

**UNIVERZITA MATEJA BELA
V BANSKEJ BYSTRICI**

FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED

**ACTA UNIVERSITATIS
MATTHIAE BELII**

SÉRIA CHÉMIA

No. 13

**Banská Bystrica
2011**

Redakčná rada Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica – séria chémia č. 13

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD. (predseda redakčnej rady)

doc. RNDr. Miroslav Medveď, PhD.

doc. RNDr. Fridrich Gregáň, PhD.

doc. RNDr. Jarmila Kmeťová, PhD.

doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.

RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.

Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Recenzenti: prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.

Ing. Emília Hroncová, PhD.

prof. Ing. Ondrej Kysel, CSc.

RNDr. Andrej Antušek, PhD.

Ing. František Šeršeň, CSc.

prof. RNDr. Peter Silný, PhD.

Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2011

ISBN 978-80-557-0224-7

OBSAH

Úvod	5
Nagyová, I., Košútová, M.: Stanovenie arzeničnanov vo vodách metódou kapilárnej elektroforézy	6
Boháč, P., Melichová, Z.: Porovnanie obsahu Cu, Pb, Fe a Zn v hríbe dubovom (<i>Boletus Reticulatus</i>) z rôznych oblastí Slovenska	13
Samešová, D., Hybská, H., Krupová, D.: Vyluhovateľnosť vybraných anorganických odpadov	19
Kotvasová, K., Skoršepa, M.: Sezónna dynamika obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rôznych druhov ihličnatých drevín	24
Žatková, L.: Porovnanie metód pre účely stanovenia kovov pri sledovaní rizík zo starých banských činností	34
Sudolská, M., Medved', M.: Štúdium kinetiky reakcií vybraných iónov v atmosfére	43
Budzák, Š.: Izomerizácia kyanovodíka	54
Iliaš, M.: DIRAC – softvér budúcnosti teoretického chemika	58
Gregáň, F., Melicherčík, M., Zaťko, R.: Syntéza 2,5-disubstituovaných 1,3-oxazolov a štúdium niektorých ich vlastností	63
Lichvárová, M., Nemcová, M.: Aplikácia poznatkov o hnojivách v učive chémie na základnej a strednej škole	70
Kosová, B., Kmet'ová, J.: Teoretické východiská a dôvody pre transformáciu vysokoškolskej prípravy učiteľov v Slovenskej republike	77
Vaculčíková, D.: Komunikácia a pedagogická prax	84
Melicherčík, M., Melicherčíková, D.: Výročia roku 2011 využiteľné pri výučbe chémie	90
Gregáň, F., Skoršepa, M.: Z histórie „chémie v priestore“	97

CONTENTS

Introduction	5
Nagyová, I., Košútová, M.: Determination of the arsenate in water using capillary electrophoresis method	6
Boháč, P., Melichová, Z.: Comparison of Cu, Pb, Zn and Fe in <i>Boletus reticulatus</i> from various regions of Slovakia	13
Samešová, D., Hybská, H., Krupová, D.: Leachate of chosen inorganic wastes	19
Kotvasová, K., Skoršepa, M.: Seasonal dynamics of the photosynthetic pigments content in assimilatory organs of selected coniferous trees	24
Žatková, L.: Application of infrared spectroscopy for mineralogical composition of ochre precipitates analysis	34
Sudolská, M., Medved', M.: The study of kinetics of reactions of selected ions in the atmosphere	43
Budzák, Š.: Isomerisation of hydrogencyanide	54
Iliaš, M.: DIRAC - software of the future for the theoretical chemist	58
Gregáň, F., Melicherčík, M., Zaf'ko, R.: Synthesis of 2,5-disubstituted 1,3-oxazoles and study of some of their properties	63
Lichvárová, M., Nemcová, M.: Application of knowledge about fertilizers in chemistry curriculum at elementary school and high school	70
Kosová, B., Kmet'ová, J.: Theoretical background and reasons for the transformation of teacher training in the Slovak republic	77
Vaculčíková, D.: Communication and teaching experience	84
Melicherčík, M., Melicherčíková, D.: Anniversary of the year 2011 applicable in education of chemistry	90
Gregáň, F., Skoršepa, M.: From a history of „chemistry in space“	97

ÚVOD

Trináste číslo „Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem“, ktoré dostáva čitateľ do rúk, je výsledkom práce učiteľov, vedeckovýskumných pracovníkov a doktorandov na projektoch našej katedry chémie Fakulty prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, ako aj v rámci spolupráce, na ktorej sa podieľajú, resp. podieľali naši pracovníci v iných domácich aj zahraničných organizáciách (grantové projekty: VEGA, APVV, KEGA UGA a ďalšie inštitucionálne projekty) a tiež aj pracovníci iných pracovísk, ktorí prejavili záujem o publikovanie v našom periodiku. Ani toto číslo sa neodlišuje od tradičnej štruktúry, ktorá vyplýva z vedeckovýskumného zamerania členov katedry chémie.

Podľa obsahu časť prezentovaných prác môžeme zaradiť do kategórie prác vedecko-experimentálnych, časť do vedecko-teoretických a časť k prácam didakticko-pedagogickým. Práce vedecké, založené na teoretických a experimentálnych výskumoch reprezentuje pestrá paleta prác, ktoré, odrážajú vedecké zameranie členov katedry chémie z oblasti: environmentálnej chémie (Stanovenie arzeničnanov vo vodách metódou kapilárnej elektroforézy, Porovnávanie obsahu Cu, Pb, Fe a Zn v hříbe dubovom (*Boletus Reticulatus*) z rôznych oblastí Slovenska, Vyluhovateľnosť vybraných anorganických odpadov, Sezónna dynamika obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rôznych druhov ihličnatých drevín, Porovnanie metód pre účely stanovenia kovov pri sledovaní rizík) z oblasti počítačovej chémie (Štúdium kinetiky reakcií vybraných iónov v atmosfére, Izomerizácia kyanovodíka, DIRAC – softvér budúcnosti teoretického chemika) a z oblasti organickej chémie (Syntéza 2,5-disubstituovaných 1,3-oxazolov a štúdium niektorých ich vlastností). Práce didakticko-pedagogického charakteru sledujú predovšetkým možnosti využitia nových vedeckých poznatkov vo vyučovaní chémie, transformáciu vysokoškolskej prípravy učiteľov v Slovenskej republike, komunikáciu a pedagogickú prax (Aplikácia poznatkov o hnojivách v učive chémie na základnej a strednej škole, Teoretické východiská a dôvody pre transformáciu vysokoškolskej prípravy učiteľov v Slovenskej republike, Komunikácia a pedagogická prax). Časť príspevkov je venovaná histórii chémie (Výročia roku 2011 využiteľné pri výučbe chémie, Z histórie „chémie v priestore“).

Pretože na prechádzajúce čísla Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem., sme získali ohlasy z iných univerzít a tiež aj zo zahraničia, redakčná rada trvala na tom, aby všetky články mali okrem slovenského abstraktu aj anglické.

Dúfame, že články uverejnené v našom časopise prispievajú k ďalšiemu prehĺbeniu odborných a metodických poznatkov u našich čitateľov.

Autori budú vďační za každú vecnú kritiku a konštruktívne pripomienky k ich prácam.

Banská Bystrica, august 2011

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.
výkonný redaktor

STANOVENIE ARZENIČNANOV VO VODÁCH METÓDOU KAPILÁRNEJ ELEKTROFORÉZY

Iveta Nagyová, Miroslava Košútová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Práca sa venuje stanoveniu arzeničnanov v pitných, podzemných, povrchových a odpadových vodách metódou kapilárnej elektroforézy. Arzén a jeho zlúčeniny sú sledované z hľadiska zabezpečenia ochrany ľudského zdravia a životného prostredia s dôrazom na jeho oxidačný stav. Limity ako aj metódy ich stanovenia sú legislatívne určené. Analýza arzénu a jeho špeciácia sa vykonáva metódou atómovej absorpčnej spektrometrie a to technikou generovania hydridov (HG AAS). Metódou kapilárnej elektroforézy je možné stanoviť v navrhnutom elektrolýtovom systéme arzén vo forme arzeničnanov na koncentračnej úrovni ppm. Výhodou metódy kapilárnej elektroforézy v porovnaní s metódou AAS je hlavne jej použiteľnosť ako skríningovej metódy pre jej časovú nenáročnosť (čas analýzy 5 minút) a možnosť súčasného stanovenia arzeničnanov s inými anorganickými aniónmi v jednom stanovení.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: stanovenie arzeničnanov, kapilárna elektroforéza, analýza vôd

1 Úvod

Arzén a jeho zlúčeniny sú z hľadiska ľudského zdravia a životného prostredia vysokorizikové, v dôsledku ich toxických a karcinogénnych účinkov. V zmysle novej legislatívy, týkajúcej sa nebezpečných chemických látok a ich klasifikácie sú zlúčeniny arzénu klasifikované ako toxické, prípadne veľmi toxické, karcinogény 1. kategórie, tzv. dokázané karcinogény, a ako nebezpečné látky pre životné prostredie.¹⁻³

V prírode sa vyskytuje prevažne vo forme sulfidov, najmä ako arzenopyrit. Pomerne významný podiel na jeho výskyte v životom prostredí má človek so svojou činnosťou. Hlavnými antropogénnymi zdrojmi arzénu je ťažba a spracovanie rúd, spaľovanie uhlia v tepelných elektrárnach, galvanické pokovovanie, používanie pesticídov a iné.

V jednotlivých zložkách životného prostredia sa môže arzén vyskytovať až v štyroch oxidačných stupňoch vo forme anorganických a organických zlúčenín, pričom sú najčastejšie zastúpené oxidačné stupne III a V. Toxickejšia a mobilnejšia je iónová forma s oxidačným číslom III, ktorá však v oxidačnom prostredí prechádza na oxidačné číslo V.⁴

Viacere práce dokumentujú vysoké koncentrácie arzénu v podzemných vodách (až do 100 mg.l⁻¹) prírodného pôvodu; pričom zvýšený obsah arzénu možno vo všeobecnosti predpokladať v niektorých oblastiach banskej ťažby zlata a uránu, v areáloch geotermálnych systémov a v niektorých sedimentárnych horninách vulkanických oblastí.⁵⁻¹⁰

Limitné hodnoty obsahu arzénu v rôznych druhoch vôd (Tab.1 a 2) sú dané príslušnými legislatívnymi predpismi¹¹⁻¹⁴ a pohybujú sa od 0,01 do 50 mg.dm⁻³ a vyžadujú rôzne citlivé metódy jeho stanovenia.

Tab.1

Limitné hodnoty obsahu arzénu (As) v rôznych druhoch vôd.¹¹⁻¹⁴

Druh vody	Limit	Jednotka	Druh limitu	Legislatíva
Pitná	0,01	mg.dm ⁻³	NMH	496/2010
Minerálna	0,01	mg. dm ⁻³	NMH	608/9/2004-100
Rekreačná	50	mg. dm ⁻³	MH	87/2008
Povrchová	30	mg. dm ⁻³	OH	296/2005
Priemyselná	0,5	mg. dm ⁻³	MPH	296/2005
odpadová				

Tab. 2

Požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch podľa kategórie štandardných metód úpravy podzemnej a povrchovej vody v zmysle Vyhlášky 636/2004 Z.z.¹⁵

kategória A1		kategória A2		kategória A3		Jednotka
OH	MH	OH	MH	OH	MH	
< 0,01	0,01	0,02	0,05	0,05	0,05	mg.dm ⁻³

Legenda:

A1 – Úprava len dezinfekciou alebo jednoduchá fyzikálna úprava a dezinfekcie, napr. filtrácia, odkysľovanie, prevzdušnenie,...

A2 – Fyzikálna a chemická úprava a dezinfekcia, napr. koagulačná filtrácia, flokulácia, usadzovanie, filtrácia, koagulácia,...

A3 – Intenzívna fyzikálna a chemická úprava, rozšírená úprava a dezinfekcia, napr. chlorácia do bodu zlomu, adsorpcia, dezinfekcia (ozón, konečné chlórovanie),...¹⁵

Podľa Nariadenie vlády SR 496/2010¹¹ je definovaný pojem najvyššia medzná hodnota zdravotne významného ukazovateľa (NMH) kvality pitnej vody, ktorej prekročenie vylučuje použitie vody ako pitnej.

Podľa Výnosu Ministerstva pôdohospodárstva SR a Ministerstva zdravotníctva SR¹² je prírodná minerálna voda druh kvalitnej, mikrobiologicky bezchybnej vody pôvodného zloženia a čistoty, získanej zo zdroja podzemnej vody vyhláseného podľa osobitného predpisu, ktorá je v pôvodnom stave alebo po povolenej úprave vzhľadom na svoje zloženie, priaznivo pôsobí na ľudský organizmus a je v primeranom množstve vhodná ako nápoj. Podľa tohto Výnosu je definovaný pojem najvyššia medzná hodnota ukazovateľa zdravotnej neškodnosti (NMH) ako hodnota tohto ukazovateľa, ktorej presiahnutie vylučuje uvádzanie vody do obehu.

Pre povrchovú vodu je určený limit odporúčanej hodnoty (OH) sledovaného ukazovateľa a medzná hodnota (MH)¹⁴.

Úprava vody je realizovaná hlavne adsorpčnou technológiou odstraňovania arzenu z vody (Tab.3) pri použití granulovaného hydroxidu železitého (GEH; oblasť pH 5,5 - 9,0; špecifický adsorpčný povrch 250-300 m².g⁻¹), granulovaného média na báze oxidov železa (Bayoxide E33; oblasť pH 6,0 - 8,0; špecifický adsorpčný povrch 120-200 m².g⁻¹) a granulovaného hydroxidu oxidu železitého (KEMIRA CFH 12; oblasť pH 6,5 - 7,5; špecifický adsorpčný povrch 120 m².g⁻¹).¹⁶

Pre stanovenie arzenu je možné použiť rôzne analytické metódy, z ktorých najpoužívanejšia je technika atómovej absorpčnej spektrometrie a to predovšetkým technika generovania hydridov (HG AAS), technika elektrotermickej atomizácie (ETA AAS) a v poslednom období aj spojenie techniky generovania hydridov s následnou atomizáciou hydridov v elektrotermickom atomizátore (HG-ETA AAS). Rovnako našli široké uplatnenie v stanovení arzenu a ďalších kovových iónov aj elektromigračné metódy.⁴

V našej práci je popísaná rýchle stanovenie arzenu vo forme arzeničnanov v pitných, podzemných, povrchových a odpadových vodách s využitím metódy kapilárnej elektroforézy. Pre stanovenie arzenu v oxidačnom stupni III (arzenitanov) je potrebná ich oxidácia na arzeničnany. Stanovenie arzeničnanov sa vykoná v bezkyslíkovej atmosfére v prítomnosti inertného plynu (napr. dusíka, argónu a pod.), aby nedošlo k oxidácii arzenitanu prítomným vzdušným kyslíkom počas merania. Stanovenie sa vykoná v dvoch rôznych meraniach a to pred a po oxidácii arzenitanov na arzeničnany. Obsah arzenitanov sa určí z rozdielu obsahov As po a pred oxidáciou. Migrácia arzenitanov v danom elektrolytovom systéme nie je možná z hľadiska veľmi nízkej hodnoty disociačnej konštanty kyseliny trihydrogenarzenitej ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$) a nízkej hodnoty pH vodiaceho elektrolytu (pH=3,5), ktoré spôsobujú, že sú prakticky nedisociované. Kapilárna elektroforéza v navrhnutom elektrolytovom systéme umožňuje zároveň veľmi rýchle a reprodukovateľné stanovenie všetkých základných anorganických

aniónov (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , J^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-}) v uvedených druhoch vôd. Čas analýzy je do 5 minút. Detekčné limity sú na úrovni jednotiek ppb.¹⁷

2 METÓDY

Elektroforetické analytické metódy sú založené na migrácii nabitých častíc (iónov) v roztoku za pôsobenia elektrického poľa. Elektroforetický systém sa skladá z dvoch elektród, ktoré sú spojené vodivým prostredím – elektrolytom, tzv. nosným elektrolytom. V celom separačnom systéme je konštantný gradient elektrického poľa. Pri rôznej pohyblivosti iónov a konštantnom gradiente elektrického poľa sa ióny v ustálenom stave pohybujú konštantnými no navzájom rôznymi rýchlosťami a sú oddelené nosným elektrolytom. Elektroforéza sa preto vyznačuje vysokou separačnou účinnosťou. Veľmi výhodné je aj spájanie izotachofórey ako zakoncentrovacej techniky, vyznačujúcej sa vysokou separačnou kapacitou a elektroforézy, s vysokou separačnou účinnosťou, pričom je možné dosiahnuť 10^3 až 10^4 násobne nižšie detekčné limity ako u samotnej izotachofórey.

Pri elektroforéze slabých protolytov (slabých kyselín a zásad), pohyblivá rovnováha medzi ionizovanou a neionizovanou formou spomaľuje pohyb protolytu ako celku. Stupeň ionizácie závisí od pH, preto pH nosného elektrolytu je hlavným optimalizačným parametrom. Elektroforéza pracuje s použitím tlmivých roztokov, ktorými sa upravuje pH na optimálnu hodnotu.

Vyhodnotenie výsledkov sa uskutočňuje pomocou počítačového softvéru, pričom plocha píku predstavuje obsah analytu vo vzorke a poloha píku (čas prechodu detektorom) zodpovedá druhu analytu.¹⁸⁻²⁰

2.1 Metodika práce

2.1.1 Prístroje a zariadenia

Stanovenie arzeničnanov sa uskutočnilo metódou kapilárnej zónovej elektroforézy (CZE) na elektroforetickom analyzátore EA 100, v usporiadaní s vodivostným detektorom, od firmy Villa Labeco, spol. s r. o. Spišská Nová Ves. Vyhodnotenie výsledkov sa vykonalo pomocou programu ACES verzia 1.53, Dušan Kaniánsky Consulting, Bratislava.^{17,19}

2.1.2 Podmienky merania:

V kolóne bol konštantný hnací prúd $30\ \mu\text{A}$. Použitá bola kolóna s kapilárou (FEP) dĺžky 200 mm s vnútorným priemerom 0,3 mm vybavená vodivostným detektorom.

Injektovaný objem (objem dávkovača vzorky) je 200 nl.

Medze detekcie a kvantifikácie boli vypočítané metódou hornej hranice jednostranného pásu spoľahlivosti kalibračnej priamky (ULA), novšie odporúčanou IUPAC.²¹

Na určenie neistoty bol použitý výpočet štandardnej odchýlky reprodukovateľnosti s_R (RSDR) podľa Horwitzovej funkcie, ktorá vyjadruje empirický vzťah medzi presnosťou metódy a koncentráciou analytu, pričom pre jednoduché analytické metódy, bez úpravy vzorky, bola použitá $1/4$ vypočítanej hodnoty.²²

Metrologické charakteristiky použitej metódy sú uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3

Metrologické charakteristiky pre metódu CZE.

Prvok	As ^V
Koncentrácia štandardných roztokov [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	1 – 100
Neistota * [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,04 – 2,00
LOD [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,28
LOQ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,85

* Neistota je vypočítaná podľa Horwitz²¹, LOD – limit detekcie²⁴ LOQ – limit stanovenia²⁴

2.2 Chemikálie

Pre stanovenie arzenu vo forme arzeničnanov metódou CZE bol použitý elektrolytový systém doporučený v aplikačnom liste¹⁷ č. 21 dostupnom na internete Villa Labeco, spol. s r. o. Spišská Nová Ves vhodný pre zmesi anorganických aniónov.

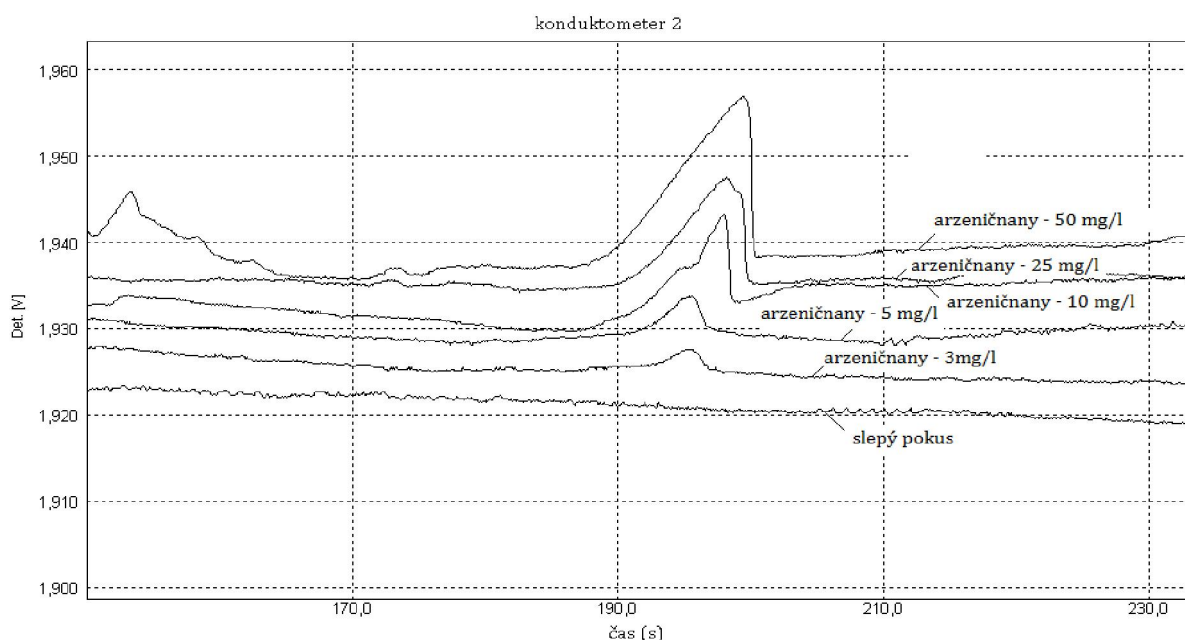
Nosný elektrolyt¹⁷:

$7 \cdot 10^{-3}$ mol. dm^{-3} kyselina jantárová + BTP (1,3-bis[tris(hydroxymetyl)metylamino]propán) + 0,2% m-HEC (metylhydroxyetylcelulóza) + 5% PVP (polyvinylpyrolidón), pH 3,5 (GEMINI, Bratislava).

Ako štandard bol použitý vodný roztok arzeničnanu s $\rho(\text{As}) = 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ s prídavkom kyseliny dusičnej na výslednú koncentráciu $c(\text{HNO}_3) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Použité boli štandardné roztoky obsahujúce arzen vo forme arzeničnanov s koncentraciou As 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

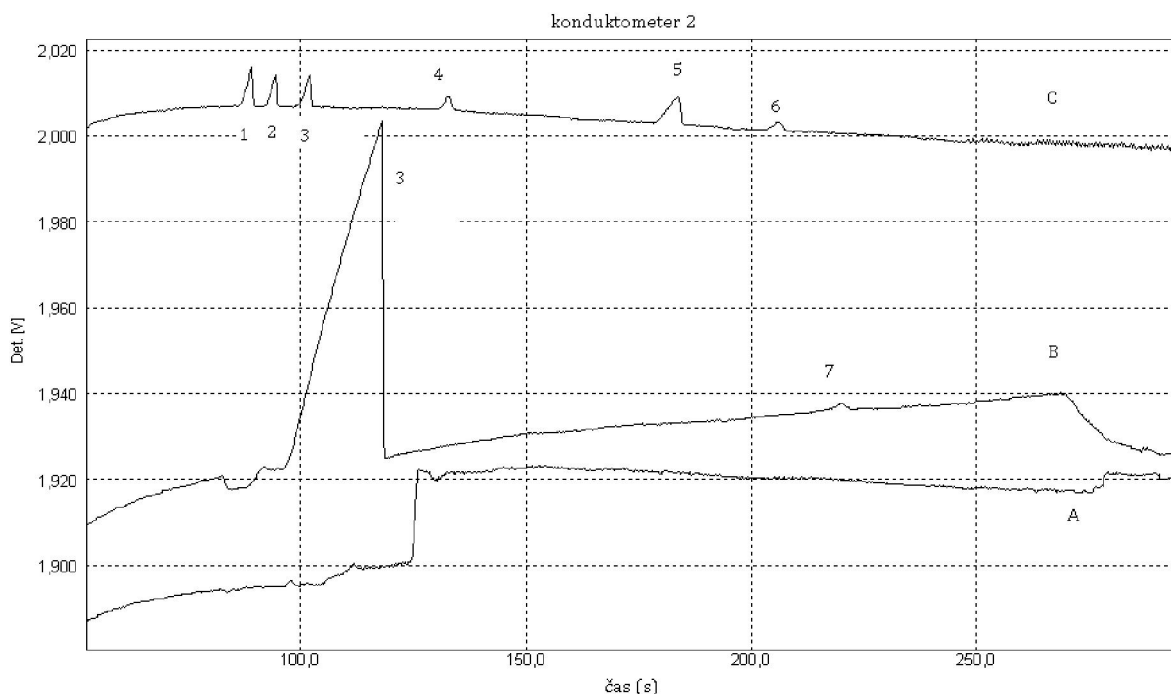
Z hodnôt koncentrácií a plôch píkov 10 kalibračných roztokov arzeničnanov (Obr.1) sme pomocou programu Adstat vypočítali parametre kalibračnej krivky v rozsahu koncentrácií 1 – 100 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rovnica kalibračnej krivky je: $y = 2,35 x + 1,60$ a korelačný koeficient $r = 0,998$.



Obr. 1 : Záznamy z vodivostného detektora pre rôzne koncentrácie arzenu (3-50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) v kalibračných roztokoch obsahujúcich arzeničnany a pre slepý pokus.

Metódou založenou na hornom pase spoľahlivosti bol vypočítaný detekčný limit $\rho(\text{LOD}) = 0,28 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a limit kvantifikácie $\rho(\text{LOQ}) = 0,85 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Detekčný limit, limit kvantifikácie ako aj stanovovaný rozsah koncentrácií arzénu je porovnateľný so stanovením arzénu metódou AAS s plameňovou atomizáciou.

Výhoda CZE metódy spočíva v krátkom čase analýzy a v súčasnom stanovení ostatných anorganických aniónov v jednom meraní (Obr.2) ako aj v možnosti rozlíšenia jednotlivých iónových foriem arzénu (III a V). Vzhľadom k pomerne vysokým limitom je možné túto metódu použiť len pre vody povrchové a vody slúžiace na rekreačné účely. Rovnako je možné využiť na adsorpčné experimenty, ktorými sa zisťujú adsorpčné vlastnosti rôznych prírodných a umelých sorbentov používaných na zneškodňovanie arzénu.



Obr. 2: Záznam vodivostného detektora z CZE analýzy zmesi aniónov, roztoku obsahujúceho arzén vo forme arzeničnanov a slepého pokusu

A – slepý pokus, B – roztok arzeničnanu o koncentrácii arzénu $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, C - roztok obsahujúci zmes anorganických aniónov o koncentrácii $0,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 1 – chloridy, 2 – sírany, 3 – dusičnany, 4 – dusitany, 5 – fluoridy, 6 – fosforečnany, 7 - arzeničnany

Možnosti zníženia detekčných limitov arzénu v roztokoch obsahujúcich arzeničnany

Z hľadiska dosiahnutia nižších detekčných limitov je možné použiť techniky ITP-ITP a ITP-CZE a navrhnuté elektrolytové systémy uvedené v slovenskej technickej norme STN 75 7430²³ ako aj v práci Kanianskeho a kol. (Tab.4).²⁴

Možnosti zníženia detekčných limitov poskytuje aj použitie CZE metódy s elektrolytovým systémom založenom na fosforečnanovom tlmivom roztoku s vyšším pH (5,8-8), kde dochádza k migrácii aj arzenitanov a s použitím fotometrického detektora v oblasti 190 nm, analýza však vyžaduje použitie kremennej kapiláry.²⁵

Tab. 4
Elektrolytový systém²⁴

Parameter	ITP-1		Elektrolyt ITP-2		C
	L	T	L	T	
Rozpúšťadlo	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Anión	Cl ⁻	Asp	Cl ⁻	Asp	Asp
koncentrácia (10 ⁻³ mol. dm ⁻³)	8	4	8	4	10
protiión	BALA	BALA	BALA	BALA	BALA
koprotiión	BTP				
koncentrácia (10 ⁻³ mol. dm ⁻³)	3				
pH	3,4	4	3,4	4	3,4
aditívum	m-HEC		m-HEC		m-HEC
koncentrácia (% , w/v)	0,2		0,2		0,2

Skratky používané: m-HEC – metylhydroxyetylcelulóza; BALA – β-alanín; Asp – kyselina asparágová; BTP – 1,3-bis[tris(hydroxymetyl)metylamino]propán; L – vodiaci; T – zakončujúci; C – nosný elektrolyt.

3 ZÁVER

Práca sa zaoberá možnosťou využitia kapilárnej elektroforézy pre stanovenie arzénu vo forme arzeničnanov na koncentračnej úrovni ppm. Vhodná je pre stanovenie v povrchových a rekreačných vodách s vyššími limitmi obsahu arzénu. Pre stanovenia arzénu (V) ako aj arzénu (III) na koncentračných úrovniach ppb, boli navrhnuté techniky využívajúce spájanie ITP-ITP, ITP-CZE ako aj použitie CZE s fotometrickou detekciou v oblasti vlnovej dĺžky 190 nm v kombinácii s fosforečnanovým elektrolytovým systémom a kremennou kapilárou.

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu VEGA MŠ SR a SAV č. 2/0065/11.

LITERATÚRA

1. Výnos MH SR č. 2/2005, ktorým sa mení a dopĺňa výnos Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky č.2/2002 na vykonanie zákona č. 163/2001 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch.
2. Výnos MH SR č. 1/2009, ktorým sa mení a dopĺňa výnos Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky č.2/2002 na vykonanie zákona č. 163/2001 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch v znení neskorších predpisov.
3. Výnos MH SR č. 5/2009, ktorým sa mení a dopĺňa výnos Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky č.2/2002 na vykonanie zákona č. 163/2001 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch v znení neskorších predpisov.
4. HAGAROVÁ, I.: Špeciácia arzénu vo vodách s využitím techník AAS. In: *Chemické listy*, 2007, č. 10, s. 768 – 775.
5. ŠIMKO, V., HAMAJ, V.: Problematika arzénu v pitných vodách SR a prevádzkové skúsenosti s odstraňovaním As. In: *Vedecký článok*. Bratislava: Hydrotechnológia, 2000, s. 1–4.
6. SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA.: Arzén a jeho zlúčeniny. In: *Informačné listy*. 2004. s. 1-4.
7. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D. : *Bioanorganická chémia : Chemické prvky a človek*. 1.vyd. Banská Bystrica, UMB FPV, 1998. 70 s. ISBN 80-8055-137-5.
8. ĎURŽA, O., KHUN, M.: *Environmentálna geochemia niektorých ťažkých kovov*. Bratislava, Prírodovedecká fakulta UK, 2001. 133 s.
9. Aktuálne ekologické otázky E-96. In: *Ťažké kovy v ekosystéme*. Košice, BIJO Slovensko s.r.o., 1996.

10. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D. : *Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus*. 1.vyd. Banská Bystrica, UMB FPV, 2010. 345 s. ISBN 978-80-557-0005-2.
11. Zbierka zákonov č. 496/2010 z 8. decembra 2010. Dostupná na internete: www.zbierka.sk
12. Výnos č. 608/9/2004 – 100 z 15. marca 2004. Dostupná na internete: www.zbierka.sk
13. Zbierka zákonov č. 87/2008 z 5. marca 2008. Dostupná na internete: www.zbierka.sk
14. Zbierka zákonov č. 296/2005 z 21. júna 2005. Dostupná na internete: www.zbierka.sk
15. Zbierka zákonov č. 636/2004 z 19. novembra 2004. Dostupná na internete: www.zbierka.sk
16. ILAVSKÝ, J., BARKOLOVÁ, D.: Nové sorpčné materiály Bayoxide 33, GEH, CFH12 v úprave vody. In: *Zborník odborných prác s medzinárodnou účasťou „Pitná voda 2008“*. IX. Ročník, 2008, s. 113 – 118.
17. KANIANSKY, D., ZELENSKÁ, V., BALUCHOVÁ, D.: CZE of inorganic anions with conductivity detection, In. *Electrophoresis*, 1996. Dostupné na internete: www.villalabeco.sk
18. GARAJ, J., BUSTINI, D., HLADKÝ, Z.: *Analytická chémia*. Bratislava : STN, 1987. 740 s.
19. TOMEČEK, O., NAGYOVÁ, I.: *Kvantitatívna chemická analýza*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2001. 235 s. ISBN 80-8055-557-5.
20. FORET, F., KRIVÁKOVÁ, L., BOČEK, P.: *Capillary Zone Electrophoresis*. Weinheim, New York : VCH, 1993, 346 s. ISBN 3-527-30019-8, ISBN 1-56081-765-8.
21. MOCÁK, J., BOND, A. M., MITCHELL, S., SCHOLLARY, G.: *Pure & Appl. Chem.*, vol. 69, 1997. pp. 297.
22. HORWITZ, W.: *Anal. Chem.*, vol. 54, No. 67, 1982.
23. Slovenská technická norma STN 75 7430: *Kvalita vody. Izotachoforetické stanovenie chloridov, dusičnanov, síranov, dusitanov, fluoridov a fosforečnanov vo vodách.*, Bratislava, 1997. 16 s.
24. KANIANSKY, D., ZELENSKÝ, I., HYBENOVÁ, A. a kol.: Determination of Chloride, Nitrate, Sulfate, Nitrite, Fluoride, and Phosphate by On-Line Coupled Capillary Isotachophoresis- Capillary Zone Electrophoresis with Conductivity Detection. In: *Anal. Chem.* 1994. 66, s. 4258 – 4264.
25. ALBERT, M., DEMESMAY, C., PORTHAULT, M. ROCCA, J.L.: Capillary electrophoresis of inorganic anions. In: *Journal of chromatography A, Analysis* 20, 1992. pp. 383.

DETERMINATION OF THE ARSENATE IN WATER USING CAPILLARY ELECTROPHORESIS METHOD

ABSTRAKT: The work is devoted to arsenate determination in drinking water, ground water, surface water and waste water using the capillary electrophoresis. Arsenic and its compounds with various oxidation states have to be monitored to protect human health and the environment. Limit values and methods of the determination are defined in the legislation. The determination of arsenic and its speciation are providing by the method of atomic absorption spectrometry using hydride generation technique (HG AAS). Our work is focused on the method of capillary electrophoresis. This method enables the arsenic determination in suggested electrolytic system in arsenate form (in ppm). The use as a screening method because of the short time (five minutes) and the parallel determination of arsenates and other inorganic anions in the same experiment are the main advantages of this method in comparison with HG AAS method.

KEY WORDS: determination of arsenate, capillary electrophoresis, analysis of water

POROVNANIE OBSAHU Cu, Pb, Fe A Zn V HRÍBE DUBOVOM (*BOLETUS RETICULATUS*) Z RÔZNYCH OBLASTÍ SLOVENSKA

Peter Boháč, Zuzana Melichová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

ABSTRAKT: Príspevok sa zaoberá porovnaním obsahu vybraných kovov v hríbe dubovom (*Boletus reticulatus*) z rôznych oblastí Slovenska. Zameriava sa na oblasti s banskou minulosťou, kde sa predpokladá výrazná kontaminácia prostredia kovmi. Vzorky húb boli analyzované z oblastí Banská Štiavnica, Gelnica a Ľubietová, ako aj z oblastí, kde nie je predpokladaná kontaminácia kovmi – Liptovská Lužná, Žiar, Prenčov a Kyjatice. Huby boli upravené mikrovlnnou mineralizáciou v 65% HNO₃ a metódou AAS boli stanovené množstvá Cu, Pb, Fe a Zn. Na príkladoch vzoriek z Ľubietovej a Žiaru je porovnávaná absorpcia kovov v rôznych častiach húb, konkrétne v hlúbiku a klobúku. Namerané hodnoty obsahu kovov v hríbe dubovom sú zároveň zhodnotené z hygienického hľadiska.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: Hríb dubový (*Boletus reticulatus*); meď; zinok; olovo; železo; banské oblasti

1 ÚVOD

Ťažké kovy sa zaraďujú medzi prioritne sledované kontaminanty životného prostredia. Pre posudzovanie kontaminácie životného prostredia kovmi je možné využiť aj biologický materiál.^{1,2} Je preukázané, že huby možno považovať za bioindikátory životného prostredia. Sú schopné zachytávať a kumulovať kovy z pôdy, vody ale aj ovzdušia.^{3,4} Huby sú zároveň hodnotnou zložkou výživy človeka; obzvlášť obľúbenou hubou je hríb dubový. Z toho vyplýva, že sledovanie hygienického stavu húb je dôležité z hľadiska možnej záťaže konzumentov.¹ Existuje veľa výskumov, z mnohých krajín, ktoré sledujú biosorpciu a akumuláciu kovov hubami. Sú to napríklad Česká republika^{1,5,6}, Turecko^{4,7-9}, Francúzsko¹⁰, Taliansko¹¹, Poľsko^{12,13}, Španielsko^{2,14}, ale aj Slovensko^{3,15,16}. Väčšina týchto výskumov sa zameriava na biosorpciu kovov na územiach zaťažených banskou činnosťou, kde je pravdepodobná zvýšená kontaminácia kovmi.

Slovensko je známe svojou banskou minulosťou, ktorá siaha až do obdobia doby bronzovej 2000 rokov p.n.l.¹⁷ V mnohých regiónoch Slovenska dodnes pozorujeme vplyvy ťažby na kvalitu životného prostredia. Hlavným zdrojom kontaminácie prostredia sú najmä banské haldy a poflotačné odkaliská, ale aj kyslé vody z baní. Práve kyslé vody napomáhajú uvoľňovaniu kovov a ich migrácii do pôd.

Práca je zameraná na sledovanie oblastí s banskou minulosťou, kde sa predpokladá antropogénna záťaž kovmi – Banská Štiavnica, Gelnica a Ľubietová a oblastí, kde sa antropogénna záťaž nepredpokladá – Liptovská Lužná, Žiar, Prenčov a Kyjatice.

2 METÓDY

2.1 Popis oblastí zberu húb

Huby boli odoberané z celkovo siedmich oblastí. Prvou oblasťou bola Banská Štiavnica, ktorá je asi najznámejšou historickou banskou oblasťou na Slovensku. Oblasť sa nachádza v Štiavnických vrchoch. Štiavnické vrchy sa zaraďujú k sopečným pohoriam neovulkanitom. Sú budované neolitmi, andezitmi, ryolitmi a tufmi.¹⁸ Prevládajúce pôdotvorné substráty sú stredne ťažké až ľahšie skeletnaté zvetraliny nekarbonátových hornín a prevládajúcou pôdnou jednotkou sú modálne kambizeme nasýtené až kyslé.¹⁹ V minulosti sa tu ťažilo zlato a striebro, avšak ťažili sa tu aj polymetalické rudy obsahujúce zinok, olovo a meď. Hlavnými minerálmi obsahujúcimi tieto kovy sú galenit (PbS), sfalerit (ZnS), pyrit (FeS₂) a chalkopyrit (CuFeS₂).²⁰

Druhou banskou lokalitou bola Ľubietová. Oblasť leží v severovýchodnej časti Slovenského stredohoria, ktorého územie je budované neogénnymi vulkanickými horninami masívu Poľany – pyroklastikami, andezitmi a tufmi.¹⁸ Prevládajúce pôdotvorné substráty sú stredne ťažké až ľahšie skeletnaté zvetraliny nekarbonátových hornín a prevládajúcou pôdnou jednotkou sú podzolové kambizeme.¹⁹ V Ľubietovej sa ťažila meď, ktorá sa vyvážala do celej Európy. Hlavnými ťaženými minerálmi boli malachit ($\text{Cu}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$) a azurit ($\text{Cu}_3[\text{OH}/\text{CO}_3]_2$).²⁰

Tretou banskou lokalitou bola Gelnica. Leží vo Volovských vrchoch, ktoré sú budované prevažne prvohornými fylitmi, pieskovecami, kvarcitmi a vulkanitmi tufmi a diabasmi.¹⁸ Prevládajúce pôdotvorné substráty sú zvetraliny kyslých hornín a prevládajúcou pôdnou jednotkou sú kyslé podzolové kambizeme.¹⁹ Gelnica bola v minulosti známa ťažbou medi, menej zlata, striebra, ortuti, olova a železa. Prevažujúcimi minerálmi sú galenit (PbS), malachit ($\text{Cu}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$), azurit ($\text{Cu}_3[\text{OH}/\text{CO}_3]_2$), pyrit (FeS_2) a chalkopyrit (CuFeS_2).²⁰



Obr. 1 Oblasti odberu vzoriek húb

Vzorky húb boli zároveň odobraté z oblastí, kde v minulosti ťažba neprebíhala. Prvou takouto oblasťou bola Liptovská Lužná pri Ružomberku. Leží v oblasti Nízkych Tatier, ktoré zasahujú do tatransko – fatranského pásma jadrových pohorí, ktoré sú tvorené premenými horninami, hlavne pararulami a predovšetkým vyvretými horninami granitoidného charakteru, hlavne granodioritmi a tonalitmi.¹⁸ Prevládajúcim pôdotvorným substrátom sú zvetraliny slienitých vápencov a slieňovcov a prevládajúcou pôdnou jednotkou luvizeme modálne a luvizeme pseudoglejové.¹⁹

Preňčov sa nachádza v blízkosti Banskej Štiavnice a podobne ako Banská Štiavnica, leží v Šťianvických vrchoch, čo charakterizuje aj geologickú stavbu oblasti.

Žiar v okrese Liptovský Mikuláš leží na úpätí Západných Tatier, ktoré patria do systému jadrových pohorí. Oblasť je budovaná pararulami, svormi a migmatizovanými rulami s polohami amfibolitov, ortorulami a migmatitmi.¹⁸ Prevládajúcim pôdotvorným substrátom sú svahoviny a proluviálne sedimenty s prevládajúcou pôdnou jednotkou kyslé modálne pseudogleje a stagnoglejové pseudogleje.¹⁹

Kyjatice ležia na úpätí pohoria Revúcka vrchovina v oblasti Slovenské rudohorie. Oblasť je tvorená prevažne paleozoickými, menej mezozoickými horninami.¹⁸ Pôdotvorným substrátom sú zvetraliny kyslých hornín a prevládajúcou pôdnou jednotkou sú kyslé modálne kambizeme.¹⁹

2.2 Metodika práce

Vzorky boli zbierané v mesiacoch august – október v roku 2010. Huby boli sušené voľne na vzduchu pri teplote okolo 20 °C. Pred mineralizáciou boli vzorky dôkladne zhomogenizované a rozotreté v achátovej roztieracej miske. Do teflónových patrón sa odvážilo po 1 g vzorky, pridalo sa 5 cm³ 65 % HNO_3 (anarpure) a patróny sa nechali stáť 24 hodín v digestóriu. Po 24 hodinách sa patróny uzavreli a uskutočnila sa mikrovlnná mineralizácia v zariadení MWS – 2 (Berghof). Mineralizácia sa uskutočnila v troch krokoch. Prvý prebiehal 10 minút pri teplote 145 °C. Druhý krok prebiehal 10 minút pri teplote 160 °C. Posledný tretí krok prebiehal 20 minút pri teplote 190 °C. Po uskutočnení mineralizácie sa vzorky nechali vychladnúť na laboratórnu teplotu a následne kvantitatívne preniesli do

odmerných baniek s objemom 50 cm^3 a boli doplnené deionizovanou vodou. Takto pripravené vzorky boli až do stanovenia uchované v plastových nádobách s objemom 100 cm^3 v chladničke.

Vzorky boli upravované aj analyzované v laboratóriu ENVILAB katedry chémie FPV UMB v Banskej Bystrici. Na stanovenie kovov bol použitý atómový absorpčný spektrometer AVANTA Σ (GBC Scientific). Meď a olovo boli stanovené metódou ETA AAS za podmienok uvedených v Tab. 1.

Tab. 1

Podmienky merania pre stanovenie kovov metódou ETA AAS

Kov	Šírka štrbiny (nm)	Výška štrbiny	Prúd (mA)	Vlnová dĺžka (nm)
Pb	1,0	reduced	5,80	217,00
Cu	0,5	reduced	3,00	249,20

Zinok a železo boli stanovované metódou Flame AAS na rovnakom prístroji. Podmienky merania pre stanovenie sú uvedené v Tab. 2. Vyhodnotenie výsledkov, ako aj obsluha prístroja boli uskutočnené softwarom GBC Avanta ver 2.0.

Tab. 2

Podmienky merania pre stanovenie kovov metódou Flame AAS

Kov	Šírka štrbiny (nm)	Výška štrbiny	Prúd (mA)	Vlnová dĺžka (nm)
Zn	0,5	normal	5,00	213,90
Fe	0,2	normal	5,00	248,30

Všetky nádoby, odmerné sklo a laboratórne sklo používané pri úprave a analýze vzoriek boli umývané v deionizovanej vode a v roztoku Chelatónu 3.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo vzorkách húb boli stanovované kovy Cu, Zn, Fe a Pb. Výsledky analýz sú uvedené v Tab. 3. Neistoty merania boli počítané podľa Horwitz a pričom sú uvedené 2/3 hodnoty, pretože vzorky boli upravované vo viacerých stupňoch.

Tab. 3

Namerané hodnoty obsahu kovov v Hríbe dubovom z rôznych oblastí Slovenska

	Cu	Pb	Zn	Fe
	$\mu\text{g} / \text{dm}^3$	$\mu\text{g} / \text{dm}^3$	mg / dm^3	mg / dm^3
Liptovská Lužná	362 ± 45	ND	$1,99 \pm 0,19$	$0,75 \pm 0,08$
Žiar	187 ± 26	$< 0,9$	$1,52 \pm 0,15$	$< 0,014$
Kyjatice	556 ± 65	ND	$3,56 \pm 0,31$	$0,80 \pm 0,09$
Prenčov	460 ± 55	$1,3 \pm 0,4$	$2,06 \pm 0,19$	$0,71 \pm 0,08$
Banská Štiavnica	427 ± 51	$1,8 \pm 0,5$	$2,24 \pm 0,21$	$0,58 \pm 0,07$
Lubietová	661 ± 75	$1,1 \pm 0,3$	$2,38 \pm 0,22$	$0,39 \pm 0,05$
Gelnica	556 ± 65	$4,5 \pm 1,1$	$1,42 \pm 0,14$	$0,32 \pm 0,04$
LOD	31,8	0,3	0,05	0,005
LOQ	95,3	0,9	0,15	0,014

Výsledky boli pre lepšiu orientáciu prepočítané na obsah kovu v mg v 1 kg sušiny huby. Obsahy Pb sú prepočítané na µg v 1 kg sušiny huby. Tieto hodnoty sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4

Obsahy kovov v Hríbe dubovom z rôznych oblastí Slovenska

	Cu	Zn	Fe	Pb
	mg / kg	mg / kg	mg / kg	µg / kg
Liptovská Lužná	1,789	9,841	3,723	ND
Žiar	3,098	25,174	2,579	1,346
Kyjatice	2,780	17,816	4,004	ND
Prenčov	2,288	10,227	3,507	6,377
Banská Štiavnica	2,116	7,032	1,603	22,067
Ľubietová	3,300	11,880	1,947	5,456
Gelnica	2,758	7,047	1,607	22,112

Namerané hodnoty medi vo vzorkách sú približne porovnateľné. Len v Ľubietovej a v Žiari prekročili koncentráciu 3 mg/kg. Naopak, najmenšia hodnota bola nameraná v Liptovskej Lužnej a to 1,789 mg/kg. Z hygienického hľadiska sa meď považuje za biogénny prvok. Denný príjem Cu u človeka by sa mal pohybovať okolo 3-5 mg, z čoho sa asi 50 % resorbuje.²¹ Preto môžeme konštatovať, že obsah medi v hríbe dubovom v sledovaných oblastiach nepredstavuje zdravotné riziko pre spotrebiteľa.

Rovnako biogénny prvok je aj zinok. Denný príjem zinku by mal predstavovať 8-15 mg.²¹ Najvyššia koncentrácia zinku bola nameraná v Žiari a to 25,174 mg/kg sušiny. Vyššia hodnota je ešte v Kyjatiach (17,816 mg/kg). V oblastiach s banskou minulosťou boli namerané najnižšie hodnoty. Konkrétne v Banskej Štiavnici a Gelnici. Tie sa pohybovali okolo 7 mg/kg sušiny.

Práve vo vzorkách z týchto dvoch oblastí bola najvyššia koncentrácia olova a to okolo 22 µg/kg. V ostatných oblastiach sa koncentrácia pohybovala okolo 5 µg/kg a menej, alebo nebola stanoviteľná použitou metódou.

Olovo sa svojimi vlastnosťami zaraďuje medzi toxické kovy. Podľa WHO je dočasne prijateľná denná dávka dospelého človeka 0,429 mg olova. Avšak až denný príjem olova v množstve 2 mg spôsobí chronickú otravu po niekoľkých mesiacoch.²² Preto môžeme tvrdiť, že ani huby z oblasti Gelnice a Banskej Štiavnice s vyšším obsahom olova nepredstavujú akékoľvek zdravotné riziko pre konzumentov.

Koncentrácia železa vo vzorkách bola vyššia práve v hubách, ktoré boli zbierané mimo banských oblastí. Najvyššia hodnota bola nameraná v hubách z Kyjatíc, kde koncentrácia Fe bola 4,004 mg/kg. Vo všetkých banských oblastiach sa koncentrácie Fe pohybovali do 2 mg/kg. Železo je dôležitý biogénny prvok, avšak v našej populácii je bežný jeho nedostatok, ktorý sa nazýva anémia.²¹

Vo vzorkách húb zo Žiaru a Ľubietovej bola porovnávaná koncentrácia kovov v rôznych častiach huby, konkrétne v hlúbiku a v klobúku. V tabuľke 5 môžeme vidieť, že Cu, Zn a Fe sa viac kumuluje v klobúku ako v hlúbiku. To môžeme vysvetliť tým, že hymenofor v klobúku je miesto s najvyššou metabolickou aktivitou huby a zároveň je to miesto s najvyšším obsahom vody a vysušením tejto časti huby sa všetky látky výrazne zakonzcentrujú.³

Opačný trend sledujeme v prípade olova, kde obsah Pb v hlúbiku je až 5-krát väčší ako obsah Pb v klobúku. Pb sa zvykne kumulovať v miestach prísunu, teda v koreni a hlúbiku.²³

Tab. 5

Obsahy kovov v rôznych častiach húb v Žiari a Ľubietovej

		Cu	Zn	Fe	Pb
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg
Ľubietová	Klobúk	3,300	11,880	1,947	5,456
	Hlúbik	1,323	8,708	1,267	20,361
Žiar	Klobúk	3,104	25,174	2,579	1,346
	Hlúbik	3,098	14,293	1,793	5,397

4 ZÁVER

Na základe nameraných výsledkov môžeme konštatovať, že koncentrácie kovov v hríbe dubovom z oblastí s banskou minulosťou a z porovnávaných oblastí neboli výrazne odlišné. Rozdiely boli v koncentráciách zinku, avšak nižšie koncentrácie Zn sa zistili v hubách pochádzajúcich práve z oblastí s banskou minulosťou.

Pre lepšie zhodnotenie skutočného stavu kontaminácie prostredia v banských oblastiach by bolo potrebné rozšíriť túto prácu. Bolo by nevyhnutné stanoviť obsahy sledovaných kovov v pôdach v sledovaných oblastiach a to v rôznych hĺbkach. Takto by sa objavil možný vzťah medzi koncentraciami kovov v hríbe dubovom a v pôde, a hlavne to, či je kontaminácia antropogénneho alebo geologického pôvodu.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA č. 2/0065/11.

LITERATÚRA

1. PACNER, M.: Vybrané ťažké kovy v plodnicích stopkovýtrusných hub v Krkonoších a okolí Třince. In: *Opera Corcontica*, vol. 42, 2005, pp. 91-97.
2. MELGAR, M.J., ALONSO, J., GARCÍA, M.A.: Mercury in edible mushrooms and underlying soil: Bioconcentration factors and toxicological risk. In: *Science of the Total Environment*, vol. 207, 2009, pp. 5328-5334.
3. HARANGOZÓ, M., TÖLGYESSY, J. et al.: Huby ako bioindikátory ťažkých kovov. In: *Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica, Zborník vedeckovýskumných prác č. 1, Séria prírodovedná, odbor: chémia*. Banská Bystrica: TRIAN, s.r.o., 1997, s. 42-49.
4. YAMAÇ, M., YILDIZ, D. et al.: Heavy metals in some edible mushrooms from the central Anatolia, Turkey. In: *Food Chemistry*, vol. 103, 2007, pp. 263-267.
5. KALAC, P.: Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000- 2009. In: *Food Chemistry*, vol. 122, 2010, pp. 2-15.
6. SVOBODA, L., HAVLÍČKOVÁ, B. et al.: Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in a historical silver mining area. In: *Food Chemistry*, vol. 96, 2006, pp. 580-585.
7. DEMIRBAŞ, A.: Accumulation of heavy metals in some edible mushrooms from Turkey. In: *Food Chemistry*, vol. 68, 2000, pp. 415-419.
8. DEMIRBAŞ, A.: Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. In: *Food Chemistry*, vol. 75, 2001, pp. 453-457.
9. TÚZEN, M.: Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. In: *Microchemical Journal*, vol. 74, 2003, pp. 289-297.
10. MICHELOT, D., SIOBUD, E. et al.: Update on metal content profiles in mushrooms – toxicological implications and tentative approach to the mechanism of bioaccumulation. In: *Toxicon*, vol. 36, 1998, pp. 1997-2012.

11. COCCHI, L., VESCOVI, L. et al.: Heavy metals in edible mushrooms in Italy. In: *Food Chemistry*, vol. 98, 2006, pp. 277-284.
12. FALANDYSZ, J., LIPKA, K. et al.: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. In: *Environment International*, vol. 28, 2002, pp. 421-427.
13. MALIKOWSKA, E., SZEFER, P. et al.: Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. In: *Food Chemistry*, vol. 84, 2004, pp. 405-416.
14. GARCÍA, M.A., ALONSO, J. et al.: Lead content in edible wild mushrooms in Northwest Spain as indicator of environmental contamination. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 34, 1998, pp. 330-335.
15. SVOBODA, L., ZIMMERMANNOVÁ, K., KALÁČ, P.: Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of copper smelter and mercury smelter. In: *Science of the Total Environment*, vol. 246, 2000, pp. 61-67.
16. SVOBODA, L., HAVLÍČKOVÁ, B., KALÁČ, P.: Contents of cadmium, mercury and lead in edible mushrooms growing in historical silver-mining area. In: *Food chemistry*, vol. 96, 2006, pp. 580-585.
17. BANÁSOVÁ, V., PIŠÚT, I., LINTNEROVÁ, O.: Poznámky ku špecifickej vegetácii na haldách trosky pri Smolníku (Slovenské rudohorie). In: *Bulletín Slovenskej Botanickej Spoločnosti*. Bratislava: 2003, pp. 135-141.
18. KÁČER, Š.: Digitálna geologická mapa Slovenska v M 1:50 000
<http://mapserver.geology.sk:8080/gm50/mapviewer.jsf?width=168&height=91>
19. HRAŠKO, J. et al.: Pôdna mapa Slovenska v M 1:40 000
<http://www.podnemapy.sk/pody/viewer.htm>
20. JESENÁK, K.: *Exkurzia po miestach ťažby a spracovania anorganických surovín na Slovensku*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2010, 797 s.
21. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus*. 1. vyd. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2010, 345 s.
22. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Bioanorganická chémia, chemické prvky a človek*. 1.vyd. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 1999, 70 s.
23. ANDRÁŠ, P., TURISOVÁ, I. et al.: Influence of the dump sites on development of selected plants in Ľubietová area (Slovakia). In: *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, vol. 2, 2007, pp. 3-20.

COMPARISON OF Cu, Pb, Zn AND Fe IN *BOLETUS RETICULATUS* FROM VARIOUS REGIONS OF SLOVAKIA

ABSTRACT: This paper deals with comparison of selected metals in *Boletus reticulatus* from various regions of Slovakia. It is focus on areas with mining history, witch is assumes a signitification metal contamination of environment. Samples of mushrooms were analyzed from areas Banská Štiavnica, Gelnica and Ľubietová, as well as from areas, where is not assumed metal contamination – Liptovská Lužná, Žiar, Preňčov and Kyjatice. Mushrooms have been modified by microwave digestion in 65% HNO₃ and quantities of Cu, Pb, Fe and Zn were determined by AAS. In samples from Ľubietová and Žiar was compared absorption metal in different parts of mushrooms, particularly in the stalk and cap. The measured levels of metals in *Boletus reticulatus* are also recovered from a hygienic standpoint.

KEY WORDS: *Boletus reticulatus*, copper; zinc; lead; iron; mining areas

VYLUHOVATEĽNOSŤ VYBRANÝCH ANORGANICKÝCH ODPADOV

Dagmar Samešová^a, Helena Hybská^a, Danica Krupová^b

^aFakulta ekológie a environmentalistiky, Technická univerzita, Zvolen, T.G.Masaryka 24, 960 53 Zvolen, samesova@vsld.tuzvo.sk, hybska@vsld.tuzvo.sk

^bNárodné lesnícke centrum, T.G.Masaryka 22, 960 92 Zvolen

ABSTRAKT: Cieľom príspevku je stanovenie vybraných ukazovateľov vo výluhoch trosky (vodivosť, koncentrácia: Mg, Ca, Mn, Fe). Výluhy boli pripravené zmiešaním 1 dielu odpadu a 10 dielov rôznych vodných roztokov (demineralizovaná voda, pitná voda, minerálna voda, dažďová voda).

Testovali sme dva druhy hutníckej odpadovej trosky a zmes trosky s červeným kalom z výroby hliníka. Zistili sme významný nárast vodivosti v dažďovej vode a zvýšenie mobility kovov hlavne v minerálnej vode. Najnižšie výsledky sme získali vo výluhoch demineralizovanej vody.

Z nameraných výsledkov vyplýva, že pre odhad chovania sa odpadových materiálov a výrobkov z odpadov v prírodnom prostredí je vhodné pripraviť výluh v roztoku, ktorý simuluje prírodné prostredie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: odpadová troska, výluh odpadu, ťažké kovy

1 Úvod

Negatívnym dôsledkom rastu životnej úrovne je rast produkcie odpadov. Environmentálne prijateľné nakladanie s odpadmi zahŕňa využitie všetkých možností materiálnej recyklácie odpadu pri dodržaní princípu minimalizácie negatívnych dopadov na životné prostredie. Odpadové trosky produkované hutníckym priemyslom sa spracovávajú rôznym spôsobom, napr. úpravárenskou technológiou, pričom sa získava kovonosná zložka, ktorá sa využíva ako surovina pri metalurgickom procese. V súčasnej dobe sa najefektívnejšie javí využitie ako základnej suroviny pri výrobe troskového cementu¹. Podľa údajov z literatúry, betón môže obsahovať až 75 % odpadových materiálov vo forme kameniva a prídavok trosky dokonca umožňuje dosiahnutie lepších vlastností betónu (napríklad pevnosť v tlaku, objemová stabilita, odolnosť proti síranom a chloridom, požiarne odolnosť) oproti betónom z prírodného kameniva².

Boli prezentované aj výsledky, keď ako jediné kamenivo pri výrobe betónu bol použitý vysokopecný štrk, pritom boli zachované jeho pevnostné vlastnosti³.

Okrem spomínanej vysokopecnej trosky sa overuje možnosť využitia odpadových zlievarenských pieskov v kombinácii s teplárenským popolčekom ako náhrada drobného kameniva vo výrobe betónu⁴.

Vzhľadom na skutočnosť, že betón v súčasnosti je a zrejme zostane aj do budúcnosti základným stavebným materiálom, jeho produkcia je významným faktorom, ktorý sa podieľa na spotrebe surovín a energie a na druhej strane produkuje emisie všetkých skupenstiev do životného prostredia. Využitie odpadov pri výrobe betónu jednoznačne vylepší surovinovú bilanciu z pohľadu čerpania primárnych surovín a spotreby energie. Z pohľadu analýzy životného cyklu (LCA) výroba betónu musí spĺňať ekologické kritériá: od ťažby surovín, cez vlastné spracovanie až po konečné zneškodnenie produktu po dobu životnosti. V prípade využitia odpadov do betónu sa tento dostáva priamo do styku s podmienkami v danom prírodnom prostredí, kde nemožno hovoriť o vyluhovateľnosti v destilovanej vode.

Cieľom nášho príspevku je poukázať na vyluhovateľnosť vybraných látok (najmä ťažkých kovov) v odpadových troskách v rôznych vodných roztokoch.

2 Metódy

Sledovali sme vyluhovateľnosť odpadovej trosky z kuplových pecí vo vodných roztokoch podľa tabuľky. 1

Tab. 1 Základné parametre použitých vylúhovacích roztokov vody

Extrakčné činidlo	pH	vodivosť ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
demi voda	6,02	pod 1
pitná voda	7,26	285
minerálna voda	4,48	340
dažďová voda	4,70	78

Výluhy trosiek sme pripravili 24 hodinovým vylúhovaním 10 g trosky v 100 ml vodného roztoku podľa STN EN 12457-4⁵.

Stanovenie vybraných kovov

Kovy vo výluhu boli stanovené po predchádzajúcej mineralizácii mikrovlnným rozkladom metódou AAS (prístroj Thermo Fischer, model ICE 3500 Z).

Stanovenie elektrolytickej vodivosti

- bolo vykonané podľa STN EN 27888 Kvalita vody.

Stanovenie pH

- bolo vykonané podľa STN ISO 10523 Kvalita vody.

Charakteristika testovaného odpadu

troska A - čistá, drvená oceliarska troska z podniku A s veľkosťou zrna 0-4 mm (sušina 100%), chemické zloženie uvádzame podľa Ladomerského et al. (2009): SiO_2 (42,07%), Al_2O_3 (13,26%), Fe_2O_3 (4,31%), CaO (30,92%), MgO (5,58%), SO_3 (0,39%), K_2O (0,33%), Na_2O (0,35%), P_2O_5 (0,03%), TiO_2 (0,38%), MnO (0,86%), C_{total} (0,17%).

troska B - troska z výroby odlievok sivej liatiny z podniku B s prídavkom červeného kalu (6 kg / 1tonu liatiny), veľkosť zrna 0-4 mm (sušina 98,45%),

troska C - čistá troska z výroby odlievok sivej liatiny z podniku B, veľkosť zrna 0-4 mm (sušina 98,15%), chemické zloženie uvádzame podľa Ladomerského et al. (2009): CaO (17,24%), Al_2O_3 (18,51%), SiO_2 (49,84%), MnO (2,12%), Fe_2O_3 (5,06%), MgO (3,69%), P_2O_5 (0,05%), Na_2O (0,63%), K_2O (0,52%), TiO_2 (0,71%), SO_3 (0,69%), C_{total} (0,59%).

