

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE**

**STUDIUM SRÁŽENÍ AMORFNÍHO
FOSFOREČNANU VÁPENATÉHO
VE VZTAHU K TVORBĚ
MOČOVÝCH KAMENŮ**

Diplomová práce

Autor práce: Anna Kohutová

Vedoucí práce: Galina Sádovská

2006

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY**

**STUDY OF AMORPHOUS
CALCIUM PHOSPHATE
PRECIPITATION IN THE
RELATION OF FORMATION OF
URINARY STONES**

Thesis

Author: Anna Kohutová

Supervisor: Galina Sádovská

2006

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12.5.2006

Anna Kohutová

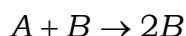
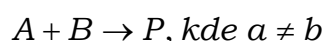
Na tomto místě děkuji Ing. Galině Sádovské, Ph.D. za vedení, rady a připomínky během experimentů a za pomoc při konečné úpravě diplomové práce. Dále je mi ctí poděkovat svým rodičům za morální podporu během studia.

Abstrakt

Průběh srážení amorfního fosforečnanu vápenatého byl studován ve vodném roztoku chloridu draselného a roztoku umělé moči, skládajícího se z chloridu sodného, chloridu draselného, síranu hořečnatého, citronanu sodného, chloridu amonného, síranu sodného. Experimenty byly prováděny při počátečních koncentracích amorfního fosforečnanu vápenatého v rozmezí 6 – 17 mmol.dm⁻³ a při teplotách 25 a 37 °C, tj. při běžné pokojové teplotě a teplotě odpovídající teplotě lidského těla. Pro srážení amorfního fosforečnanu vápenatého byl použit izoperibolický zdvojený reakční kalorimetr. Srážení je tepelně zabarvený děj, kdy vyloučené množství pevné fáze je úměrné uvolněnému teplu.

Srážení fosforečnanu vápenatého v kalorimetru bylo prováděno reakcí Ca²⁺ a HPO₄²⁻ iontů. Produkt byl amorfního charakteru o molárním poměru Ca:P ~ 1,53.

Pro popis průběhu srážení amorfního fosforečnanu vápenatého byly odvozeny modely popisující pravděpodobný průběh reakce typu:



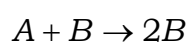
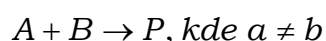
S pomocí znalosti rozpustnosti amorfního fosforečnanu vápenatého a vhodného modelu byla určena entalpie srážení tohoto děje. Bylo prokázáno, že amorfní fosforečnan vápenatý je prekurzorem pro termodynamicky stabilnější fosforečnany vápníku, především pro hydroxyapatit.

Abstract

Precipitation of amorphous calcium phosphate was studied in the aqueous solution of potassium chloride and in the solution of artificial urine. The artificial urine was prepared by mixing of sodium chloride, potassium chloride, magnesium sulphate, sodium citrate, ammonium chloride, sodium sulphate. The experiments were carried out at the initial concentrations of amorphous calcium phosphate in the range from 6 to 17 mmol.dm⁻³, and at the temperature 25 and 37 °C (standard laboratory and physiological temperature). The izoperibolic reaction twin calorimeter was used for the study of the amorphous calcium phosphate precipitation. The released heat effect was proportional to amount of formed solid phase.

Calcium phosphate precipitation was performed by reaction of Ca²⁺ and HPO₄²⁻ ions in the calorimetric cell. The product of precipitation was of amorphous character with molar ratio Ca:P ~ 1.53.

Two appropriate equations for description of calcium phosphate precipitation were derived:



The determination of enthalpy of precipitation was carried out with use of known solubility of amorphous calcium phosphate and derived equation. It was showed, that amorphous calcium phosphate is a precursor for thermodynamic stable calcium phosphates, primarily hydroxyapatite.

1.	Úvod	10
2.	Přehled dosavadních poznatků	11
2.1	Fosfáty obecně	11
2.2	Biologický výskyt ACP	13
2.2.1	Zuby	13
2.2.2	Kosti	13
2.2.3	Močové kameny	14
2.3	Charakteristika ACP	15
2.4	Podmínky vzniku ACP	17
2.5	Termodynamické vlastnosti ACP	17
2.5.1	Rozpustnost ACP	17
2.5.2	Energie srážení ACP	18
2.6	Termické změny ACP	18
2.7	Transformace ACP	19
3.	Teoretická část	21
3.1	Entalpiometrická analýza	21
3.2	Druhy kalorimetrů	21
3.3	Studium kinetiky homogenní reakce pomocí vsádkové kalorimetrie	22
3.3.1	Model bimolekulární autokatalytické reakce	24
3.3.2	Model prosté bimolekulární reakce	25
4.	Experimentální část	26
4.1	Použité chemikálie	26
4.2	Kinetika srážení ACP	26
4.2.1	Princip a funkce zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru	26
4.2.2	Vyhodnocení tepelných pulzů pro kalibrační účely	28
4.2.3	Kalibrace reakčního kalorimetru	29
4.2.4	Experimentální podmínky a použité roztoky	29
4.2.5	Vyhodnocení experimentálních dat	30
5.	Výsledky a diskuze	32
5.1	Volba podmínek pro srážení ACP	32
5.2	Srážení ACP	33
5.2.1	Kalibrace izoperibolického kalorimetru a vyhodnocení experimentálních dat	33
5.2.2	Srážení ACP v prostředí KCl	34
5.2.3	Srážení ACP v prostředí SRAU	37

5.2.4	Vliv poměru Mg:Ca na srážení ACP v prostředí syntetické moči	41
5.3	Složení tuhé fáze	41
6.	Závěr	43
7.	Seznam symbolů	44
8.	Literatura	46
	Přílohy	48

1. Úvod

Srážení amorfního fosforečnanu vápenatého (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) z vodných roztoků je v posledních letech subjektem výzkumů z důvodů velké důležitosti v odvětvích průmyslu, geochemie a zdraví.

Kosti a zuby jsou tvořeny z velkého podílu fosforečnanem vápenatým a hydroxyapatitem (HA, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), což vede už několik let k zkoumání nových možností zubních [1] a kostních implantátů [2]. Tato sloučenina je skvělým biomateriálem. Nejnovější poznatky ukazují na použití ACP jako ortopedické lepidlo či jako složka v zubních plombách, která léčí kazy [3].

Dalším bodem zájmu vědeckých týmů je studium ACP s ohledem na tvorbu močových kamenů [4]. Problém vzniku močových kamenů souvisí s nedostatkem příjmu tekutin, kdy dochází v moči k přesycení usnadňující následný vznik pevné fáze. Vznik pevné fáze má za následek i nadměrná konzumace kamenotvorných látek či přítomnost infekcí a chorob. Z těchto důvodů je nutné studovat podmínky vzniku a strukturu močových kamenů.

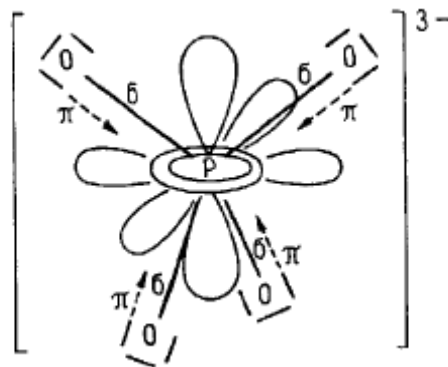
ACP se jako čistý močový kámen nevyskytuje [5], často je identifikován ve směsi s HA, který vzniká právě transformací z ACP.

2. Přehled dosavadních poznatků

2.1 Fosfáty obecně [6]

V přírodě se vyskytuje mnoho druhů fosfátů, většina patří ke vzácným minerálům. Výskyt fosforu v jiném oxidačním stavu než jako P^{5+} nebyl v přírodě zaznamenán. Pouze některé meteority prokazatelně obsahují malé množství fosforu ve formě fosfidů P^{3-} [7].

Základem fosforečnanových struktur jsou izolované tetraedry $(PO_4)^{3-}$ s centrálním kationtem P^{5+} (obr. 1), svázané prostřednictvím kationů.



Obr. 1 Uspořádání fosforečnanového aniontu

Uvnitř tetraedrů se uplatňují hlavně kovalentní vazby, mezi tetraedry a kationty především iontové vazby. Jako kationty vystupují nejčastěji Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , $(UO_2)^{2+}$, méně často Mn^{2+} , Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} a prvky vzácných zemin La^{3+} , Sc^{3+} , Yb^{2+} a Yb^{3+} . Symetrie fosfátů je nejčastěji:

- Rombická symetrie představuje šestistěn (Bravaisovu buňku) se všemi vnitřními úhly 90° a o různých délkách stran.
- Monoklinická symetrie je tvořena šestistěnem se dvěmi úhly 90° a všemi stranami různě dlouhými.

Asi polovina známých fosfátů jsou hydráty, nejčastěji se třemi, čtyřmi či osmi molekulami vody ve struktuře. Rozšířené jsou i fosfáty s „cizími“ anionty OH^- , F^- , Cl^- , méně často O^{2-} , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$. Časté je izomorfní zastupování mezi kationy, které představuje náhradu atomu ve struktuře krystalu jiným atomem (např. $Ca^{2+} - Sr^{2+}$, $Fe^{2+} - Mn^{2+}$), možná je taky záměna aniontů (např. $OH^- - Cl^- - F^- - O^{2-}$, $(PO_4)^{3-} - (AsO_4)^{3-}$, $(PO_4)^{3-} - (SiO_4)^{4-} - (SO_4)^{2-} - (CO_3)^{2-}$).

Tvrdość a hustota se u fosfátů pohybují v širokém rozmezí ($\tau = 1 - 6,5$ a $\rho = 1,7 - 7,3 \text{ g.cm}^{-3}$), rozmanité jsou i ostatní makroskopické vlastnosti fosfátů (lesk, průhlednost, průsvitnost apod.). Mnoho fosfátů vykazuje luminiscenci v UV záření.

Přehled nejvýznamnějších fosfátů objevující se v přírodě (triviální název s chemickým vzorcem a krystalickým uspořádáním atomů):

a) bezvodé fosfáty bez cizích aniontů:

heterosit	FePO_4	ort.
trifylín	LiFePO_4	ort.
xenotim	YPO_4	tetr.
monazit	$(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$	mon.

b) bezvodé fosfáty (apod.) s cizími anionty:

apatity	fluorapatit	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	hex.
	chlorapatit	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	hex.
	hydroxyapatit	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	hex.
	pyromorfit	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	hex.
	mimetezit	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$	hex.
	vanadinit	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	hex.
	triplit	$(\text{Mn,Fe})_2(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$	ort.
adaminy	amblygonit	$(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$	trikl.
	adamin	$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	ort.
	libethenit	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	ort.
	olivenit	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	ort.
	pseudomalachit	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	mon.

c) vodnaté fosfáty (apod.) bez cizích aniontů:

variscity	variscit	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ort.
	strengit	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ort.
	skorodit	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ort.
vivianity	vivianit	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	mon.
	erytrin	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	mon.
	annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	mon.

d) vodnaté fosfáty (apod.) s cizími anionty:

U – slídy	wavellit	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH,F})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	mon.
	kakoxen	$(\text{Fe,Al})_{25}(\text{PO}_4)_{17}\text{O}_6(\text{OH})_{12} \cdot 75\text{H}_2\text{O}$	hex.
	tyrkys	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	trikl.
	destinezit	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	trikl.
	carnotit	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mon.
	torbernit	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$	tetr.
	autunit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$	tetr.

Vysvětlivky: mon. – monoklinická struktura, hex. – hexagonální s.,
trikl. – triklinická s., tetr. – tetragonální s., ort. – ortorombická s.

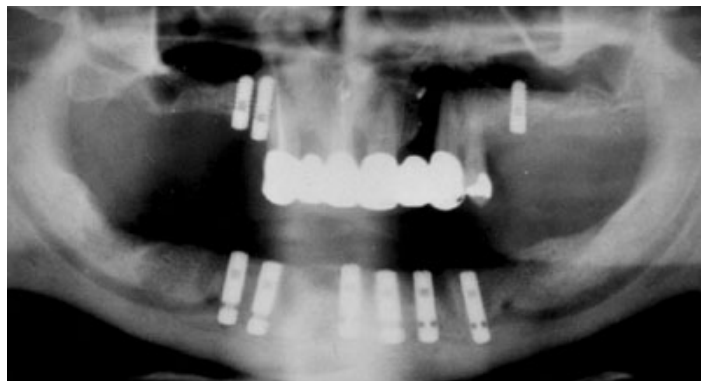
Fosfáty vznikají v širokém spektru podmínek. Jsou běžné jako akcesorie (podružné příměsi) v magmatických horninách (např. apatit, monazit), vyskytují se v greisenech, skarnech, pegmatitech i na hydrotermálních žilách. Velké množství druhů fosfátů, zejména Al, Fe a Ca, vzniká v hypogenním prostředí – zdrojem fosforu jsou buď zvětrávající horniny s primárními fosfáty, nebo zbytky organismů vytvářejících fosfátovou kostru (hlavně obratlovci a bezobratlí ramenonožci). Fosfáty Cu, Pb, Fe, Mn, Co, Ni, U atd. jsou typické pro oxidační zónu rudních ložisek.

2.2 Biologický výskyt ACP

2.2.1 Zuby [8]

Základními stavebními prvky zubu je hořčík a vápník. Vyskytuje se v podobě HA, fosforečnanu oktavápenatého (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a ACP. Chemicky čistý minerál HA má hmotnostní poměr Ca:P = 2,15 a ACP přibližně kolem 1,5. Ve sklovině tento poměr bývá nižší. Rozdíl poměrů se vysvětluje přítomností substitučních iontů vápníku.

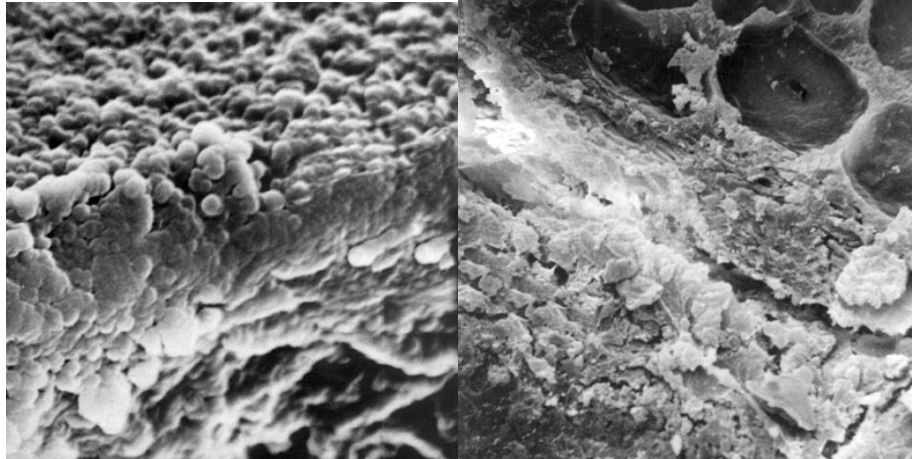
Využití ACP v zubní technice je především jako biomateriál pro tvorbu zubních implantátů (obr. 2) a jako příměs do adhezních výplní [3]. Jeho přítomnost napomáhá k obnově zubní konstituce. ACP je součástí zubních past a žvýkaček, které napomáhají péči o zuby.



Obr. 2 Zubní implantáty – tři v horní a šest v dolní čelisti

2.2.2 Kostí [9]

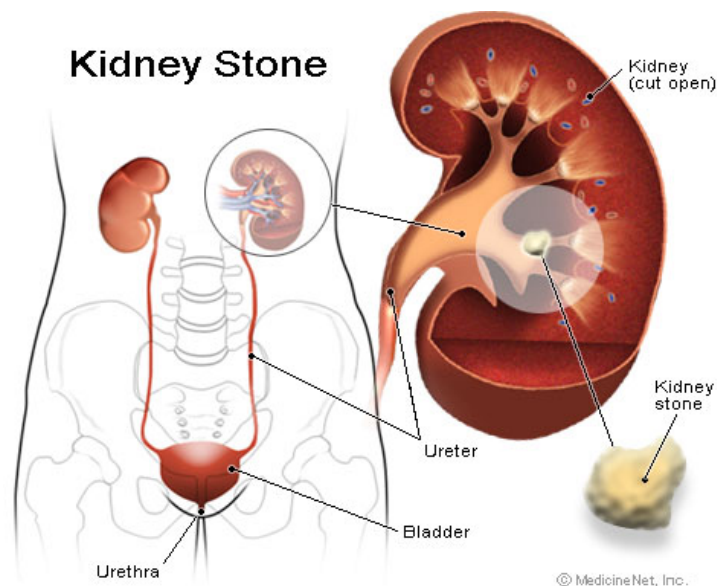
Fyziologicky je kostní tkáň ze dvou třetin tvořena kostním minerálem, dále kolagenem, vodou a nekolagenními organickými složkami (proteoglykany, lipidy a dalšími). Minerál je v kosti přítomen hlavně ve dvou formách: jako HA v krystalech různého stupně zralosti a ACP. Pro uchování dobré funkce kosti je důležitá kontinuální remodelace kostní hmoty. Kostní tkáň se totiž v průběhu celého života průběžně resorbuje a opět nově vytváří. ACP a HA jsou už několik let zkoumány jako biomateriál pro povrchové úpravy kostních implantátů (obr. 3).



Obr. 3 Amorfní tenká vrstva na kostním implantátu (vlevo) a jeho transformovaná apatitová forma (vpravo)

2.2.3 Močové kameny [10, 11]

Močové kameny, urolitiázy, jsou konkrementy (pevné útvary) v ledvinových pánvičkách (obr. 4), močových cestách nebo močovém měchýři. Typicky se projevují poruchou odtoku moči a při průchodu močovými cestami i kolikou.



Obr. 4 Urolitiáza v ledvinové pánvičce

Příčinou vzniku močových kamenů je změna složení moči. Za normálních okolností je mezi rozpuštěnými prvky a močí rovnováha. V okamžiku, kdy v moči převažuje některá z tzv. kamenotvorných látek se může stát, že začne „vypadávat“ z roztoku a tvoří se tak drobné útvary. Ty se postupně nabalují a transformují, až nakonec vznikne močový kámen.

Existuje několik různých druhů močových kamenů, jen vzácně obsahují jednu krystalickou látku. Častěji jsou složeny ze dvou a více látek. K nejběžnějším močovým kamenům patří šťavelany vápenaté (60%), viz obr. 5 a fosforečnany vápenaté (20%). Kromě nich existují ještě močové kameny uhličitánové, urátové a cystinové.



