumenu a extra těžké ropy J. Blažek	640	Production and Upgrading of Bitumen and Extra Heavy Oil J. Blažek	640
Extrakcia podporená mikrovlnným žiarením a jej využitie pri analýze pevných vzoriek R. Halko a M. Hutta	649	Microwave-Assisted Extraction and Its Application in Analysis of Solid Samples R. Halko and M. Hutta	649
Polymérne ílové nanokompozity K. Jesenák	657	Polymer-Clay Nanocomposites K. Jesenák	657
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Stanovení koncentrace fetuinu-A pomocí nově vyvinuté imunoturbidimetrické metody D. Stejskal, M. Karpíšek, L. Šprongl, L. Kotková-Veselá, P. Seitlová, L. Kadalová a P. Solichová	665	Assessment of Fetuin-A Concentration by a New Immunoturbidimetric Method D. Stejskal, M. Karpíšek, L. Šprongl, L. Kotková-Veselá, P. Seitlová, L. Kadalová, and P. Solichová	665
Návrh matematického modelu pro optimalizaci vytváření směsí spalitelných odpadů pro spalovny P. Byczanski a K. Obroučka	668	Mathematical Model for Burning Waste Mixtures in Incinerator Optimization P. Byczanski and K. Obroučka	668
Štúdium vplyvu podmienok prípravy na štruktúru porézneho SiO ₂ FTIR spektroskopiou J. Pagáčová, A. Plško, I. Staňová, E. Jóna, J. Müllerová, P. Exnar, A. Lukáč a L. Marčeková	673	The Influence of Preparation Conditions on Porous SiO ₂ Structure Studied by FTIR Spectroscopy J. Pagáčová, A. Plško, I. Staňová, E. Jóna, J. Müllerová, P. Exnar, A. Lukáč, and L. Marčeková	673
ZPRÁVY		NEWS	
Impactové faktory časopisů vydávaných v České republice za rok 2006 R. Kizek a V. Adam	680	Impact Factors of the Journals Published in the Czech Republic in 2006 R. Kizek and V. Adam	680
RECENZE	683	BOOK REVIEWS	683

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 101 (2007), čís./no. 8 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 131, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 117 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/ EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2007 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2007 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2007 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 26.7.2007.