3 Výsledky a diskusia

Pripravené výluhy v jednotlivých typoch vody vykazovali mierne kyslé až alkalické pH, pričom vždy došlo k posunu smerom do alkalického oblasti (tab.1). Zvlášť výrazná bola zmena vodivosti (obr.1) najmä u dažďovej vody, kde prírastok vodivosti bol až 196 % u trosky B. Možno predpokladať vplyv nízkeho pH pôvodnej dažďovej vody ($\text{pH}=4,7$) a vplyv nízkeho stupňa mineralizácie dažďovej vody (vodivosť=78 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Pri nízkej hodnote pH ($\text{pH}=7,48$), ale relatívne vysokom stupni mineralizácie (vodivosť = 340 $\mu\text{S}/\text{cm}$) u minerálnej vody bol maximálny prírastok vodivosti oproti dažďovej vode výrazne nižší (82%). U štandardne používanej demineralizovanej vody pre prípravu výluhu z odpadu bol prírastok vodivosti podobný ako u minerálnej vody vo vzorkách B a C. Z uvedených výsledkov vyplýva, že najviac látok z odpadu sa uvoľňovalo do bežnej dažďovej vody. Táto skutočnosť je zaujímavá z hľadiska migrácie ťažkých kovov, keď výluh v demineralizovanej vode nemusí odrážať skutočné pomery v prírodnom prostredí. Čo sa týka rozdielov vo vyluhovateľnosti

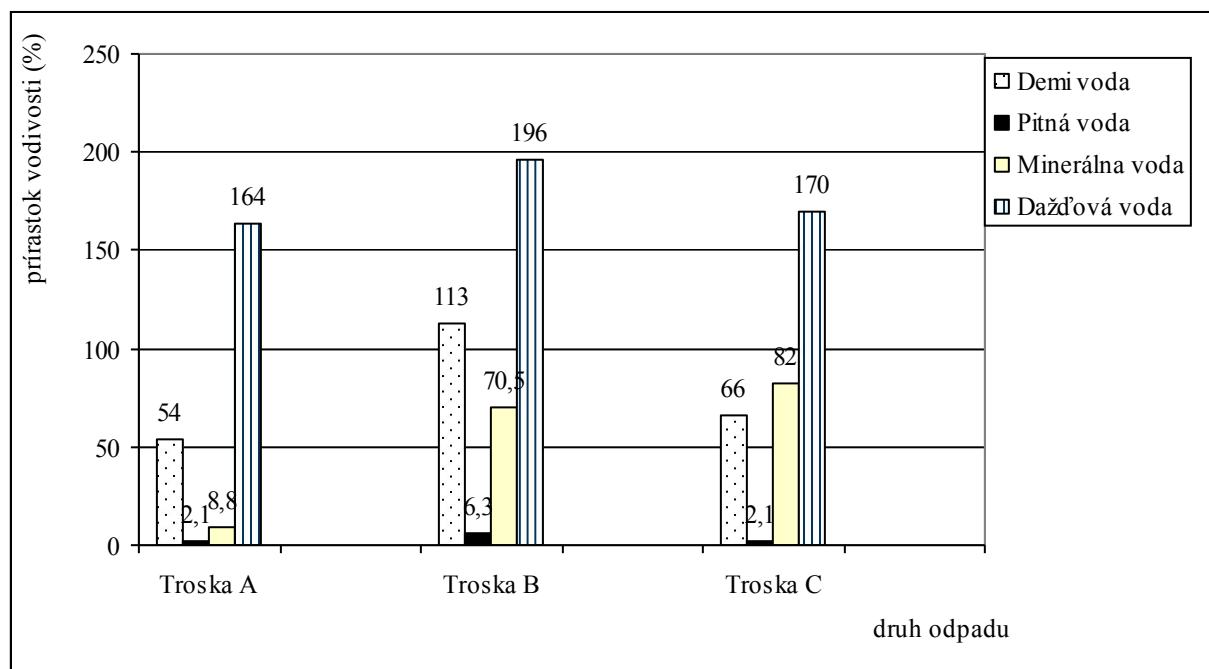
oceliarskej trosky, trosky z výroby odliekov sivej liatiny a trosky s prídavkom červeného kalu, najviac látok sa uvoľňovalo z trosky s prídavkom kalu.

Koncentráciu vybraných ťažkých kovov vo výluhoch prezentuje obr. 2, podobne ako pri meraní vodivosti najnižšie hodnoty boli namerané v demineralizovanej vode. Rozdiel v hodnotách je významný v minerálnej vode, hodnoty Ca a Mg sú približne 5x vyššie, u železa a mangánu sa hodnoty významne nelíšia. Medzi jednotlivými typmi vzoriek nie sú výrazné zmeny vo vyluhovateľnosti kovov, ale vzhľadom na extrakčné činidlo opäť najnižšie hodnoty kovov boli namerané v demineralizovanej vode.

Tabuľka 1 Výsledky základného rozboru výluhov

Typ vzorky	Demi voda		Pitná voda		Minerálna voda		dažďová voda	
	pH	vodivosť*	pH	vodivosť*	pH	vodivosť*	pH	vodivosť*
Troska A	7,87	54	7,17	291	7,73	370	8,20	206
Troska B	7,23	113	7,53	303	5,71	578	7,85	231
Troska C	8,90	66	7,95	291	5,84	619	8,20	211

* $\mu\text{S}/\text{cm}$

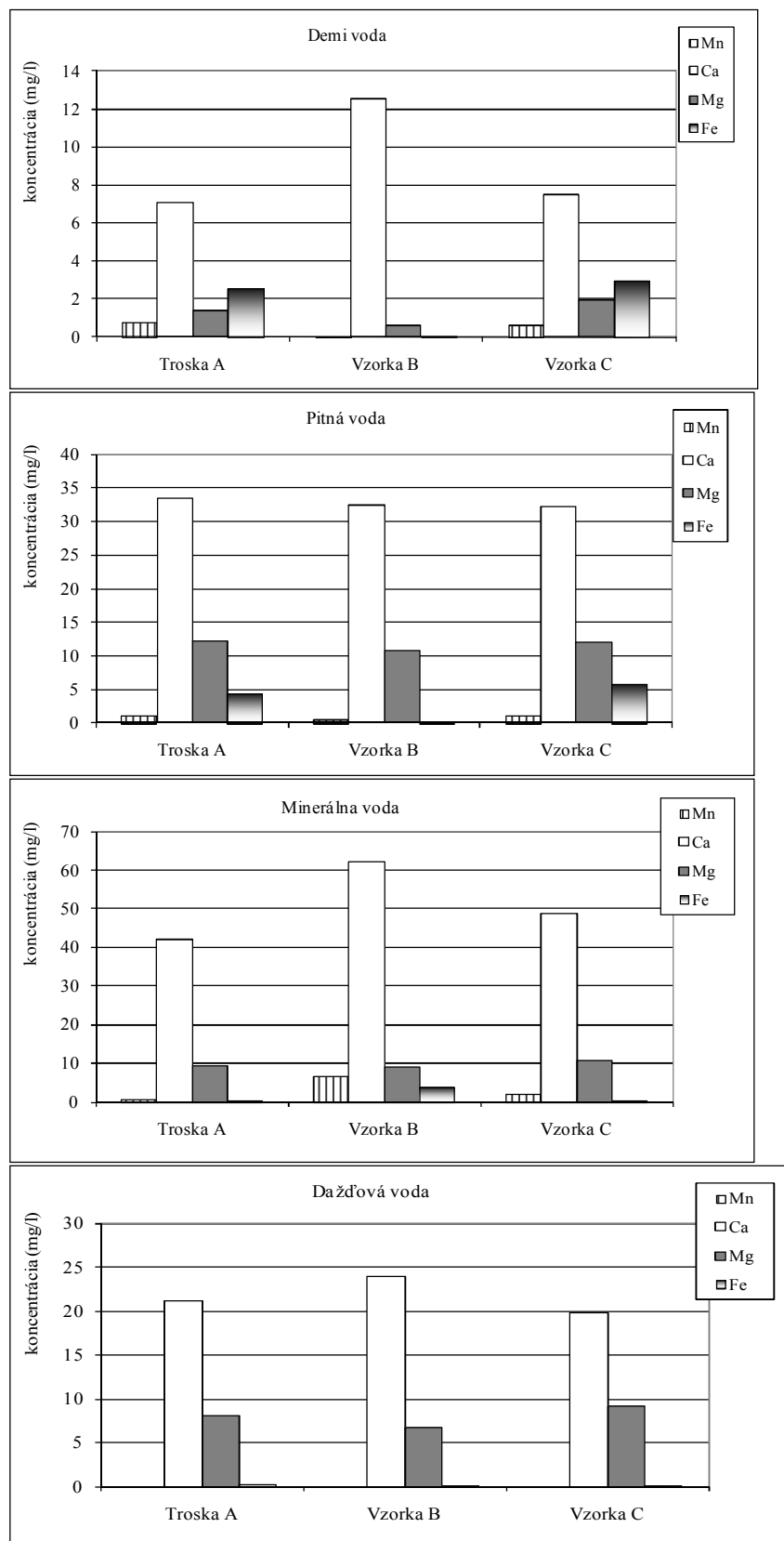


Obr. 1 Prírastok vodivosti v testovaných extrakčných činidlách

4 Záver

Práca sa zaoberá vyluhovateľnosťou odpadových materiálov (oceliarska troska, troska z výroby odliekov sivej liatiny, troska s prídavkom červeného kalu vznikajúceho pri výrobe hliníka) v rôznych vodných roztokoch (demineralizovaná voda, pitná voda, minerálna voda, dažďová voda). Z výsledkov vyplýva, že najnižšia vyluhovateľnosť vzhľadom na vodivosť bola dosiahnutá pri použití demineralizovanej vody, najvyššia pri dažďovej vode a vzorke s prídavkom červeného kalu. Mobilita meraných kovov (Mg, Ca, Mn, Fe) bola opäť najnižšia u demineralizovanej vody. Z nameraných výsledkov vyplýva, že odhad chovania sa

odpadových materiálov a výrobkov z odpadov v prírodnom prostredí je vhodné posudzovať v type výluhu, ktorý simuluje prírodné prostredie.



Obr. 2 Koncentrácia vybraných kovov v rôznych výluhoch

Práca vznikla za finančnej pomoci Agentúry na podporu vedy a techniky v rámci riešenia projektu APVV – 0555-07.

LITERATÚRA

1. LADOMERSKÝ, J., NOSÁL, E., HRONCOVÁ, E., 2009: Výskum možnosti zhodnocovania trosiek z kuplových pecí. In: Waste Forum. České ekologické manažérske centrum, ročník 2009, číslo 2, s. 125-132. ISSN 1804-0195
2. LEDEREROVÁ, J., et al.: Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. In: Stavebnictví číslo: 04/08, dostupné na: <http://www.casopisstavebnictvi.cz/clanek.php?detail=753>
3. DEMETER, P. et al: Využitie troskotvorného štrku na výrobu betónov. In: Acta Metallurgica Slovaca, 14, 2008, s.84-92.
4. LALIK, V., SAMUELČÍK, K.: Možnosti využitia vybraného odpadu pri výrobe betónových prefabrikátov, čerstvého betónu a transportbetónu. In: Zborník z konferencie s medzinárodnou účasťou. Znovupoužitie materiálov na stavebné účely. Štrbské Pleso, 2008, s. 107-111.
5. STN EN 12457-4. (2006) Charakterizácia odpadov. Vylúhovanie. Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadových materiálov a kalov. Časť 4: Jednostupňová dávková skúška pri pomere kvapaliny a tuhej látky 10 l/kg materiálov s veľkosťou častíc menšou ako 10 mm (bez zmenšovania veľkosti alebo so zmenšovaním veľkosti)

LEACHATE OF CHOSEN ANORGANIC WASTES

ABSTRACT: The paper is dealing with determination the selected indicators of the slag leachates (conductivity, concentration: Mg, Ca, Mn, Fe). Leachates were prepared with mixing 1 part waste and 10 part various water solutions (rain water, mineral water, drink water, demineralized water). We tested two kind of the metallurgical waste slage and mixture of the slage with red mud from Al production. We found out the notable increase in conductivity in rain water and metal mobility in mineral water mainly. The lowest results were obtained in demineralized water leachates. The results are showing that estimated behaviour of waste materials and waste products is necessary to examine in type of leachate simulating the natural environment.

KEY WORDS: waste slage, leachate of waste, heavy metals

SEZÓNNA DYNAMIKA OBSAHU FOTOSYNTETICKÝCH PIGMENTOV V ASIMILAČNÝCH ORGÁNOCH RÔZNYCH DRUHOV IHLIČNATÝCH DREVÍN

Katarína Kotvasová, Marek Skoršepa

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: V príspevku sa zaoberáme sledovaním sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických farbív v asimilačných orgánoch vybraných druhov ihličnatých drevín. Spektrofotometricky sme stanovili koncentrácie chlorofylov a karotenoidov v ihličí rôzneho veku v nasledovných druhoch ihličnanov: smrekovec opadavý (*Larix decidua* L.), tis obyčajný (*Taxus baccata* L.), borovica lesná (*Pinus silvestris* L.), jedľa biela (*Abies alba* L.) a smrek obyčajný (*Picea abies* L.). Získané údaje môžu pomôcť k lepšiemu pochopeniu sezónnych zmien obsahu rastlinných pigmentov v asimilačných orgánoch ihličnanov.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: asimilačné orgány; ihličnany; fotosyntetické pigmenty; chlorofyl; karotenoidy

1 Úvod

Lesné dreviny sú v prírodných podmienkach vystavené pôsobeniu rôznych prírodných a antropogénnych stresových faktorov. Ich pôsobenie nie je vo väčšine prípadov izolované, dochádza k ich vzájomnému prekryvaniu sa.

Pri sledovaní sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín prichádzajú do úvahy ako vonkajšie ekologické faktory najmä svetlo, teplo, voda a zloženie pôdy. Medzi vnútorné faktory, ktoré vyvolávajú sezónne zmeny rastlinných pigmentov, patria najmä fenofázy - kvitnutie, rast plodov, tvorba púčikov a akumulácia zimných rezerv. Keďže listy ihličnatých drevín dosahujú vek niekoľkých rokov, na obsah pigmentov má značný vplyv ročné obdobie (aj zimné) a vek listov.

V priebehu ontogenézy je potrebné obsah chlorofylu v liste chápať ako výsledok rovnováhy medzi ich biosyntézou a degradáciou. Začiatočná syntéza väčšinou prebieha rýchlejšie ako degradácia na konci vegetácie. Degradáciou chlorofylov dochádza k odkrývaniu karotenoidov, ktoré ihličiu dodávajú rozličné zafarbenie. Časové trvanie celej krivky je však odlišné podľa životnosti rastliny, resp. jednotlivých listov.

Fotosyntetický aparát lesných drevín je terčom pôsobenia mnohých prírodných a antropogénnych stresových faktorov. V súčasnosti preto patrí k závažným problémom spoločnosti zistenie príčin zhoršovania zdravotného stavu lesa a vypracovanie účinných opatrení pre starostlivosť o lesné ekosystémy. Z tohto pohľadu sú významné výskumné metódy, ktoré diagnostikujú zmeny fyziologických funkcií lesných drevín. Tieto metódy dokážu signalizovať rôzne formy ich poškodenia, ešte pred prejavom sa viditeľných symptómov. Za vhodný bioindikačný znak hodnotenia zdravotného stavu lesných drevín sú vo všeobecnosti považované zmeny asimilačných pigmentov, prípadne vznik ich degradačných produktov.

Cieľom práce bolo sledovať sezónnu dynamiku obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov ihličnatých drevín. Získané výsledky môžu prispieť k porozumeniu zákonitostí sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín. Zároveň môžu poukázať na zdravotný stav skúmaných rastlín a na zmeny fyziologických a biochemických procesov na bunkovej úrovni, ktoré predchádzajú prejavom viditeľných symptómov.

Na výskum bolo zvolených 5 druhov ihličnatých stromov: smrekovec opadavý (*Larix decidua* L.), tis obyčajný (*Taxus baccata* L.), borovica lesná (*Pinus silvestris* L.), jedľa biela (*Abies alba* L.) a smrek obyčajný (*Picea abies* L.).

Vzorky boli odoberané v západnej časti pohoria Veľká Fatra, v lokalite približne 6 km východne od Turčianskych Teplíc, medzi obcami Čremošné a Horná Štubňa. Lokalita odberu je v nadmorskej výške približne 649 m. V blízkosti miesta odberu vzoriek sa nachádzala cestná komunikácia.

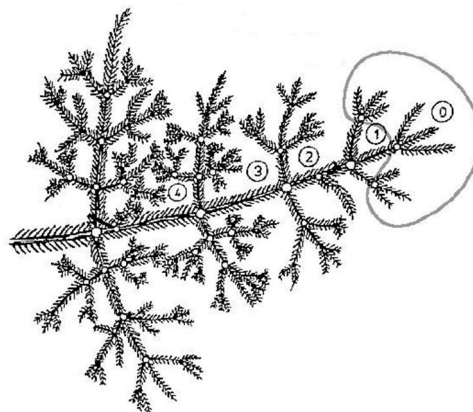
2 METÓDY

2.1 Odber vzoriek

Z každého druhu ihličnanu boli na analýzu zvolené tri jedince, na ktorých sme sledovali obsah fotosyntetických pigmentov v ihličí rôzneho veku. Najmladšie výhonky sme označili ako **0** (vzorky nultého ročníka). Staršie výhonky (vetvičky) sme označili podľa ich veku ako **1**, **2**, a **3** (vzorky, resp. ihličie prvého, druhého a tretieho ročníka) (obr. 1).

Pre každý ročník sme v priebehu vegetačného obdobia v roku 2009 odoberali vetvičky z troch rôznych častí koruny vybraných jedincov a ich zmiešaním sme získali výslednú vzorku (daného ročníka) na spracovanie. Začiatok odberu vzoriek sme stanovili na mesiac apríl, pretože v tomto období sa listy stromov začínali naplno rozvíjať.

Odbery vzoriek sme vykonávali v dvojtyždňových intervaloch počas celého vegetačného obdobia od 26.4.2009 do 25.10.2009. Ihlice vzoriek nultého ročníka smrekovca opadávého sme odoberali z krátkych vetvičiek predchádzajúceho roka, čo je v súlade s publikovanou metodikou¹. Pre borovicu lesnú a tis obyčajný sme odoberali vzorky nultého, prvého a druhého ročníka, pre jedľu bielu a smrek obyčajný vzorky 0., 1., 2. a 3. ročníka.



Obr. 1 Výber ihličia¹

2.2 Vlastné stanovenie

Vlastné stanovenie fotosyntetických pigmentov bolo uskutočnené štandardnou a na tento účel často používanou metodikou podľa Lichtenthalera.² 0,2 g rastlinného materiálu sme rozotreli v trecej miske spolu s 20 cm³ 80 % acetónu a malým množstvom kremičitého piesku a MgCO₃ (zamedzuje tvorbe produktu degradácie chlorofylu - feofytínu). Po prefiltrovaní extraktu pigmentov sme spektrofotometricky odmerali absorbanciu číreho acetónový extraktu oproti extrahovadlu pri vlnových dĺžkach 470, 646,8 a 663 nm.

Koncentráciu pigmentov v extrakte v mg.dm⁻³ vypočítame podľa Lichtenthalerových vzťahov (Tab. 1)² a získanú hodnotu prepočítame na sušinu (mg.g⁻¹ s. hm.).

Tab. 1

Vzt'ahy na výpočet obsahu fotosyntetických pigmentov v mg.dm⁻³ pre acetón ($\varphi = 80\%$)^{2,3}

chlorofyl a	$c_a = 12,25 \cdot A_{663,2} - 2,79 \cdot A_{646,8}$
chlorofyl b	$c_b = 21,50 \cdot A_{646,8} - 5,10 \cdot A_{663,2}$
celkový obsah chlorofylov	$c_{a+b} = 7,15 \cdot A_{663,2} + 18,71 \cdot A_{646,8}$
celkový obsah karotenoidov	$c_{x+c} = (1000 \cdot A_{470} - 1,82 \cdot c_a - 85,02 \cdot c_b) / 198$

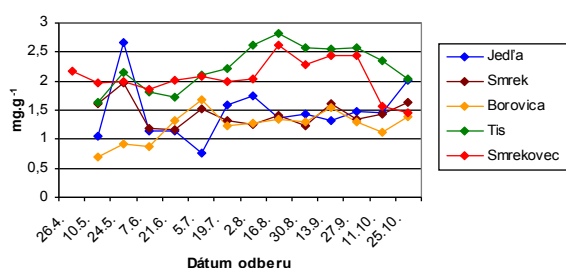
Tento spôsob sme vykonali pre jednotlivé ročníky vybraných ihličnanov dvakrát. Spolu sme tak na vlastné stanovenie koncentrácie rastlinných pigmentov spracovali 15 vzoriek z jedného dňa zberu.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

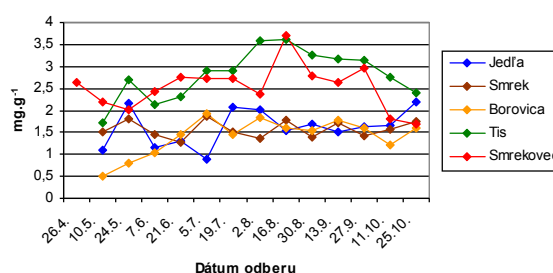
V rámci sledovania sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických farbív v asimilačných orgánoch vybraných druhov ihličnatých drevín, sme v priebehu vegetačného obdobia 2009 stanovovali koncentráciu chlorofylov a karotenoidov. Sledované boli nasledovné parametre: obsah *chlorofylu a*, obsah *chlorofylu b*, celkový obsah *chlorofylu a a b* ($a+b$), pomer *chlorofylu a* ku *chlorofylu b* (a/b), celkový obsah *karotenoidov* ($x+c$) a tiež pomer celkového obsahu *chlorofylov* k celkovému obsahu *karotenoidov* ($a+b/x+c$). Obsah sledovaných farbív je prepočítaný na jednotku suchú hmotu vzorky [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm].

3.1 Sezónna dynamika obsahu fotosyntetických pigmentov v ihličí nultého ročníka

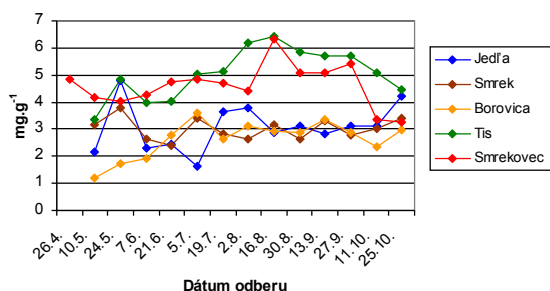
Priebeh sezónnych zmien sledovaných parametrov súhrnne pre nulté ročníky vzoriek všetkých analyzovaných rastlín uvádzame na obr. 2 až 7.



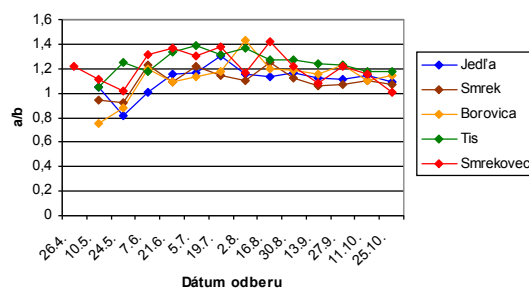
Obr. 2 Obsah *chlorofylu a* [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]



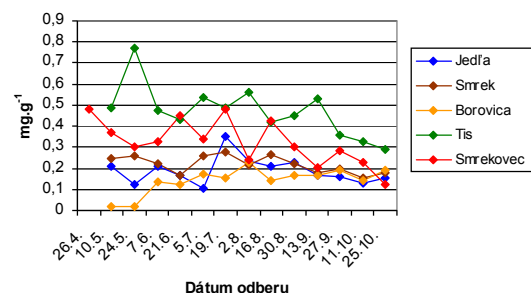
Obr. 3 Obsah *chlorofylu b* [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]



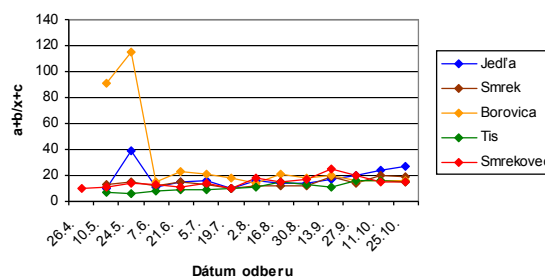
Obr. 4 Celkový obsah *chlorofylu a+b* [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]



Obr. 5 Pomer *chlorofylu a a b* (a/b) [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]



Obr. 6 Celkový obsah *karotenoidov* ($x+c$) [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]



Obr. 7 Pomer celkového obsahu *chlorofylov* k celkovému obsahu *karotenoidov* ($a+b/x+c$) [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ s. hm.]

Smrekovec opadavý (*Larix decidua* L.)

Ako vidieť z uvedených grafov, dátum odberu asimilačných orgánov má významný vplyv na zistené hodnoty koncentrácie sledovaných pigmentov. Na obrázkoch 2 a 3 uvádzame zmeny koncentrácie *chlorofylu a* a *chlorofylu b*. Podľa výsledkov môžeme usúdiť, že dynamika obsahu obidvoch pigmentov je rovnaká. Podľa odbornej literatúry⁴⁻⁸ sa pomer ich zastúpenia v priebehu ontogenézy chloroplastov a listov mení nasledovne: najprv prevláda chlorofyl a, následne dochádza k vyrovnaniu, a nakoniec prevládne chlorofyl a. To sa potvrdilo aj pri našej analýze. Porovnaním kriviek obidvoch pigmentov môžeme usúdiť, že v rámci sezónnych zmien je z chlorofylov stabilnejší *chlorofyl b*. K jeho zmenám dochádza obvykle po zmenách *chlorofylu a*.

Pomer medzi koncentráciou *chlorofylu a* a *chlorofylu b* je znázornený na obr. 5. Z grafu je zrejmé, že pomer nie je stály. Je známe, že pri zabrzdení tvorby *chlorofylu a* môže *chlorofyl b* ďalej vznikať v rámci zásoby aktívnych molekúl *chlorofylu a*. Preto môže vzájomný pomer koncentrácií oboch *chlorofylov (a/b)* v priebehu vegetácie kolísať.

Ku koncu vegetačnej periódy nastáva pred definitívnym poklesom koncentrácie chlorofylu jeho prechodný vzostup. Dokazujú to aj výsledky našich meraní. Hromadenie chlorofylov počas ich sezónnych zmien znázorňuje obr. 4.

V jesennom období sme na ihličí smrekovca pozorovali jeho značné žltnutie. Táto etapa ontogenézy, ktorá sa navonok prejavila zmenou zafarbenia ihličia, je podmienená degradáciou pigmentov - najmä chlorofylov. Ich prudký pokles sme zaznamenali v októbri (obr. 4).

Obsah *karotenoidov* a ich pomer ku *chlorofylom* uvádzame na obr. 6 a 7. Ako je vidieť z obr. 6, koncentrácia *karotenoidov* je na jar, pri vyrastaní ihlíc, pomerne vysoká, neskôr trochu poklesne a počas vegetácie v podstate kopíruje zmeny chlorofylov. Tento priebeh zmien koncentrácie karotenoidov súvisí pravdepodobne s tým, že smrekovec, na rozdiel od väčšiny ostatných ihličnanov, obmieňa ihlicové listy každý rok, podobne ako listnaté dreviny, pri ktorých sa podľa Šestáka⁹ trend zmien karotenoidov počas vegetácie listu podobá zmenám chlorofylov.

Krivka pomeru chlorofylov ku karotenoidom sa v priebehu vyrastania a narastania ihlíc má najskôr stúpajúcu tendenciu, na konci vegetácie však prudko klesá (obr. 7).

Ďalšie ihličnaté stromy, na ktorých sme sledovali sezónne zmeny koncentrácie chlorofylov a karotenoidov - tis obyčajný, borovica lesná, jedľa biela a smrek obyčajný, patria medzi vždyzelené dreviny. Tieto ihličnany však netvoria nové výhonky ihneď po ukončení obdobia vegetačného pokoja, pretože majú ešte asimilačné orgány z minulých rokov. Z tohto dôvodu sme s ich odberom začali až v máji.

Tis obyčajný (*Taxus baccata* L.)

Aj v ihličí tejto dreviny môžeme v priebehu celej vegetačnej sezóny sledovať zmeny koncentrácie chlorofylov vyvolané vplyvom ekologických faktorov - predovšetkým svetlom a teplotou. Na jar, po vyklíčení púčikov, sa obsah *chlorofylu a* (obr. 2) a *chlorofylu b* (obr. 3) zvyšuje až po maximum v auguste. V jesennom období, keď sa dni skracujú a mení sa intenzita a dĺžka času osvetlenia v striedaní s tmou, môžeme sledovať pokles koncentrácie týchto fotosyntetických pigmentov. Rovnako aj nízke teploty blížiacej sa zimy ovplyvňujú odbúravanie obsahu chlorofylu. *Chlorofyl b* reaguje na vonkajšie podnety až po zmene *chlorofylu a*. Charakter ich kriviek je takmer rovnaký.

Ak zoberieme do úvahy vznik *chlorofylu b* z podföndu tzv. mladých aktívnych molekúl chlorofylu, nie je pre nás prekvapujúce, že pomer *chlorofylov a/b* (obr. 5), je v období rozvíjania ihlíc vyšší ako na konci vegetácie.

Výrazné zníženie koncentrácie *karotenoidov* sme zaznamenali v poslednom mesiaci odberu ihličia (obr. 6). V tomto mesiaci sme na ihličí nultého ročníka nespozorovali žiadnu zmenu sfarbenia ako u ihlíc smrekovca, čo je spôsobené pravdepodobne tým, že vplyvom spomínaných ekologických faktorov nastala degradácia skôr ako u chlorofylov, čo zabránilo ich odkrytiu spôsobujúceho zmeny sfarbenia listov.

Borovica lesná (*Pinus silvestris* L.)

Dynamika obsahu *chlorofylov a* a *b*, znázornená na obr. 2 a 3, má približne rovnaký priebeh. U obidvoch pigmentov môžeme od mája do začiatku júna pozorovať nárast ich koncentrácie až po maximum v júli. Negatívny vplyv nízkych jesenných teplôt je spojený s degradačnými procesmi týchto pigmentov, pričom začiatočná syntéza prebieha zvyčajne rýchlejšie ako na konci vegetačného obdobia.

Zaujímavý je prudký pokles pomeru medzi množstvom *chlorofylov a* a *karotenoidov* (obr. 7). Tento pokles je pravdepodobne dôsledkom vysokej tvorby *chlorofylov* na začiatku vegetačného obdobia (obr. 4). Z fyziologického hľadiska však ide o normálny úkaz.

V prípade obsahu *karotenoidov* (obr. 6) boli zistené najnižšie koncentrácie týchto pigmentov v prvom mesiaci odberu, čo je z fyziologického hľadiska pre tieto pigmenty normálne. Náhlý pokles hodnoty koncentrácie na začiatku augusta je výsledok predjesenného hromadenia *chlorofylov* v chloroplastoch.

Jedľa biela (*Abies alba* L.)