(a)

(b)

Obr. 5 Šťavelan vápenatý (a) a jeho krystalická struktura (b)

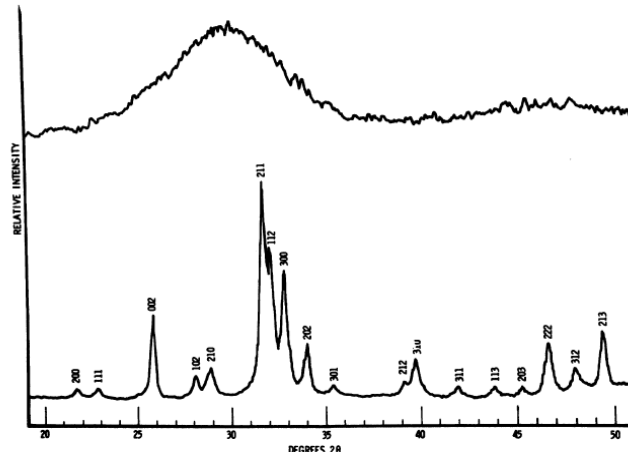
Močové kameny se kromě chemické struktury liší i příčinami svého vzniku. Několik faktorů je ale pro všechny společné. Jedním z hlavních důvodů vzniku močových kamenů je nedostatečný příjem tekutin. Při dehydrataci se tělo brání ztrátám vody a tvoří menší množství moči, která je více zahuštěna. Snadno pak dochází k tvorbě konkrementů. Dalším rizikovým faktorem je infekce močových cest, nadměrný příjem kamenotvorných látek potravou či vrozené poruchy metabolismu. Krystaly vznikají při precipitaci solí různého chemického složení za vhodných podmínek (iontová síla, pH), často na bázi jiných nukleačních (morfologických) komponent.

Jejich nález je dán rozpustností dané látky vzhledem k aktuálnímu pH. V kyselé moči se zpravidla vyskytují uráty, v alkalické fosfáty. Většina krystalů je snadno identifikovatelná morfologicky, problémy mohou však činit amorfní formy urátů nebo fosforečnanů. Zde pomůže polarizační mikroskop, který na základě optických vlastností krystalů umožní lepší morfologické rozlišení.

ACP se jako samotný ledvinový kámen nevyskytuje, jeho přítomnost je indikována bílým zákalem a je prokázáno, že způsobuje vznik fosforečnanových urolitiáz tvořících 20 % močových kamenů [12].

2.3 Charakteristika ACP

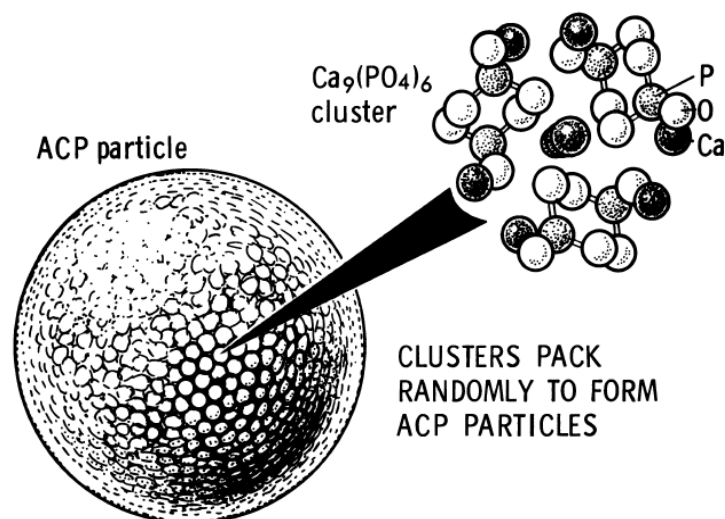
V roce 1964 byla Posnerem poprvé popsána syntéza ACP a nekystalická struktura byla potvrzena širokouhlou RTG difrakcí. Výsledkem byl záznam, viz obr. 6, kde horní křivka znázorňuje ACP a pro srovnání je uveden i RTG záznam dobře zkrystalizovaného HA [13].



Obr. 6 RTG záznam ACP (horní křivka) a HA (dolní křivka)

Z tehdejších znalostí o nekystalických materiálech Posner popsal dvě teorie o struktuře ACP. První teorie předpokládá existenci neuspořádaných krystalů HA na rozdíl od druhé, kdy se uvažuje ACP jako samostatná, individuální fáze. Kombinací RTG, chemických a elektromikroskopických analýz je zřejmé, že druhá teorie je pravděpodobnější. V mnoha případech je ACP původcem vzniku jiných krystalických fosforečnanů vápenatých, jejichž složení je závislé na reakčních podmínkách [14].

Předpokládá se, že částice ACP jsou složeny z tzv. „Posnerových klastrů“, což jsou molekuly $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ (obr. 7). Obsah slabě vázané vody bývá uváděn v rozmezí 10 – 20 hm.% [14] a velikost klastrů je 0,9 nm. Při lyofilizaci (odstraňování vody vymražením) dochází ke shlukování jednotek a klastry mají pak velikost až 22 nm. Struktura klastru ACP je trigonální s centrálním atomem Ca. Fosforečnany PO_4^{3-} mají trigonální symetrii s inverzním centrem a každá jednotka zvlášť je pak bez symetrie [15].



Obr. 7 Struktura ACP – Posnerův klastr

ACP vytváří dvě odlišné modifikace, a to ACP1 a ACP2. Změna pH při vzniku ACP je spojená s postupnou transformací z jedné amorfni fáze (ACP1) do druhé (ACP2). V článku [16] je ukázáno, že zdánlivé hodnoty pK_s pro ACP1, ACP2 a OCP jsou docela odlišné.

2.4 Podmínky vzniku ACP

Tropp a kol. [15] studovali vznik ACP pomocí NMR spektroskopie, vyvrátili dřívější hypotézy, že ACP je slabě zkrystalovaný HA nebo že může být směsí apatitického fosforečnanu s OCP.

Kalorimetrickým výzkumem srážení fosforečnanů vápenatých ve vztahu ke složení roztoku a teplotě se zabýval Kibalczyk a kol. [17]. Autoři zjistili, že pro vznik ACP je nejvhodnější poměr Ca:P v intervalu 1,33 až 1,67 a $pH = 11$.

Dřívější výzkumy vlivu iontů Mg^{2+} na samotné srážení ACP a jeho následnou transformaci na krystalický materiál vedly k mnoha rozdílným a často i protichůdným závěrům, jsou popsány např. v literatuře [16, 18, 19, 20, 21, 22]. Teprve novější studie [23] přináší jasné závěry o tom, že přítomnost iontů Mg^{2+} významně potlačuje vznik amorfni fáze ACP2 a růst OCP. Rovněž bylo zjištěno, že se hořečnatý ion nezabudovává do pevné fáze. Z pozorování vyplynulo, že tvorba pevného ACP1 není ovlivněna přítomností hořčíku a ani rozpouštění ACP1 není významně inhibováno ionty Mg^{2+} .

2.5 Termodynamické vlastnosti ACP

2.5.1 Rozpustnost ACP

Studiem rozpustnosti fosforečnanů vápenatých v různých prostředích a za různý teplot T se zabývalo několik vědeckých prací [24 – 28]. Souhrn zjištěných hodnot je uveden v tabulce I.

Tab. I Součin rozpustnosti některých fosforečnanů

T [°C]	pK_s		
	HAP	OCP	TCP
15	58,49 ± 0,03	-	28,77 ± 0,02
25	58,52 ± 0,04	-	28,92 ± 0,02
37	58,63 ± 0,05	48,7 ± 0,2	29,55 ± 0,02

Skutečnost, že ACP je málo rozpustnou látkou je zřejmá z dat rozpustnosti ACP uvedených v literatuře [29] a [30]. Zajímavá je teplotní závislost rozpustnosti ACP, kdy v relativně malém teplotním intervalu mění svou povahu z málo rozpustné látky a stává se látkou rozpustnou (tab. II).

Tab. II Rozpustnost ACP

T [°C]	m [g ve 100 g H ₂ O]	lit.
0	0,0025	[29]
25	0,03	[30]
100	zcela rozpustný	[29]

2.5.2 Entalpie srážení ACP

V práci Kibalczyce a kol. [17] bylo studováno spontánní srážení fosforečnanů vápenatých pro různé molární poměry Ca:P od 0,17 do 3,33; při teplotách 30; 37; 42 °C a různých počátečních *pH*. Pro snadné srovnání zjištěných dat jsou hodnoty molárních reakčních entalpií ΔH_m uvedeny v tabulce III.

Tab. III Entalpie ACP pro různé poměry Ca:P

Poměr Ca:P	pH	T [°C]	ΔH_m [kJ.mol ⁻¹]
1,33	7,40	30	14,9
1,33	7,40	37	15,9
1,33	7,40	40	17,1
1,67	10,70	30	19,1
1,67	10,70	37	21,2
1,67	11,03	30	18,6
1,67	11,74	30	12,8

Při studiích vlivu hořečnatého iontu na srážení fosforečnanů vápenatých byly stanoveny entalpie srážení ACP, uvedeny v tabulce IV [23].

Tab. IV Entalpie srážení ACP při *pH* = 7,4 a 30 °C

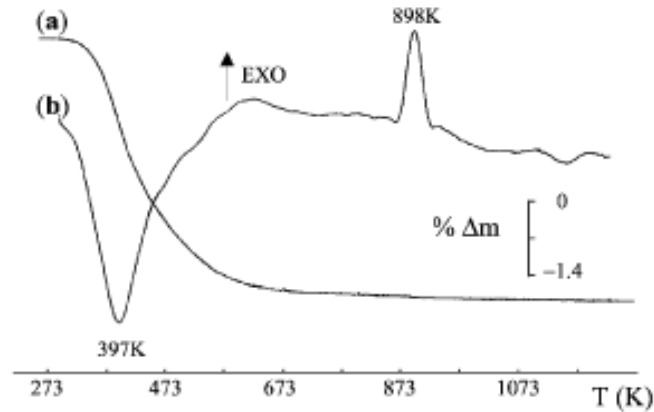
Poměr Mg:Ca	ΔH_m [kJ.mol ⁻¹]	pozn.
0,00	27,07	ACP1
0,20	25,46	ACP1
0,00	27,60	ACP2
0,20	23,32	ACP2

2.6 Termické změny ACP

Dehydratace a tepelné změny ACP studují metody TG, DTA a DSC. Zastoupení forem analyzuje metoda rentgenové difrakce, NMR nebo FTIR.

Postupným zahříváním vzorku ACP od pokojové teploty do asi 773 K dochází nejprve k dehydrataci, což je znázorněno na obr. 8 zřetelným poklesem TG křivky. DTA křivka vykresluje pík s maximem v 373 K a

zdánlivou aktivační energii dehydratace $68,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [31]. Další úbytek po ztrátě vody je spojen s rozkladem uhličitánů, vzniklých rozpuštěním vzdušného oxidu uhličitého v roztoku. K transformaci z amorfního na krystalickou formu (TCP) a vzniku pyrofosfátů [15] dochází při teplotě 873 K.



Obr. 8: TG (a) a DTA (b) křivky ACP

Krystalické formy fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ (TCP) jsou dvě, a to α a β modifikace. Transformací ACP na tyto modifikace se zabývalo několik prací, např. [31 – 33] a jejich výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

Tab. V Fosforečnan vápenatý získaný termickou krystalizací ACP

T [K]	TCP		
	[32]	[33]	[34]
873	α -TPC + 6% β -TPC	ACP (1 h)	α -TPC (>0,5 h)
873	-	β -TPC (4 h)	-
973	α -TPC + 7% β -TPC	α -TPC + β -TPC (st.mn.)	α -TPC (>0,5 h)
1073	α -TPC + 4% β -TPC	α -TPC (1 h)	α -TPC (>0,5 h)

2.7 Transformace ACP

Při srážení fosforečnanu vápenatého při fyziologické teplotě jako první vznikl ACP, který se později transformoval do krystalicko - apatitické fáze. Tento přechod doprovází samovolný vzrůst a zpětný pokles pH přibližně o jeden stupeň [21].

Bylo prokázáno, že ACP ve styku s „mateřským roztokem“ se transformuje na HA [34, 35, 36] další možnou transformací ACP je přechod na OCP [37].

Vzhledem k tomu, že rozpustnost ACP značně klesá s rostoucím pH , byla pro experimenty zvolena alkalická oblast [38]. V rozmezí $pH = 7 - 9$ se ACP postupně transformuje přes OCP na HA. Při $pH = 9$ se OCP stává velmi stabilní a nepřechází již na HA.

Největší stabilita ACP se vyskytuje při $pH = 10,25$. Předešlé studie ukazovaly, že v rozmezí $pH 7,4$ až $9,25$ probíhá transformace nejen na HA a OCP, ale i na krystalickou formu fosforečnanu vápenatého (TCP) a fosforečnan $Ca_3(PO_4)_{1,87}(HPO_4)_{0,2}$ [39]. Toto tvrzení bylo potvrzeno, ale horní hranice pH je až $9,8$. Po překročení $pH = 12$ je ACP velice špatně rozpustné a jeho chování z hlediska další transformace nebylo blíže zkoumáno [38]. Je známo, že při $pH > 11,7$ se HA již netvoří [40].

3. Teoretická část

3.1 Entalpiometrická analýza

Při chemických reakcích, fázových přechodech a fyzikálně-chemických procesech dochází ke změnám entalpie složek účastnících se těchto dějů. Reakční tepla uvolněná nebo naopak spotřebovaná při těchto procesích jsou značná a je možno je sledovat za adiabatických podmínek jako změnu teploty soustavy.

Metody entalpiometrické analýzy se dělí na dvě velké skupiny [41] a to podle způsobu vnášení reagujících látek do reakční části kalorimetru:

- a) Titrační způsob
- b) Vsádkový způsob

Do první skupiny zahrnujeme tzv. termometrické titrace (Thermometry Enthalpy Titrations – TET). Při tomto způsobu se vnáší činidlo do reakčního prostředí, kontinuálně nebo diskontinuálně, pomocí automatické byrety.

Do druhé skupiny patří metody, kdy reakční činidlo dávkuje jednorázovým nástřikem do reakčního prostředí v dostatečném nadbytku [42, 43]. Tyto metody nazýváme přímou vstřikovací entalpiometrií (DIE - Direct Injection Ethalpiometry).

Obě tyto metody lze aplikovat i na kinetické výzkumy, pak hovoříme o termokinetické analýze (Thermometry Kinetics Analysis – TKA).

3.2 Druhy kalorimetrů

Při aplikaci přímé vstřikovací entalpiometrie kalorimetrickým způsobem používáme tři typy kalorimetrů [44]:

a) Adiabatická kalorimetrie

Při adiabatickém pracovním režimu je třeba zajistit, aby teploty reakční nádoby a obalu kalorimetru byly v každém okamžiku stejné. To je realizováno tzv. adiabatickým pláštěm, jehož elektrický ohřev je regulován tak, aby teplotní rozdíl mezi pláštěm a kalorimetrickou nádobkou byl v průběhu děje prakticky nulový.

b) Izotermní kalorimetrie

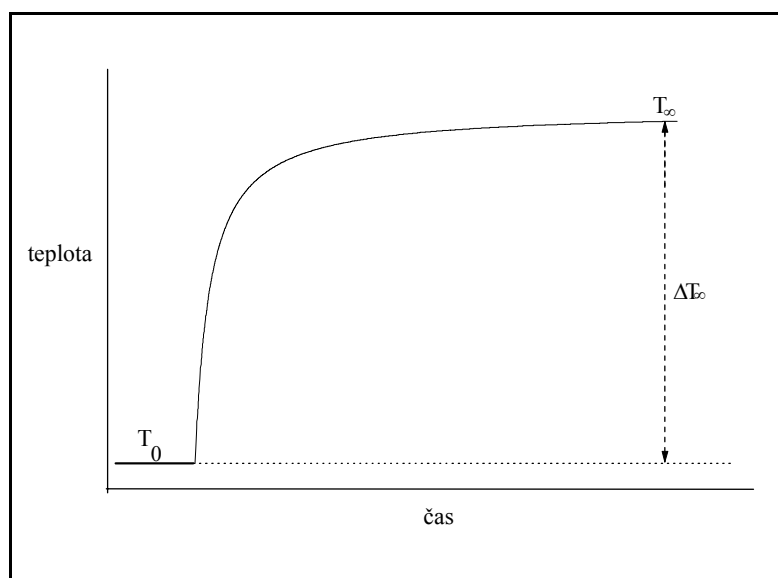
V tomto případě lze použít dvě metody jak odstranit tepelný tok mezi kalorimetrem a okolím, a to buď pomocí tepelného spotřebiče nebo tzv. kompenzační metodou.

Tepelný spotřebič využívá vzniklé teplo k částečné fázové změně látky, kterou je naplněn. Tepelný efekt se pak určí na základě změny objemu látky v tepelném spotřebiči. Naproti tomu kompenzační metoda je

založena na teplotním efektu během sledovaného děje v kalorimetru, který kompenzujeme známým tepelným efektem s opačným znaménkem tak, aby teplota v kalorimetrické nádobce zůstala konstantní. Měrnou veličinou je pak výkon topného tělíska jako funkce času.

c) Izoperibolická kalorimetrie

Pro tento typ je charakteristické udržování teploty obalu kalorimetru na konstantní hodnotě. Tepelný efekt děje, probíhajícího v kalorimetru, určujeme z časového průběhu teplotní křivky. Ideální průběh závislosti teplota-čas za předpokladu minimální výměny tepla mezi reakční nádobou a okolím je naznačen na obr. 6.



Obr. 9 Ideální průběh teplotní křivky izoperibolické kalorimetrie

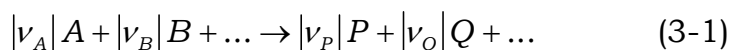
T_0 - teplota reakční směsi na počátku děje

T_∞ - teplota reakční směsi na konci děje

Použití metody izoperibolické reakční kalorimetrie je vhodné pro sledování dějů, které jsou ukončeny do 15 až 20 minut. Důvodem je výměna tepla mezi reakční nádobkou a pláštěm kalorimetru, která se po této době uplatňuje.

3.3 Studium kinetiky homogenní reakce pomocí vsádkové kalorimetrie

Pro reakci typu



lze vyjádřit reakční rychlost $r.r.$ pomocí reakčního rozsahu ξ

$$r.r. = -\frac{dn_A}{|v_A| \cdot dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (3-2)$$

neboť platí

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi \quad (3-3)$$

Z energetické bilance vsádkového systému (kalorimetru) vyplývá vztah

$$dH_s = C_p \cdot dT \quad (3-4)$$

kde C_p je tepelná kapacita reakční směsi.

Diferenciál směsi vyjádříme pomocí Eulerovy věty, kde \bar{h}_i je parciální molární entalpie i -té složky ve směsi, n_i je počet molů složky i

$$dH_s = \sum_i \bar{h}_i \cdot dn_i \quad (3-5)$$

Ze spojení rovnic (3-4) a (3-5) a dosazení za dn_i z rovnice (3-3) plyne

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{\sum_i \nu_i \cdot \bar{h}_i}{C_p} \quad (3-6)$$

$$\frac{dT}{d\xi} = C \quad (3-7)$$

kde C je konstanta.

Uvažujeme-li zjednodušující předpoklady, a to že koncentrace reagujících složek jsou dostatečně nízké, tj. je splněna podmínka, kdy tepelná kapacita soustavy zůstává v průběhu reakce konstantní a změna teploty je menší než 0,1 K. Za těchto podmínek nemusíme uvažovat teplotní závislost rychlostní konstanty a reakčního tepla a vztah 3-7 lze integrovat ($t = t_0$)

$$\frac{T - T_0}{C} = \frac{\Delta T}{C} = \xi \quad (3-8)$$

a pro čas $t \rightarrow \infty$

$$\frac{T_\infty - T_0}{C} = \frac{\Delta T_\infty}{C} = \lim_{t \rightarrow \infty} \xi \quad (3-9)$$

3.3.1 Model bimolekulární autokatalytické reakce

Pro autokatalytickou reakci II. řádu s reakčním mechanismem



platí

$$\frac{d\xi}{V \cdot dt} = k_{\text{exp}} \cdot (a - \xi) \cdot (b + \xi) \quad (3-11)$$

kde k_{exp} je experimentální kinetická konstanta reakce.

Integrací rovnice (3-11) dostaneme výraz

$$\xi = \frac{a \left[1 - e^{-kt(a+b)} \right]}{1 + \frac{a}{b} e^{-kt(a+b)}} \quad (3-12)$$

kde a a b jsou počáteční koncentrace reagujících látek a k je kinetická konstanta dána vztahem $k = k_{\text{exp}} \cdot V$.

Po dosazení (3-12) do (3-8) a (3-9) se získá závislost $\Delta T - t$

$$\frac{T - T_0}{C} = \frac{\Delta T}{C} = \frac{a \left[1 - e^{-kt(a+b)} \right]}{1 + \frac{a}{b} e^{-kt(a+b)}} \quad (3-13)$$

a pro čas $t \rightarrow \infty$

$$\frac{T_\infty - T_0}{C} = \frac{\Delta T_\infty}{C} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{a \left[1 - e^{-kt(a+b)} \right]}{1 + \frac{a}{b} e^{-kt(a+b)}} \quad (3-14)$$

Dělením rovnic (3-13) a (3-14) dostaneme vztah

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_\infty} = \frac{1 - e^{-kt(a+b)}}{1 + \frac{a}{b} e^{-kt(a+b)}} \quad (3-15)$$

který po vyjádření ΔT formuluje model pro aproximaci naměřených hodnot

$$\Delta T = \Delta T_\infty \cdot \frac{1 - e^{-kt(a+b)}}{1 + \frac{a}{b} e^{-kt(a+b)}} \quad (3-16)$$

Pro stanovení konstant modelu lze použít optimalizační program, který ze zadaného modelu (3-16) spočítá konstantu k a teplotní změnu ΔT_∞

resp. změnu napětí ΔU_∞ reakční směsi v čase $t = \infty$. Jednotlivé počáteční koncentrace a a b jsou nadefinovány.

3.3.2 Model prosté bimolekulární reakce

Pro reakci II. řádu s reakčním mechanismem



kdy je dána podmínka o počátečních koncentracích $a \neq b$, platí

$$\frac{d\xi}{V \cdot dt} = k_{\text{exp}} \cdot (a - \xi) \cdot (b - \xi) \quad (3-18)$$

Integrace rovnice (3-18) vede na výraz

$$\xi = \frac{a \left[1 - e^{-kt(b-a)} \right]}{1 - \frac{a}{b} e^{-kt(b-a)}} \quad (3-19)$$

Po sledu úprav aplikovaných na předešlý model (viz. 3.2.1) je model vyjádřen jako

$$\Delta T = \Delta T_\infty \cdot \frac{1 - e^{-kt(b-a)}}{1 - \frac{a}{b} e^{-kt(b-a)}} \quad (3-20)$$

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

1. Chlorid vápenatý – p.a., $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fischer Scientific Pardubice
2. Didydrogenfosforečnan draselný – p.a., KH_2PO_4 , Lachema Brno
3. Chlorid draselný – p.a., KCl , Lachema Brno
4. Hydroxid draselný – p.a., KOH , Lachema Brno
5. Chlorid sodný – p.a., NaCl , Lachema Neratovice
6. Citronan sodný – p.a., $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Lachema Brno
7. Síran sodný, bezvodý – p.a., Na_2SO_4 , Lachema Brno
8. Didydrogenfosforečnan sodný – p.a., $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Lachema Brno
9. Síran hořečnatý – p.a., MgSO_4 , Lachema Brno
10. Chlorid amonný – p.a., NH_4Cl , Lachema Brno
11. Kyselina šťavelová – p.a., $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Lachema Brno

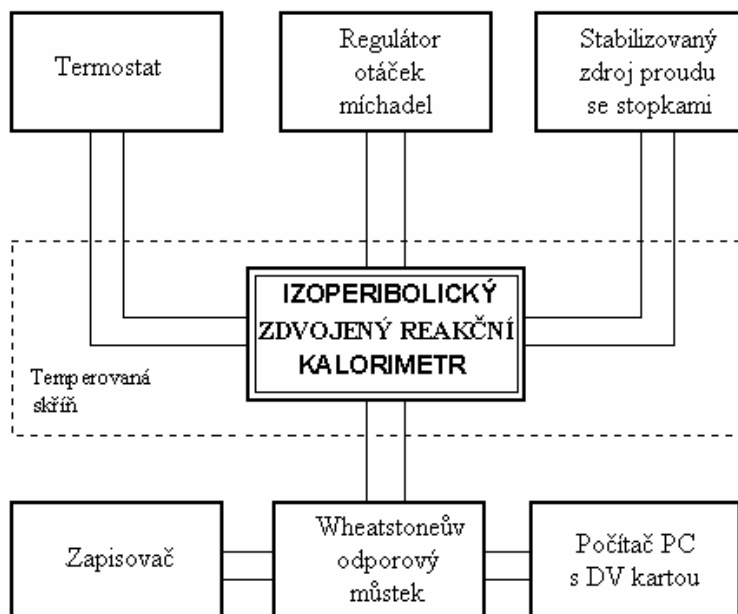
4.2 Kinetika srážení ACP

4.2.1 Princip a funkce zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru

Ke stanovení reakčních tepel bylo použito zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru, vyvinutého na katedře anorganické technologie [45]. Pro izoperibolické kalorimetry je charakteristické udržování teploty okolí kalorimetrické nádoby na konstantní hodnotě. Tepelný efekt děje, probíhajícího v kalorimetru, byl určen z časového průběhu teplotní křivky.

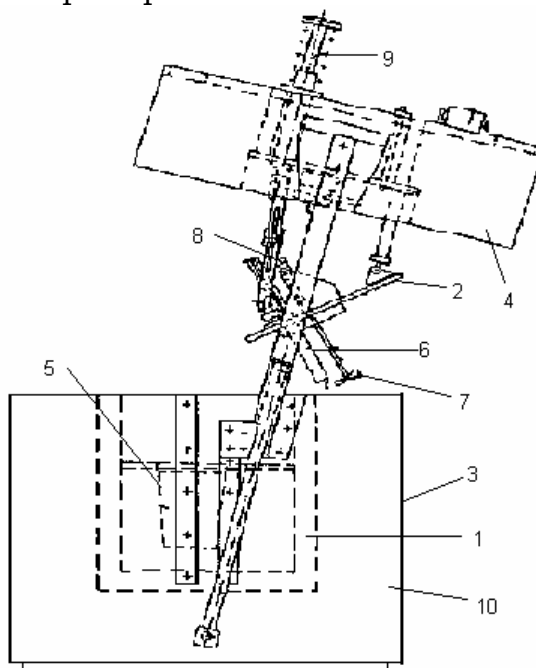
Vlastní kalorimetr se skládá z části reakční (termostatová nádoba s reakční a srovnávací nádobkou a příslušenstvím) a z části měřicí (Wheatstoneův můstek, zapisovač a počítač s digitální voltmetrovou kartou PCL-860 firmy Advantech Co., USA). Pracovní sestava byla uspořádána podle obr. 10. Kalorimetr byl umístěn v temperované skříni, kde byla teplota udržována s přesností $\pm 0,5$ °C.

Kalorimetr je znázorněn na obr. 11 a 12. Reakční část kalorimetru se skládala z kalorimetrické nádoby umístěné v kovové krabici s pohyblivým víkem. Dvojitě stěny kalorimetrické nádoby přibližné velikosti 28x20x21 cm byly vyplněny tepelně izolační hmotou z pěnového polystyrenu, ve které byly umístěny dva plastické kelímky stejného tvaru o objemu 200 cm³ a hmotnosti 7,5 g. Kelímky sloužily jako reakční a srovnávací nádobky. Víko, vertikálně posouvatelné, bylo vyrobené z teflonu a bylo opatřeno párem injekčních stříkaček, párem míchadel, termistorů a odporovými tělísky pro kalibraci obou nádobek. Vertikální posuv víka umožňoval snadnou výměnu kelímků a tím rychlé měření sérií roztoků. Roztok činidla byl vstříkován upravenými plastickými injekčními stříkačkami o objemu 7 ml. Stříkačky se společně vyprazdňovaly pomocí pístového mechanismu.



Obr. 10 Schéma experimentálního zařízení s počítačem „on-line“

Míchání bylo zajištěno dvěma míchadly rychlostí 700 otáček za minutu, skokově po 100 otáčkách za minutu. Pohánějí míchadel bylo oddělené, což mělo výhodu v tom, že obsah obou nádobek bylo možno míchat různou rychlostí a tak šlo ovlivňovat závislost teplota-čas předreakčního děje při různém přestupu tepla z obou nádobek.



Obr. 11 Boční pohled na otevřený kalorimetr

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1 – kalorimetrická nádoba | 6 – injekční stříkačky |
| 2 – víko nádoby | 7 – míchadla |
| 3 – kovový plášť | 8 – motorky |
| 4 – pohyblivý kryt | 9 – pístový mechanismus |
| 5 – plastické kelímky | 10 – tepelně izolační hmota |



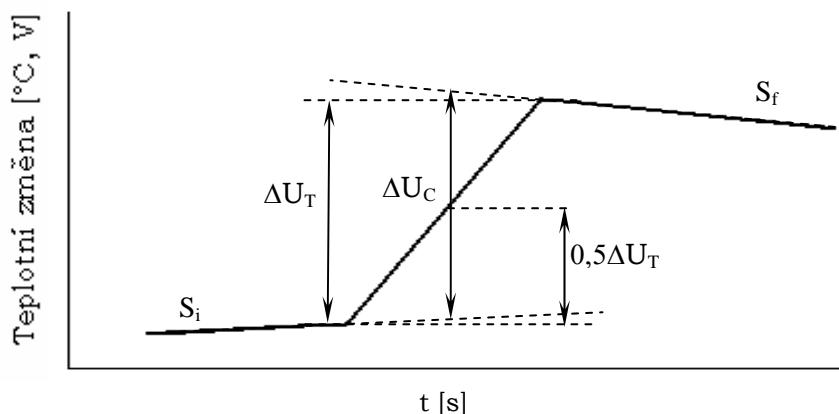
Obr. 12 Fotografie izoperibolického kalorimetru

Jako teplotní čidla byly použity termistory NR 506 s odporem $90 \text{ k}\Omega$ při 25° C . Napěťový výstup můstku byl čten a zapisován pomocí voltmetrové karty do paměti počítače s použitím vhodného softwaru. K odporovému můstku byl paralelně připojen kompenzační zapisovač pro kontrolu zápisu teplotních křivek.

4.2.2 Vyhodnocení tepelných pulsů pro kalibrační účely

Základním předpokladem správného a reprodukovatelného měření je správné vyhodnocení výšky tepelného pulsu [46].

Při elektrické kalibraci je vznikající teplo lineární s časem a výsledný napěťový rozdíl ΔU_C je určen extrapolací směrnice počáteční linie S_i a směrnice konečné linie S_f do času, ve kterém teplotní změna odpovídá $0,5\Delta U_T$. Vyhodnocení je znázorněno na obr. 13.



Obr. 13 Znázornění určení teplotního rozdílu ΔU_c na termogramu typickému pro elektrickou kalibraci

4.2.3 Kalibrace reakčního kalorimetru

Jelikož výstupním záznamem byla závislost času na napětí, bylo nutné přístroj před měřením kalibrovat a stanovit hodnotu přepočítávacího koeficientu \mathcal{g} mezi teplem a napětím. Díky tomu lze závislost $U = f(t)$ přepočítat na závislost $Q = f(t)$. Pro zjištění koeficientu \mathcal{g} byla použita kalibrace odporovým tělískem.

Do reakční a srovnávací nádobky bylo napipetováno 100 cm³ destilované vody, nádobky byly vytemperovány v termostatu na požadovanou teplotu (25 či 37 °C) a poté byly umístěny do kalorimetru. Po zapnutí míchadel a ustavení rovnovážných podmínek bylo pomocí kalibračního tělíska dodáno určité množství tepla, které se vypočítalo ze vztahu

$$Q = RI^2t \quad (4-1)$$

kde Q je dodané teplo kalibračním tělískem, I je proud procházející tělískem, R je odpor tělíska a t je čas.

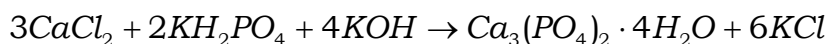
Kalibrační konstanta pro izoperibolický kalorimetr se určí ze vztahu

$$\mathcal{g} = \frac{Q}{\Delta U} \quad (4-2)$$

kde ΔU je změna výstupního napětí odporového můstku určená ze záznamu křivky na zapisovači (viz. kapitola 4.2.2).

4.2.4 Experimentální podmínky a použité roztoky

Ke studiu srážení ACP byla využita reakce chloridu vápenatého s dihydrogenfosforečnanem draselným [47].



Kinetika srážení ACP byla studována při 25 a 37 °C v roztoku KCl při iontové síle $I = 0,3 \text{ mol.dm}^{-3}$ a v roztoku syntetické moči. U tohoto experimentu byly celkově vyzkoušeny dva roztoky umělé moči, *Urine1* [48] a *SRAU* [49]. V případě *Urine1* došlo při přípravě roztoku s CaCl_2 k předčasnému vysrážení bílého zákalu, roztok *SRAU* byl v tomto případě inertní a proto byl použit pro další srážení ACP v celém koncentračním rozsahu. Jeho složení je uvedeno v tabulce VI.

Tab.VI Složení syntetické moči SRAU

komponenta	c [mol.l ⁻¹]
NaCl	0,10550
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ .2H ₂ O	0,00321
Na ₂ SO ₄	0,01695
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0,03230
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,00385
KCl	0,06370
NH ₄ Cl	0,02760

Při studiu ACP ve vodném roztoku KCl bylo do obou kalorimetrických nádobek předloženo 100 cm³ roztoku CaCl_2 s KCl tak, aby iontová síla I spolu s obsahem stříkačky měla hodnotu 0,3 mol.dm⁻³. Injekční stříkačkou bylo po vytemperování do měrné nádoby vpraveno 7 ml roztoku KH_2PO_4 podle stechiometrické rovnice srážení ACP a zalkalizováno roztokem KOH. Do srovnávací nádoby, se stejným obsahem jako v referenční, bylo přidáno 7 ml roztoku obsahujícího pouze KOH. Oba roztoky byly míchány rychlostí 700 otáček za minutu.

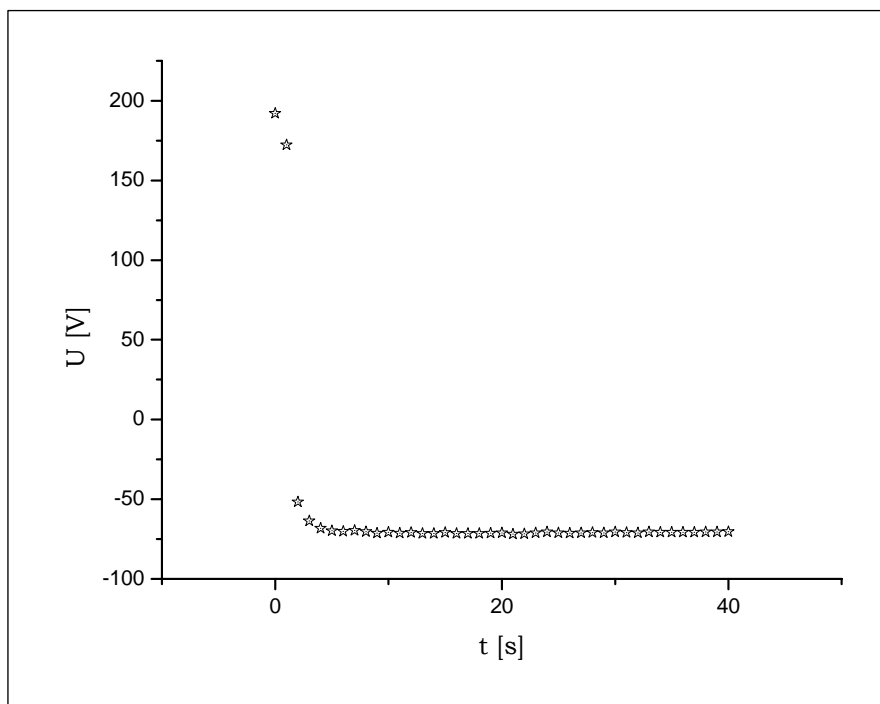
Při studiu ACP v roztoku umělé moči bylo do obou injekčních stříkaček předloženo 7 dm³ roztoku KH_2PO_4 podle stechiometrické rovnice a zalkalizováno roztokem KOH. Do měrné nádoby bylo pipetováno 100 dm³ směsi CaCl_2 a umělé moči. Ve srovnávací nádobce byla vynechána reakční komponenta a byl předložen pouze roztok umělé moči.

Uvolněné teplo reakce bylo přímo úměrné vysráženému množství ACP. Po ukončení reakce byla pevná fáze zfiltrována, promyta destilovanou vodou a ethanolem. Vzorek byl poté analyzován pomocí rentgenové difrakční analýzy, elektronové mikroskopie, DTA (TG), DSC a byla určena velikost částic ACP. Výsledky těchto analýz jsou uvedeny v příloze této práce (obr. 28 - 37).

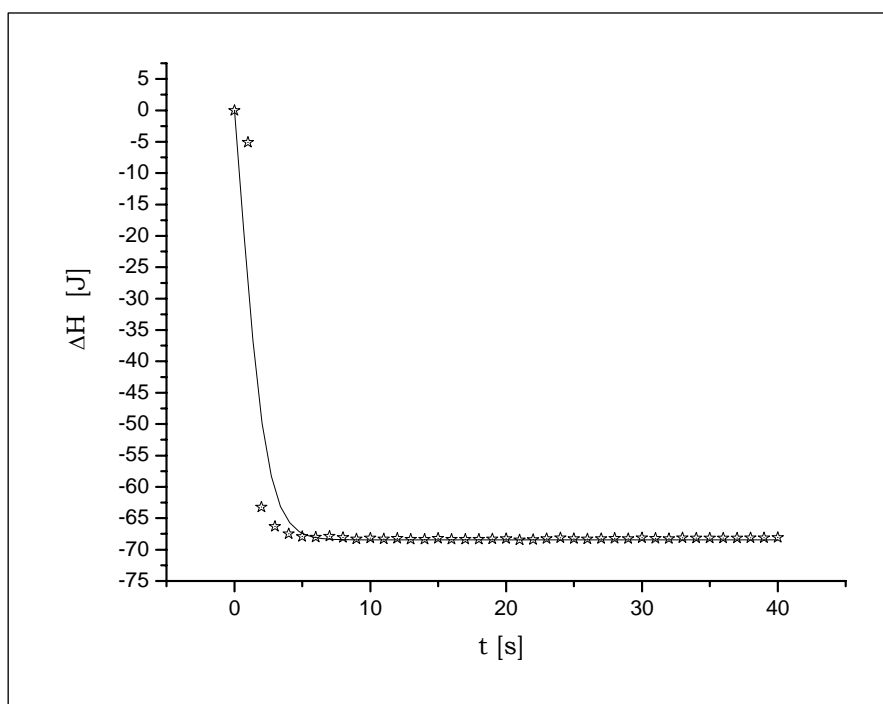
4.2.5 Vyhodnocení experimentálních dat

Výsledný záznam průběhu srážení ACP $\Delta U - t$ byl pomocí kalibrační konstanty \mathcal{g} převeden na závislost $\Delta H_r - t$ a byla odstraněna předreakční perioda. Upravená křivka byla proložena modely pro autokatalytickou

reakci $A + B \rightarrow 2B$ a reakci typu $A + B \xrightarrow{k_{\text{exp}}} P$, za podmínky $a \neq b$.
Příklad záznamu viz obr. 14 a 15.