Celkový obsah *chlorofylov*, znázornený na obr. 4, sa po vytvorení mladých ihlíc zvyšuje a následne sa zníži. Jeho ďalší nárast môžeme sledovať v letnom období. Fázy, ktoré sú charakterizované zvýšeným obsahom *chlorofylu*, napríklad vplyvom teploty a svetla v letnom období, sa prechodne vyznačujú vyšším pomerom oboch *chlorofylov a/b* (obr. 5).

Smrek obyčajný (*Picea abies* L.)

Z charakteru kriviek znázornených na obr. 2 a 3 môžeme aj v prípade smreka potvrdiť, že v rámci sezónnych zmien sa za stabilnejší chlorofyl pokladá *chlorofyl b*.

Pomer *chlorofylu a* ku *chlorofylu b* (obr. 4) však v priebehu sledovaného obdobia kolíše. Príčinou môže byť na jednej strane prítomnosť už spomínaných aktívnych molekúl *chlorofylu a*, z ktorých sa tvorí *chlorofyl b*, a na druhej strane zánik už neaktívnych starých molekúl.

Zmeny koncentrácie *karotenoidov* v ihličí smreka uvedené na obr. 6. majú podobný priebeh ako zmeny obsahu chlorofylov - kopírujú zmeny chlorofylov.

3.2 Vzájomné porovnanie sledovaných parametrov v ihličí nultých ročníkov všetkých druhov ihličnanov

Z porovnania jednotlivých parametrov môžeme usúdiť, že v obsahu chlorofylov a karotenoidov v ihličí existujú značné rozdiely medzi jednotlivými druhmi sledovaných ihličnatých drevín. Najväčšie koncentrácie týchto farbív boli namerané v ihličí tisu obyčajného a smrekovca opadavého (obr. 4 a 6). Ich obsah je oproti ostatným druhom ihličnanov viditeľne vyšší. Súvisí to pravdepodobne s ich adaptáciou na podmienky osvetlenia. Náročnosť jednotlivých druhov drevín na intenzitu žiarenia a jej trvanie je veľmi rôznorodá. Rovnako aj v tvorbe *chlorofylu*, ktorý je v kladnej korelácii s teplotou vzduchu, existujú podstatné zmeny v rámci jednotlivých druhov skúmaných ihličnanov.

Ako ihlicové listy, tak aj chloroplasty podliehajú ontogenéze, v dôsledku toho, že sú živé. Vieme, že aj rýchlosť a intenzita ontogenézy chloroplastov je odlišne závislá od požiadaviek na teplotu, svetlo a pod. Najvyššie koncentrácie chlorofylov, ktoré boli namerané v ihličí tisu obyčajného (obr. 4), súvisia pravdepodobne aj s tým, že táto drevina patrí k tieňomilným

rastlinám. Tieto rastliny majú v porovnaní s chloroplastami svetlomilných rastlín (borovica, smrekovec) väčšie rozmery a obsahujú aj viac chlorofylu.

Na obr. 5 uvádzame porovnanie pomeru *chlorofylu a* a *chlorofylu b* u všetkých ihličnanov. Tento pomer patrí medzi základné ukazovatele zdravotného stavu rastlín a podľa odbornej literatúry sa táto hodnota za normálnych okolností pohybuje medzi 2 - 3. V našich výsledkoch sme počas vegetačného obdobia zaznamenali postupný nárast jeho hodnôt, avšak jeho hodnota vystúpila maximálne na úroveň 1,4. Z toho usudzujeme, že všetky skúmané dreviny, rastúce v tej istej lokalite, sú pravdepodobne vystavené tomu istému pôsobeniu nepriaznivých faktorov vonkajšieho prostredia, ktoré spôsobujú určitý stupeň zaťaženia organizmu. Keďže samotné pigmentové analýzy nie sú na diagnostické účely vhodné, odporúča sa ich kombinácia s inými fyziologicko-biochemickými metódami.

3.3 Vplyv veku ihličia na obsah fotosyntetických pigmentov

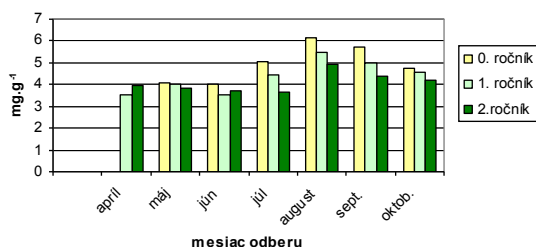
Obsah pigmentov je v ihličnanoch okrem ročného obdobia ovplyvňovaný aj vekom ihličia. Grafické znázornenie jednotlivých sledovaných parametrov v ihliciach prvého, druhého a tretieho ročníka (1., 2., 3.), pre jednotlivé dreviny znázorňujú grafy na obr. 8 - 23. Pre lepšiu názornosť uvádzame výsledky priemerných koncentrácií pigmentov v rámci jednotlivých ročníkov, za jednotlivé mesiace (namiesto dátumov odberov).

Pre tis obyčajný sme na porovnanie obsahu pigmentov vo vzorkách nultého ročníka stanovovali koncentrácie pigmentov aj v ihličí prvého a druhého ročníka (obr. 8 - 11).

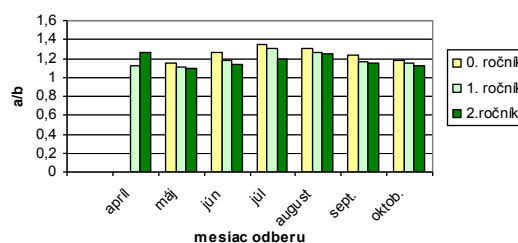
Ako vidieť z obr. 8, obsah chlorofylov sa s pribúdajúcim vekom ihličia značne znižuje. Tento úbytok chlorofylu môžeme odôvodniť starnutím ihličia, ktoré sme v ihličí druhého ročníka sledovali aj zmenou zafarbenia ihlíc na oranžovo. Zmena zafarbenia ihličia bola podmienená predovšetkým degradáciou chlorofylov. Skoro úplné vymiznutie chloroplastov odкрýva karotenoidy, dodávajúce ihličiu rozličné zafarbenie. Aj keď ihlice tisu sú trváce, v našom prípade ovplyvnil nástup senescencie u týchto vzoriek pravdepodobne aj vek rastliny.

Dynamika obsahu chlorofylov, je v rámci jednotlivých ročníkov približne rovnaká, odlišuje sa len rozdielnym množstvom týchto pigmentov.

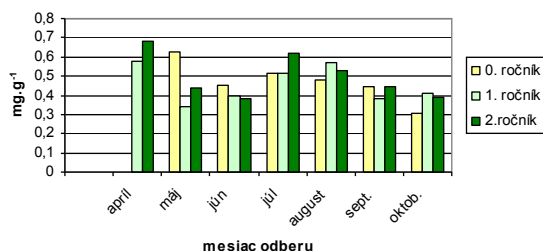
Aj u karotenoidov sme zaznamenali závislosť ich obsahu od veku ihličia. Zvýšené koncentrácie týchto pigmentov v ihliciach 1. a 2. ročníka sme pozorovali v mesiaci apríl a na konci vegetačného obdobia (obr. 10), kedy sa ich obsah so zvyšujúcim sa vekom ihličia zväčšuje. Tieto zmeny súvisia s nižším obsahom chlorofylov v tom istom období.



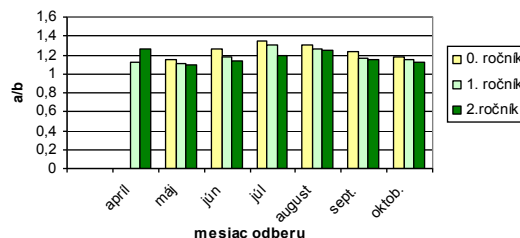
Obr. 8 Tis obyčajný, celkový obsah *chlorofylu a+b* [mg.g⁻¹ s. hm.]



Obr. 9 Tis obyčajný, pomer *chlorofylu a* a *b* (a/b) [mg.g⁻¹ s. hm.]



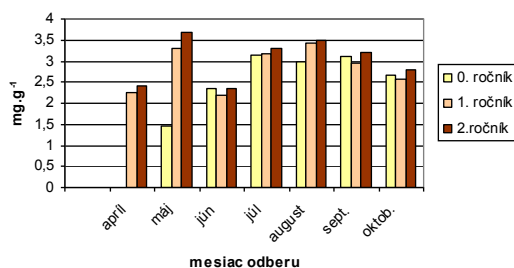
Obr. 10 Tis obyčajný, celkový obsah karotenoidov ($x+c$) [mg.g⁻¹ s. hm.]



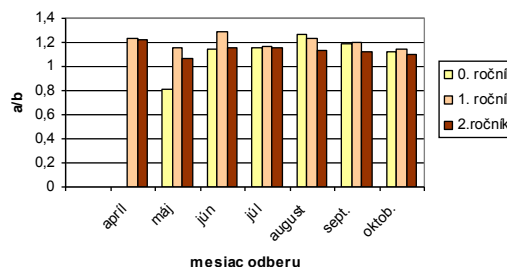
Obr. 11 Tis obyčajný, pomer celkového obsahu chlorofylov k celkovému obsahu karotenoidov ($a+b/x+c$)

Na borovici lesnej sme zmeny v obsahu pigmentov v priebehu ontogenézy a starnutia ihlíc sledovali, na porovnanie so vzorkami 0. ročníka, vo vzorkách 1. a 2. ročníka. Na jedli bielej a smreku obyčajnom sme vzorky 0. ročníka, okrem vzoriek 1. a 2. ročníka, porovnávali aj s obsahom pigmentov v ihličí 3. ročníka (obr. 12 - 23).

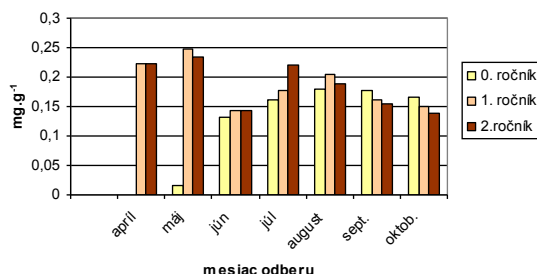
Porovnanie obsahu jednotlivých pigmentov a ich vzájomných pomerov v závislosti od veku ihlíc borovice lesnej uvádzame na obr. 12 - 15.



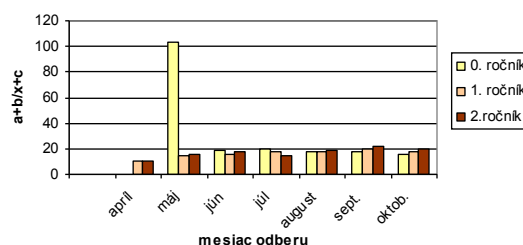
Obr. 12 Borovica lesná, celkový obsah chlorofylu $a+b$ [mg.g⁻¹ s. hm.]



Obr. 13 Borovica lesná, pomer chlorofylu a a b(a/b) [mg.g⁻¹ s. hm.]

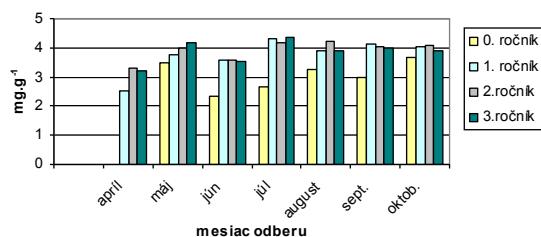


Obr. 14 Borovica lesná, celkový obsah karotenoidov ($x+c$) [mg.g⁻¹ s. hm.]

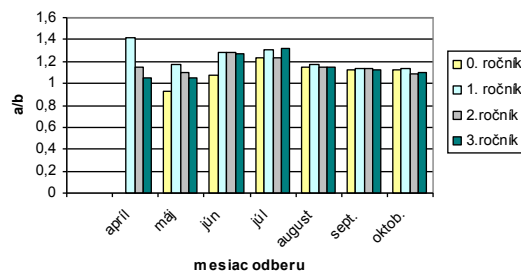


Obr. 15 Borovica lesná, pomer celkového obsahu chlorofylov k celkovému obsahu karotenoidov ($a+b/x+c$)

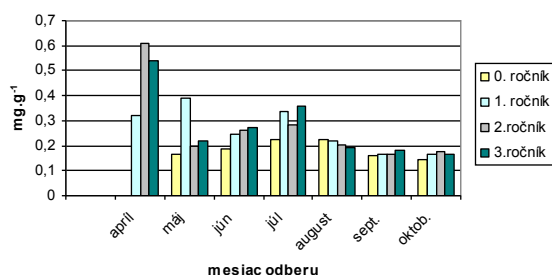
Obsah fotosyntetických pigmentov v ihličí 0., 1., 2. a 3. ročníka jedle bielej znázorňujú nasledujúce obrázky.



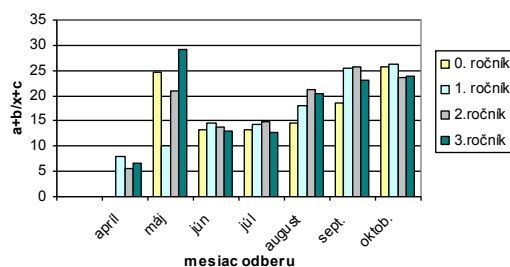
Obr. 16 Jedľa biela, celkový obsah *chlorofylu a+b* [mg.g^{-1} s. hm.]



Obr. 17 Jedľa biela, pomer *chlorofylu a* a *b* (a/b) [mg.g^{-1} s. hm.]



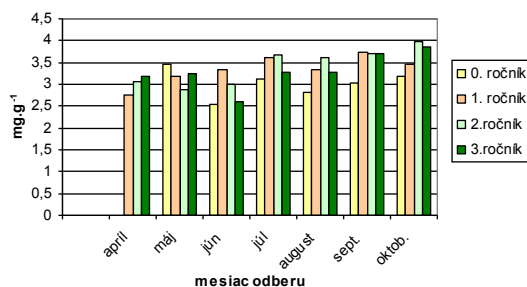
Obr. 18 Jedľa biela, celkový obsah *karotenoidov* ($x+c$) [mg.g^{-1} s. hm.]



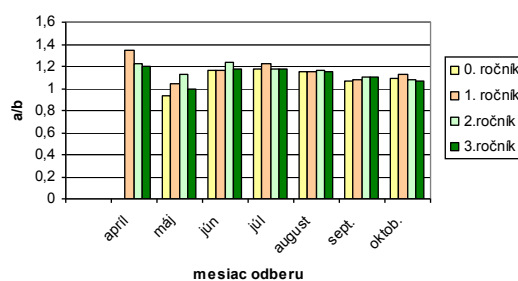
Obr. 19 Jedľa biela, pomer celkového obsahu *chlorofylov* k celkovému obsahu *karotenoidov* ($a+b/x+c$)

Zmeny koncentrácií *chlorofylov* a *karotenoidov* v ihličí rôzneho veku u smreka obyčajného sú znázornené na obr. 20 - 23.

U týchto drevín sme na rozdiel od tisu zistili vyššie koncentrácie *chlorofylov* v staršom ihličí (obr. 12, 16, 20). Nižšie koncentrácie týchto pigmentov vo vzorkách nultého ročníka sú pravdepodobne zapríčinené tým, že ich ihlice na začiatku ontogenézy nedosahujú plnú listovú plochu, na rozdiel od dospelých ihlič, a preto majú v porovnaní s nimi nižší obsah *chlorofylu*. Z toho môžeme usúdiť, že obsah *chlorofylov* je stálejší v dospelých listoch.

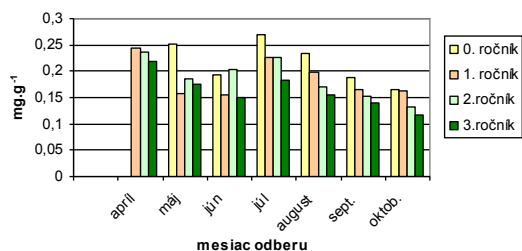


Obr. 20 Smrek obyčajný, celkový obsah *chlorofylu a+b* [mg.g^{-1} s. hm.]

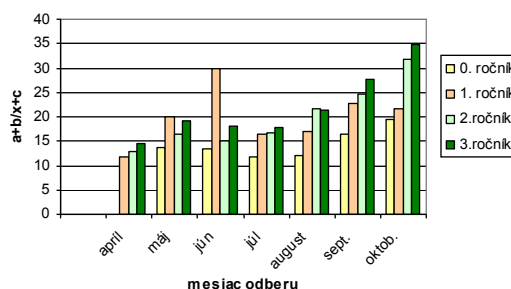


Obr. 21 Smrek obyčajný, pomer *chlorofylu a* a *b* (a/b) [mg.g^{-1} s. hm.]

Celkový obsah *karotenoidov* u týchto drevín je v jednotlivých ročníkoch znázornený na obrázkoch 14, 18 a 22. Výrazne vysoké koncentrácie týchto pigmentov sme u borovice a jedle zaznamenali v apríli (obr. 14 a 16), čo súvisí s nízkymi koncentraciami *chlorofylových* pigmentov v tom istom mesiaci. Zmeny obsahu *karotenoidov* v podstate kopírujú zmeny koncentrácie *chlorofylov*.



Obr. 22 Smrek obyčajný, celkový obsah karotenoidov ($x+c$) [mg.g⁻¹ s. hm.]



Obr. 23 Smrek obyčajný, pomer celkového obsahu chlorofylov k celkovému obsahu karotenoidov ($a+b/x+c$)

Zistili sme, že výrazné zmeny obsahu rastlinných pigmentov súvisiace s vekom ihličia sú v rámci jednotlivých druhov ihličnanov odlišné. Obdobie nástupu senescencie závisí okrem druhu rastliny aj od druhu buniek a ich lokalizácie v pletive a od pôsobenia faktorov prostredia.

4 ZÁVER

Na dynamiku obsahu rastlinných pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín vplyvajú mnohé faktory prostredia. Fyziologické zmeny chlorofylov a karotenoidov v asimilačných orgánoch lesných drevín sú veľmi úzko naviazané na zmeny v rámci ontogenézy i na zmeny ekologických faktorov daného stanovišťa. Výrazné zmeny obsahu rastlinných pigmentov súvisia aj s vekom ihličia a v rámci jednotlivých druhov ihličnanov sú odlišné.

Fyziologické funkcie stromov ovplyvňujú aj stresové faktory biotického alebo abiotického pôvodu. Veľkosť a časové trvanie ich pôsobenia sú dôležité z toho dôvodu, že rozhodujú, či rastlinný systém zostane v rámci svojej reakčnej normy alebo vplyvu stresu podľahne.

V rámci nášho výskumu sme v ihličí všetkých sledovaných druhov ihličnanov v prípade obsahu jednotlivých chlorofylov a ich vzájomného pomeru namerali podpriemerné hodnoty. Analýza uvedených pozorovaných parametrov v našom výskume poukazuje na zhoršený fyziologický stav všetkých uvedených ihličnatých druhov a na pravdepodobné zaťaženie lokality vplyvom stresových faktorov.

Aj keď sú analýzy pigmentov považované za vhodný bioindikačný znak hodnotenia zdravotného stavu lesných drevín, nemožno ich pokladať za špecifický indikátor prostredia, v ktorom rastliny rastú, pretože sú ovplyvňované aj mnohými ďalšími biotickými a abiotickými faktormi. Použitie analýzy pigmentov na diagnostické účely je zmysluplné len v kombinácii s ďalšími fyziologicko-biochemickými metódami. Preto na potvrdenie našich zistení je potrebné pigmentové analýzy doplniť ďalšími analýzami.

Základným a pre bioindikáciu zásadným rozdielom medzi lesnými drevinami a ostatnými rastlinami je ich dlhovekosť, ktorá spôsobuje, že fungujú ako bioakumulátory škodlivých vplyvov prostredia. Z doterajších poznatkov je zrejmé, že zmeny v lesných ekosystémoch prebiehajú veľmi rýchlo. K obmedzeniu a zabráneniu škôd na lesných ekosystémoch môže prispieť rýchly a nepretržitý tok informácií o dynamike a trendoch poškodenia lesných ekosystémov.

LITERATÚRA

1. RAUTIO, P., FÜRST, A., STEFAN, K., RAITIO, H., BARTELS, U.: Sampling and Analysis of Needles and Leaves. Manual Part XII. *Manual on methods and criteria for*

- harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*, Hamburg : UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, 2010. 19 pp. ISBN: 978-3-926301-03-1.
2. LICHTENTHALER, H.: Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes. *Methods in Enzymology*, vol. 148, 1987, pp. 350 – 382.
 3. SKORŠEPA, M., VACULČÍKOVÁ, D., CEJPEK, K.: *Biochemické experimentálne metódy*. 1. vyd. Banská Bystrica : FPV UMB, 2008, 203 s. ISBN 978-80-8083-570-5.
 4. CHOLVADOVÁ, B. et al.: *Praktikum z fyziológie rastlín*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 1999. 136 s. ISBN 80-223-1326-2.
 5. ŠVIHRA, J., REPKA, J.: *Fyziológia rastlín*. 5. vyd. Nitra : VŠP, 1986. 263 s. ISBN 85-719-86.
 6. KMEŤ, J.: *Fyziológia rastlín*. 2. vyd. Zvolen : Technická univerzita, 1997. 164 s. ISBN 80-22-0618-8.
 7. JAMRICH, V., KMEŤ, J.: *Fyziológia rastlín*. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita, 1992. 177 s. ISBN 80-228-0203-4.
 8. HASPELOVÁ-HORVATOVIČOVÁ, A.: *Asimilačné farbivá v zdravej a chorej rastline*. Bratislava : Veda, 1981. 267 s. ISBN 71-067-81.
 9. ŠESTÁK, Z.: Photosynthetic characteristics during ontogenesis of leaves 3. *Carotenoids. Photosynthetica*, 12, 1978, s. 89 – 109.

SEASONAL DYNAMICS OF THE PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS CONTENT IN ASSIMILATORY ORGANS OF SELECTED CONIFEROUS TREES

ABSTRACT: The paper deals with the seasonal dynamics of the photosynthetic pigments content in assimilatory organs on the selected coniferous trees. The concentrations of chlorophylls and carotenoids were determined spectrophotocchemically in needles of various ages. The following species were analysed: larch (*Larix decidua* L.), yew (*Taxus baccata* L.), Scotch pine (*Pinus silvestris* L), white fir (*Abies alba* L.) and spruce (*Picea abies* L.). Observed data can be beneficial in order to understand seasonal changes in content of photosynthetic pigments in assimilatory organs of conifers.

KEY WORDS: assimilatory organs; conifers; photosynthetic pigments; chlorophyll; carotenoids

VYUŽITIE INFRAČERVENEJ SPEKTROSKOPIE PRI ANALÝZE MINERALOGICKÉHO ZLOŽENIA OKROVÝCH PRECIPITÁTOV

Lucia Žatková

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Článok sa zaoberá aplikačnými možnosťami metódy infračervenej spektroskopie pre analýzu mineralogického zloženia okrových precipitátov. Okry sa vyznačujú veľmi slabou kryštalickou štruktúrou a stanovenie ich mineralogického zloženia je preto obtiažne. Nakoľko IČ spektroskopie nevyžaduje vyzretú kryštalickú štruktúru, ale je založená na interakcii žiarenia a väzieb v molekulách, je veľmi vhodná pre analýzu okrových precipitátov. V závere sa článok zaoberá vyhodnocovaním IČ spektrálnych záznamov okrov.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: IR spektroskopie; oker; analýza

1 ÚVOD

Infračervená spektrometria je analytická metóda používaná predovšetkým na identifikáciu a štruktúrnú charakterizáciu organických zlúčenín. Prednosťou metódy je schopnosť charakterizovať aj mikrokryštalické a amorfne materiály. S dobrými výsledkami je preto aplikovaná aj pri analýze zloženia okrových precipitátov. Metóda je založená na absorpcii infračerveného žiarenia prechádzajúceho vzorkou, pričom dochádza k zmenám dipólového momentu molekuly a následne k zmenám rotačných a vibračných energetických stavov molekuly. Výstupom je IČ spektrum, ako lineárna závislosť energie (vyjadrená ako transmitancia resp. absorbancia) na vlnovke dopadajúceho žiarenia. Cieľom článku je predstaviť túto metódu vzhľadom k možnostiam jej použitia pri analýze okrových precipitátov. V závere článku je pre zjednodušenie vyhodnocovania spektrálnych záznamov vytvorený prehľad charakteristických a diagnostických vibračných pásov vyskytujúcich sa pri IČ analýze okrov.

2 METÓDY

Na analýzu vzoriek okrových precipitátov bol použitý infračervený spektrometer NICOLET 6700 – konfigurácia pre meranie v reflexnom móde. Analýzy boli vykonané na Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave. Štandardné spektrálne rozlíšenie spektrometra je $0,09\text{ cm}^{-1}$. Spektrálne záznamy boli následne vyhodnotené na Katedre chémie FPV UMB v Banskej Bystrici.

2.1 Princíp IČ spektroskopie

Použitá analytická metóda je založená na interakcii IČ žiarenia s látkou. Po absorpcii infračerveného žiarenia prechádzajúceho vzorkou dochádza k zmenám dipólového momentu molekuly a následne k zmenám rotačných a vibračných energetických stavov molekuly.¹

K absorpcii IČ žiarenia dochádza len v prípade, že sa pri vibrácii mení celkový dipólový moment skupiny atómov spojených väzbami. Tieto vibrácie sa označujú ako aktívne v infračervenom spektre a prejavujú sa vznikom absorpčného pásu. Frekvencia absorbovaného žiarenia závisí od hodnoty rotačnej energie a od silovej konštanty medziatómových väzieb², čo zodpovedá energii potrebnej na prechod molekuly z nižšieho do vyššieho vibračného stavu. Látkou neabsorbovaná časť žiarenia ňou prechádza a dopadá na detektor, ktorý analyzuje „chýbajúce“ zložky EMŽ. Vzniká spektrum, teda grafický záznam obsahujúci súbor absorpčných pásov, ktoré zodpovedajú absorbovanej energii charakteristickej pre jednotlivé vibračné prechody. Čím je zmena dipólového momentu väčšia, tým je absorpčný pás

intenzívnejší. Infračervené spektrum poskytuje informácie predovšetkým o polárnych väzbách v molekule, t. j. o funkčných skupinách s heteroatómami.³

Po absorpcii kvanta energie $h\nu$ molekulou, táto prechádza zo základného stavu do prvého vibračného stavu E_1 ($\nu=1$). Prechody $E_0 \rightarrow E_1$ sa nazývajú základnými prechodmi a v spektre sa prejavujú základnými (fundamentálnymi) vibráciami.⁴ Pre prechod z jedného energetického stavu do druhého platí výberové pravidlo $\Delta\nu = \pm 1$, preto sú dovolené len prechody medzi susednými hladinami. So zvyšovaním hodnoty vibračného kvantového čísla znižuje sa vzdialenosť energetických hladín (nie sú ekvidistantné).¹

Tzv. vyššie prechody $E_0 \rightarrow E_2$, $E_0 \rightarrow E_3$ sa na spektre prejavujú vyššími harmonickými vibráciami – overtónmi (2ν , 3ν ...). V dôsledku anharmonicity sú možné aj tzv. kombinačné vibrácie (napr. $\nu+\delta$, $\nu-\delta$), ktoré sú kombináciou dvoch základných vibrácií, prípadne základných a vyšších harmonických vibrácií. Vlnčet overtónov je iba približne celočíselným násobkom fundamentálnej vibrácie z dôvodu už spomínanej neekvidistantnosti energetických hladín. Absorpčné pásy prislúchajúce overtónov majú nižšiu intenzitu ako základné vibrácie, keďže pravdepodobnosť týchto prechodov je oveľa menšia.³ Základné vibrácie sa prejavujú v strednej infračervenej oblasti, overtóny najčastejšie sledovaných skupín (OH, CH, NH) sa nachádzajú v blízkej IČ oblasti.

Základné vibrácie sa na základe charakteru vibračného pohybu delia na valenčné (ν ν ν) a deformačné (δ δ δ). Valenčné vibrácie prebiehajú v smere väzby a dochádza pri nich k zmene vzdialenosti medzi atómami tvoriacimi väzbu. Ak atómy vibrujú vo fáze, ide o symetrické valenčné vibrácie ν_s , pri asymetrických vibráciách ν_{as} vibrujú atómy v protifáze. Pri deformačných vibráciách sa mení uhol väzby, ale dĺžky väzieb sa prakticky nemenia. Deformačné vibrácie majú nižšiu energiu a v spektre sa nachádzajú pri nižších vlnôčtoch v porovnaní s vibráciami valenčnými. Ďalším typom vibrácií sú tzv. charakteristické vibrácie funkčných skupín, ktoré vznikajú samostatnou vibráciou určitej časti molekuly alebo skupiny atómov nezávisle od zvyšku molekuly. Pás v absorpčnom spektre zodpovedajúci tejto vibrácii poskytuje informácie o existencii tejto skupiny v molekule, eventuálne o vplyve zostávajúcej časti molekuly na túto skupinu.³

Na identifikáciu látok sa používa porovnávanie nameraných spektier neznámych látok so spektrami známych látok v databázach. Keďže neexistujú dve rôzne látky, ktoré by mali zhodné spektrá, nazýva sa tento postup aj metódou odtlačkov prstov – finger print method.⁴

Absorpčné pásy s maximami v intervale $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ sú vhodné na identifikáciu funkčných skupín ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 a i.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sa nazývajú oblasťou „odtlačkov palca“ (fingerprint region). Na identifikáciu neznámych látok sa používajú „vyhľadávacie (Search) programy“ a digitalizované knižnice infračervených spektier. Infračervené spektrum a poloha absorpčných pásov sú pre každú látku charakteristické, a teda počet a poloha pásov sa používajú na kvalitatívnu analýzu. Výška alebo plocha absorpčného pásu zodpovedá množstvu absorbujúcich skupín a v niektorých prípadoch sa môže využiť na kvantitatívnu analýzu.

2.2 IČ spektrálna analýza

2.2.1 Príprava vzorky na FTIR merania

Vzorky okrov boli podrobené FTIR analýze v reflexnom móde.

Pre vzorky s nerovným s nepravidelným povrchom alebo práškové látky sa používa difúzna reflektancia - DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy).⁵ Pri tejto metóde sa meria difúzne rozptýlená zložka žiarenia. Vzorka sa pripraví nabrúsením na papierový kotúčik s povrchovou úpravou z práškového karbidu kremíku a výsledná vrstva sa meria pomocou DRIFT techniky.⁶ IČ spektrum SiC sa pri

vyhodnocovaní získaného spektra digitálne odčíta. Difúzna reflektancia vyžaduje menšie množstvo vzorky, je časovo menej náročná a zaručuje vyššiu reprodukovateľnosť spektier.

2.2.2 Prístrojové vybavenie

IČ spektrometer obsahuje niekoľko súčastí, ktorými sú zdroj žiarenia, interferometer s rozdeľovačom lúčov, priestor pre vzorku, laser, detektor, vyhodnocovacie a zaznamenávacie zariadenie.

Zdrojom IČ žiarenia sú keramické tyčinky rozžeravené na vysokú teplotu (nad 1000 °C) - globar (tyčinka z SiC) alebo Nernstov horák (tyčinka zo zmesi oxidov vzácnych zemín). Pre blízku IČ oblasť sa využíva napr. wolfrám – halogénový zdroj. Emitovaný lúč prechádza štrbinou, ktorá kontroluje množstvo energie dopadajúcej na vzorku.

Na monochmatizáciu polychromatického IČ žiarenia sa v minulosti používali hranoly alebo neskôr odrazové mriežky. IČ žiarenie vychádzajúce zo zdroja sa rozdelilo na dva lúče, jeden prechádzal cez meranú vzorku, druhý – porovnávací lúč – prechádzal prázdny kvyetovým priestorom. Po prechode monochmátorom dopadali obidva lúče na detektor, ktorý spracoval rozdiel signálov. Výsledkom bolo absorpčné spektrum látky.

V súčasnosti sa namiesto mriežky používa *interferometer* tvorený dvomi navzájom kolmými zrkadlami a rozdeľovačom lúčov (polopriepustná platnička vyrobená z materiálu, ktorý je transparentný v spektrálnej oblasti, pre ktorú je rozdeľovač lúčov určený³). IČ žiarenie zo zdroja dopadá na rozdeľovač lúčov, kde sa rozdelí na dve časti. Jeden lúč sa odrazí od zrkadla, ktoré je zaфіxované. Druhý lúč sa odráža od zrkadla uchyteného na mechanizme, ktorý mu umožňuje posun po veľmi krátkej dráhe niekoľkých milimetrov. Oba lúče sa následne vracajú a stretávajú na rozdeľovači lúčov, kde dochádza k ich interferencii v dôsledku dráhového rozdielu. Výstupom z interferometra je interferogram, ktorý nesie informácie o intenzitách pre každý vlnóčet v celom rozsahu spektra (funkcia dráhového rozdielu oboch lúčov, resp. pozície zrkadiel). Pre analýzu je ale potrebné frekvenčné spektrum (závislosť intenzity od vlnóctu, resp. frekvencie IČ žiarenia), takto získaný záznam nie je možné interpretovať priamo. Pre získanie individuálnych frekvencií je potrebné „dekódovanie“, ktoré je zabezpečené matematickou operáciou zvanou Fourierova transformácia (prevádzané počítačom).^{7,8}

Dôležitou súčasťou FTIR spektrometra je He-Ne *laser*, ktorého lúč prechádza cez spektrometer tou istou dráhou ako IČ žiarenie a slúži ako interný štandard na vlnóctovú kalibráciu prístroja. Úlohou lasera je monitorovať polohu pohyblivého zrkadla interferometra.

Monochromatický lúč ďalej vstupuje do *priestoru vzorky*, kde je odrazený od povrchu alebo prechádza vzorkou v závislosti od použitej analýzy. Dochádza tu k absorpcii špecifických vlnových dĺžok charakteristických pre jednotlivé látky.³

Ďalšou dôležitou časťou IČ spektrofotometra je *detektor*. Na detekciu IČ žiarenia sa v súčasnosti využívajú predovšetkým dva typy detektorov. Pre bežné meranie je vhodný TGS (TriGlycínSulfátový) alebo DTGS (Deuterovaný TriGlycínSulfátový) detektor. Pre merania vyžadujúce vyššiu citlivosť a rýchlejšiu odozvu sa používa MCT (Mercury-Cadmium-Tellurid) detektor, ktorý však musí byť chladený kvapalným dusíkom.³

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Vyhodnotenie IČ spektrálnych záznamov okrových precipitátov – prehľad charakteristických vibračných pásov

Nasledujúci prehľad vibračných pásov charakteristických pre okrové precipitáty bol vytvorený využitím publikovaných výsledkov rôznych autorov.^{2, 7, 9-20}

Absorpčné pásy oxidov, hydroxidov a hydroxid-oxidov železa a hliníka, ktoré tvoria okrové precipitáty, sú v IČ spektre často prekrývané intenzívnejšími pásmi ílových minerálov. Je preto ťažké jednoznačne potvrdiť ich prítomnosť vo vzorkách okrov. Diagnostické absorpčné väzby vyplývajú primárne z prítomnosti OH a SO₄ skupín.

Hematit spolu s **goethitom** patria k najstabilnejším formám Fe vyskytujúcimi sa spolu s ílovými minerálmi.

Hematit (Fe₂O₃) sa vyznačuje šiestimi v IČ oblasti aktívnymi módmí. Nárastom Al substitúcie dochádza k posunu IČ pásov z 574 na 530, 478 na 456 a 352 na 314 cm⁻¹, 620 na 650 cm⁻¹. Povrchovo viazané OH skupiny (hematit nemá žiadne OH skupiny štruktúrne viazané) sa prejavujú stretching vibráciami pri 3700, 3635, 3490, 3435 a 3380 cm⁻¹.

Vznik absorpčných pásov pri **goethite** (α-FeOOH) súvisí s prítomnosťou väzieb Fe-O a Fe-OH v jeho štruktúre. Je možných 36 Fe-O a 12 hydroxylových vibrácií. Z nich však len 12 Fe-O a 5 Fe-OH je aktívnych v IČ oblasti. Intenzívna OH stretching vibrácia – 3140-3161 cm⁻¹ je charakteristická pre goethit. Nízky vlnčet tohto pásu indikuje, že v goethite sú OH skupiny silne viazane vodíkovou väzbou. Dva menej intenzívne pásy pri 3660 a 3484 cm⁻¹ prislúchajú povrchovým OH skupinám – na povrchu naviazaným. δ a γ OH bending deformačné vibrácie (892 a 795 cm⁻¹) sú významné diagnostické vibrácie, ktoré nesú informáciu o kryštalinitate a tiež o miere Al-substitúcie. Pokles kryštalinity spôsobí rozšírenie pásu, presun OH bending vibrácie k nižším hodnotám vlnčtu a naopak presun OH stretching vibrácie k hodnotám vyšším. Tieto posuny spôsobuje pokles sily vodíkových väzieb v štruktúre. Súčasne dochádza k priblíženiu sa OH bending vibrácií. S nárastom Al-substitúcie sa práve naopak frekvencie OH bending vibrácií vzdľujú. S poklesom kryštalinity okrov sa však tento efekt stráca. Al-substitúcia súvisí práve s málo vykryštalizovanými minerálmi, je preto náročné oddeliť efekt Al-substitúcie od toho súvisiaceho s kryštalinitou. Pri 630 cm⁻¹ sa objavuje symetrická Fe-O stretching vibrácia, ktorej frekvencia klesá s poklesom kryštalinity. Antisymetrickú Fe-O vibráciu (397 cm⁻¹) neovplyvňuje stupeň kryštalinity ani tvar častíc. Pásy deformačných OH vibrácií (892 a 795 cm⁻¹) neumožňujú identifikáciu goethitu v íloch, prítomnosť OH valenčného pásu v oblasti okolo 3160 cm⁻¹ môže byť diagnostická. Podmienkou je odstránenie adsorbovanej vody, keďže široký pás valenčných H-O-H vibrácií prekrýva všetky ostatné pásy nachádzajúce sa v tejto oblasti.

Povrchové hydroxylové skupiny sa pri **lepidokrokite** (γ-FeOOH) prejavujú slabými vibráciami pri 3620 a 3525 cm⁻¹. OH stretching vibrácia vytvára široký pás medzi 2850 a 3160 cm⁻¹ (presná pozícia závisí od morfológie častíc). OH bending deformačná vibrácia sa vyskytuje pri 1154, 1018 cm⁻¹ a 750 cm⁻¹. Al-substitúcia posúva OH stretching vibráciu z 3130 na 3200 cm⁻¹.

Rozlíšenie IČ spektier **goethitu** a **lepidokrokitu** je možné využitím rozdielnej sily vodíkovej väzby. V goethite sú OH skupiny silne viazané vodíkovou väzbou a k absorpcii dochádza pri 3153 cm⁻¹. OH pás pri 3175 cm⁻¹ indikuje prítomnosť slabej vodíkovej väzby v lepidokrokite. K ďalšiemu posunu pásov dochádza pri deformačných OH vibráciách. V goethite sa vyskytujú pri 892 a 795 cm⁻¹ a v lepidokrokite pri 1154, 1018 a 750 cm⁻¹.

Ferrihydrit (Fe₃HO₈ · 4H₂O) sa vyznačuje vznikom reflexu na spektrálnom zázname pri 3615 cm⁻¹ v dôsledku vibrácií povrchových OH skupín. OH stretching vibrácia sa prejaví pri 3430 cm⁻¹ a dve OH deformačné vibrácie pri 650 a 450 cm⁻¹. Nízky obsah Si vo ferrihydrite sa prejaví vznikom vibrácie pri 940 cm⁻¹, čo je pri nižšom vlnčte ako Si-O vibrácia v čistom kremičitane (1080 cm⁻¹). Je to pravdepodobne spôsobené vplyvom prítomnosti Fe atómov. Adsorbovaný As a Se sa prejaví vznikom dubletu pri 805 a 875 cm⁻¹ a ďalšími dvojicami slabých vibrácií pri 700 a 820 a 880 a 910 cm⁻¹.

V spektre **schwertmannitu** ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) sa objavujú Fe-O stretching vibrácie pri 700 a 410-490 cm^{-1} . OH stretching sa prejaví pri 3370 a adsorpčná ν_1 (SO_4) vibrácia pri 970, ν_4 (SO_4) pri 610 a štiepenie ν_3 (SO_4) pri 1170-1212, 1110-1140 a 1040-1070.

Spektrum **Al_2O_3** vykazuje veľmi intenzívne pásy v oblasti pod 700 cm^{-1} . Charakteristické sú predovšetkým absorpcie pri 641, 604 a 456 cm^{-1} .

V spektre **gibbsitu** ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dominujú pásy valenčných vibrácií OH skupín pri 3621, 3526, 3467, 3393, 3374 cm^{-1} a deformačná OH vibrácia pri 1021 cm^{-1} . V prítomnosti ílových minerálov sú však tieto pásy prekryté OH a Si-O vibráciami samotného ílového minerálu.

Charakteristický dublet pásov OH vibrácií **böhmitu** (3300 a 3090 cm^{-1}) a **diasporu** (2990 a 2910 cm^{-1}) umožňuje identifikovať tieto hydroxid-oxidy hliníka (Al-O-OH) vo vzorke.

V nasledujúcej tabuľke 1 je vytvorený prehľad charakteristických vibračných pásov okrových precipitátov.

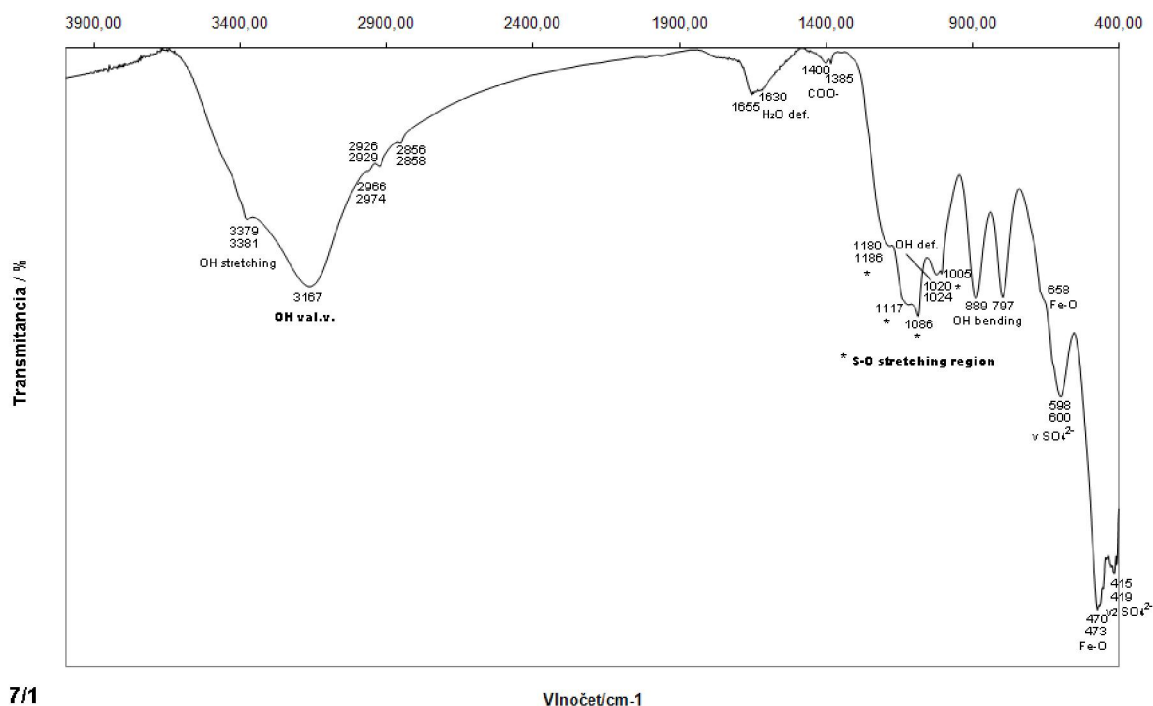
Tab. 1
Prehľad charakteristických vibračných pásov okrových precipitátov

Vlnóčet vibr. pásov / cm^{-1}	Vibrácia	Poznámka
3700, 3635, 3490, 3435, 3380	stretching vibrácie povrchovo viazaných OH skupín	hodnoty vlnočtov sa menia v závislosti od minerálov (viď text hore)
3756	H_2O asymetrický stretching	- 3 vibračné módy H_2O molekuly - prítomnosť týchto pásov môže indikovať nedostatočne suchý KBr
3652	H_2O symetrický stretching	
1595	H_2O deform. bending vibrácia	
3340 – 3389	OH stretching vibrácia	
3175	OH skupiny slabšie viazané vodíkovou väzbou	indikuje lepidokrokrit
3153	OH skupiny silne viazane vodíkovou väzbou	indikuje goethit
2970	asymetrická stretching vibrácia metylových a/alebo metylénových skupín (CH_3 -/ CH_2 -).	
2930	CH_3 - symetrická stretching vibrácia	
2850	CH_2 - symetrická stretching vibrácia	
1400	COO - karboxylová skupina	prítomnosť organických zložiek v okroch, intenzita píku narastá s narastajúcim podielom organickej hmoty
1200, 700	Al-O, Si-O stretching	
1154, 1022, 742	OH bending deformačná vibrácia	trojica píkov – indikuje lepidokrokrit
1170-1190	štiepenie ν_3 (SO_4) – najnižšia intenzita	- štyri reflexy – tzv. <i>S-O stretching región</i> – prítomnosť síranovej fázy; typické pre naabsorbované SO_4 skupiny - vznik premost'ovacieho komplexu medzi SO_4 a Fe
1110-1140	štiepenie ν_3 (SO_4) – súčasne aj Si-O väzba	
1040-1070	štiepenie ν_3 (SO_4) – indikuje aj	

	prítomnosť Si-O väzby	- indikujú prítomnosť goethitu; pri schwertmannite nie je vibrácia pri 1190 cm ⁻¹ viditeľná
970-980	štiepenie ν_1 (SO ₄)	
1075, 1035	zdvojený pás vyvolaný prítomnosťou SiO ₂ silikátovej fázy	poukazuje na ferrihydrit
977	štiepenie ν_1 (SO ₄)	sulfátové väzby (SV); štruktúrne viazané SO ₄ skupiny
964	pás Si-O stretching vibrácie	charakteristické pre ferrihydrit, typická Fe-O-Si vibrácia; prítomnosť tetraedra SiO ₄ ⁴⁻
950, 600	metal O-H bending	
940	vibrácia Si-O väzby	prejav obsahu Si vo ferrihydrite
893, 794	deform. OH bending vibrácie	indikácia goethitu ako hlavnej zložky, ak posun k vyšším vlnčotom – Al-Fe substitúcia
875, 805	doublet - adsorbovaný As a Se	
828	stretching vibrácia väzby As-O	charakteristické pre adsorbovaný arzeničnan (AsO ₄ ³⁻) – typické pre schwertmannit; absorpcia nezasahuje kryštalinitu schwertmannitu
703	Fe-O väzba vo schwertmannite	pri goethite – 600-700, pri schwertmannite pri vyšších vlnčotoch ako pri ostatných hydroxid-oxidoch Fe
650, 450	OH deformačné vibrácie	indikácia ferrihydritu
630	symetrická Fe-O stretching vibrácia	
600, 150	Al-O, Si-O bending	
610-620	štiepenie ν_4 (SO ₄)	SV
486	Fe-O väzba	
453	štiepenie ν_2 (SO ₄)	uvádza sa aj 420-430 cm ⁻¹ , SV
426	Fe-O väzba	
397	antisymetrická Fe-O vibrácia	

3.2 Vyhodnotenie IČ spektrálneho záznamu vzorky okrov z lokality Pernek

Na základe uvedeného prehľadu boli na Katedre chémie FPV UMB v Banskej Bystrici vyhodnotené IČ spektrálne záznamy vzoriek okrových precipitátov. Na obr. 1 je uvedený vyhodnotený záznam vzorky okrov z lokality Pernek.



Obr. 1 IČ spektrálny záznam vzorky okrových precipitátov

Vzorka vykazuje vznik silných OH valenčných vibrácií v oblasti 3161-3176 cm^{-1} . Táto vibrácia je diagnostická pre okrové precipitáty. Nízky vlnočť vibrácie hovorí o prítomnosti silných vodíkových väzieb medzi OH-skupinami v štruktúre goethitu. Ďalšou diagnostickou oblasťou vibrácií, ktorá nám pomohla objasniť zloženie okrov, je oblasť štyroch vibrácií od 1005 do 1182 cm^{-1} (1005, 1086, 1120, 1182 cm^{-1}). Ide o tzv. S-O stretching región, kde dochádza k štiepeniu ν_3 (SO_4) vyplývajúceho z prítomnosti premostovacieho komplexu medzi Fe a SO_4^{2-} . Na zázname sa nachádza aj trojica pík v oblasti od 2850 do 2970 cm^{-1} . Pík pri 2850 cm^{-1} patrí symetrickej stretching vibrácii metylénových skupín (CH_2 -), pík pri 2930 cm^{-1} patrí CH_3 - symetrickej stretching Fermi vibrácii a pík pri 2970 cm^{-1} prislúcha asymetrickej stretching vibrácii metylénových a/alebo metylénových skupín (CH_3 -/ CH_2 -). Ďalšou veľmi dôležitou časťou spektra je oblasť vibrácie pri 600 cm^{-1} , ktorá patrí štruktúrne viazanej skupine SO_4^{2-} , ktorá indikuje prítomnosť schwertmannitu. Píky pri vlnočte 470 cm^{-1} a 670 cm^{-1} indikujú prítomnosť Fe-O väzby, ktorá je dôkazom prítomnosti železitých okrov.

4 ZÁVER

Infračervená spektroskopia patrí medzi základné spektrálne metódy analýzy okrových precipitátov. Je to metóda veľmi často používaná pre jej časovú nenáročnosť. Je použiteľná aj v prípade, že máme k dispozícii len malé množstvá látky. Okry sa vyznačujú veľmi nízkou kryštalickou štruktúrou. Analýza IR spektroskopiou je preto veľmi vhodná, nakoľko nevyžaduje vyzretú kryštalickú štruktúru. Pri vyhodnocovaní záznamov musíme prítomnosť predbežne identifikovaných minerálov prehodnotiť overením celých súborov reflexov charakteristických pre daný minerál. Pre stanovenie zloženia okrov sa odporúča súčasne použiť aj iné metódy analýzy (transmisná elektrónová mikroskopia, Rtg prášková difrakcia, Mössbauerova spektroskopia, Ramanovo spektrum a i.).

LITERATÚRA

1. MILATA, V., SEGĽA, P.: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*. Bratislava: STU, 2007, 413 s. ISBN: 9788022726184
2. FARMER, V. C.: *The infrared spectra of minerals*. In: *Mineralogical Society*. London, 1974, 539 p.
3. MADEJOVÁ, J.: *Infračervená absorpčná spektroskopia*. Bratislava : Univerzita Komenského, 1996, 31 s.
4. STUART, B. H.: *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Sydney: University of technology, 2004. ISBN: 0-470-85427-8
5. KRISHNAN, K. et al.: *FTIR Spectroscopy Using Diffuse Reflectance and a Diamond Cell*. In: *Amer. Lab.*, Vol. 12, 1980, p. 104
6. NĚMCOVÁ, I.; ČERMÁKOVÁ, L.; RYCHLOVSKÝ, P.: *Spektrometrické analytické metódy I*. Praha: Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X
7. SCHROEDER, P.A.: *Infrared Spectroscopy in clay science*. In: CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, *The Clay Mineral Society*, 2002, p. 181-206.
8. GRIFFITHS, P., DE HASSETH, J.A.: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. New Jersey, Wiley-Blackwell, 2007, p. 351. ISBN: 0471194042
9. ŠUCHA, V.: *Laboratórne metódy výskumu nerudných surovín*. Bratislava : UK, 1996, p. 123.
10. WILSON, M. J.: *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. London: Chapman & Hall, 1994.
11. CARLSON, L., KUMPULAINEN, S.: *Mineralogy of precipitates formed from mine effluents in Finland*. In: *Tailings and Mine Waste*. Balkema, Rotterdam, 2000, p. 269-275. ISBN: 90 5809 126 0
12. CARLSON, L., SCHWERTMANN, U.: *Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, 1981, p. 421-429.
13. HARRISON, J. B., BERKHEISER, V. E.: *Anion interaction with freshly prepared hydrous iron oxides*. In: *Clays and Clay Minerals*, Vol. 30, 1982, p. 97-102.
14. BIGHAM, J. M. et al.: *A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, 1990, p. 2743-2758.
15. BRADY, K. S. et al.: *Influence of sulfate on Fe-oxide formation: Comparisons with a stream receiving acid mine drainage*. In: *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, 1986, p. 266-274.
16. BIGHAM, J. M., MURAD, E.: *Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide minerals*. In: Auerswald, K. - Stanjek, H. - Bigham, J. M.: *Soils and environment – Soil Processes from Mineral to Landscape scale*, Advances in GeoEcology, vol. 30, 1997, p. 193-225.
17. BIGHAM, J. M., CARLSON, L., MURAD, E.: *Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities*. In: *Mineralogical Magazine* 58, 1994, p. 641-648.
18. SCHWERTMANN, U., CORNELL, R. M.: *Iron oxides in laboratory*. Weinheim: Verlag Chemie, 1991, p. 137.
19. KOSMAS, C. S., FRANZMEIER, D. P., SCHULZE, D. G.: *Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions and Al substitution of synthetic goethites and hematites*. In: *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, 1986, p. 625-634.

20. CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U.: *The Iron Oxides: Structure, Properties, reactions, Occurences and Uses*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003, p. 664. ISBN: 3-527-30274-3.

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR MINERALOGICAL COMPOSITION OF OCHRE PRECIPITATES ANALYSIS

ABSTRACT: The paper deals with the application possibilities of infrared spectroscopy methods for analyzing the mineralogical composition of the ochreous precipitates. They are characterized by having a very poor crystalline structure and determination of mineralogical composition is therefore difficult. Since IR spectroscopy does not require mature crystalline structure, but is based on the interaction of radiation and bonds in molecules, is very suitable for the analysis of ochre precipitates. Finally, the article deals with the evaluation of IR spectrum of ochre.

KEY WORDS: IR spectroscopy; ochre; analysis

ŠTÚDIUM KINETIKY REAKCIÍ VYBRANÝCH IÓNOV V ATMOSFÉRE

Mária Sudolská^a, Miroslav Medved^b

^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava

^b Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Za účelom štúdia kinetiky reakcií vybraných iónov v atmosfére bol na základe dostupných údajov zostavený kinetický model riešený pomocou programu LSOE. Chemické reakcie neutrálnych látok v ovzduší boli prevzaté z modelu EMEP používaného na modelovanie procesov v ovzduší v európskych krajinách. Zdrojom reakcií zahŕňajúcich vznik a ďalšie transformácie iónov bol najmä Verronenov stratosférický kinetický model reakcií iónov a model zostavený Lutsom. Práca je zameraná najmä na charakteristiku vývoja vybraných iónov v atmosfére v závislosti od času a zastúpenie iónov po ustálení rovnovážneho stavu. Sleduje sa vplyv stálej tvorby primárnych katiónov, priebehu fotochemických reakcií, zahrnutia rekombinačných reakcií častíc opačného náboja (katiónov s elektrónmi a aniónmi) a tiež vplyv zmeny koncentrácie vybraných neutrálnych zložiek ovzdušia. Vypočítané hodnoty koncentrácie iónov vo zvolených časových intervaloch sú porovnané s publikovanými výsledkami modelovania a experimentálnych meraní v oblasti výskumu iónov v troposfére.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: ióny v atmosfére; modelovanie znečisťovania ovzdušia; chemický modul EMEP; program LSOE

1 Úvod

V atmosfére sa okrem neutrálnych látok vyskytujú aj nabité častice rôzneho chemického zloženia a rôznej veľkosti – atmosférické ióny. Najväčšia koncentrácia iónov v ovzduší je vo výškach nad 50 km nad zemským povrchom v oblasti, ktorá sa označuje pojmom ionosféra¹. Na rozdiel od stratosféry, na živé organizmy vrátane človeka má priamy vplyv svojím chemickým zložením a ostatnými vlastnosťami troposféra, a práve preto sa súčasný výskum zameriava aj na elektrickú vodivosť vzduchu a ionizáciu jej prízemnej vrstvy².

Koncentrácia iónov pri zemskom povrchu, zastúpenie jednotlivých typov iónov a rýchlosť ich tvorby sa mení v závislosti od mnohých faktorov, medzi ktoré patria teplota a vlhkosť vzduchu, koncentrácia neutrálnych látok vrátane radikálov a dostupnosť energetických zdrojov vyvolávajúcich ionizáciu. Koncentrácia iónov závisí aj od nadmorskej výšky; so stúpajúcou vzdialenosťou od zemského povrchu klesá počet záporných iónov a v stratosfére vyrovnávajú celkovú nábojovú bilanciu voľné elektróny. Celková koncentrácia iónov s rastúcou výškou vzrastá²⁻⁴.

Z globálneho hľadiska má najväčší význam ionizácia vzduchu vyvolaná dopadajúcim kozmickým žiarením, ale ionizujúce žiarenie vznikajúce rozpadom rádionuklidov nachádzajúcich sa v pôde a horninách má lokálny význam pri kvalite ovzdušia v prírodnom prostredí (lesy, jaskyne) a v obytných priestoroch⁵. Osobitným problémom je zlepšovanie kvality vnútorného ovzdušia, na ktorého umelú ionizáciu možno tiež použiť ionizátory vzduchu na báze rádionuklidov, energiu elektrického výboja alebo padajúcej vody⁶. Zaujímavým javom je aj zvýšená ionizácia vzduchu v blízkosti vedenia veľmi vysokého napätia⁷.

Malé záporné ióny majú veľký význam z hľadiska ľudského zdravia; ich nedostatok v ovzduší sa môže prejavovať napr. pocitom únavy a bolesťami hlavy. Vzduch obsahujúci dostatok aniónov je svieži, čistejší a dýchatelnejší. Ióny pomáhajú zlepšovať dýchacie problémy astmatikov a stav v prípadoch dýchacích ochorení, majú priaznivý vplyv na zloženie krvi a krvotvorné orgány, žľazy s vnútorným vylučovaním, kožu, stimulujú myšlienkovú činnosť a pamäť. Ich pozitívny vplyv sa využíva v iónovej terapii, obzvlášť v speleoterapii. Ionizácia vzduchu ovplyvňuje aj mikroorganizmy, rastliny a živočíchov².

Okrem priamych meraní v teréne alebo laboratóriu možno na štúdium atmosférických iónov použiť počítačové modelovanie. Toto si však vyžaduje poznanie základných vstupných údajov, medzi ktoré patria najmä informácie o chemickom zložení vzduchu a chemických reakciách, ktoré v ňom prebiehajú. Modelovanie chemickej kinetiky iónov v ovzduší nám umožňuje sledovať ich vývoj od primárnych až po klastrové ióny a zastúpenie jednotlivých typov iónov v závislosti od času a od chemického zloženia prostredia, v ktorom vývoj prebieha.

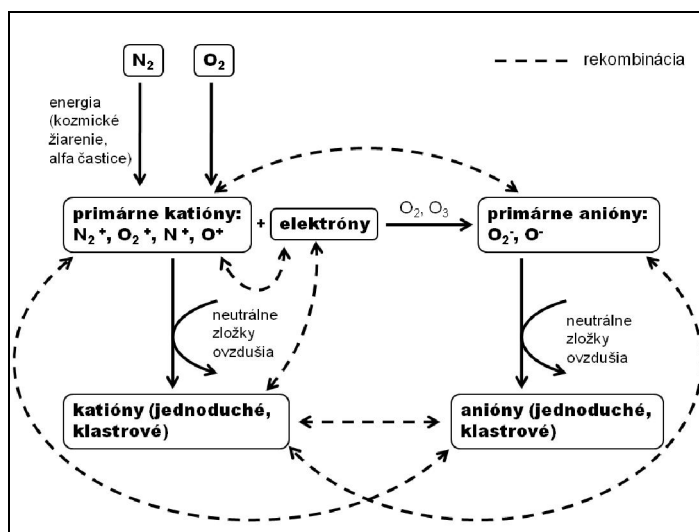
Na štúdium iónov v atmosfére, ich časového vývoja a zastúpenia jednotlivých typov v troposfére, sme použili druhý zmienený postup – počítačové modelovanie. Cieľom bolo zostavenie kinetického modelu opisujúceho chemické reakcie v troposfére vrátane chemických reakcií iónov. Chemické reakcie neutrálnych látok v ovzduší boli prevzaté z modelu EMEP používaného na modelovanie procesov v ovzduší v európskych krajinách⁸; výnimku predstavujú reakcie zlúčenín síry. Zdrojom reakcií zahŕňajúcich vznik a ďalšie transformácie iónov bol najmä Verronenov stratosférický kinetický model reakcií iónov⁹ a model zostavený Lutsom¹⁰. Zostavený model sme riešili použitím programu LSODE¹¹, t.j. počítali sme koncentrácie jednotlivých iónov vo zvolených časových intervaloch, ktoré sme následne porovnali so známymi výsledkami experimentálnych meraní a modelovania iónov v troposfére.

2 METÓDY

2.1 Charakteristika kinetického modelu

Zostavený kinetický model zahŕňa chemické a fotochemické reakcie neutrálnych látok ako aj reakcie katiónov a aniónov v plynnej fáze v systéme s konštantným objemom a daným chemickým zložením. Tieto reakcie možno rozdeliť do troch skupín: 1. chemické a fotochemické reakcie neutrálnych zložiek ovzdušia, 2. reakcie vzniku a transformácie katiónov a 3. reakcie vzniku a transformácie aniónov (obr.1). V priebehu vývoja systému sa sledujú zmeny koncentrácie jednotlivých látok nastávajúce výlučne v dôsledku priebehu chemických reakcií – neuvažuje sa s pribúdaním a úbytkom látok v dôsledku iných procesov, medzi ktoré patrí napr. emisia zlúčenín zo zdrojov alebo suchá a mokrá depozícia.

Chemické a fotochemické reakcie neutrálnych látok boli prevzaté z modelu EMEP (verzia Unified EMEP Model)¹² a doplnené o reakcie síry a jej anorganických zlúčenín v plynnej fáze¹³. Reakcie neutrálnych látok v ovzduší možno rozdeliť na 12 skupín podľa typu látok. Prvú skupinu (modul) reakcií predstavujú chemické reakcie anorganických zlúčenín vyskytujúcich sa bežne v ovzduší, príp. vznikajúcich z jednotlivých zložiek ovzdušia chemickými a fotochemickými reakciami. Patria sem reakcie najbežnejších radikálov ($\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$) a oxidov dusíka. Reakcie zlúčenín síry tvoria druhý, samostatný modul. Ďalšie moduly charakterizujú reakcie organických látok, a to oxidáciu a následné reakcie uhlíkovodíkov (metánu, etánu, n-butánu, eténu, propénu, o-xylénu a izoprénu), izoprén-



Obr. 1 Schéma kinetického modelu

nitratu a alkoholov (etanolu). Dôležitou súčasťou chémie atmosféry sú fotochemické reakcie, ktoré predstavujú samostatný modul.