Obr. 14 Záznam průběhu srážení ACP načtený voltametrovou kartou

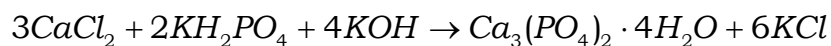


Obr. 15 Proložení konečné závislosti nelineárním modelem

5. Výsledky a diskuze

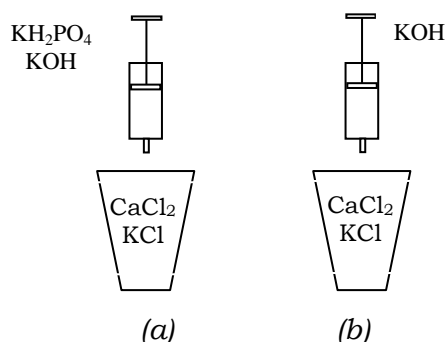
5.1 Volba podmínek pro srážení ACP

Příprava ACP byla provedena podle rovnice



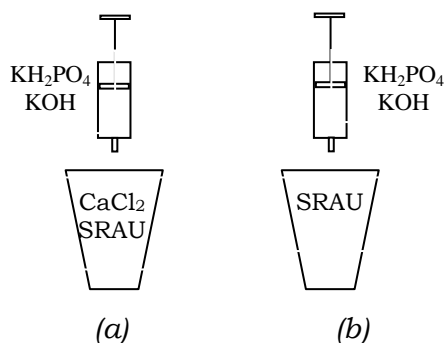
metodou doporučenou Kibalczycem [47]. Chlorid vápenatý byl použit v malém nadbytku pro zajištění vysrážení veškerého možného množství ACP z předloženého množství dihydrogenfosforečnanu draselného. Srážení bylo prováděno ve dvou prostředích, v roztoku KCl a v roztoku umělé moči SRAU (o složení uvedené v tab. VI) při teplotách 25 a 37 °C.

První problémem provedení experimentu bylo nalezení nejvhodnější kombinace roztoků pro reakční a referenční soustavu. V případě srážení ACP v roztoku KCl byla vybrána jako nejvhodnější kombinace viz obr. 16, kde bylo eliminováno zředovací a neutralizační teplo KOH.



Obr. 16 Schéma pro srážení ACP v roztoku KCl
(a) reakční, (b) srovnávací soustava

Při srážení ACP v roztoku SRAU byl experiment uspořádán jinak než v prvním případě, viz obr. 17, kdy se předešlo vysrážení pevné fáze v kelímcích vlivem složení roztoku SRAU.



Obr. 17 Schéma pro srážení ACP v roztoku SRAU
(a) reakční, (b) srovnávací soustava

Vyloučené množství n ACP bylo stanoveno jako rozdíl mezi počátečním množstvím n_0 ACP a množstvím rozpuštěného podílu ACP. Rozpustnost byla získána z hodnot součinu rozpustnosti pK_s fosforečnanu vápenatého uváděného literaturou [27]. Při výpočtech byla použita rozpustnost ACP $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ pro $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ pro $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

Volba pH byla zvolena v bazické oblasti, kde kvalitativní i kvantitativní vysrážení ACP je nejefektivnější [17].

5.2 Srážení ACP

5.2.1 Kalibrace izoperibolického kalorimetru a vyhodnocení experimentálních dat

Kalibrační konstanty kalorimetru byly určeny elektrickou kalibrací při daných teplotách (rovnice 5-1 a 5-2). Citlivost můstku byla 8, $R = 35,56 \ \Omega$, $I = 97,30 \text{ mA}$.

$$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, 1\text{mV} \cong 0,2496 \text{ J} \quad (5-1)$$

$$t = 37 \text{ }^\circ\text{C}, 1\text{mV} \cong 0,2594 \text{ J} \quad (5-2)$$

Grafické záznamy všech experimentů $\Delta U - t$ byly přepočteny na $\Delta H_r - t$ pomocí kalibračního koeficientu ϑ (4-2). Z grafické závislosti byla odhadnuta hodnota ΔH_r^∞ , která sloužila jako odhad parametru entalpie v následném vyhodnocení nelineární regrese pomocí zvoleného modelu.

Takto upravená experimentální data byla zpracována metodou nelineární regrese programem OriginPro. U srážení ACP byly předpokládány dva možné průběhy reakce, typ autokatalýza $A + B \xrightarrow{k_{\text{exp}}} 2B$ a prostá reakce II. řádu $A + B \xrightarrow{k_{\text{exp}}} P$, kde $a \neq b$ (viz kap. 3.3). Z koeficientu determinace R^2 obou regresí vyjadřujícího podíl bodů splňujících regresní model na hladině významnosti 0,05 byl vybrán lépe vyhovující kinetický model autokatalytické reakce (3-16).

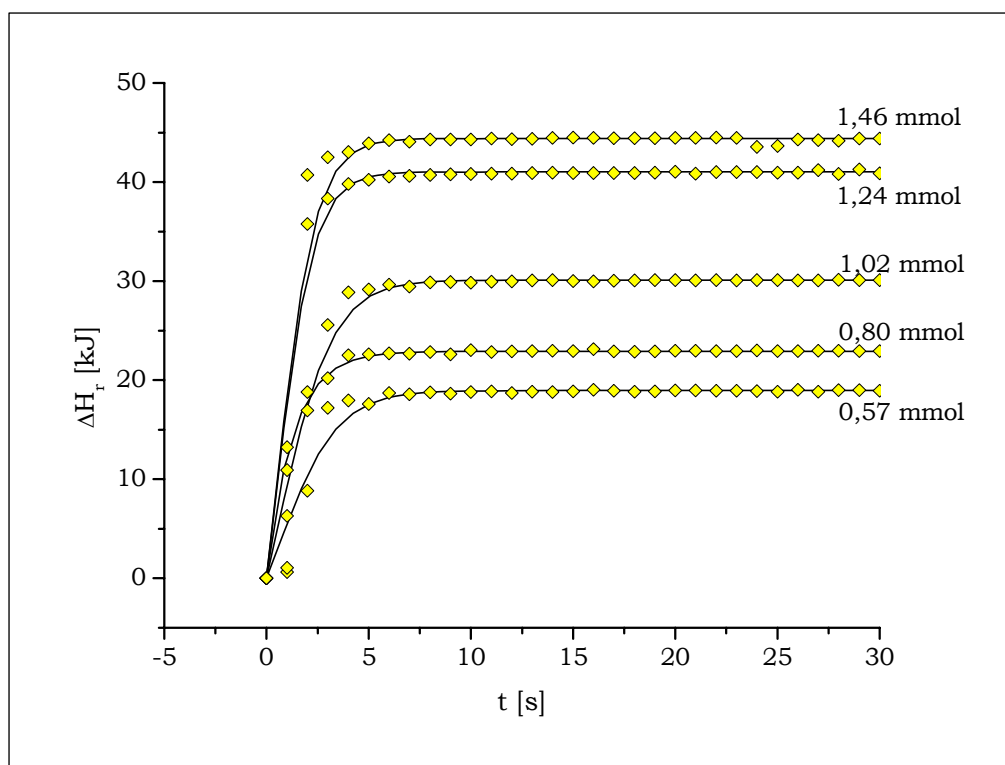
Každé měření bylo provedeno minimálně pětkrát. Hodnoty ΔH_r^∞ uváděny v tabulkách VII – IX jsou středními hodnotami získanými z nelineárních regresí, prováděných u jednotlivých měření.

Molární reakční entalpie ΔH_m pak byla vypočtena vydělením naměřených hodnot reakčního tepla ΔH_r^∞ vypočteným množstvím vysráženého ACP n .

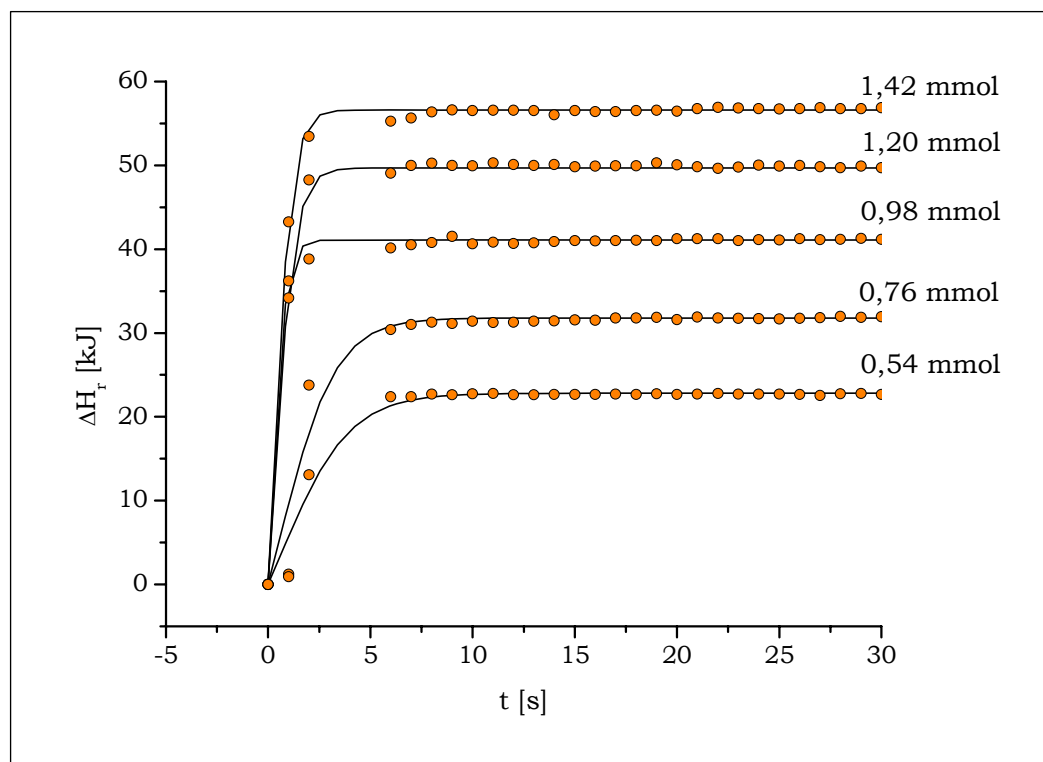
5.2.2 Srážení ACP v prostředí KCl

Roztok chloridu draselného KCl byl zvolen jako nejprostší náhrada za přírodní fyziologické prostředí pro srážení ACP v koncentračním rozsahu 6 až 17 mmol.l⁻¹. Iontová síla I byla udržována na konstantní hodnotě 0,3 mol.dm⁻³.

Časové průběhy srážení ACP při 25 a 37 °C jsou uvedeny na obr. 18 a 19. Je z nich patrné, že na velikost reakčního tepla mělo vliv jak vysrážené množství n ACP, tak teplota systému T . Z náběhu časové závislosti průběhu srážení je zřejmé, že se jedná o velice rychlou reakci, kdy reakční doba je do 7 s. Se zvyšující se koncentrací ACP se tato doba ještě zkracuje. Srážení ACP v daném prostředí je endotermní děj, a tudíž se vzrůstem teploty systému došlo k nárůstu reakční entalpie, způsobeného dotací tepla do reakce vedoucí ke vzniku ACP.



Obr.18 Časový průběh srážení ACP při 25 °C (KCl)



Obr. 19 Časový průběh srážení ACP při 37 °C (KCl)

Lineární závislost stechiometrického množství n_0 ACP na reakčním teple byla graficky zpracována a pro přehlednost byly obě závislosti uvedeny do jednoho grafu (viz obr. 20). Experiment prováděný při 37 °C vykazuje viditelně vyšší hodnoty ΔH_r^∞ než při teplotě 25 °C.

Molární reakční entalpie v závislosti na vysráženém množství v reakční nádobce jsou uvedeny v grafu 21. Reakční molární teplo ΔH_m ACP pro 25 °C je $32,74 \pm 1,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro 37 °C $41,49 \pm 1,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnoty látkových množství a entalpií použitých v grafických závislostech 20 a 21 jsou uvedeny v tabulkách VII pro 25 °C a VIII pro 37 °C.

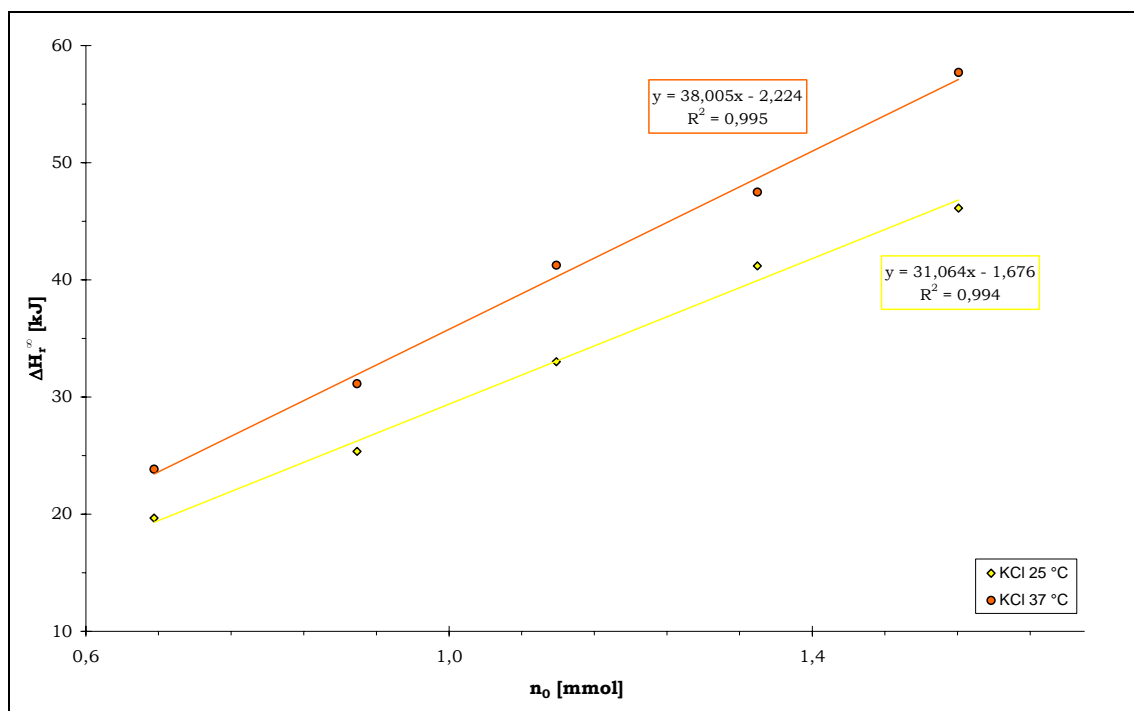
Tab. VII Srážení ACP při 25 °C (KCl)

n_0 [mmol]	n [mmol]	ΔH_r^∞ [kJ]	ΔH_m [kJ.mol ⁻¹]
0,68	0,57	19,66	34,37
0,90	0,80	25,36	31,87
1,12	1,02	33,02	32,53
1,34	1,24	41,19	33,31
1,56	1,46	46,12	31,63
			32,74 ± 1,00

Tab. VIII Srážení ACP při 37 °C (KCl)

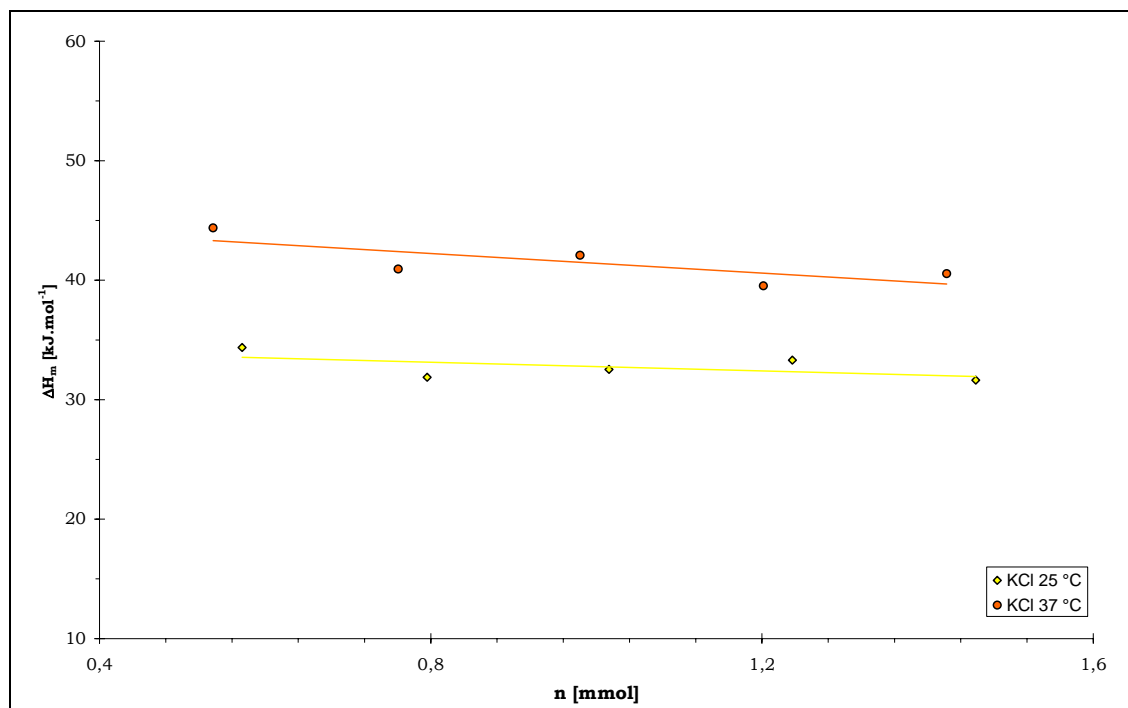
n_0 [mmol]	n [mmol]	ΔH_r° [kJ]	ΔH_m [kJ.mol ⁻¹]
0,68	0,54	23,84	44,38
0,90	0,76	31,13	40,93
1,12	0,98	41,25	42,09
1,34	1,20	47,50	39,53
1,56	1,42	57,71	40,55
			41,49 ± 1,66

Entalpie srážení ΔH_m je poněkud vyšší než uváděná literaturou [17], kde se hodnoty pohybují kolem 20 kJ.mol⁻¹. Toto může být způsobeno prostředím KCl a vyšší iontovou silou.