Zostavený kinetický model zahŕňa 2 reakcie vzniku primárnych katiónov, 101 reakcií primárnych a klastrových katiónov s neutrálnymi molekulami jednotlivých zložiek vzduchu, napr. s dusíkom, kyslíkom, oxidmi dusíka, oxidom uhličitým a vodou, a 26 rekombinačných reakcií katiónov s elektrónmi. Katióny zanikajú aj v dôsledku rekombinačných reakcií s aniónmi, čo je v modeli tiež zohľadnené – jeho súčasťou je 7 654 reakcií tohto typu.

Zostavený kinetický model zahŕňa celkovo 351 reakcií primárnych a klastrových aniónov s neutrálnymi látkami prítomnými v ovzduší, vrátane reakcií tvorby primárnych aniónov O^- a O_2^- , a reakcií zániku aniónov mechanizmom oddelenia elektrónu z elektrónového obalu iónu. Podobne ako katióny, aj anióny zanikajú v dôsledku rekombinačných reakcií, a to s primárnymi a klastrovými iónmi opačného náboja – táto rekombinácia je zohľadnená už spomínanými 7 654 reakciami. Kinetický model zahŕňa celkom 101 neutrálnych látok vrátane radikálov, 43 katiónov, 89 aniónov a elektróny.

2.2 Riešenie kinetického modelu

Kinetický model pozostávajúci z určitého počtu chemických reakcií so známymi rýchlostnými konštantami možno riešiť jeho zapísaním v tvare sústavy diferenciálnych rovníc a následným použitím vhodnej numerickej metódy. Náš kinetický model bol riešený pomocou programu LSODE (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations)¹¹. Celkový postup možno zhrnúť do troch krokov:

1. zostavenie vstupného súboru obsahujúceho základné parametre výpočtu, názvy a koncentrácie zložiek systému,
2. zostavenie vstupného súboru obsahujúceho chemické reakcie spolu s príslušnými rýchlostnými konštantami vrátane informácie o stechiometrických koeficientoch (za účelom čítania vstupného súboru a uľahčenia práce s programom LSODE sme upravili časť hlavného programu),
3. spracovanie výstupu z programu použitím tabuľkového procesora Microsoft Office Excel 2007.

LSODE je program určený na riešenie sústavy obyčajných diferenciálnych rovníc (ODR) prvého rádu so začiatočnými podmienkami (v našom prípade sú to začiatočné koncentrácie látok a čas) v tvare:

$$\dot{\mathbf{y}} = \frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t), \quad (1)$$

kde $\mathbf{y}$ je stĺpcový vektor koncentrácií jednotlivých zložiek sústavy (závisle premenná), $\dot{\mathbf{y}}$ je stĺpcový vektor prvých derivácií koncentrácií látok a t je čas (nezávisle premenná). ODR sú nahradené diferenčnými rovnicami (zvolí sa vhodný krok, v našom prípade $dt \rightarrow \Delta t$) a postupne riešené.

Riešenie sústavy ODR začína tzv. štartovacou procedúrou – jednokrokovou metódou, ktorou sa z počiatočných podmienok (známa koncentrácia konkrétnej látky iba v jednom bode, t.j. v začiatočnom čase) určí koncentrácia látky v čase $(t + \Delta t)$. Výpočet pokračuje multikrokovou metódou, ktorou sa odhaduje hodnota koncentrácie v každom nasledovnom bode, pričom sa uplatňuje technika prediktor-korektor („vylepšovanie“ prvotného numerického odhadu riešenia vhodnou iteračnou metódou). V prípade splnenia požiadavky na presnosť (veľkosť numerickej chyby) sa systém opäť posunie v čase a počíta sa riešenie v nasledujúcom bode až kým sa nedosiahne koniec užívateľom určeného intervalu riešenia. V priebehu realizácie algoritmu sa veľkosť integračného kroku ako aj rád použitej metódy volí samotným programom, užívateľ špecifikuje len čas, t.j. body, v ktorých ho riešenie

daného systému rovníc zaujíma. Hodnoty závisle premennej v týchto zvolených bodoch sa určia interpoláciou.

LSODE zahŕňa dve numerické metódy riešenia sústavy ODR, a to metódu spätných diferenčných vzorcov (BDF – backward differentiation formulas) s variabilným krokom a variabilným rádom (1 až 5) vhodnú pre tuhé (stiff) systémy a Adamsovu-Moultonovu metódu s variabilným krokom a variabilným rádom (1 až 12) použiteľnú pre non-stiff systémy. Obidve uvedené metódy sa zaraďujú medzi multikrokové lineárne metódy.

Presné riešenie sústavy obyčajných diferenciálnych rovníc je aproximované približným riešením Y_n v diskretných bodoch ξ_n ($n = 1, 2, \dots$). Za predpokladu známych hodnôt numerických riešení Y_{n-j} v bodoch ξ_{n-j} ($j = 1, 2, \dots$) sa hodnota Y_n v bode ξ_n vypočíta podľa vzťahu:

$$Y_n = \sum_{j=1}^{K_1} \alpha_j Y_{n-j} + h_n \sum_{j=0}^{K_2} \beta_j f_{n-j}, \quad (2)$$

pričom vektor numerických riešení Y_n obsahuje N zložiek. Vo vzťahu (2) $f_{n-j} [= f(Y_{n-j})]$ je aproximácia vektora presných derivácií v bodoch ξ_{n-j} , $y(\xi_{n-j}) [= f(y(\xi_{n-j}))]$, koeficienty α_j , β_j , K_1 a K_2 sú charakteristické pre konkrétnu integračnú metódu a $h_n (= \xi_n - \xi_{n-1})$ je veľkosť integračného kroku.

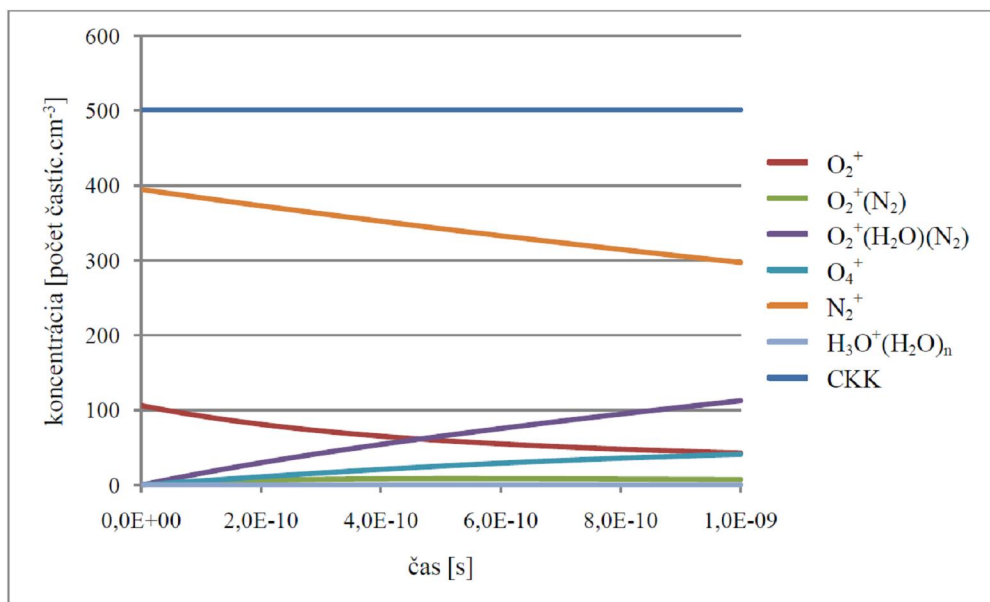
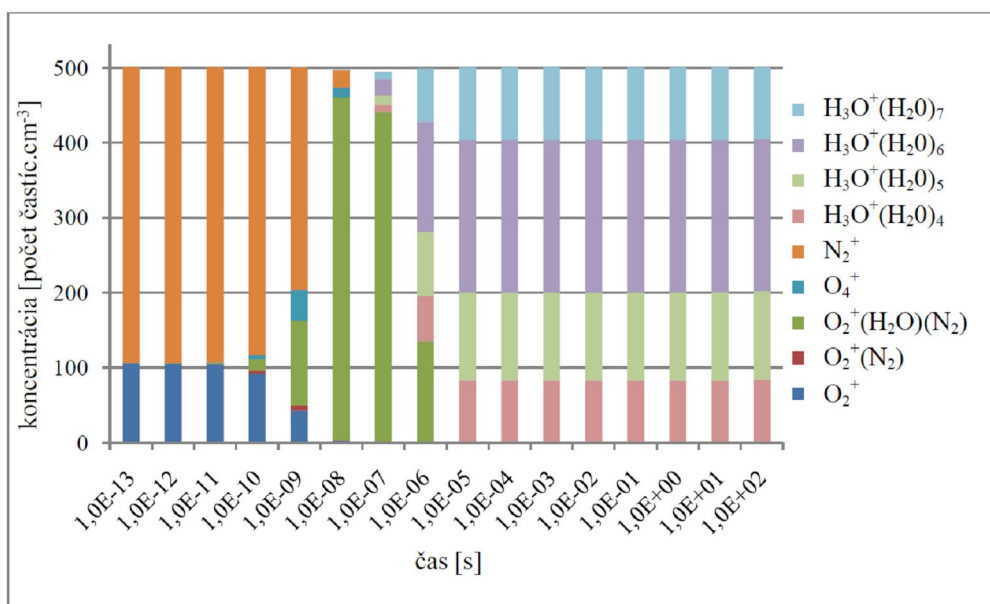
Systém obyčajných diferenciálnych rovníc popisujúci chemické reakcie v atmosfére patrí medzi stiff systémy (podľa jednoduchej definície ide o systémy, ktorých niektoré prvky sa menia veľmi rýchlo a iné veľmi pomaly). V prípade stiff úloh sú klasické metódy riešenia sústavy obyčajných diferenciálnych rovníc, medzi ktoré patria napr. explicitné Runge-Kutta a Adamsova metóda, prakticky nepoužiteľné – nevyhnutnou podmienkou stability týchto metód je neprimerane malá veľkosť kroku. Na riešenie tuhých systémov je preto výhodné použiť metódu BDF. V tomto prípade je veľkosť kroku obmedzená iba požiadavkami na presnosť numerického riešenia.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Priebeh vývoja iónov v čase za bežných podmienok

Simulácie zamerané na štúdium vzniku, vývoja a koncentrácie iónov po dosiahnutí ustáleného stavu za bežných podmienok (koncentrácie neutrálnych látok typické pre čisté ovzdušie) boli realizované s nulovými počiatočnými koncentraciami iónov s výnimkou O_2^+ ($106,0 \text{ častíc.cm}^{-3}$), N_2^+ ($395,0 \text{ častíc.cm}^{-3}$) a elektrónov ($500,0 \text{ častíc.cm}^{-3}$), ktorých koncentrácie boli zvolené s ohľadom na typické koncentrácie iónov v prízemnej vrstve ovzdušia. Uskutočnili sme simulácie, v ktorých sme zanedbali rekombinačné reakcie častíc opačného náboja a reakcie tvorby primárnych katiónov, ako aj simulácie zohľadňujúce tieto reakcie.

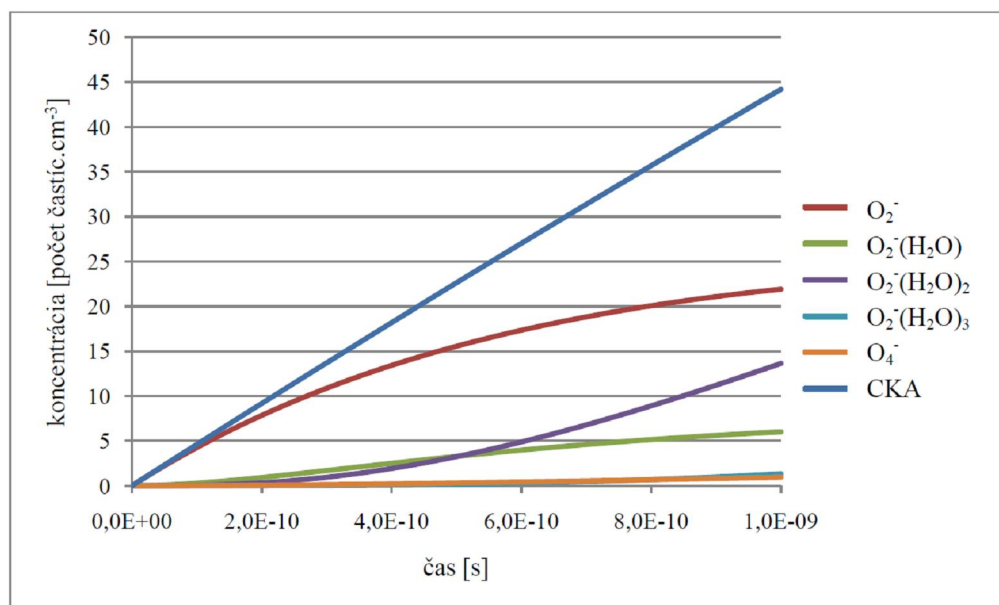
Z výsledkov riešenia nášho kinetického modelu bez rekombinačných reakcií a reakcií tvorby primárnych katiónov vyplýva, že na začiatku vývoja sú prítomné predovšetkým katióny O_2^+ , O_4^+ , N_2^+ a klastre s jadrom O_2^+ , ktorých koncentrácia rýchlo prudko klesá (obr. 2), čo je spojené s tvorbou väčších katiónových klastrov. V čase od 1.10^{-5} s možno ich koncentrácie považovať za nulové – sú nahradené katiónmi s jadrom H_3O^+ . Od času 1.10^{-5} s je druhové zastúpenie katiónov takmer konštantné – najvyššiu koncentráciu majú katióny $H_3O^+(H_2O)_n$, kde $n = 4$ až 7 (obr. 3). V prípade katiónov typu $NH_4^+(H_2O)_n$ ($n = 0$ až 7) je koncentrácia veľmi nízka, neskôr sa ustáľuje pomerne stála hodnota. V čase 1.10^{-10} s sú najviac zastúpené klastre s nižším počtom molekúl vody ($n = 1$ až 3), neskôr prevládajú klastre s $n = 4$ až 7 . V porovnaní s katiónmi s jadrom O_2^+ (na začiatku vývoja) a H_3O^+ (po ustálení rovnovážneho stavu) sú zanedbateľné s ohľadom na ich veľmi nízku koncentráciu.

Obr. 2 Vývoj katiónov do 1.10^{-9} s, $n = 0$ až 7. CKK – celková koncentrácia katiónov

Obr. 3 Zastúpenie hlavných typov katiónov v závislosti od času (logaritmická mierka času)

Podľa výsledkov modelovania Lutsa^{14, 15}, veľká časť primárnych katiónov, najmä N_2^+ a O_2^+ , podlieha transformácii na katióny typu $H_3O^+(H_2O)_n$ už v čase 1.10^{-8} s. Do tohto okamihu sa naše výsledky zhodujú s uvedenými výsledkami. Koncentrácia katiónov $H_3O^+(H_2O)_n$ presahuje hodnoty koncentrácie ostatných katiónov o niekoľko rádov od času 1.10^{-8} s až do 1 s, kedy sa začínajú vytvárať finálne katióny – katióny typu $NH_4^+(X)(Y)$ a katióny pyridínu. Zastúpenie týchto troch typov katiónov v rovnovážnom stave je v pomere 37 : 40 : 22.¹⁴ Z experimentálnych meraní vyplývajú podobné závery – v rovnovážnom stave sú prítomné najmä katióny $H_3O^+(H_2O)_n$ a $NH_4^+(H_2O)_n$ ^{16, 17}. V našom prípade katióny s jadrom NH_4^+ nedosiahli hodnoty koncentrácie porovnateľné s koncentráciou katiónov typu $H_3O^+(H_2O)_n$. Príčinou môže byť nedostatočné zastúpenie reakcií katiónov s jadrom NH_4^+ v našom modeli. Tiež neuvažujeme tvorbu katiónov organických zlúčenín.

Na začiatku vývoja aniónov (rádovo do 10^{-9} s) prevládajú ióny O_2^- , $O_2^-(H_2O)$, $O_2^-(H_2O)_2$ a O_4^- (obr. 4), neskôr ich počet rýchlo klesá a vytvárajú sa klastre $O_2^-(H_2O)_3$, $O_2^-(H_2O)_4$ a $O_2^-(H_2O)_5$. V čase od 1 s významnejšie narastá aj počet aniónov HSO_4^- .



Obr. 4 Vývoj najvýznamnejších aniónov do $1 \cdot 10^{-9}$ s. CKA – celková koncentrácia aniónov

Podľa publikovaných výsledkov simulovania vývoja aniónov sú na začiatku prítomné anióny O^- , O_2^- , O_4^- a klastre $O_2^-(H_2O)_n$, kde n nadobúda nižšie hodnoty (1 až 3)^{14, 18}. K tvorbe konečných aniónov dochádza v čase 0,1 s. V rovnováhe sú prítomné najmä anióny $O_2^-(H_2O)_n$, $CO_3^-(H_2O)_n$, $NO_3^-(X)(Y)$, $NO_2^-(X)(Y)$ a $HSO_4^-(X)(Y)$, a to v pomere 1 : 1 : 71 : 11 : 16. Podľa experimentálnych meraní patria medzi najdôležitejšie anióny v rovnovážnom stave anióny typu NO_3^- a HSO_4^- ¹⁹. Výsledky, ktoré sme získali riešením nášho kinetického modelu, sa zhodujú s uvedenými výsledkami iba v počiatočnej fáze vývoja. Jedným z možných dôvodov môže byť zanedbanie rekombinácie iónov opačného náboja.

V prípade simulácií zohľadňujúcich priebežnú tvorbu primárnych katiónov O_2^+ a N_2^+ sa vývoj katiónov líši od predchádzajúceho prípadu od času okolo 10^{-8} s, avšak tieto rozdiely sú malé (rádovo menej ako 10^{-9} častíc.cm⁻³). Výnimku tvoria katióny typu $H_3O^+(H_2O)_n$ ($n = 4$ až 7), v prípade ktorých sa rozdiely koncentrácií pohybujú rádovo 10^{-5} až 10^{-4} častíc.cm⁻³. Tvorba primárnych katiónov najviac ovplyvňuje klastre $H_3O^+(H_2O)_n$ s vyšším počtom molekúl vody v obale ($n = 5$ až 7) a v pokročilejšom čase. Podobne v prípade aniónov dochádza k výraznejšej zmene vo vývoji okolo 10^{-8} s – avšak významne sa prejavujú iba v prípade aniónov zastúpených v nižších koncentráciách.

Vplyv reakcií vzájomnej rekombinácie častíc opačného náboja (katiónov s aniónmi a s elektrónmi) sa významnejšie prejavuje až v čase, kedy sú prevládajúcimi katiónmi klastre $H_3O^+(H_2O)_n$ s $n = 4$ až 7. Po dosiahnutí maximálnej hodnoty koncentrácie katiónov tohto typu dochádza k ich úbytku. Rekombinácia sa najviac prejaví pri katiónoch $H_3O^+(H_2O)_6$, ktorých zastúpenie je spomedzi ostatných katiónov tohto typu najvyššie. Zavedením rekombinačných reakcií do modelu sme nezískali výsledky zhodné s publikovaným vývojom katiónov v čase. Podľa výsledkov simulácií Lutsa napr. katióny $H_3O^+(H_2O)_4$ zanikajú už v čase okolo $1 \cdot 10^{-6}$ s¹³, ale v našom prípade dochádza k takmer zanedbateľnému poklesu koncentrácie tohto katiónu až okolo $1 \cdot 10^{-5}$ s. V prípade aniónov sa vplyv ich rekombinácie s katiónmi prejavil v čase po $1 \cdot 10^{-4}$ s, a to znížením ich koncentrácií oproti prípadu, kedy sa s rekombinačnými reakciami neuvažuje.

3.2 Vplyv fotochemických reakcií na vznik a vývoj iónov

Za účelom porovnania vplyvu fotochemických reakcií na vývoj iónov sme riešili model bez fotochemických reakcií neutrálnych látok a získané výsledky sme porovnali s výsledkami riešenia modelu obsahujúceho tieto reakcie.

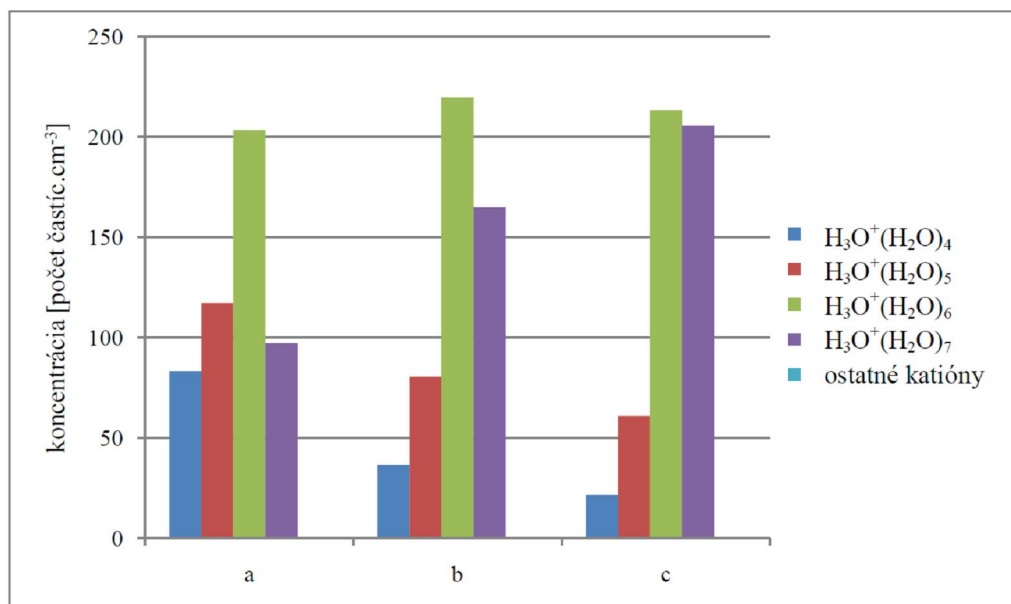
Priebeh vývoja katiónov so zahrnutím fotochemických reakcií (úplný kinetický model neutrálnych látok v atmosfére) a bez nich sa takmer zhoduje – rozdiely hodnôt koncentrácií katiónov sa prejavajú až okolo 0,001 s, kedy sú prítomné vo významnejšej koncentrácii iba katióny $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4$ až 7). Tieto rozdiely sú však v porovnaní s koncentraciou jednotlivých katiónov zanedbateľné. Hodnoty koncentrácie katiónov sú rádovo $1 \cdot 10^1$ až $1 \cdot 10^2$ častíc. cm^{-3} , rozdiely sa pohybujú na úrovni $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ častíc. cm^{-3} .

V prípade aniónov sa prejavujú zmeny v hodnotách koncentrácií tiež až po uplynutí 0,001 s, sú však výraznejšie ako pri katiónoch, pretože chemické reakcie aniónov s látkami vznikajúcimi alebo zanikajúcimi vo fotochemických reakciách (najmä s radikálom $\text{OH}^\bullet$) sú v zostavenom kinetickom modeli chemických reakcií troposféry častejšie ako v prípade katiónov.

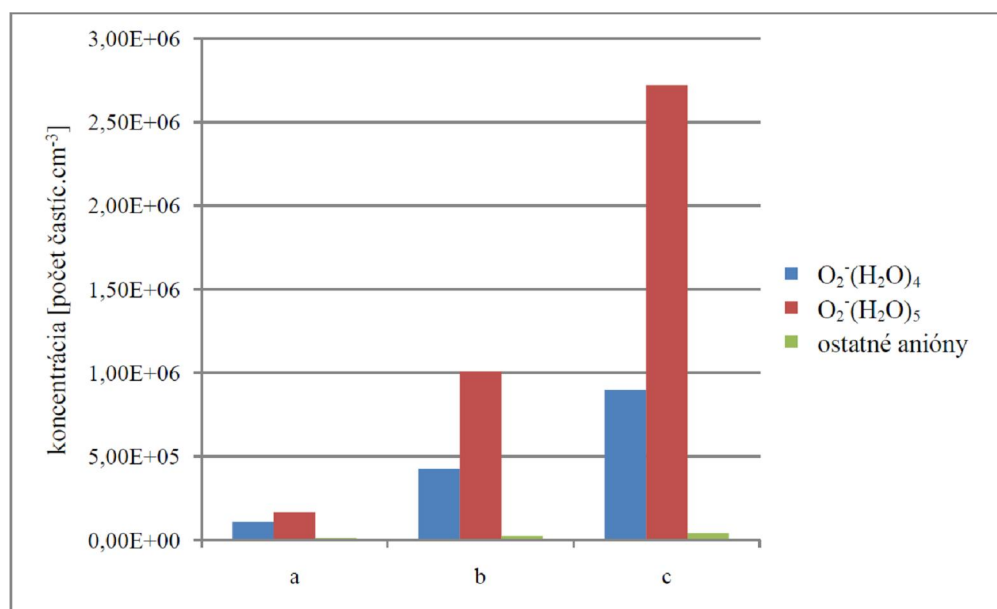
3.3 Vplyv zmeny koncentrácie H_2O , O_3 , SO_2 , NO_2 a CO na vznik a vývoj iónov

Vplyv zmeny koncentrácie vodnej pary sa najvýznamnejšie prejavil v prípade iónov typu O_2^+ , H_3O^+ a O_2^- . Koncentrácia katiónov O_2^+ a klastrov obsahujúcich v jadre tento primárny katión je v prípade nižšieho obsahu vodnej pary v ovzduší vyššia ako v prípade vyššej relatívnej vlhkosti. Rovnaký vývoj sme zistili aj v prípade katiónov $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 0$ až 5 . V prípade $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ a $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ sa vývoj odlišuje – obsah vodnej pary pôsobí v prospech tvorby týchto klastrov, čo znamená, že pri zvýšenej relatívnej vlhkosti vzduchu dochádza k ich rýchlejšej tvorbe. Na obr. 5 je zastúpenie katiónov typu H_3O^+ v čase 1 s. V prípade aniónov s jadrom O_2^- klesá s rastúcou relatívnou vlhkosťou koncentrácia O_2^- a $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$, a narastá koncentrácia klastrov $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, kde $n = 2$ až 5 . V čase 1 s prevládajú anióny $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_4$ a $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$ (obr. 6).

Výsledky riešenia nášho kinetického modelu sú v súlade s experimentálnymi výsledkami, podľa ktorých zvýšená koncentrácia vody v ovzduší vedie k rýchlejšej tvorbe väčších, menej pohyblivých klastrov – v prípade katiónov aj aniónov.²⁰⁻²²



Obr. 5 Vplyv zmeny relatívnej vlhkosti (RH) na koncentráciu najvýznamnejších katiónov v čase 1 s. Koncentrácia H_2O (RH): a – $2,7 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (44,5 %), b – $4,2 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (70,0 %), c – $5,5 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (90,0 %)



Obr. 6 Vplyv zmeny relatívnej vlhkosti (RH) na koncentráciu najvýznamnejších aniónov v čase 1 s. Koncentrácia H_2O (RH): a – $2,7 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (44,5 %), b – $4,2 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (70,0 %), c – $5,5 \cdot 10^{17}$ molekúl.cm⁻³ (90,0 %)

Ďalšou neutrálnou zložkou ovzdušia, ktorej vplyv sme študovali, je ozón. Zmena koncentrácie tejto látky sa prejavuje predovšetkým v prípade aniónov – v čase 1 s sú najpočetnejšie anióny $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3$ až 5), ktorých počet sa so zvyšujúcou koncentráciou prízemného ozónu znižuje podobne ako celková koncentrácia aniónov. Príčinou poklesu koncentrácie aniónov môže byť pokles koncentrácií neutrálnych látok zúčastňujúcich sa chemických reakcií aniónov v dôsledku reakcií s ozónom, resp. s látkami, ktorých koncentráciu ovplyvňuje zmena koncentrácie ozónu. Z ostatných simulovaných aniónov sa zmena koncentrácie ozónu najviac prejavila v prípade aniónov s jadrom O_3^- , a to klastrov s jednou až piatimi molekulami vody.

Zvýšená koncentrácia ozónu vedie podľa publikovaných výsledkov simulácií vývoja iónov k významnému poklesu koncentrácie aniónov $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ a $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$, a k zvýšeniu koncentrácie klastrov s jadrom NO_3^- a v menšej miere aj NO_2^- ²³. Podľa našich výsledkov koncentrácia iónov s jadrom O_2^- klesá, ale v prípade aniónov s jadrom CO_3^- , NO_3^- a NO_2^- sa uvedený trend neprejavil. V prípade kationov sú rozdiely hodnôt koncentrácií vplyvom zmeny koncentrácie ozónu zanedbateľné.

Zmena koncentrácie oxidu siričitého, oxid dusičitý a oxid uhľnatý má podľa výsledkov našich simulácií veľmi malý vplyv na zmenu vývoja a zastúpenie kationov a aniónov v ovzduší. Podľa štúdie zameranej na vplyv rôznej koncentrácie neutrálnych látok prítomných v ovzduší sú katióny vo všeobecnosti minimálne citlivé na tieto zmeny. Výnimkou je amoniak – ak sa zvýši jeho koncentrácia desaťnásobne, v rovnovážnom stave budú silne dominantné terminálne katióny typu $\text{NH}_4^+(\text{X})(\text{Y})$ ²³.

4 ZÁVER

Štúdium kinetiky reakcií kationov a aniónov v atmosfére sme uskutočnili riešením kinetického modelu pozostávajúceho z chemických reakcií najvýznamnejších látok v troposfére a z reakcií charakterizujúcich vznik a transformácie kationov a aniónov. Naším cieľom bolo určiť priebeh vývoja koncentrácií kationov a aniónov v čase a procesy, ktoré by mohli mať významný vplyv na tento vývoj – zamerali sme sa na jeho zmeny spôsobené zahrnutím rekombinačných reakcií častíc opačného náboja (kationmi s aniónmi a elektrónmi), reakcií stálej tvorby primárnych kationov a elektrónov, vynechaním fotochemických reakcií a zohľadnením zvýšenej koncentrácie niektorých polutantov.

V porovnaní s publikovanými výsledkami simulácií vývoja a rovnovážneho zastúpenia iónov ako i s experimentálnymi údajmi sa naše výsledky do určitej miery odlišujú – predovšetkým v druhovom zastúpení terminálnych kationov a aniónov. Počiatočné fázy vývoja iónov sú v dobrej zhode, čo potvrdzuje správnosť riešenia kinetického modelu nami zvoleným postupom. Naš model rieši len kinetiku chemických reakcií – možnou príčinou nesúhlasu so známymi výsledkami v tejto oblasti teda môže byť aj zanedbanie ostatných procesov, ktoré ovplyvňujú ióny v ovzduší, najmä ich úbytok vplyvom vychytávania aerosólovými časticami.

Problematika procesov, ktorým podliehajú ióny v atmosfére, je veľmi široká – z tohto hľadiska je nami zostavený kinetický model reakcií iónov značne zjednodušený. Za účelom detailnejšieho štúdia by bolo vhodné model rozšíriť, napr. pridaním kationov organických zlúčenín, zahrnutím väčšieho počtu ión-molekulových reakcií a úbytku iónov v dôsledku ich vychytávania aerosólovými časticami. Aby sme získali lepšiu predstavu o priebehu vývoja v čase, je možné realizovať simulácie za rôznych počiatočných podmienok – použitím rovnovážnych koncentrácií iónov, zmenou vstupných koncentrácií ostatných látok, ktoré by mohli mať významnú úlohu v procese tvorby iónov (NH_3 , H_2SO_4 , CH_4 , HNO_3) a pod.

Pozornosť je potrebné venovať aj spôsobu riešenia zostaveného kinetického modelu. Naš spôsob riešenia (numerické riešenie sústavy diferenciálnych rovníc programom LSODE) je časovo veľmi náročný, preto by bolo vhodné vytvoriť algoritmus, ktorý by nahradil vzájomné rekombinačné reakcie iónov, a vložiť ho do programu LSODE. Podobným spôsobom je možné vyriešiť aj zánik iónov ich vychytávaním na tuhých časticách.

Modelovanie kinetiky chemických reakcií atmosférických iónov poskytuje podrobné informácie týkajúce sa priebehu ich vývoja v čase a zastúpenia jednotlivých iónov a skupín iónov v rovnovážnom stave. Dôležité sú však experimentálne získané údaje, ktoré umožňujú na jednej strane zostavenie kinetických modelov a na druhej strane ich validáciu – bez spoľahlivých experimentálnych dát nie je možné overiť, do akej miery sa model približuje realite.

LITERATÚRA

1. MANAHAN, S. E.: *Environmental Chemistry*. 8. vyd. Boca Raton : CRC Press, 2005. ISBN 1-56670-633-5.
2. SPURNÝ, Z.: *Atmosférická ionizace*. 1. vyd. Praha : Academia, 1985. 156 s.
3. FOX, J. L.: Ion Chemistry. In: HOLTON, J. R., CURRY, J. A., PYLE, J. A.: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Volumes 1-6*. [online]. Elsevier, 2003. ISBN 978-0-0805-2357-6. Dostupné na: <http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1667&VerticalID=0>
4. ZÁVODSKÝ, D., MEDVEĎ, M., ĎUREC, F.: *Chémia atmosféry a modelovanie znečisťovania ovzdušia*. Banská Bystrica : UMB, 2001. ISBN 80-88784-34-4.
5. PRASAD, B. S. N. et al.: Diurnal and seasonal variations of radioactivity and electrical conductivity near the surface for a continental location Mysore (12 N, 76 E), India. *Atmos. Res.*, vol. 76, 2005, pp. 65–77.
6. BUŘIVAL, Z., MOHELNIKOVÁ, J.: *Bioklimatické prostředí budov*. [online]. Praha : IUAPPA, 2000. [citované 10. január 2008]. Dostupné na: <http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/A_26.pdf>
7. JAYARATNE, E. R., J-FATOKUN, F. O., MORAWSKA, L.: Air ion concentrations under overhead high-voltage transmission lines. *Atmos. Environ.*, vol. 42, 2008, pp. 1846–1856.
8. EMEP, Cooperative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe. [online]. [citované 10. január 2010]. Dostupné na: <<http://www.emep.int/index.html>>
9. VERRONEN, P. T.: *Ionosphere-atmosphere interaction during solar proton events*. [online]. Helsinki : Finnish Meteorological Institute, 2006. [citované 22. január 2008]. Dostupné na: <<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/fysik/vk/verronen/ionosphe.pdf>>
10. LUTS, A., PARTS, T.: *List of the ion-molecule reactions, at 294K*. [online]. [citované 20. február 2008]. Dostupné na: <<http://ael.physic.ut.ee/Aare.Luts/public/ATP22reactions.txt>>
11. RADHAKRISHNAN, K., HINDMARSH, A. C.: *Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*. [online]. NASA Reference Publication 1327. 1993. [citované 12. december 2009]. Dostupné na: <<http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/1993/RP-1327.pdf>>
12. SIMPSON, D. et al.: *Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe. Part I – Unified EMEP Model Description*. [online]. EMEP Report 1/2003. August 2003. [Citované 13. február 2010]. Dostupné na: <http://www.emep.int/index_model.html>
13. WILD, O.: Cambridge Tropospheric Trajectory Model. [online]. 1996. [citované 25. september 2009]. Dostupné na: <<http://www.es.lancs.ac.uk/people/oliverw/pdfs/trajmod.pdf>>
14. LUTS, A.: Evolution of negative small ions at enhanced ionization. *J. Geophys. Res.*, vol. 100, 1995, no. D1, pp. 1487–1496.
15. LUTS, A.: Temperature variation of the evolution of positive small air ions at constant relative humidity. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, vol. 60, 1998, no. 18, pp. 1739–1750.
16. EISELE, F. L.: Natural and transmission line produced positive ions. *J. Geophys. Res.*, vol. 94, 1989, no. D5, pp. 6309–6318.
17. EISELE, F. L., TANNER, D. J.: Identification of ions in continental air. *J. Geophys. Res.*, vol. 95, 1990, no. D12, pp. 20539–20550.
18. LUTS, A., PARTS, T.: Evolution of negative small air ions at two different temperatures. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, vol. 64, 2002, no. 7, pp. 763–774.
19. EISELE, F. L.: Natural and anthropogenic negative ions in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, vol. 94, 1989, no. D2, pp. 2183–2196.

20. FUJIOKA, N. et al.: Influence of humidity on variation of ion mobility. In: *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, PAS-102, 1983, pp. 911–917. Zdroj: LUTS, A.: Temperature variation of the evolution of positive small air ions at constant relative humidity. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, vol. 60, 1998, no. 18, pp. 1739–1750.
21. NAGATO, K., OGAWA, T.: Evolution of tropospheric ions observed by an ion mobility spectrometer with a drift tube. *J. Geophys. Res.*, vol. 103, 1998, no. D12, pp. 13917–13925. Zdroj: LUTS, A., PARTS, T.: Evolution of negative small air ions at two different temperatures. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, vol. 64, 2002, no. 7, pp. 763–774.
22. HARRISON, R. G., APLIN, K. L.: Water vapour changes and atmospheric cluster ions. *Atmos. Res.*, vol. 85, 2007, pp. 199–208.
23. LUTS, A., SALM, J.: Chemical composition of small atmospheric ions near the ground. *J. Geophys. Res.*, vol. 99, 1994, no. D5, pp. 10781–10785.

THE STUDY OF KINETICS OF REACTIONS OF SELECTED IONS IN THE ATMOSPHERE

ABSTRACT: In order to study kinetics of reactions of selected ions in the atmosphere a kinetic model based on the available data was built up and solved by the means of program LSODE. While atmospheric reactions of neutral species were compiled from the EMEP model, formation and transformation of atmospheric ions was described by the stratospheric kinetic model suggested by Verronen in combination with Luts' tropospheric model. The study is oriented on characterization of evolution of concentrations of selected air ions with the time and abundance of ions in the equilibrium state. Effects of permanent formation of primary positive ions, photo-chemical reactions, recombination reactions of particles of opposite charge (positive ions with electrons and with negative ions) and effect of concentration changes of selected neutral compounds are studied. Calculated concentrations of the ions in chosen time intervals are compared with the published results of modeling and experimental measurements in the field of the research of tropospheric ions.

KEY WORDS: ions in the atmosphere; air pollution modelling; chemical module EMEP; program LSODE

IZOMERIZÁCIA KYANOVODÍKA

Šimon Budzák

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: V predkladanom príspevku je študovaná izomerizačná reakcia kyanovodíka. Pri výpočtoch boli použité moderné metódy kvantovej chémie: RHF, MP2, B97, CCSD(T) a plne renormalizovaná metóda spriahnutých klastrov - CR-CCL, s využitím aug-cc-pVTZ bázy atómových orbitálov. Týmto metódami boli určené celkové reakčné termodynamické charakteristiky a molekulová geometria reaktantu, tranzitného stavu a produktu. Výsledky dosiahnuté CCSD(T) metódou sú v súlade s experimentálnou hodnotou rovnovážnej konštanty. Dostatočne kvalitné výsledky boli získané B97 DFT prístupom, s oveľa nižšími výpočtovými nárokmi.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: kyanovodík; izokyanovodík; kvantovochemické metódy; tranzitný stav

1 Úvod

Aj keď kyanovodík je známy už dávnejšie, informácie o jeho izoméri – izokyanovodíku (HNC) - pochádzajú až z obdobia po roku 1960^{1,2}. V sedemdesiatych rokoch minulého storočia bol pripravený v dostatočnom množstve a spektroskopicky charakterizovaný. Okrem toho bol na základe vyhodnotenia spektrálnych údajov zaznamenaný vo veľkých množstvách i v kozmickom priestore, bol tiež nájdený v atmosfére uhlíkových hviezd³. Výskyt väčšieho množstva izokyanovodíka vo vesmíre vyplýva z hodnoty rovnovážnej konštanty pre reakciu $\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$. Pri laboratórnej teplote 298 K má hodnotu⁴ $1,0 \cdot 10^{-11}$. Pri vyšších teplotách, napríklad 1000 K zostáva síce rovnováha stále posunutá na stranu reaktantov, ale má však už oveľa vyššiu hodnotu⁴ $1,0 \cdot 10^{-3}$. Okem tejto reakcie vzniká veľká časť HNC iným reakčným mechanizmom za účasti vodíkových protónov⁵. Kým kyanovodík je veľmi jedovatá látka, izokyanovodík (resp. jeho derivát metylizokyanovodík) patrí vďaka svojmu zápachu medzi takzvané neletálne zbrane zavedené v 90tých rokoch 20. storočia⁶.

Naším cieľom je v nasledujúcom príspevku demonštrovať možnosti kvantovochemických metód pri štúdiu reakčnej cesty premeny HCN na HNC. Okrem toho porovnáme kvalitu teoretických metód pri štúdiu tranzitného stavu tejto reakcie. Naše výsledky porovnáme s dostupnými experimentálnymi výsledkami.

2 METÓDY

V našej práci sme použili dva prístupy: na popis a analýzu reakčnej cesty sme použili metódu výpočtovo menej náročnú CISD/6-311+G(d,p) metódu, keďže tu je potrebných viacero krokov výpočtu. Okrem determinantu popisujúceho základný stav sme do rozvoja vlnovej funkcie zahrnuli aj monoexcitované a biexcitované stavy. Celkovo to znamená 64 determinantov v rozvoji vlnovej funkcie. Významne body na energetickej hyperploche (reaktant, produkt, tranzitný stav) sme analyzovali viacerými metódami v snahe zistiť kvalitu našich výsledkov a otestovať ich oproti iným metódam počítačovej chémie. Použili sme jednak RHF metódu a vzhľadom na nutnosť zahrnúť korelačnú energiu (molekula obsahuje trojitú väzbu, ktorá sa v priebehu reakcie mení) MP2 metódu. Keďže v CISD prístupe sme nezistili multireferenčnosť nášho systému ako najkvalitnejšiu „benchmarkovú“ metódu sme použili CCSD(T). V nedávnej minulosti boli publikované práce uvádzajúce nový koncept medzi metódami spriahnutých klastrov (CC), hierarchiu kompletne renormalizovaných spriahnutých klastrov⁷. Tieto by mali byť vhodné práve na hľadanie tranzitných stavov, výpočty týkajúce sa biradikálov, celkovo molekúl, ktoré sa dajú ťažko charakterizovať jedným slaterovým determinantom. Keďže je stále publikovaných iba málo výsledkov používajúcich tieto metódy otestovali sme ich na našom systéme. Vybrali sme CR-CCL

prístup, neiteratívne zahŕňajúci triple excitácie, teda formálne zodpovedajúci CCSD(T) metóde. Z populárnych DFT metód sme vybrali B97 funkcionál elektrónovej hustoty, v súčasnosti často používaný na štúdium chemických reakcií⁸. Pri testovaní metód sme používali bázu aug-cc-pVTZ.

V prípade metódy RHF sme mali k dispozícii analytické prvé i druhé derivácie energie, v prípade MP2, B97 metódy iba analytické gradienty. Najnáročnejšie boli výpočty metódou CCSD(T), s numerickými gradientmi a hesianom. Všetky výpočty boli realizované v softvéri Gamess verzie Október 2010⁹.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvým krokom pri hľadaní reakčnej cesty izomerizácie kyanovodíka je nájdenie tranzitného stavu. V tabuľke 1 uvádzame porovnanie nami zistenej geometrie tranzitného stavu pomocou viacerých metód. Najvýraznejší rozdiel je vo veľkosti uhla $\alpha(\text{NCH})$, pri zahrnutí väčšieho podielu korelačnej energie sa táto hodnota znižuje. CCSD(T) metóda je zrejme vhodná i pre optimalizáciu tranzitného stavu, keďže T1 a T2 diagnostika ukazujú relevantnosť a stabilitu získaného riešenia. Najbližšie k CCSD(T) hodnotám väzbových uhlov a dĺžok väzieb je DFT funkcionál B97, resp. s väčšími odchýlkami MP2 metóda. I tento výsledok podporuje používanie funkcionálu elektrónovej hustoty B97 pri lokalizovaní tranzitných stavov, i keď kalibrácia na kvalitnejšie metódy na menších systémoch je vždy potrebná.

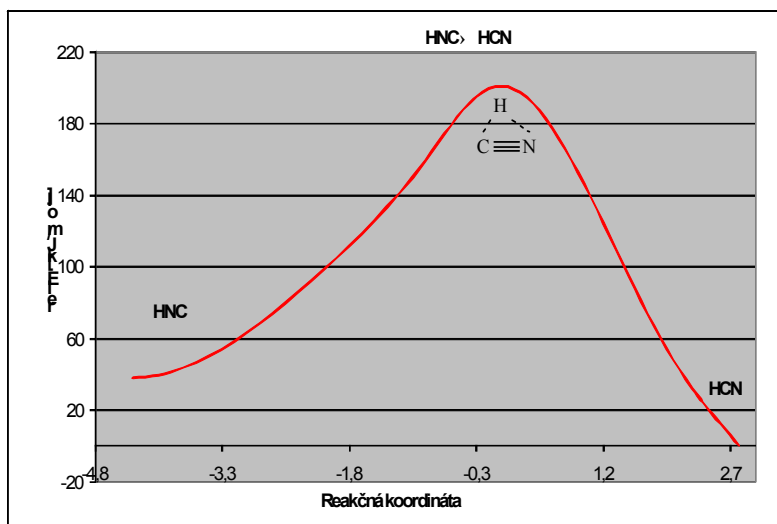
Aktivačná energia premeny HCN na molekulu izokyanovodíka je 198,8 kJ/mol – CCSD(T) výsledok. Jeho relevantnosť potvrdzuje i rovnaká CR-CCL aktivačná energia. Z ostatných metód je najbližšie opäť DFT funkcionál B97. Podobná situácia je aj pri termodynamike izomerizácie. Bližšie detaily sú uvedené v tabuľke 2. Určujúcou časťou ΔG je zmena elektrónovej energie – tu sa aj jednotlivé metódy najviac líšia v predpokladaných hodnotách. Veľmi dôležité je presné a vyvážené zahrnutie korelačnej energie, čo vyplýva

z existencie a zmien v násobných väzbách počas izomerizácie (Obr. 2). Zmena ZPVE či populácia vyšších vibračných stavov (vibračná vnútorná energia) v priebehu chemickej reakcie je malá, priemerne okolo 2 kJ/mol. Podobne člen $T\Delta S$ prispieva pri teplote 1000K iba hodnotou okolo 7 kJ/mol. Pri týchto členoch sa jednotlivé metódy líšia iba minimálne okolo 1 kJ/mol – tabuľka 2.

Tab. 1

Usporiadanie molekuly HCN v tranzitnom stave, ak nie je vyznačené inak bola použitá báza aug-cc-pVTZ

Metóda	uhol $\alpha(\text{NCH})$ [deg]	$r(\text{CN})$ [nm]	$r(\text{CH})$ [nm]	$r(\text{NH})$ [nm]
CISD/6-311+G(d,p)	78,7	0,1163	0,1156	0,1470
RHF	78,7	0,1161	0,1154	0,1468

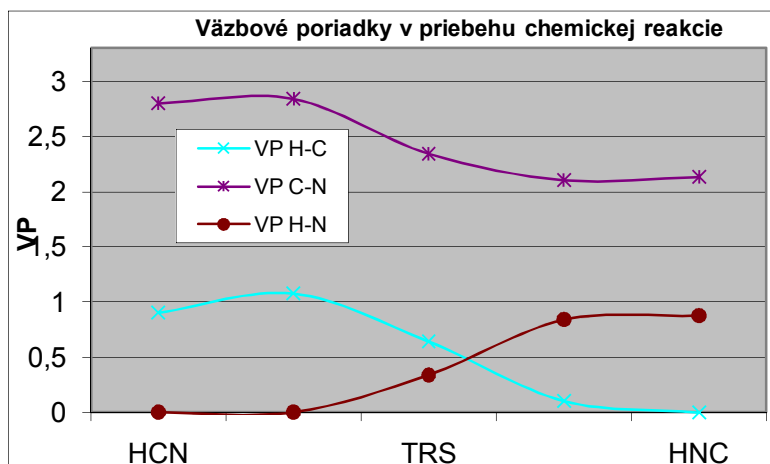


Obr. 1 Reakčná cesta pre reakciu $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$, hodnoty na reakčnej koordináte sú uvádzané v $0.053 \cdot \sqrt{a_{\text{H}}} \cdot \text{nm}$, kde a_{H} je atómová hmotnostná jednotka

MP2	74,0	0,1187	0,1172	0,1421
B97	72,7	0,1184	0,1187	0,1406
CCSD(T)	71,8	0,1194	0,1186	0,1397

Na analýzu reakčnej cesty sme využili Gonzalesovu – Schlegelovu metódu s metódou CISD/6-311+G(d,p), ako vhodný kompromis medzi kvalitou a cenou resp. náročnosťou výpočtu. Postupovali sme v smere maximálneho záporného gradientu energie z tranzitného stavu k minimám, ktoré zodpovedajú izomérom HCN a HNC.

Reakčná cesta je zobrazená na obrázku 1. Obrázok 2 ilustruje zmenu



Obr. 2 Zmeny väzbových poriadkov (VP) v priebehu reakcie, TRS – tranzitný stav

väzbových poriadkov v priebehu reakcie. Väzba CN sa mení z trojitej v molekule HCN na dvojčitú v molekule HNC. Vidieť tiež tvorbu a zánik väzieb CH a HN pričom v tranzitnom

stave majú obe hodnotu väzbového poriadku blízku 0,5 a CN väzba hodnotu blízku 2,5.

Tab. 2

Energetické charakteristiky reakcie $\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$, báza aug-cc-pVTZ

Metóda	Aktivačná energia [kJ/mol]	ΔZPVE [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	$K(1000\text{K})$
RHF	204,2	-2,2	36,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$
MP2	218,6	-0,7	70,1	$2,2 \cdot 10^{-4}$
B97	192,9	-1,7	49,3	$2,7 \cdot 10^{-3}$
CCSD(T)	198,8	-1,3	56,4	$1,1 \cdot 10^{-3}$
CR-CCL	198,8			
Experiment ⁴			57,4	$1,0 \cdot 10^{-3}$

4 ZÁVER

Na príklade jednoduchšej izomerizačnej reakcie sme ukázali možnosti kvantovochemických metód pri výpočte reakčných charakteristík. Okrem kvalitných metód ako sú CCSD(T) a CR-CCL sme otestovali funkcionál elektrónovej hustoty B97. Z hľadiska usporiadania atómov v stacionárnych bodoch i reakčnej termodynamiky je tento funkcionál vhodnou náhradou za náročnejšie metódy v prípade väčších systémov. Podľa našich výsledkov je hodnota rovnovážnej konštanty pre premenu kyanovodíka na izokyanovodík $1,1 \cdot 10^{-3}$ pri teplote 1000K, čo je hodnota blízka experimentálnemu výsledku⁴ $1,0 \cdot 10^{-3}$. Z reakčných charakteristík hrá rozhodujúcu úlohu v tejto hodnote reakčná entalpia resp. zmena elektrónovej energie pri izomerizácii. Hodnota ΔG získaná B97 metódou je stále v rámci prípustnej, chemickej presnosti ± 1 kcal/mol.

Uvedenú reakciu je možné využiť ako tému pri výučbe Molekulového modelovania, keďže je to malý systém, zároveň predstavujúci výbornú aplikáciu moderných metód na reálne (astro)chemické problémy.

LITERATÚRA

1. HAVLAS, Z., ZAHRADNÍK, R.: *Řešené úlohy z chemické reaktivity*. PRAHA : ACADEMIA, 1987. 193 s.
2. NAYAK, M. K., CHAUDHURI, R. K., KRISHNAMACHARI, S. N. L. G.: Theroretical study on excited states of HCN. *J. Chem. Phys.*, vol. 122, 2005, 184323.
3. WILLETT, K. W.: Mid-infrared properties of OH megamaser host galaxies. II. Analysis and modeling of the maser enviroment. *Astrophys. J.*, vol. 73, 2011, 56.
4. BARBER, R. J., HARRIS, G. J., TENNYSON, J.: Temperature dependent partition functions and equilibrium constant for HCN and HNC. *J. Chem. Phys.*, vol. 117, 2002, 11239.
5. HELMICH, F. P., VAN DISHOCK, E. F.: Physical and chemical variations within the W3 star-forming region. *Astrophys. J. Suppl. S.*, vol. 124, 1997, pp. 205-253.
6. MICHAEL, C., et all.: Multicomponent reactions of convertible isonitriles. *J. ORG. CHEM.*, vol. 74, 2009, pp. 4110–4117.
7. PIECUCH, P., et all.: Efficient computer implementation of the renormalized coupled-cluster methods: The R-CCSD[T], R-CCSD(T), CR-CCSD[T], and CR-CCSD(T) approaches. *Comput. Phys. Commun.*, vol. 149, 2002, pp. 71-96.
8. GOERINGK, L., GRIMME, S.: A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Comput. Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, 2011, pp. 6670-6688.
9. SCHMIDT, M. W., et all.: General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem.*, vol. 14, 1993; pp. 1347-1363.

ISOMERIZATION OF HYDROGENCYANIDE

ABSTRACT: In the contribution an isomerization reaction of hydrogen cyanide was studied. Several quantum chemical methods were tested including: RHF, MP2, B97, CCSD(T) and completely renormalized coupled cluster method – CR-CCL using the aug-cc-pVTZ basis set. Thermochemistry and geometry of reactant, transition state and product molecule was obtained. CCSD(T) results are in agreement with experimental value of equilibrium constant. High quality results were obtained also with low price B97 DFT approach.

KEY WORDS: hydrogencyanide; hydrogenisocyanide; quantum chemical methods; transition state

DIRAC - SOFTVÉR BUDÚCNOSTI TEORETICKÉHO CHEMIKA

Miroslav Iliáš

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, SK-97401 Banská Bystrica

ABSTRAKT: Systém DIRAC je určený pre štvor-, dvoj- a jednokomponentné relativistické a nerelativistické kvantovo-chemické výpočty, či už postavené na *ab initio* vlnovej funkcii, alebo na báze teórie funkcionálu hustoty. V článku uvediem princípy niektorých základných teoretických metód, pretavených do výpočtových možností DIRACu, i číselné výstupy. Rovnako zmienim aj aspekty informačno-technologické, ovplyvňujúce ďalší vývoj tohoto softvéru.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: DIRAC; vedecký program; kvantová chémia; relativita; výpočty; teoretická chémia

1 ÚVOD

Relativistická kvantová chémia je relatívne mladý odbor. Rozmach kvantovo-chemických výpočtov so zahrnutím relativistických efektov nastal najmä v posledných troch desaťročiach¹⁻³.

Teória relativistickej kvantovej chémie je postavená na tzv. relativistickej kvantovej mechanike, čo je vlastne kvantová mechanika, spĺňajúca postuláty klasickej relativity, napr. známu rovnicu udávajúcu vzťah medzi energiou, hmotnosťou a hybnosťou,

$$E^2 = \hat{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4, \quad (1)$$

Alebo tzv. Lorentzove transformácie, o čom sa čitateľ môže presvedčiť inde⁴⁻⁶.

Základnou rovnicou relativistickej kvantovej mechaniky je tzv. Diracova rovnica⁴⁻⁶ analyticky popisujúca elektrón v poli jadra (tu ju uvádzame v bezčasovom tvare):

$$\hat{h}_D \phi = \varepsilon \phi, \quad (2)$$

kde Diracov operátor energie elektrónu v externom poli, $\hat{h}_D$, má tvar

$$\hat{h}_D = \beta m_0 c^2 + c(\hat{\alpha} \cdot \hat{p}) + \hat{V}_{ext}. \quad (3)$$

Diracova vlnová funkcia má tvar štvorkomponentného spinora, majúceho veľkú a malú komponentu. Jej presné riešenia pre jednoelektrónové systémy - tzv. systémy vodíkového typu - slúžia ako podklad pre aproximatívne mnohoelektrónové riešenia. Dôležitým aspektom je, že Diracova rovnica v sebe zahrňuje tzv. spin-orbitálne štiepenie, čiže interakciu medzi angulárnym a spinovým momentom elektrónu. Štvorspinory – riešenie Diracovej rovnice – sú komplexné, čo vyžaduje komplexnú algebru.

1.1 Mnohoelektrónové systémy

Exatné riešenia pre Diracovu rovnicu je možné aplikovať pre mnohoelektrónové systémy podobne ako v prípade nerelativistickej Schrödingerovej rovnice. Zostaví sa príslušný mnohoelektrónový Hamiltonián, zvaný Dirac-Coulomb-(Breit/Gaunt) Hamiltonián, obsahujúci aj člen pre jemné medzielektrónové interakcie¹⁻³:

$$\hat{H}_{DCB/G} = \sum_{i=1}^n h_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{1}{r_{ij}} + B(i,j) \right). \quad (4)$$

Vlnová funkcia pre n-elektrónov je vyjadrená ako Slaterov determinant, pozostávajúci z štvorkomponentných spinorov. Príslušný funkcionál energie z tohoto determinantu

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{DCB/G} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}, \quad (5)$$

zminimalizujeme, a získame sústavu Dirac-Hartree-Fokových rovníc, ktoré sa riešia rozvojom jednoelektrónových štvorkomponentných vlnových funkcií do báz atómových orbitálov. Štvorspinory majú dve zložky bázy – tzv. malú a veľkú komponentu, ktoré spolu súvisia podľa tzv. podmienky kinetickej rovnováhy relativistickej bázy (kinetic balance condition)⁷.

Čo sa symetrie týka, pre Diracov operátor nemožno použiť symetriu spinovú ani symetriu jednoduchých bodových grúp. Nastupuje tu tzv. Kramersova symetria a tzv. dvojité grupy symetrie (double groups). DIRAC je jedinečný v tom, že má implementovanú tzv. kvarteriónovú klasifikáciu⁸ ireducibilných reprezentácií jednoduchých bodových grúp, vďaka čomu sú funkcie dvojítých grúp konštruované z funkcií v jednoduchých bodových grupách.

1.2 Transformácia Diracovho Hamiltoniánu

Štvorkomponentný Diracov Hamiltonián je možné transformovať do dvojkomponentnej formy, ako sme ukázali v práci⁹.

Ide o transformáciu Diracovho operátora, rovnica (3), v báze atómových orbitálov, čoho výsledkom je dvojkomponentný Hamiltonián v báze atómových orbitálov iba veľkých komponentov:

$$U^\dagger h_D U = h_{IOTC}, \quad (6)$$

Výsledný dvojkomponentný Hamiltonián v báze, h_{IOTC} , vstupuje do ďalších výpočtov, v ktorých sú malé komponenty už vynechané. Výsledkom je rýchlejší priebeh výpočtov.

Poznamenám, že z dvojkomponentného Hamiltoniánu, podobne ako aj zo štvorkomponentného, je možné odstrániť spin-orbitálne členy a počítať čisto zo skalárnymi členmi, t.j. mať zahrnuté iba bezspinové relativistické efekty.

2 PREHEAD TEORETICKÝCH METÓD

Systém DIRAC má disponuje rozsiahlou škálou kvantovo-chemických metód. V princípe ide o implementované relativistické analógy nerelativistických metód.

Štartovacia metóda je už vyššie zmienená Hartree-Fockova metóda, ktorá pre danú vstupnú bázu vytvorí set molekulových orbitálov – spinorov. Tieto potom postupujú do korelačných metód.

Relativistická poruchová metóda do druhého poriadku (MP2)¹⁰ je adaptáciou klasickej metódy poruchovej metódy s tým, že spinorbitály sú nahradené príslušnými spinormi, kde spinové páry sú nahradené Kramersovými párami. Často používanou korelačnou metódou v rámci DIRACu je relativistická metóda spriahnutých klastrov, s iteračným zahrnutím mono- a biexcitácií a neiteratívnym zahrnutím triexcitácií, CCSD(T)¹¹. S ňou spojená je tzv. metóda Fock space CCSD¹², dávajúca korelované výsledky pre široké spektrum excitovaných stavov.

Ďalej je to relativistická metóda konfiguračnej interakcie, CI, ako aj multikonfiguračná Hartree-Fockova metóda, MCSCF. Pre výpočty vlastností druhého poriadku nad SCF vlnovou funkciou slúži tzv. metóda lineárnej odozvy (angl. linear response). Samozrejmosťou je aj implementovaná metóda teórie funkcionálu hustoty, DFT, pracujúca s relativistickými Hamiltoniánmi¹⁻².

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z množstva publikovaných karentovaných prác vyberáme naše výsledky, týkajúce sa ťažkého prvku - atómu radónu.

Tabuľka 1 obsahuje porovnania relativistických štvor- a dvojkomponentných výpočtov ionizačnej energie a excitačnej energie. Ako vidno, dvojkomponentné (IOTC, BSS) výsledky sú veľmi blízke štvorkomponentným, DC.

Tab. 1

Ionizačné energie (IE) atómu Rn a excitačné energie (EE) Rn^+ vypočítané metódou Fock-space CCSD (v eV). Absolútne rozdiely od DC v zátvorkách. Dáta prevzaté z práce⁹.

	DC	IOTC	BSS
IE Rn $^1S_0 - ^2P_{3/2}$	10.5614	10.5614 (-0.0310)	10.5304 (-0.0310)
EE Rn^+ $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	3.7706	3.8967 (0.1261)	3.8953 (0.1247)
$^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$	14.8708	14.8427 (-0.0281)	14.8420 (-0.0288)

Experimentálna hodnota prvej IE ($^1S_0 - ^2P_{3/2}$) je 10.7485 eV, práca¹³.

Podobne Tabuľka 2 obsahuje porovnanie vypočítaných magnetických a elektrických vlastností atómu radónu, keď opäť dvojkomponentné výsledky sú v súlade so štvorkomponentnými.

Tab. 2

Magnetické a elektrické vlastnosti atómu Rn. Absolútne rozdiely od DC v zátvorkách. Dáta prevzaté z práce⁹.

	DC	IOTC	BSS
NMR	23348.4	23373.6 (25.2)	23372.4 (24.0)
Magnetizovateľnosť ^a	-12.7160	-12.7230(-0.0070)	-12.7236 (-0.0076)
Polarizovateľnosť ^c	27.066	27.119 (0.053)	27.122 (0.056)

^aNMR konštanty v ppm.

^bMagnetizovateľnosti v atómových jednotkách (a.u.).

^cPolarizovateľnosti v atómových jednotkách (a.u.).

Samozrejme, tieto druhy *ab initio* výpočtov je možné demonštrovať aj na molekulách a čitateľa odkazujem na pôvodné vedecké práce, v ktorých bol použitý program DIRAC.