Obr. 20 Závislost reakční entalpie na počátečním množství ACP (KCl)

Závislost reakční entalpie na počátečním množství ACP splňuje lineární regresi pro 25 °C ve tvaru $\Delta H_r = 31,064.n_0 - 1,676$ s korelačním koeficientem $R^2 = 0,994$ a pro 37 °C ve tvaru $\Delta H_r = 38,005.n_0 - 2,224$ s korelačním koeficientem $R^2 = 0,995$.



Obr. 21 Závislost molární reakční entalpie na vysráženém množství ACP (KCl)

Proložení získaných molárních reakčních entalpií může budít dojem, že se stoupajícím množstvím vysráženého ACP tato hodnota mírně klesá. Pokud bychom ovšem vypustili nejnižší množství ACP (vysrážení malého množství ACP s malým tepelným efektem) získali bychom přímky s přibližně nulovou směrnici a tudíž konstantními hodnotami ΔH_m .

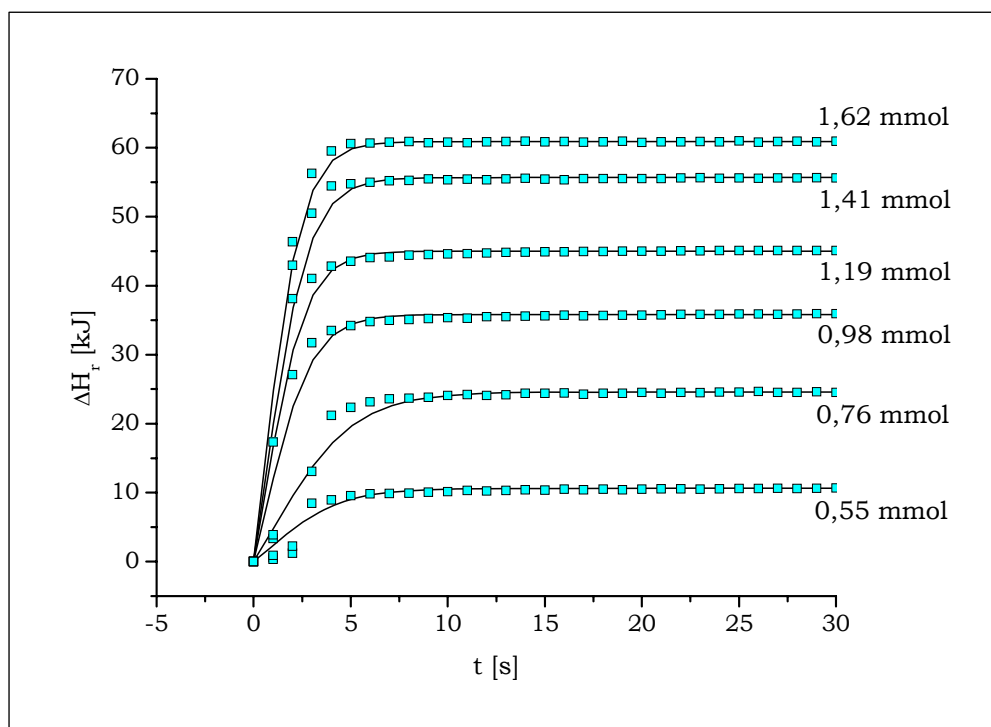
5.2.3 Kinetika srážení ACP v prostředí roztoku SRAU

Roztok SRAU byl zvolen jako nejvhodnější fyziologické prostředí pro srážení ACP v koncentračním rozsahu 6 až 17 mmol.l⁻¹. Koncentrace složek syntetické moči byla udržována na konstantní hodnotě.

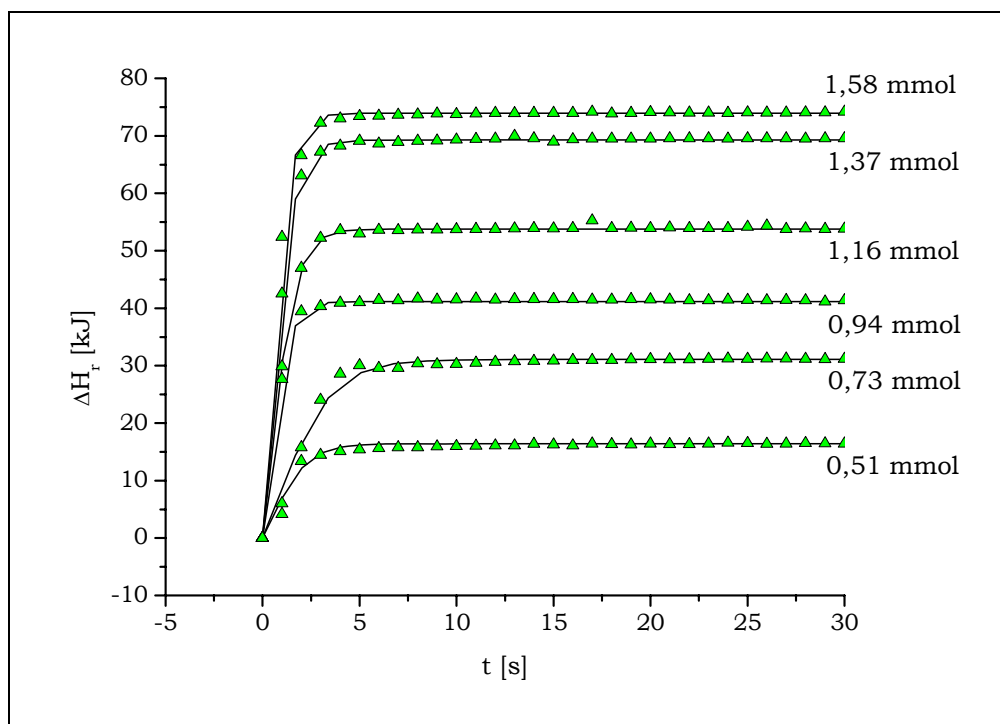
Průběhy srážení ACP při 25 a 37 °C jsou uvedeny na obrázcích 22 a 23. Obdobně jako při srážení ACP v prostředí KCl i tady je patrná souvislost reakční entalpie ΔH_r s vysráženým množstvím n a s teplotou t . Rovněž je patrné, podobně jako v prostředí KCl, že náběh časové závislosti průběhu srážení je velmi rychlé a reakční doba je maximálně 7 s. Se zvyšující se koncentrací ACP se tato doba opět zkracuje.

Na obr. 24 jsou uvedeny závislosti reakční entalpie ΔH_r na stechiometrickém množství n_0 ACP při 25 a 37 °C v prostředí umělé moči. Závislost reakční entalpie na počátečním množství ACP splňuje lineární regresi pro 25 °C ve tvaru $\Delta H_r = 47,541.n_0 - 17,587$ s korelačním

koeficientem $R^2 = 0,991$ a pro $37\text{ }^\circ\text{C}$ ve tvaru $\Delta H_r = 53,896.n_0 - 16,979$ s korelačním koeficientem $R^2 = 0,992$.



Obr. 22 Časový průběh srážení ACP při 25 °C (SRAU)



Obr. 23 Časový průběh srážení ACP při 37 °C (SRAU)

Molární reakční entalpie v závislosti na vysráženém množství v reakční nádobce jsou uvedeny v grafu 25. Entalpie ΔH_m pro srážení ACP pro **25 °C** je **38,03 ± 0,94 kJ.mol⁻¹** a pro **37 °C** **45,45 ± 1,37 kJ.mol⁻¹**. Uvedené hodnoty jsou průměrnými hodnotami ΔH_m v rozsahu 1 až 1,6 mmol ACP, neboť pro nižší vysrážené množství fosforečnanu jsou hodnoty znatelně odlišné, což je vidět z obr. 25 a byly tedy z výpočtu průměrné hodnoty vyloučeny. Tyto vyloučené hodnoty jsou nižší pravděpodobně z důvodu přítomnosti inhibitorů srážení ACP v syntetické moči. Tuto reakci mohla potlačovat přítomnost hořčíku, citrátu a proměnlivost iontové síly. Hodnoty použité v grafických závislostech jsou uvedeny v tabulkách IX pro 25 °C a X pro 37 °C.

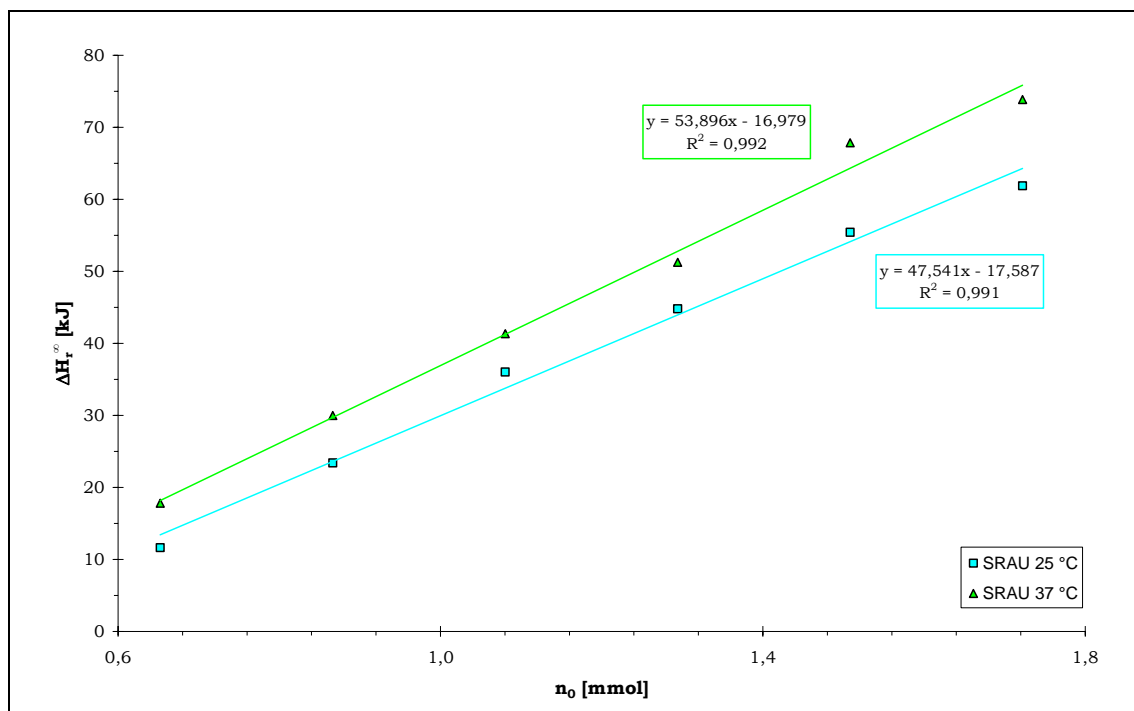
Tab IX. Srážení ACP při 25 °C (SRAU)

n₀ [mmol]	n [mmol]	ΔH_r[∞] [kJ]	ΔH_m [kJ.mol⁻¹]
0,65	0,55	11,63	21,17*
0,87	0,76	23,40	30,65*
1,08	0,98	36,03	36,87
1,29	1,19	44,80	37,61
1,51	1,41	55,42	39,44
1,72	1,62	61,88	38,21
			38,03 ± 0,94

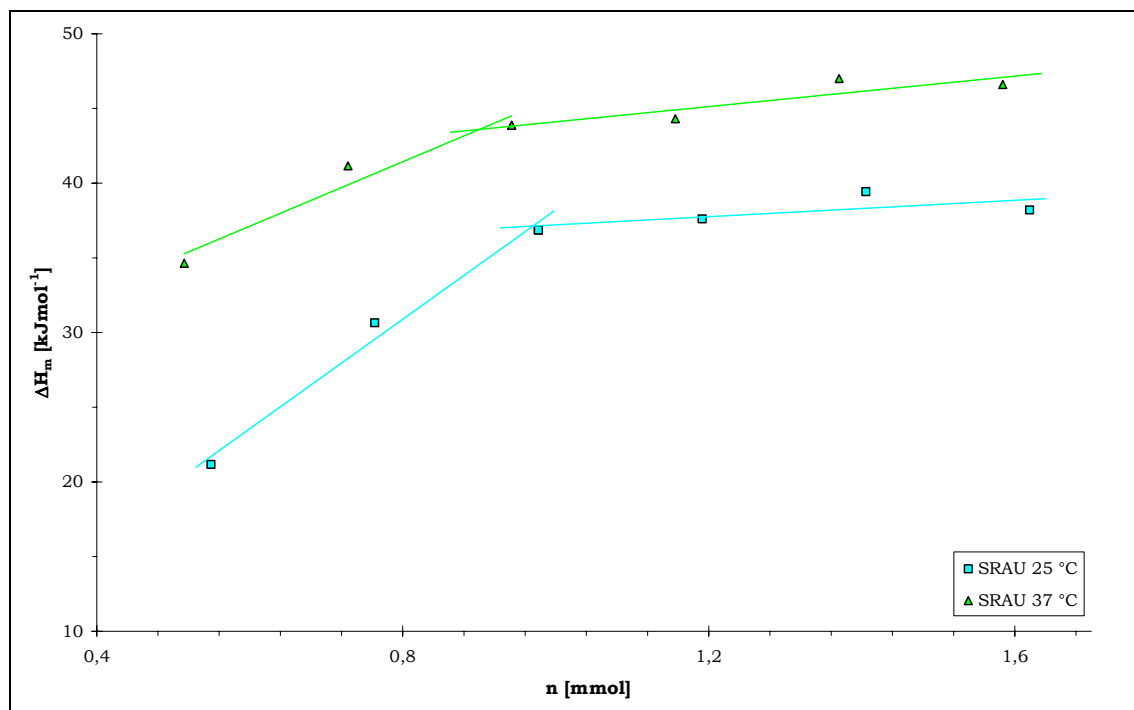
Tab. X Srážení ACP při 37 °C (SRAU)

n₀ [mmol]	n [mmol]	ΔH_r[∞] [kJ]	ΔH_m [kJ.mol⁻¹]
0,65	0,51	17,82	34,64*
0,87	0,73	29,98	41,16*
1,08	0,94	41,34	43,87
1,29	1,16	51,24	44,32
1,51	1,37	67,86	47,00
1,72	1,58	73,84	46,61
			45,45 ± 1,37

* - hodnoty takto označená nebyla zahrnuta do výpočtu průměrné hodnoty ΔH_m



Obr. 24 Závislost reakčního entalpie na počátečním množství ACP (SRAU)



Obr. 25 Závislost molární reakční entalpie na vysráženém množství ACP (SRAU)

5.2.4 Vliv poměru Mg:Ca na srážení ACP v prostředí syntetické moči

Ze závislosti $\Delta H_m = f(n)$ uvedené v předchozí kapitole na obr. 25 bylo nutně odůvodnit zlomový průběh v hodnotách ΔH_m . Z tohoto důvodu je zajímavé vyjádření poměru Mg:Ca (tab. XI), který se během experimentu v prostředí syntetické moči měnil. Při vyšším poměru Mg:Ca dochází ke vzniku menšího množství ACP, což je doprovázeno menší tepelnou odezvou.

Tab. XI Reakční tepla ACP při 25 a 37 °C

$\Delta H_m[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 25 °C	$\Delta H_m[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 37 °C	Mg:Ca
21,17	34,64	0,2
30,65	41,16	0,15
36,87	43,87	0,12
37,61	44,32	0,1
39,44	47,00	0,09
38,21	46,61	0,08

5.3 Složení tuhé fáze

Amorfni struktura vysrážené fáze byla potvrzena elektronovým mikroskopem. Fotografie jsou uvedeny v příloze jako příloha 1 pro srážení v prostředí roztoku KCl a příloha 7 pro srážení v prostředí SRAU.

Sraženiny po proběhnutí experimentu byly podrobeny rentgen difrakční analýze. Příloha 2 potvrzuje amorfni charakter vzniklé sraženiny, difrakční čáry odpovídající KCl jsou způsobeny nedostatečným promytím vzorku. Difraktogram pro ACP sráženy v prostředí SRAU je uveden v příloze 8, difrakční čáry odpovídají stopovým množstvím HA.

Velikost částic ACP byla zkoumána na přístroji Mastersizer 2000. Sraženina vzniklá v roztoku KCl měla částice o velikosti 11,55 μm a v roztoku SRAU 9,36 μm . Rozdílnost velikostí je příkládána vlivu složek v modelovém roztoku SRAU, kdy jeho složení zpomaluje shlukování částic ACP. Grafy stanovení odpovídajících velikostí částic jsou zobrazeny v příloze pod číslem 3 a 9.

Během termické analýzy vzniklých sraženin ACP (prostředí KCl a SRAU) v rozsahu 35 až 1000 °C (rychlost ohřevu 10 °C \cdot min⁻¹) docházelo nejprve k poklesu hmotnosti způsobenému uvolněním slabě vázané vody. Po dehydrataci docházelo k exotermním procesům odpovídajícím

transformacím na krystalické formy. V případě ACP sráženého v prostředí KCl (příloha 4) došlo k úbytku přibližně 20 hm.% z celkové hmotnosti vzorku a maximum dehydratace odpovídalo teplotě 152,2 °C. K transformaci na krystalickou formu docházelo při teplotě 487 °C. U vzorku ACP sráženého v roztoku SRAU (příloha 10) měla dehydratace maximum ve 158,9 °C a uvolnilo se přibližně 25 hm.% z celkové hmotnosti vzorku. Transformace na krystalickou formu měla maximum při teplotě 555,2 °C.

Zastoupené formy ve vzorcích po termické analýze byly opět podrobeny RTG analýze, snímky jsou uvedeny v příloze 5 a 11. Vzorek ACP srážený v prostředí KCl po ohřevu na 1000 °C obsahoval krystalický fosforečnan vápenatý v romboedrické krystalové struktuře, syntetický whitlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) a HA. Vzorek ACP srážený v prostředí SRAU po termické analýze obsahoval whitlockite se strukturou přírodního minerálu ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) a fosforečnan vápenatý v tetragonální krystalické struktuře.

Uvolnění volně vázané vody je provázeno tepelných efektem a ten byl stanoven pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Byl použit přístroj Pyris 1 (Perkin – Elmer), teplotní rozsah 30 až 280 °C s rychlostí ohřevu 10 °C.min⁻¹. Entalpie dehydratace ACP pro obě prostředí je srovnatelná a její průměrná hodnota činila $\Delta H_D = 171,2 \pm 6,5 \text{ J.g}^{-1}$.

6. Závěr

V diplomové práci byly shrnuty poznatky na téma „Studium srážení ACP ve vztahu k tvorbě močových kamenů“ ve formě literární rešerše, se zaměřením na podmínky srážení ACP.

S pomocí reakčního izoperibolického kalorimetru byla stanovena entalpie srážení ACP v prostředí KCl a umělé moči. Oba systémy nejlépe popisoval kinetický model odpovídající autokatalýze typu $A + B \rightarrow 2B$.

Byla potvrzená amorfní struktura fosforečnanu vápenatého při srážení za daných podmínek a shlukování částic, která vyplynula z obrázků získaných pomocí elektronové mikroskopie a naměřených velikostí částic. Termickou analýzou bylo zjištěno procentuální zastoupení vody, která byla navázána v amorfní sraženině a transformace na krystalickou formu fosforečnanů.

Potvrdil se také vliv Mg^{2+} iontů na srážení ACP v prostředí SRAU, kde se konstantní hodnota molární srážecí entalpie ACP ustanovila až při určitém vysráženém množství. Lze předpokládat, že se tak stalo v důsledku inhibice reakce přítomnými ionty.

V dalším studiu srážení ACP by bylo vhodné se zaměřit na kinetický popis reakce, především na určení řádu reakce a rychlostní (kinetické) konstanty. Rovněž by bylo zajímavé se podrobněji zabývat transformacemi ACP ve vodných roztocích.

7. Seznam symbolů

<i>symbol</i>	<i>význam</i>	<i>jednotka</i>
a	počáteční koncentrace CaCl ₂	mol.dm ⁻³
b	počáteční koncentrace KH ₂ PO ₄	mol.dm ⁻³
c	koncentrace	mol.dm ⁻³
C	konstanta (3-7)	K.mol ⁻¹
C _p	molární tepelná kapacita	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
ΔH _D	dehydratační entalpie	J.g ⁻¹
ΔH _m	molární reakční entalpie	J.mol ⁻¹
ΔH _r	reakční entalpie	J.mol ⁻¹
ΔH _r [∞]	reakční entalpie po reakci	J.mol ⁻¹
ΔT	změna teploty	K
ΔT _∞	změna teploty po reakci	K
ΔU	změna napětí	V
ΔU _C	korigovaný napěťový rozdíl	V
ΔU _T	napěťový rozdíl	V
\overline{h}_i	parciální molární entalpie i-té složky	J.mol ⁻¹
H _S	entalpie soustavy	J
I	elektrický proud	A
I	iontová síla	mol.dm ⁻³
g	kalibrační konstanta	J.V ⁻¹
k	kinetická konstanta (k = k _{exp} .V)	dm ⁶ .s ⁻¹ .mol ⁻¹
k _{exp}	experimentální kinetická konstanta	dm ³ .s ⁻¹ .mol ⁻¹
m	rozpustnost ve vodě	1
n	vyložené množství ACP	mol
n ₀	počáteční množství ACP	mol
n _i	látkové množství i-té komponenty	mol
v _i	stechiometrický koeficient i-té komponenty	1
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace H ⁺	1
pK _s	záporný dekadický logaritmus součinu rozpustnosti	1
Q	teplo	J
ρ	hustota	kg.m ⁻³
R	elektrický odpor	Ω
r.r.	reakční rychlost	mol.s ⁻¹ .dm ⁻³
R ²	korelační koeficient, koeficient determinace	1
S _f	směrnice konečné linie	1
S _i	směrnice počáteční linie	1
T	teplota	K
t	čas	s

symbol	význam	jednotka
t_0	čas na počátku	s
T_0	teplota na počátku reakce	K
t_∞	čas v nekonečnu	s
T_∞	teplota na konci reakce	K
V	objem	m^3
ξ	reakční rozsah	mol

zkratka význam

ACP	amorfní fosforečnan vápenatý
ACP1	ACP vznikající ihned po smíšení výchozích látek
ACP2	ACP vznikající po nějaké době z ACP1
HA	hydroxyapatit
OCP	Fosforečnan oktavápenatý
SRAU	modelový roztok syntetické moči
TPC	krystalický fosforečnan vápenatý
URINE1	modelový roztok syntetické moči

mon.	monoklinická struktura
hex.	hexagonální struktura
trikl.	triklinická struktura
tetr.	tetragonální struktura
ort.	ortorombická struktura

st.mn. stopové množství

zkratka metoda

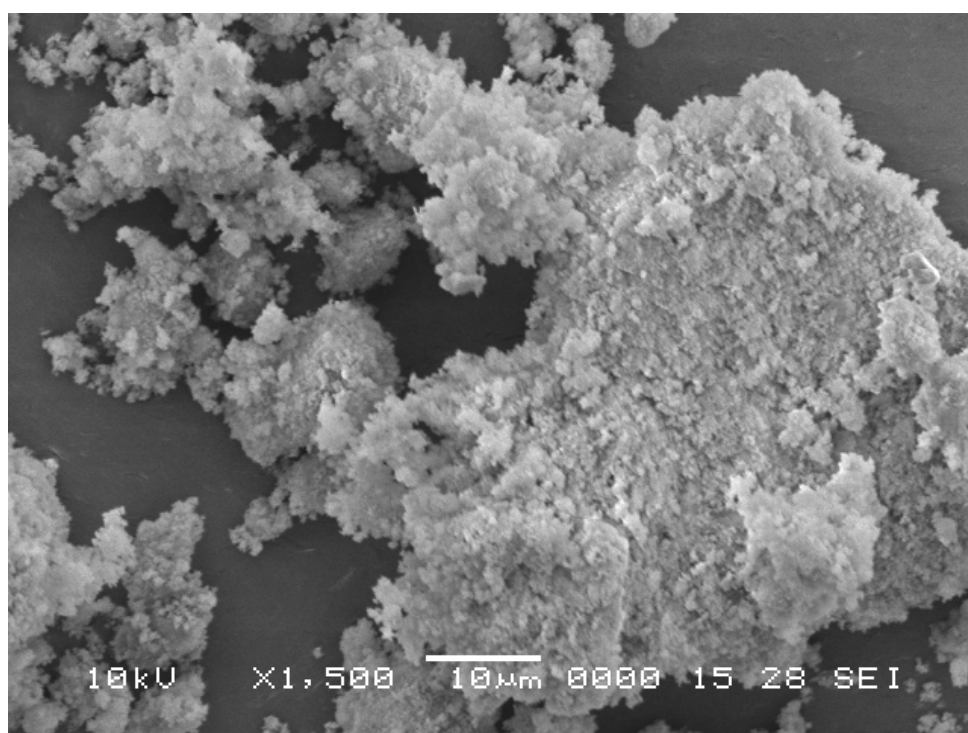
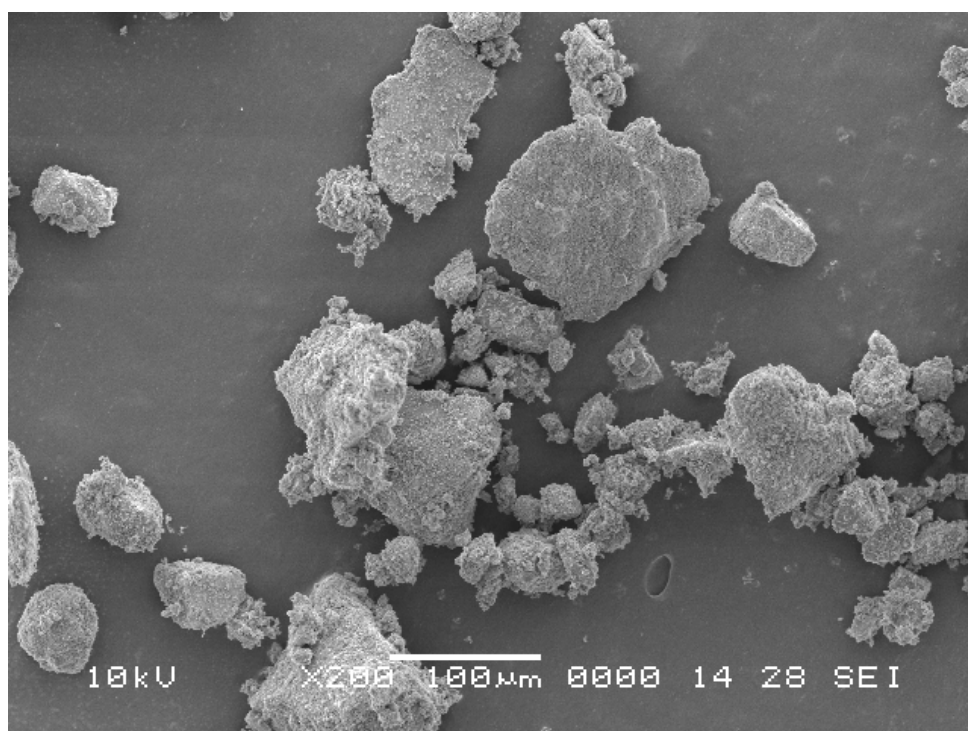
DIE	přímá vstříkovací entalpiometrie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
FTIR	infračervená mikroskopie s Fourierovou transformací
NMR	nukleární magnetická rezonance
RTG	rentgenová difrakční analýza
TET	termometrická titrace
TG	termogravimetrie
TKA	termokinetická analýza

8. Literatura

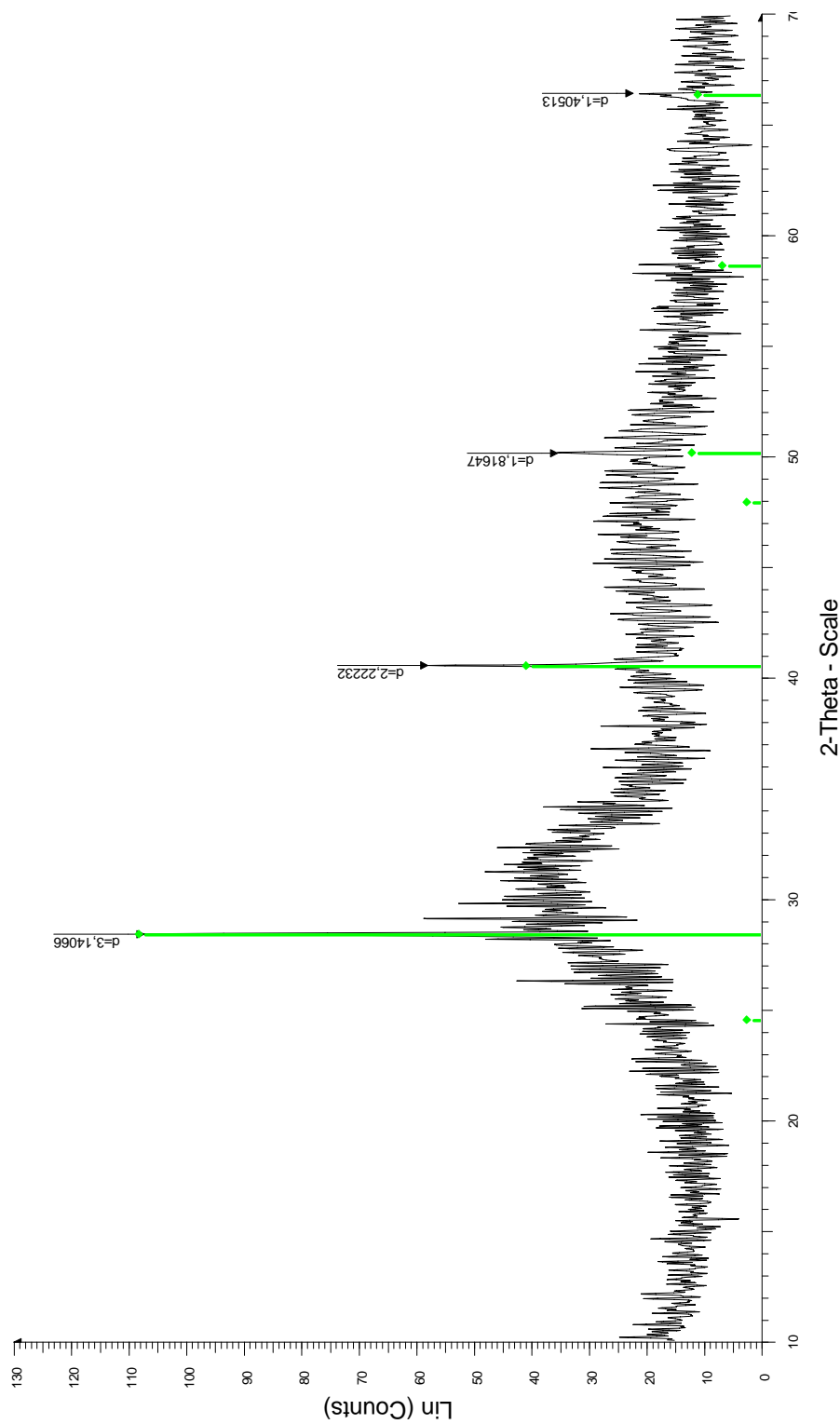
1. Carlos J., Martineli A. Ch., Ming S. Tung; *J. Braz. Dent.* 13 (2002) 75.
2. Gregori G., Kleebe H. J., Mayr H., Ziegler G.; *J. Ceramic Society* 26 (2006) 1473.
3. Internet: <http://news.bbc.co.uk/1/hi/health/1507380.stm>
4. Prien L. E., Prien L. E., Jr.; *Am. J. Med.* 45 (1968) 654.
5. Kibalczyk W., Bondarczuk K.; *J. Crystal Growth* 71 (1985) 751.
6. Internet:
<http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/index1.php>
7. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.; *Obecná a anorganická chemie, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1989.*
8. Neuwirt F.; *Stomatologie, Zdravotní nakladatelství Praha 1952.*
9. Internet: <http://home.primus.com.au/royellis/BONE.htm>
10. Nejedlý B., Tobiška J., Zahradníček L.; *Základní a morfologické vyšetření moče. Účelová publikace ministerstva zdravotnictví ČSR 1988.*
11. Schüick, O., Tesař V., Teplan V. a kol.; *Klinická nefrologie, Avicenum 1995.*
12. Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kibalczyk W. a Andersen F. A.; *J. Crystal Growth* 75 (1986) 429.
13. Bienstock A., Poster A. S.; *Arch. sof Biochemistry and Biophysics* 124 (1968) 604.
14. Christoffersen J., Christoffersen M. R. et al.; *J. Crystal Growth* 94 (1989) 767.
15. Tropp J., Blumenthal N. C., Waugh J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 22.
16. Termine J. D. a Posner A. S.; *Arch. Biochem. Biophys.* 140 (1970) 581.
17. Kialczyk W., Zielenkiewicz A. a Zielenkiewicz W.; *Termochimica Acta* 131 (1988) 47.
18. LeGeros R. Z., Shirra W. P., Miravite M. A., in; *Colloq. Intern. CNRS No. 230, Physico. Chimie et Cristallographie des Apatites d'Intérêt Biologique (Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1975, 105.*
19. Termine J. D. a Poster A. S.; *Arch. Biochem. Biophys.* 140 (1970) 581.
20. Abbona F., Masen H. E. L. a Boistelle R.; *J. Crystal Growth* 74 (1986) 581.
21. Madsen H. E. L., Lopez-Valero I., Lopez-Acevedo V. a Boistelle R.; *J. Crystal Growth* 75 (1986) 429.
22. Boskey A. L. a Poster A. S.; *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 907.
23. Kialczyk W., Christoffersen J., Christoffersen, M. R., Zielenkiewicz A. a Zielenkiewicz W.; *J. Crystal Growth* 106 (1990) 355.
24. McDowell H., Gregory T. M. a Brown W. E.; *J. Res. Nat. Bur. Stand. (US)* 81A (1977) 273.
25. Gregory T. M., Moreno T. M. a Brown W. E.; *J. Res. Nat. Bur. Stand. (US)* 74A (1970) 461.

26. Tung M. S., Eidelman N., Sieck B. a Brown W. E.; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (US) 93 (1988) 613.
27. Gregory T. M., Moreno E. C., Patel J. M. a Brown W. E.; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (US) 78A (1974) 667.
28. Burns J. R. a Finlayson B.; *J. Urol.* 128 (1982) 426.
29. Perry R.H.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition) 1997, ISBN 0-07-049841-5.
30. Dean J. A.; *Lange's Handbook of Chemistry* (15th Edition) 1999, ISBN 0-07-016384-7.
31. Kanazawa T., Umetali T. and Uchiyama N.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 32 (1982) 399.
32. Sayda S., Christian R. and Mohamed J.; *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 888.
33. Eanes E. D.; *Calif. Tiss. Res.* 5 (1970), 133.
34. Boskey A. L., Poster A. S.; *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2313.
35. Eanes E. D., Poster A. S.; *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 28 (1965) 233.
36. Eanes E. D., Posner A. S.; *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 377.
37. Heughebaert J. C., Nancollas G. H.; *J. Chem. Eng.* 30 (1985) 279.
38. Meyer J. L. a Weatherall C. C.; *J. of Colloid and Interface Science* 89 (1982) 1.
39. Meyer J.L. a Eanes E. D.; *Calif. Tiss. Res.* 25 (1978) 59.
40. Erich Königsberger and Lan-Chi Tran-Ho; *Current Topics of Solution Chemistry* 2 (1997) 187.
41. Jordan J., Grime J. K., Waugh H., Miller C. D., Cullis H., Lohr D.; *Anal. Chem.* 48 (1976) 427.
42. Brandštetr J., Malinger M., Kupec J.; *Sb. Brno: Vysoké učení technické v Brně* 1 (1973) 35.
43. Stehlík F.; *Diplomová práce*. Pardubice: Vysoká škola chemicko technologická v Pardubicích 1979.
44. Velich, Málek, Kroupa; *Kalorimetrie a termometrická analýza, elektronická forma s rokem vydání* 2006.
45. Velich V., Hrnčíř V.: AO 266759 (1989).
46. Eatought D. J., Christensen J. J., Izatt R. M.; *Experiments in Thermometric Tetrametry and Titration Kalorimetry*, Provo Utah (1974).
47. Kibalczyk W. a Zielenkiewicz A.; *J. of Crystal Growth* 82 (1987) 733.
48. Grases F, Kroupa M, Costa – Bauzá A.; *Urol Res* 22 (1994) 39.
49. Burns J. R., Finlayson B.; *Incest Urol* 18 (1980) 167.

Přílohy



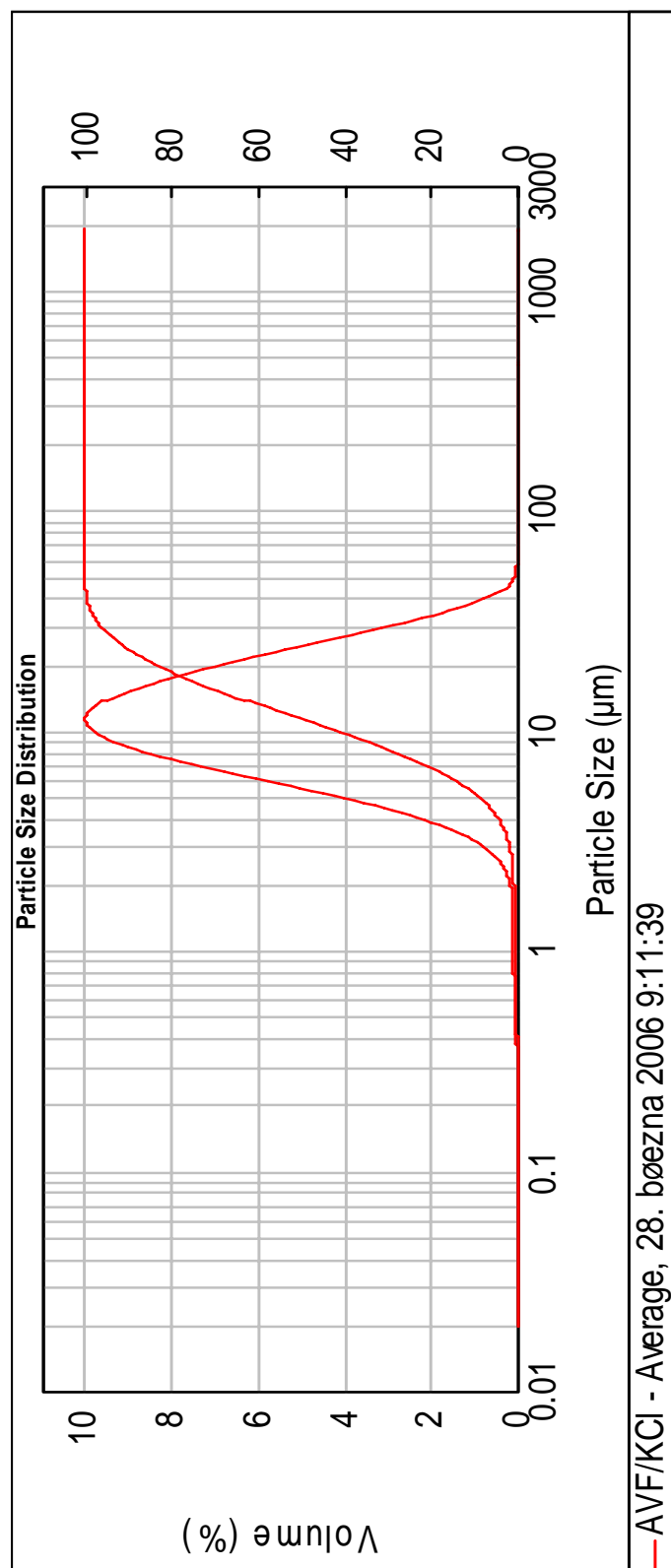
Příloha 1 Fotografické snímky ACP sráženého v prostředí KCl



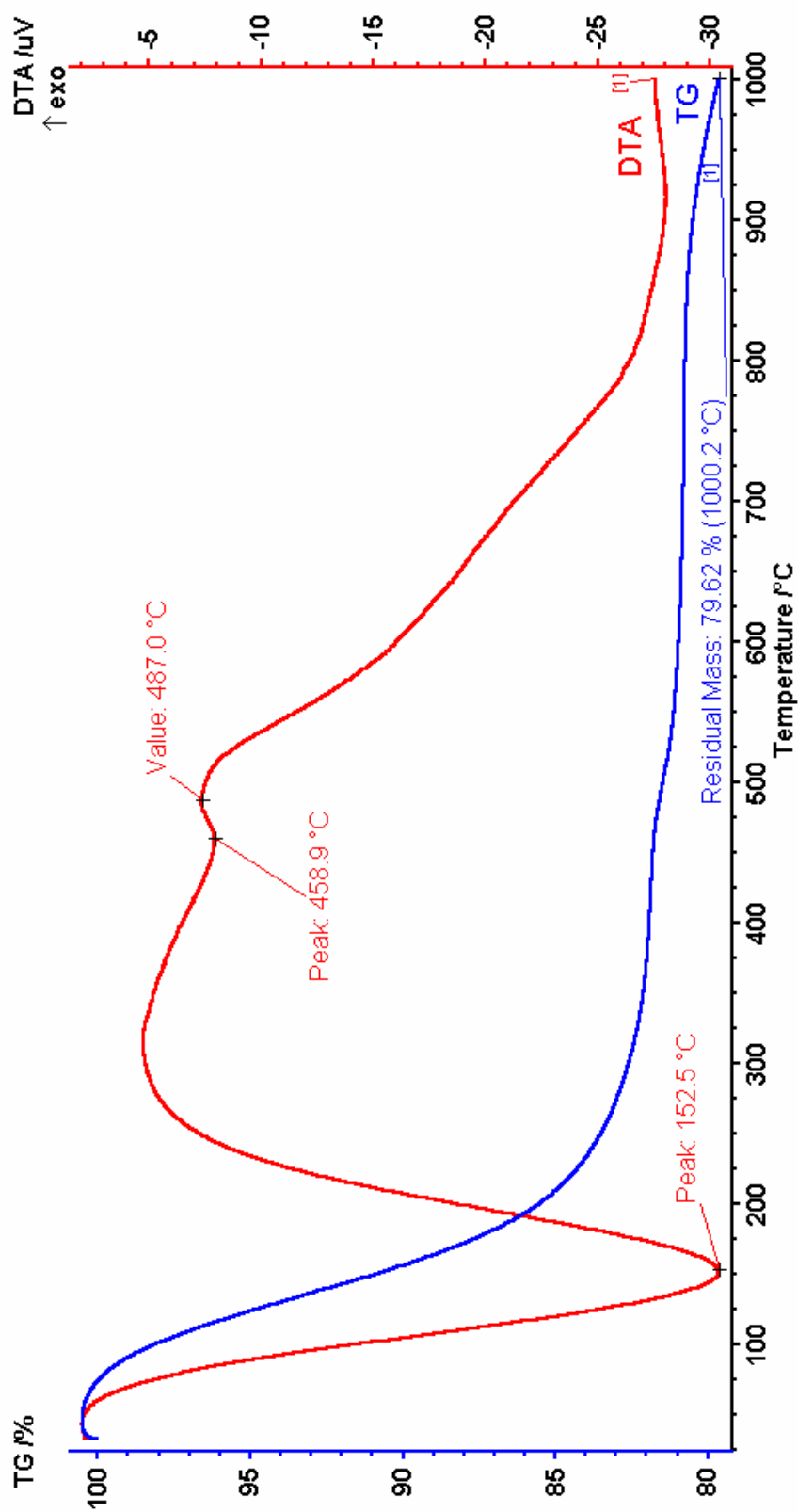
ACP1 - File: 4231-KAnT.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Operations: Fourier 20.000 x 1 | Strip kAlpha2 0.500 | Import

41-1476 (*) - SyWite, syn - KCl - Y: 75.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 6.29170 - b 6.29170 - c 6.29170 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centred - Fm-3m (225) - 4 - 249.

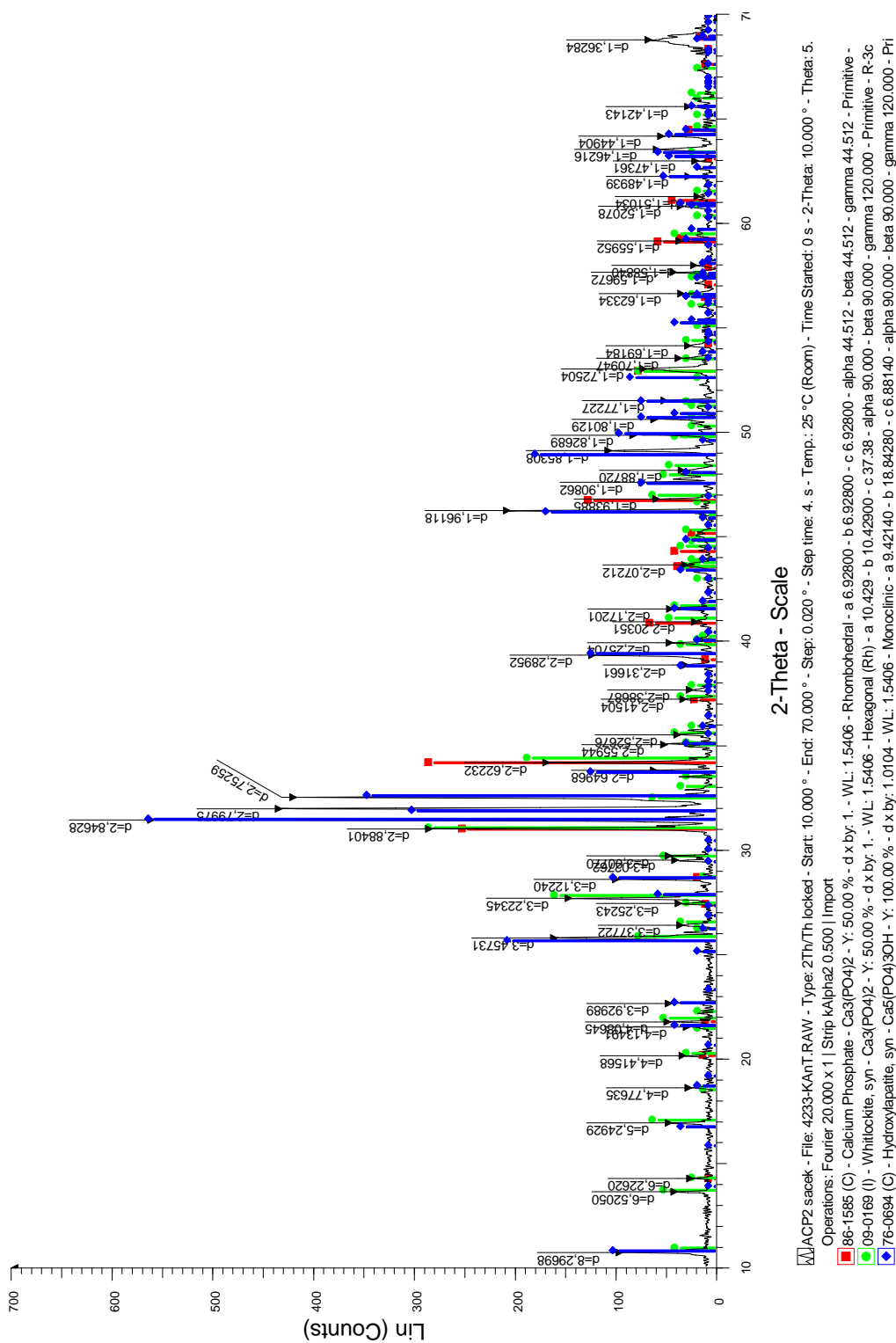
Příloha 2 RTG záznam srážěného ACP v prostředí KCl



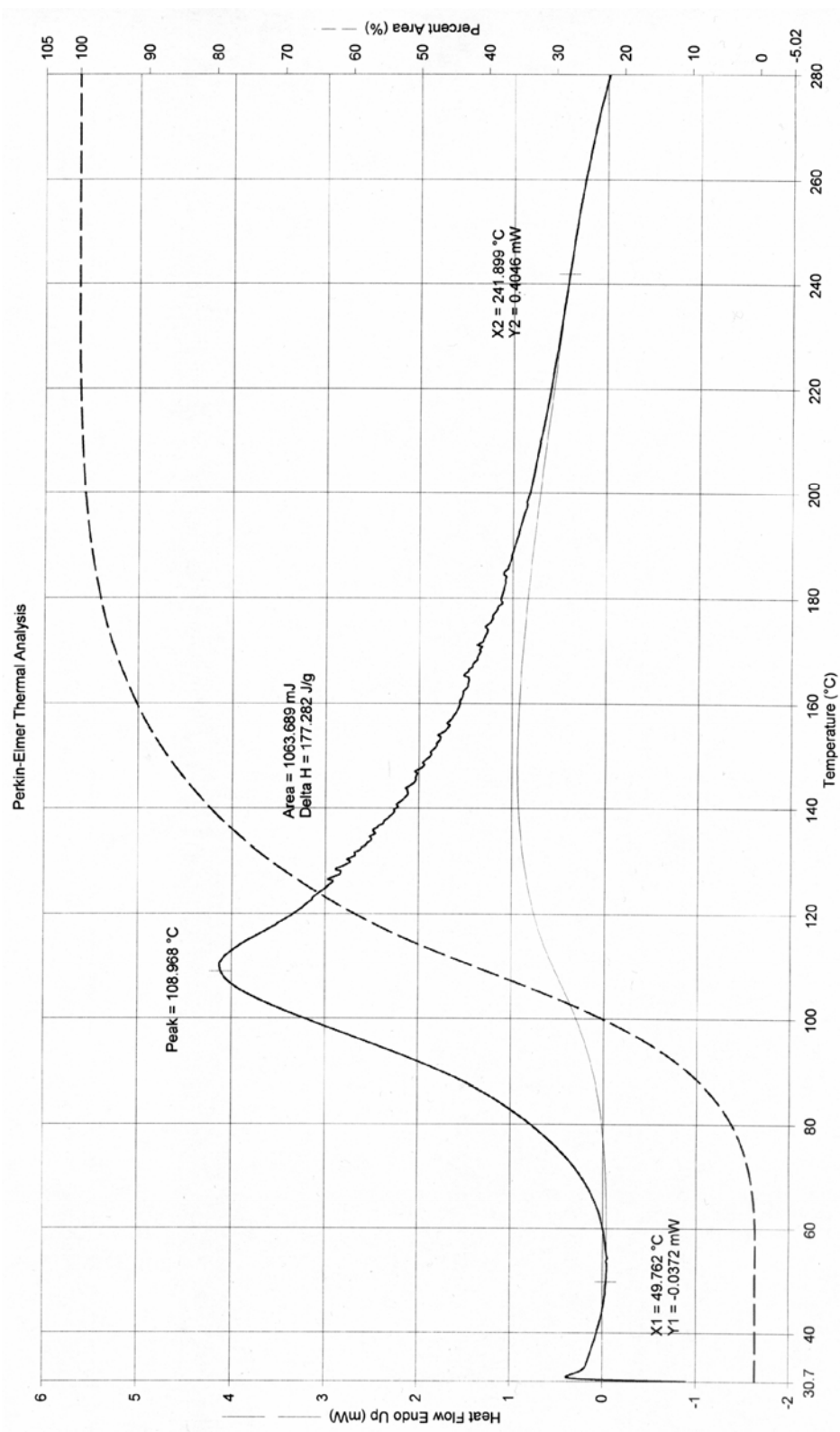
Příloha 3 Distribuční diagram velikosti částic ACP v prostředí KCl



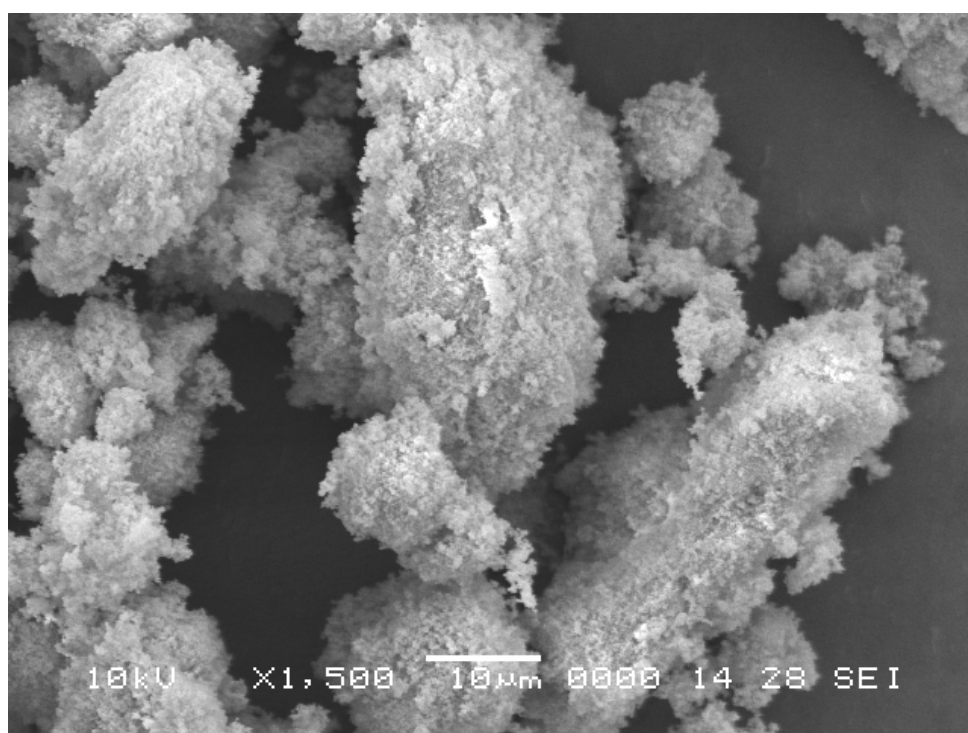
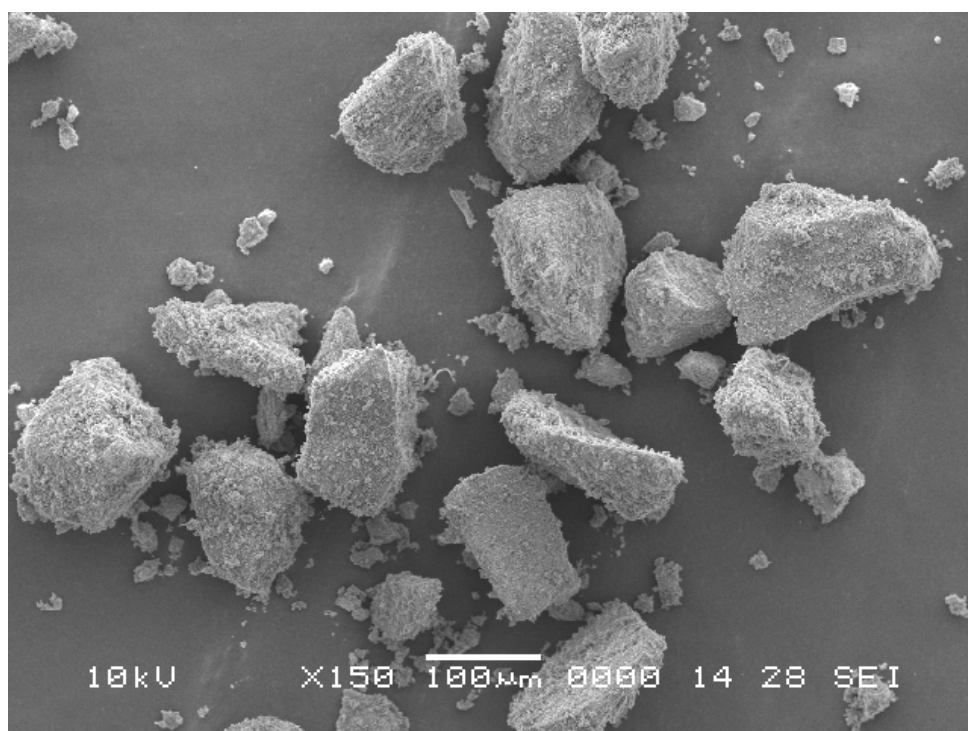
Příloha 4 Průběh termické analýzy (DTA) sráženého ACP v prostředí KCl



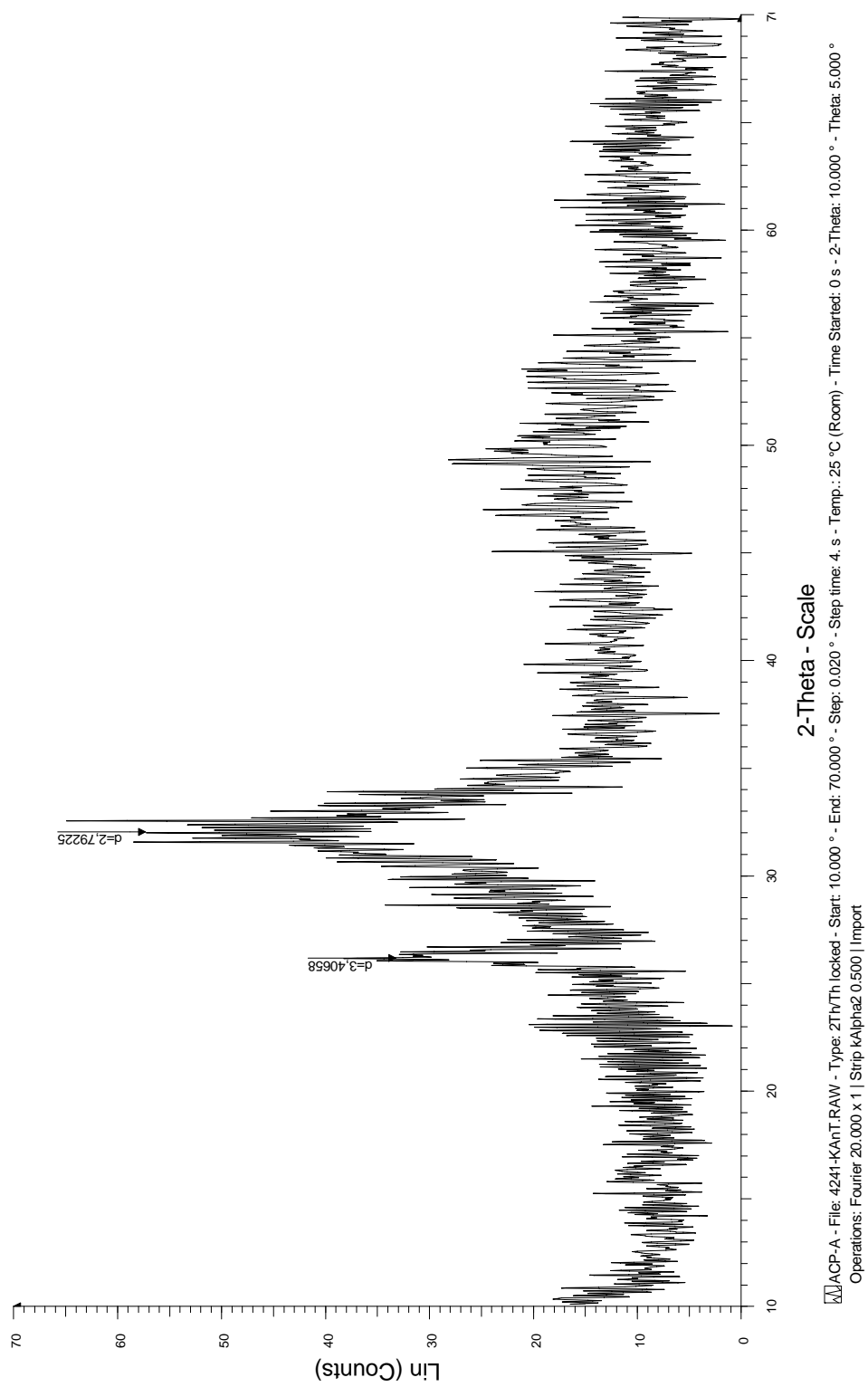
Příloha 5 RTG záznam vzorku ACP sráženého v prostředí KCl po termické analýze



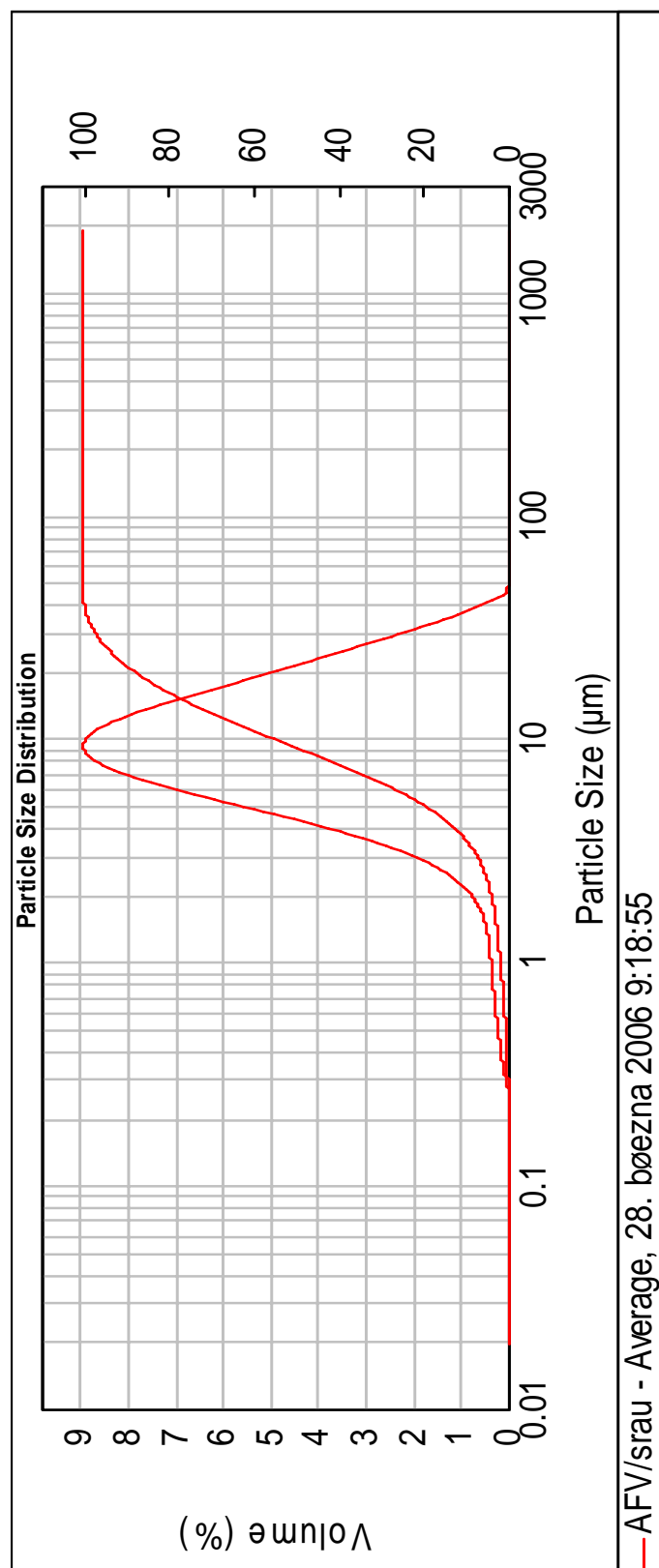
Příloha 6 Průběh skenovací kalorimetrie (DSC) sráženého ACP v prostředí KCl



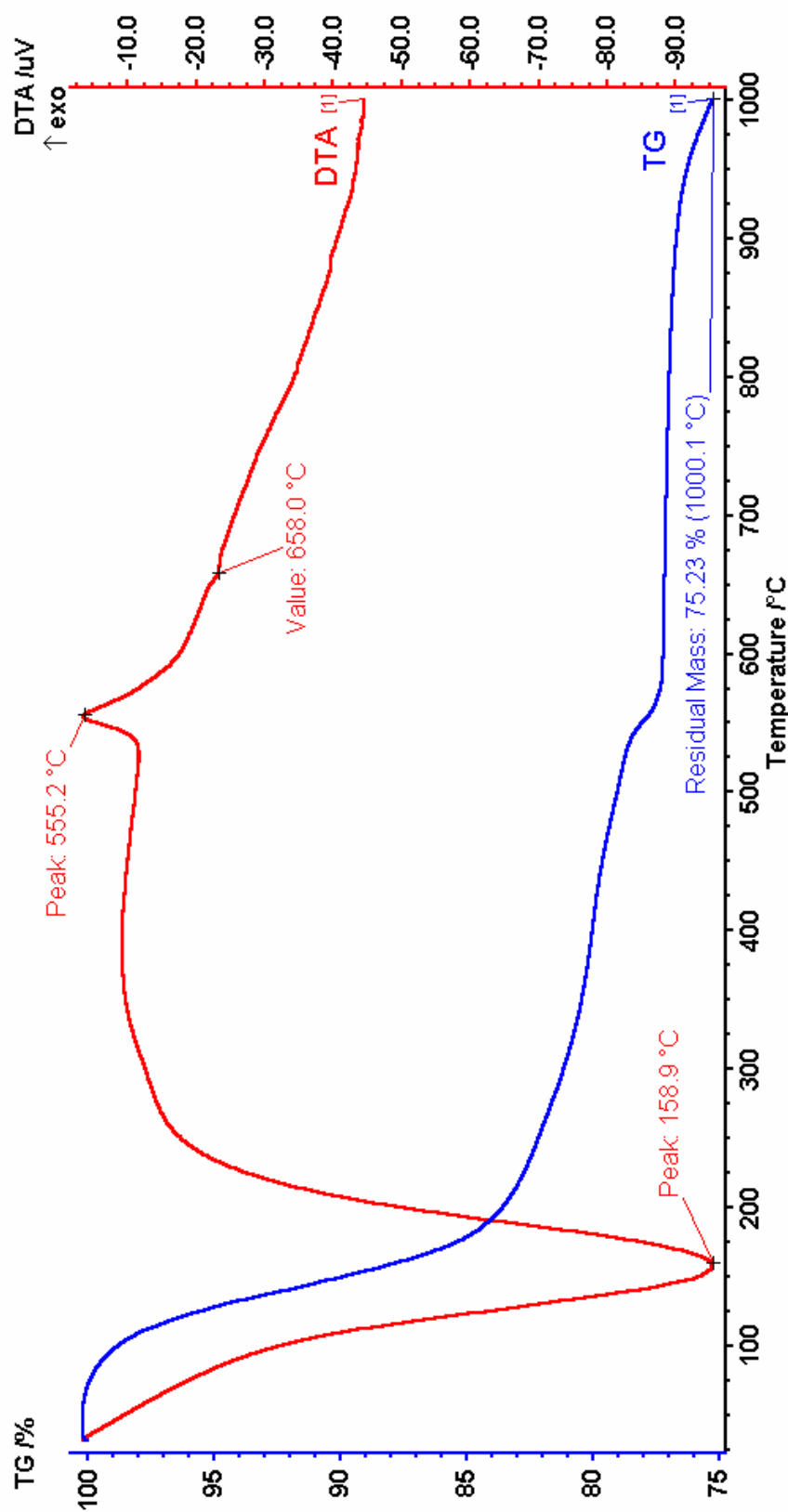
Příloha 7 Fotografické snímky ACP sráženého v prostředí SRAU



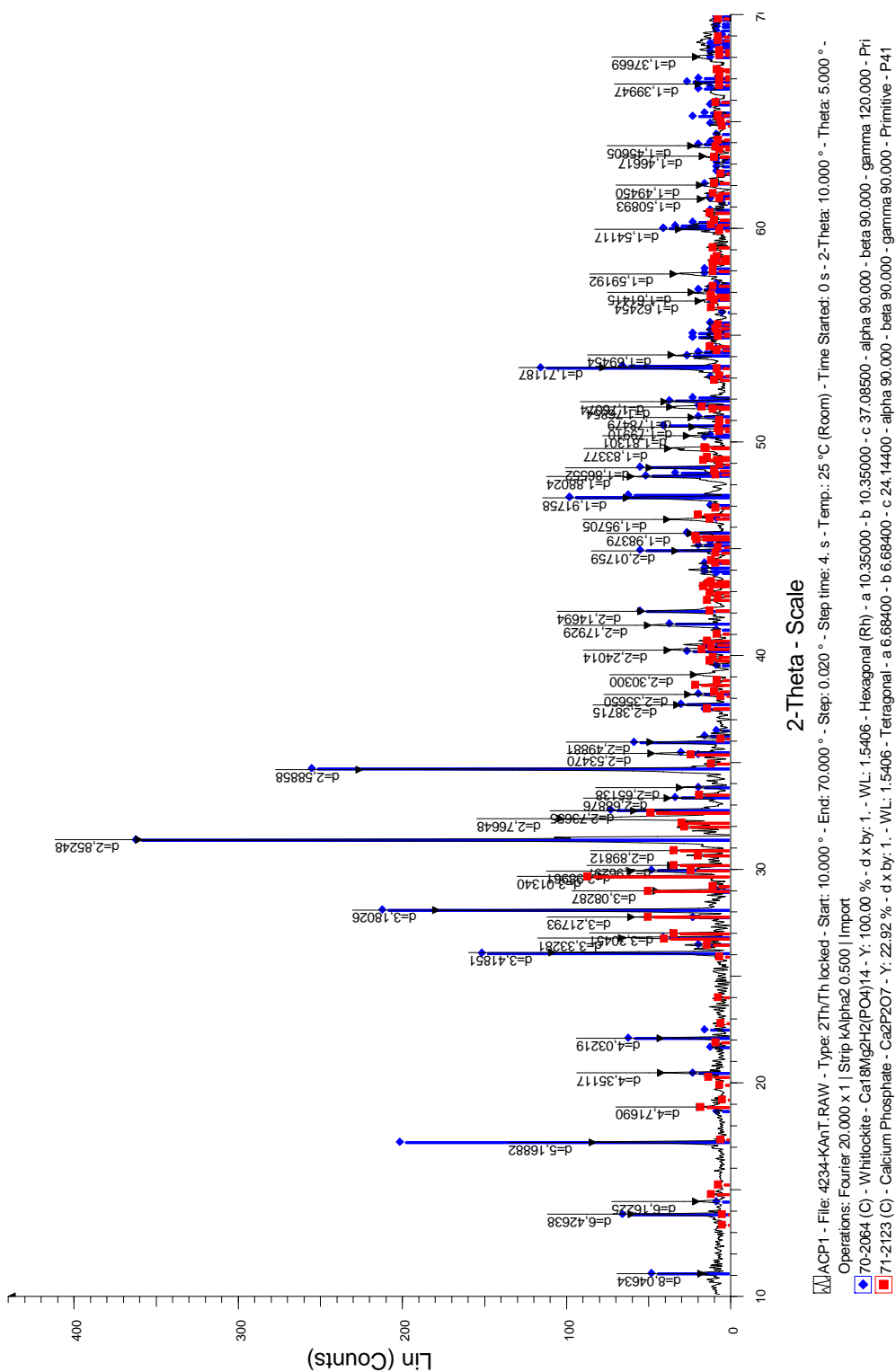
Příloha 8 RTG záznam sráženého ACP v prostředí SRAU



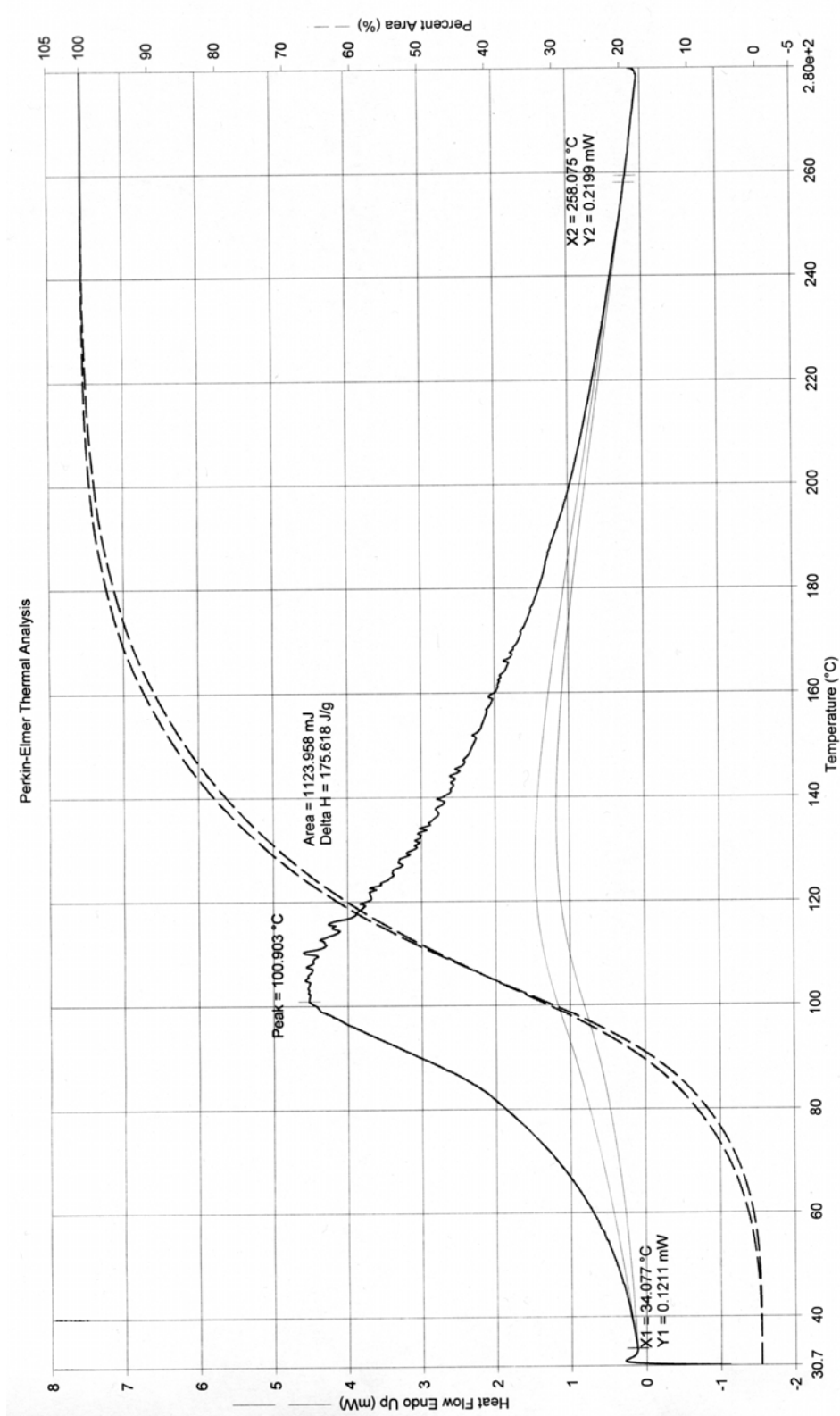
Příloha 9 Distribuční diagram velikosti částic ACP v prostředí SRAU



Příloha 10 Průběh termické analýzy (DTA) sráženého ACP v prostředí SRAU



Příloha 11 RTG záznam vzorku ACP sráženého v prostředí SFAU po termické analýze



Příloha 12 Průběh skenovací kalorimetrie (DSC) sráženého ACP v prostředí SRAU

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium srážení amorfního fosforečnanu vápenatého ve vztahu k tvorbě močových kamenů
Autor práce	Anna Kohutová
Obor	Anorganická technologie
Rok obhajoby	2006
Vedoucí práce	Ing. Galina Sádovská, Ph.D.
Anotace	Cílem této práce byla studie podmínek vzniku ACP ve vztahu k tvorbě močových kamenů.
Klíčová slova	močové kameny, umělá moč, fosforečnany, amorfní, srážení