4 INFORMAČNO-TECHNOLOGICKÉ (IT) ASPEKTY ĎALŠIEHO VÝVOJA SOFTVÉRU

DIRAC¹⁴ obsahuje niekoľkotisíc riadkov napísaných v jazykoch Fortran 77/95, menej v jazykoch C a C++. K tomu rôzne obslužné skripty v bourn-shell i a v jazyku Python. Akým spôsobom a kým IT-prostriedkami menežovať ďalší jeho vývoj?

4.1 Verzionovanie zdrojových kódov

Systém DIRAC ako obsiahly systém zdrojových súborov potrebuje vhodný *version control system*, čiže systém verzionovania zdrojov súborov. Vo svojich začiatkoch začínal so systémom CVS¹⁵, ktorý bol v roku 2007 nahradený systémom Subversion, SVN¹⁶. SVN sa používa doteraz.

Avšak ukazuje sa, že najlepším systémom bude Git¹⁷, a to vďaka prepracovanému klonovaniu, ktoré veľmi ľahko umožňuje včleniť zmeny na vedľajších vývojárskych vetvách do hlavnej vetvy. Systémy CVS a SVN túto dôležitú vlastnosť neumožňujú.

4.2 Konfigurovanie a kompilovanie, automatické testy

Pre nakonfigurovanie a skompilovanie DIRACu sa ukazuje najvhodnejší systém CMake¹⁸. Je platformovo prenositeľný, a čiže ide aj pod Unix/Linux operačnými systémami, ako aj pod Windowsom.

Na automatické testy slúžia k CMake pridružené CTest/CDash¹⁹. Tieto publikujú výsledky testovacích výpočtov priamo na webovej lokalite, ktoré si vývojári môžu okamžite overiť.

4.3 Ostatné výzvy

Medzi ďalšie výzvy vývoja DIRACu patrí v súčasnosti jeho adaptácia pre procesory grafických kariet, GPU²⁰. Ukazuje sa, že prenos počítačového výkonu na GPU jadrá vedie k výraznému urýchleniu výpočtov.

Ďalšia úloha spočíva v modernizácii zdrojového kódu – postupné nahradzovanie statických alokácii Fortranu77 alokáciami dynamickými, čo umožňuje súčasný Fortran95. Lebo pôvodná práca s pamäťou bola taká, že na začiatku behu programu sa alokoval jeden veľký vektor, z ktorého sa postupne „odoberalo“ pre alokované kvantily – matice, vektory. Od tohto pamäťového modelu sa už upúšťa vďaka Fortranu95.

4 ZÁVER

Stručne sme zmienili výpočtové možnosti systému DIRAC, ktorý je kvalitným výpočtovým nástrojom pre teoretického chemika, usilujúceho sa správne pracovať so systémami, obsahujúcimi ťažké prvky. Pre nás vývojárov sú rovnako dôležité zmienené informačno-technologické aspekty, ktoré vynesú náš softvér na úroveň moderných komerčných programov.

LITERATÚRA

- Schwerdtfeger, P. (ed.): *Relativistic electronic structure theory. Part 1. Fundamentals.: Theoretical and computational chemistry v. 11.* : Elsevier, Amsterdam, 2002.
- Schwerdtfeger, P. (ed.): *Relativistic electronic structure theory. Part 2. Applications.: Theoretical and computational chemistry v. 14.* : Elsevier, Amsterdam, 2004.
- Dyall, K. G., Fægri, K.: *Introduction to relativistic quantum chemistry*: Oxford University Press, New York, 2007.
- R. E. Moss: *Advanced molecular quantum mechanics; an introduction to relativistic quantum mechanics and the quantum theory of radiation*: Chapman and Hall, London (1973).
- Rose, M. E.: *Relativistic electron theory*: Wiley, New York, 1961.
- Messiah, A.: *Quantum mechanics*: North-Holland, Amsterdam, 1961.
- Stanton, R. E., Havriliak, S.: *J. Chem. Phys.* Vol 81, 1984, p. 1910.
- Saue, T., Jensen, H. J. Aa.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, 1999, p. 6211.
- Iliáš, M., Saue, T.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, 2007, p. 064102.
- Laerdahl, J. K., Saue, T., Fægri, K.: *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 97, 1997, p. 177.
- Visscher, L., Lee, T. J., Dyall, K. G.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, 1996, p.8769.
- Visscher, L., Eliav, E., Kaldor, U.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, 2001, 9720.
- Moore, K. G.: *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra: Natl. Stand. Ref. Data Ser. U.S.*: Natl. Bur. Stand., 1970.
- DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC10 (2010), written by Saue, T., Visscher, L. and Jensen, H. J. Aa., with new contributions from many, (dostupné na internete: <<http://dirac.chem.vu.nl>>).
- On-line otvorený projekt OpenCVS, 2004-2006 OpenBSD, dostupné na internete: <<http://www.opencvs.org/>>.
- Manuál k Version Control with Subversion, Ben Collins-Sussman, Brian W. Fitzpatrick, C. Michael Pilato, dostupné na internete: <<http://svnbook.red-bean.com/>>.

17. On-line otvorený projekt Git, kolektív tvorcov, dostupné na internete: <<http://git-scm.com>>.
18. Otvorený projekt CMake online, kolektív tvorcov, dostupné na internete: <<http://cmake.org/>>.
19. Otvorený projekt CDash, kolektív tvorcov, dostupné na internete: <<http://www.cdash.org/>>.
20. Graphics processing unit, článok v otvorenej encyklopédii, kolektív tvorcov, dostupné na internete: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphics_processing_unit>.

DIRAC - SOFTWARE OF THE FUTURE FOR THE THEORETICAL CHEMIST

ABSTRACT: The DIRAC program suite is designed for four-component, two-component and one-component relativistic and non-relativistic quantum chemical calculations based either on ab initio or DFT approaches. In this article I shall present some basic theoretical methods used within DIRAC and some obtained results. Likewise I shall mention IT aspects of the software development.

KEY WORDS: DIRAC; scientific software; quantum chemistry; relativity; computations; theoretical chemistry.

SYNTÉZA 2,5-DISUBSTITUOVANÝCH 1,3-OXAZOLOV A ŠTÚDIUM NIEKTORÝCH ICH VLASTNOSTÍ

Fridrich Gregáň, Milan Melicherčík, Robert Zat'ko

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Práca je zameraná na syntézu 3,5-disubstituovaných 1,3-oxazolov, kde substituentmi sú 2-pyridyl a 3-pyridyl, ako zlúčenín s potenciálnou antiangiogénou – antineoplastickou aktivitou. Súčasťou práce je aj syntéza 5-(3,5-dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazol.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: 1,3-oxazoly, organická syntéza, potenciálna antiangiogénna aktivita

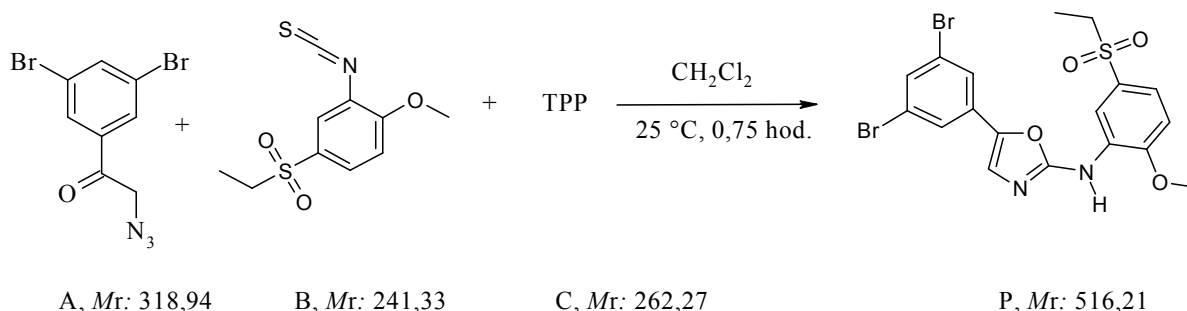
1 ÚVOD

Syntetizované 2,5-disubstituované 1,3-oxazoly sú zo skupiny organických heterocyklických zlúčenín s potenciálnymi protinádorovými účinkami. Nádorové ochorenia sú v súčasnosti jedným z nevyliciteľných respektíve iba veľmi ťažko liečiteľných chorôb, na ktoré niet dokonalých liekov. Súčasné metódy liečby rakoviny sú založené na ožarovaní a chemoterapii, prípadne chirurgickom zákroku. Chemoterapia s použitím v súčasnosti dostupných liekov má nízku účinnosť a spôsobuje mnoho nežiaducich, škodlivých účinkov na organizmus. Aj preto je pozornosť vedcov upriamená na vývoj a syntézu organických zlúčenín, ktoré by boli podstatne účinnejšie pri liečbe nádorových ochorení a mali podstatne menej škodlivých účinkov. Aj z týchto dôvodov sa naša pozornosť upriamila na syntézu a štúdium vlastností už spomenutých 2,5-disubstituovaných 1,3-oxazolov.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Do reakcii sme použili komerčné chemikálie a rozpúšťadlá od Merck a Aldrich. Čistotu produktov sme sledovali pomocou TLC Silica gel 60 F₂₅₄ Merck. Niektoré rozpúšťadlá sme známymi postupmi upravili na bezvodé. Štruktúru pripravených zlúčenín sme potvrdili ¹H NMR spektrami a aj výsledkami elementárnej analýzy. Merania sa uskutočnili spektrometrom Varian VXR-300 v deuterovanom dimetylsulfoxide s použitím tetrametylsilánu – TMS ako vnútorného štandardu. Chemický posun je udávaný v ppm. Namerané hodnoty teploty topenia nie sú korigované. V práci sú použité nasledovné skratky: EA = etylacetát, H = hexán, TBAB = tetrabutylamóniumbromid, paládiový katalyzátor = tetrakis(trifenyľfosfano)paládium, TPP = trifenyľfosfán, DMF = dimetylformamid.

Príprava 5-(3,5-dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu (príprava 1)



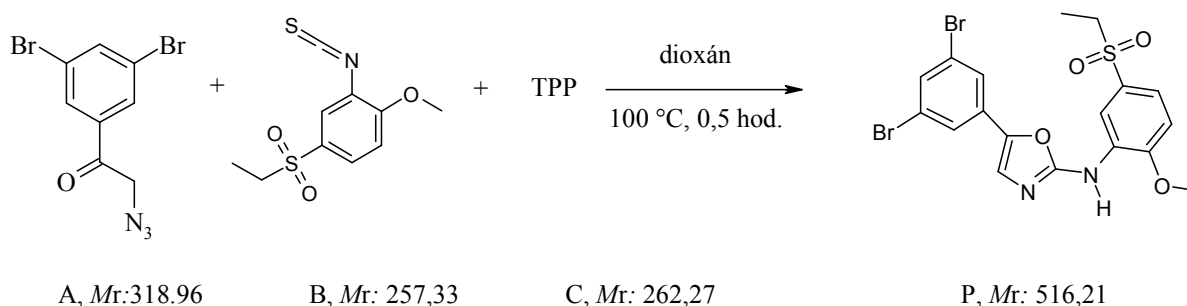
Pracovný postup

Do roztoku 0,32g (0,001 mol) látky A v 4 cm³ dichlórmetánu sme za miešania pridali roztok 0,27 g (0,001 mol) látky B v 5 cm³ dichlórmetánu a 0,26 g (0,001mol) trifenyfosfánu TPP. Zmes sme 30 min. miešali pri teplote miestnosti, potom sme 15 min. zahrievali k varu. Potom sme zmes zriedili pridaním 10 cm³ dichlórmetánu a túto zmes sme trikrát pretrepali 5 % vodným NaHCO₃. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým Na₂SO₄, pridali sme silikagél a aktívne uhlie a zmes sme filtrovali. Z filtrátu sme na VRO vydestilovali rozpúšťadlo. Surový produkt, žltý olej sme prečistili macerovaním s izohexánom a následne kryštalizáciou z metanolu.

Produkt je svetlohnedá tuhá látka, výťažok 0,08 g (15,4 %).

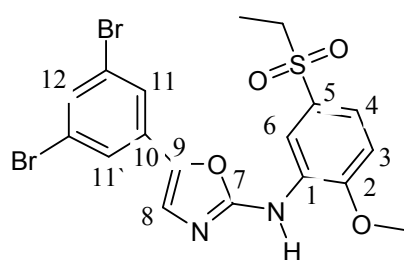
TLC v sústave H : EA (1 : 5), $R_F = 0,6$, $T.t.$ 210 °C

Príprava 5-(3,5-dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu
(príprava 2)

**Pracovný postup**

V banke objemu 25 cm³ sme rozpustili 1,2 g ($3,76 \cdot 10^{-3}$ mol) látky A a 0,95 g (0,00376 mol) látky B v 9 cm³ bezvodého dioxánu. Zmes sme zahriali na olejovom kúpeli na 100 °C. Po rozpustení zmesi sme do roztoku pridali 0,99 g (0,003 mol) trifenyfosfánu TPP. Túto zmes sme 30 min. miešali pri teplote olejového kúpeľa 100 °C v argónovej inertnej atmosfére. Priebeh reakcie sme sledovali na TLC. Po ukončení reakcie sme zmes nechali ochladiť na teplotu miestnosti, do zmesi sme pridali 3 cm³ EA, následne sme 30 min. chladili v chladničke a zmes sme po naočkovaní ešte 4 hodiny chladili v mrazničke. Vylúčenú tuhú látku sme odsali, premyli malým množstvom EA a vysušili. Produkt sme prečistili ešte stĺpcovou chromatografiou na silikagéli, eluent H : EA v pomere (1 : 1). Štruktúru získaného produktu sme potvrdili ¹H NMR analýzou.

Produkt je svetložltá tuhá látka. Výťažok: 0,35 g (18,0 %) $T.t.$ 207 °C. TLC v sústave H : EA (1 : 5) $R_F = 0,6$.

¹H NMR v CDCl₃

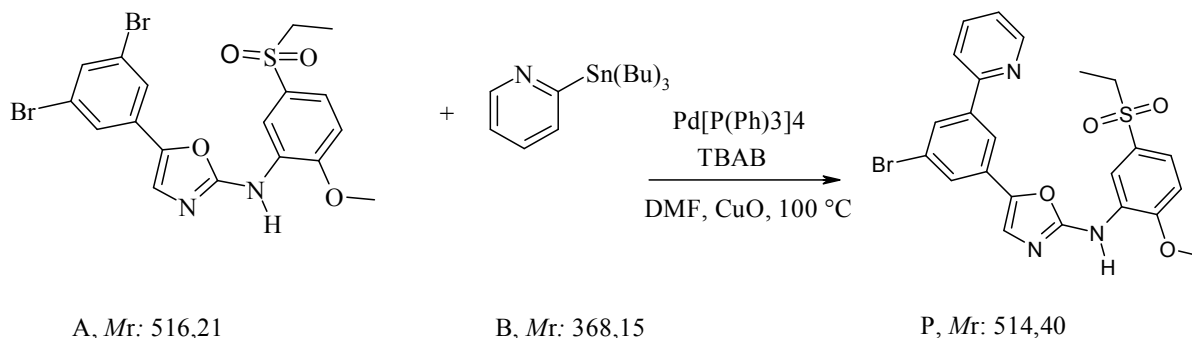
δ : CH₃: 1,32 (t,3H); CH₂: 3,18 (k,2H); O-CH₃: 4,04 (s,3H); N-H: 7,66 (s,1H); 3: 7,02 (d,1H); 4: 7,59 (d,1H); 6: 8,86 (d,1H); 8: 7,24 (s,1H); 11,11': 7,62 (d, 1H); 12: 7,53 (t, 1H).

Analýza pre: C₁₈H₁₆Br₂N₂O₄S (Mr: 516,21)

Molekulárne zloženie vypočítané: 41.88 % C; 3.12 % H; 30.96 % Br; 5.43 % N; 12.40 % O; 6.21 % S.

Molekulárne zloženie zistené: 41.86 % C; 3.16 % H; 30.88 % Br; 5.47 % N; 6.23 % S.

Príprava 5-[3-bróm-5-(pyridín-2-yl)fenyl]-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu



Chemikálie

0,26 g (0,0005 mol) 5-(3,5-(dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazol (látka A)

0,24 g (0,00065 mol) 2-tributylstannylpyridín (látka B)

0,32 g (0,0001 mol) TBAB (látka C)

0,11 g (0,0001 mol) terakis(trifenylfosfano)paládium [(Ph)₃ Pd]₄P (látka D)

0,08 g (0,001 mol) CuO

3 cm³ bezvodý DMF

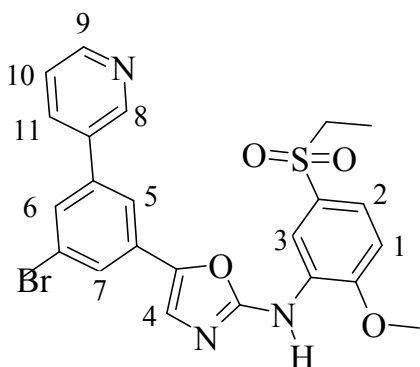
Pracovný postup

V banke s argónovou atmosférou a chlóralkaliovým uzáverom sme rozpustili 0,26 g (0,0005 mol) látky A v 2 cm³ DMF, pridali sme paládiový katalyzátor, TBAB a látku C. Zmes sme zahriali na olejovom kúpeli na 100 °C a jednorázovo sme pridali roztok 0,24 g (6,5·10⁻⁴ mol) látky B 1 cm³ DMF a 0,08 g CuO. Reakčnú zmes sme miešali 55 min. pri teplote kúpeľa. Zmes sme ochladili na 50 °C a následne zriedili 20 cm³ chloroformu a zmes sme šesťkrát pretrepávali ľadovou vodou. Organickú vrstvu sme oddelili, vysušili bezvodým síranom sodným, rozpúšťadlo sme vydestilovali na VRO. Surový produkt sme prečistili stĺpcovou chromatografiou na silikagéli, eluent H : EA v pomere (1 : 4). Svetložltý olej, 0,08 g (31 %), TLC v sústave H : EA (1 : 4) *R_F* = 0,7

Štruktúru získaného produktu sme potvrdili ¹H NMR analýzou.

¹H NMR v CDCl₃

δ: CH₃: 1,323 (t,3H); CH₂: 3,176 (k,2H); O-CH₃: 4,041 (s,3H); N-H: 7,026 (s,1H); 1: 7,04 (d,1H); 2: 7,62 (d,1H); 3: 8,84 (d,1H); 4: 7,31 (s,1H); 5: 7,61 (d,1H); 6: 7,54 (t,1H); 8: 8,850 (d,1H); 9: 8,769 (d,1H); 10: 8,407 (s,1H); 11: 8,129 (d,1H).

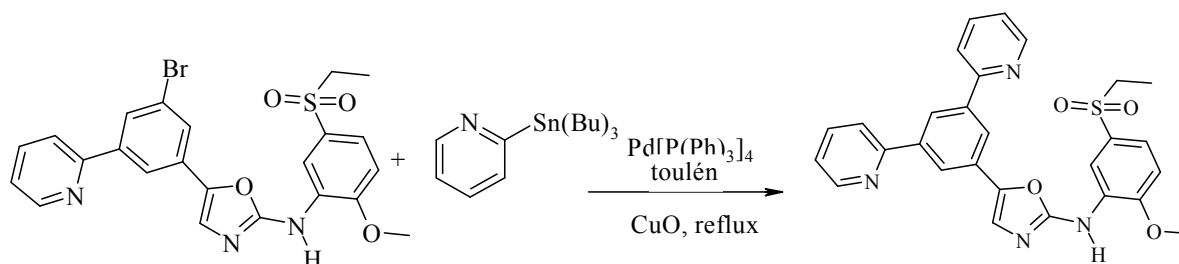


Analýza pre: $C_{23}H_{20}BrN_3O_4S$ (Mr: 514,40)

Molekulárne zloženie vypočítané: 53.70 % C; 3.92 % H; 15.53 % Br; 8.17 % N; 12.44% O; 6.23 % S

Molekulárne zloženie zistené: 54.15 % C; 3.98 % H; 15.59 % Br; 8.19 % N; 6.11 % S

Príprava 5-(3,5-bispyridín-2-ylfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu



A, Mr: 516,21

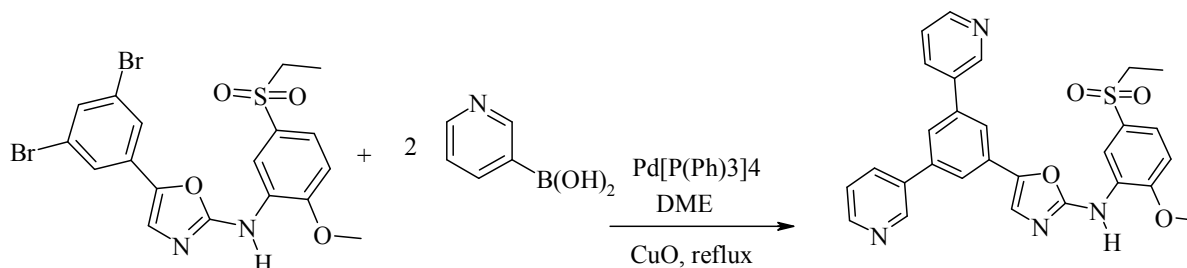
B, Mr: 368,15

P, Mr: 512,59

Pracovný postup

Do banky s argónovou atmosférou a chlóralkaliovým uzáverom sme dali 2 cm³ toluénu 0,14 g ($2,7 \cdot 10^{-4}$ mol) látky A, 0,15 g ($4,1 \cdot 10^{-4}$ mol) látky B a 0,023 g ($2 \cdot 10^{-5}$ mol) paládiový katalyzátor. Zmes sme na olejovom kúpeli zahrievali k refluxu počas 2 hodín. Zmes sme nechali vychladnúť na teplotu miestnosti a rozpúšťadlo sme vydestilovali na VRO. Destilačný zvyšok sme premacerovali s vodou, vodu sme dekantovali a organickú časť sme rozpustili v chloroforme. Roztok v chloroforme sme vysušili nad síranom sodným, prefiltrovali. Rozpúšťadlo sme vydestilovali na VRO. Surový produkt, olej hnedej farby sme prečistili stĺpcovou chromatografiou na silikagéli, eulent EA. Produkt je svetložltý olej 0,05 g (40 %), TLC v sústave EA $R_F = 0,5$.

Príprava 5-(3,5-bispyridín-3-ylfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu



A, Mr: 516,21

B, Mr: 121,93

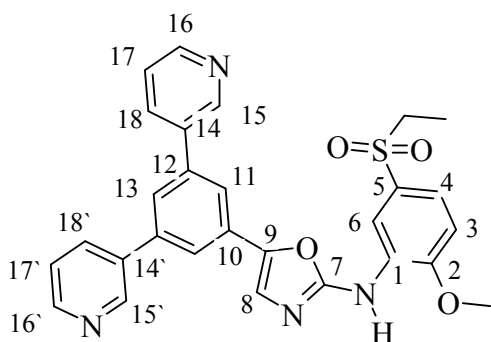
P, Mr: 512,60

Pracovný postup

Do banky s argónovou atmosférou a chlóralkaliovým uzáverom sme do 3 cm³ DME vniesli 0,11 g ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol) látky A, 0,02 g ($1,7 \cdot 10^{-5}$ mol) látky B. Zmes sme 10 min. miešali pri teplote miestnosti a pridali sme 0,023 g ($2 \cdot 10^{-5}$ mol) látky C a 2 cm³ vodného roztoku Na_2CO_3 , $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zmes sme na olejovom kúpeli zahrievali k refluxu počas 2 hodín. Zmes sme nechali vychladnúť na teplotu miestnosti a v oddeľovacom lieviku s H_2O sme zmes extrahovali do chloroformu. Organickú vrstvu sme vysušili nad Na_2SO_4 , pridali sme aktívne uhlie a zmes sme prefiltrovali. Rozpúšťadlo sme vydestilovali na VRO. Surový

produkt sme prečistili stĺpcovou chromatografiou na silikageli, eluent metanol : EA (1 : 3). Produkt bezfarebná tuhá látka. Štruktúru získaného produktu sme potvrdili ^1H NMR analýzou.

Výtťažok: 63 mg (60 %), $T.t.$ 207°C. TLC v sústave MeOH : EA (1 : 3) $R_F = 0,6$



^{13}C NMR, ^1H NMR v CDCl_3

^{13}C NMR: 155,5 (C2); 150,5 (C7); 148,9 (C15); 148,0 (C16); 144,8 (C9); 139,5 (C12); 135,9 (C14); 134,9 (C18); 131,1 (C5); 129,8 (C13); 128,7 (C10); 124,9 (C1); 123,8 (C17); 123, 2 (C6); 122,7 (C4); 121,4 (C11); 115,5 (C8); 109,6 (C3).

^1H NMR (δ): CH_3 : 1,300 (t,3H); CH_2 : 3,037 (k,2H); O- CH_3 : 4,053 (s,3H); 15,15': 8,96 (d,2H); 6: 8,88 (d,1H); 16,16': 8,69 (d, 1H); 8,67 (t, 1H); 18,18': 8,08 (t,1H); 8,05 (d,1H); 17,17': 7,50; 7,49; 7,48; 7,46(m, 2H); 11,11':7,81 (d2H); NH:7,72 (s, 1H); 13:7,66 (t,1H); 4:7,54(dd,1H); 8:7,36(s, 1H); 3:7,04(d, 1H).

Analýza pre: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (M_r : 512,59)

Molekulárne zloženie vypočítané: 65.61 % C; 4.72 % H; 10.93 % N; 12.49 % O; 6.26 % S

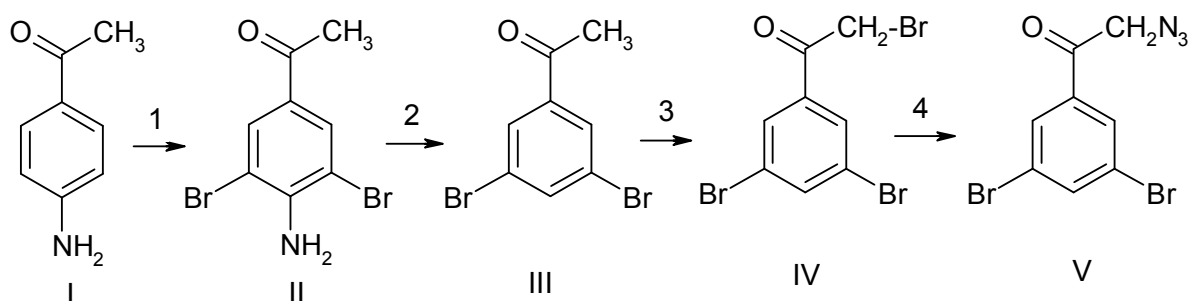
Molekulárne zloženie zistené: 65.62 % C; 73 % H; 10.92 % N; 6.07 % S

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Východiskový 2-metoxy-5-etylsulfonyltioizokyanát¹ sme pripravili reakciou 2-metoxy-5-etylsulfonylanilínu s tiofosgénom v prítomnosti trietylamíu v dichlórmetáne s výtťažkom 81 %.

Východiskový 2-azido-1-(3,5-dibrómfenyl)etanónu sme získali štvorstupňovou syntézou zo 4-aminoacetofenónu podľa reakčnej schémy 1²⁻⁵:

Schéma 1. Príprava 2-azido-1-(3,5-dibrómfenyl)etanónu V



K príprave 5-aryl-2-arylamino-1,3-oxazolov sú v súčasnej literatúre opísané dve metódy prípravy. V obidvoch metódach sa vychádza z reakcie 2-azidoketónov s arylizotiokyanátmi v prítomnosti trifenyľfosfánu. Autor Froyen, P. (metóda 1) túto syntézu realizoval v dichlórmetáne pri teplote miestnosti počas 60 minút a uvádza výtťažky takto syntetizovaných substituovaných 1,3-oxazolov až 85-90 %⁶. Ďalšia metóda prípravy (metóda

2) je od autorov Perner, R. J. et al.⁷. Autori syntézu uskutočnili v bezvodom dioxáne pri teplote 85 °C počas 30 minút s výťažkom 22 %.

V našej práci k príprave 5-(3,5-dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazolu sme niekoľkokrát odskúšali obidve metódy a zistili sme, že použitím metódy, ktorú uvádza Froyen, P. ani v jednom prípade výťažok produktu nepresiahol 10 %⁶. Pri použití metódy, ktorú uvádzajú autori⁷ sme opakovane dosiahli výťažok 18 % pri reakčnej teplote 90 °C a reakčnom čase 30 minút. Veľmi podobný postup prípravy takýchto oxazolov opisujú aj autori Murali Dhar, T.G et al.⁴ a uvádzajú výťažok až 90 %. K príprave finálnych pyridylových derivátov sme použili v literatúre opísané postupy s využitím Stille coupling reakciu brómaromátov s tributylstannylpyridínom v prítomnosti organických paládiových katalyzátorov⁸⁻⁹, alebo s využitím Suzuki coupling reakcie halogénaromátov s arylboronovými kyselinami¹⁰⁻¹³.

V reakcii 5-(3,5-dibrómfenyl)oxazolovým derivátom s 2-tributylstannylpyridínom sme najprv pripravili monosubstituovaný pyridylový derivát vo výťažku 31 %. Reakciu sme uskutočnili v DMF za katalýzy tetrakis(trifenyfosfino)paladia a oxidu meďnatého v prítomnosti tetrabutylamóniumbromidu pri 100 °C počas 1 hodiny podľa literatúry⁵. V ďalšom stupni sme reakciou tohto monopyridylového derivátu s ďalšou molekulou 2-tributylstannylpyridínu priamo pripravili bis-pyridylový derivát vo výťažku 40 %. V ďalšej syntéze sme pripravili aj bis-3-pyridylový derivát a to reakciou 5-(3,5-dibrómfenyl)oxazolového derivátu s pyridín-3-boronovou kyselinou v prostredí 1,2-dimetoxetánu a vodného roztoku Na₂CO₃ za katalýzy tetrakis(trifenyfosfino)paladia¹³. Produkt po prečistení stĺpcovou chromatografiou sme pripravili vo výťažku 60 %. Čistota všetkých produktov sa sledovala TLC, štruktúra látok sa potvrdila interpretáciou H-NMR spektier.

4 ZÁVER

Základnou a dôležitou zloženinou v tejto práci bol 5-(3,5-dibrómfenyl)-2-(2-metoxy-5-etylsulfonylfenylamino)-1,3-oxazol, ktorý sme syntetizovali vo výťažku 18 %. Zvýšenie výťažku sa nepodarilo ani napriek modifikovaniu reakčných podmienok. Z uvedeného substituovaného 1,3-oxazolu sme s využitím Stille cross coupling reakcie⁸⁻⁹ pripravili bis-(2-pyridyl)derivát a s využitím Suzuki cross coupling reakcie¹⁰⁻¹³ sme pripravili bis-(3-pyridyl)derivát. Tieto látky budú zaslané na biologické testovanie, pretože je u nich predpoklad antiangiogenickej – antineoplastickej aktivity.

LITERATÚRA

1. HARRIS, P.A., CHEUNG, M., HUNTER, R.N.: Discovery and Evaluation of 2-Anilino-5-aryloxazoles as a Novel Class of VEGFR2 Kinase Inhibitors. *J. Med. Chem.*, vol. 48, 2005, pp. 1610-1619.
2. FUCHS, W.: Bromierung aromatische verbindungen. *Monatsh. Chem.*, vol. 36, 1915, pp. 118.
3. RIVAL, J., GRASSY, G., MICHEL, G.: Synthesis and Antibacterial Activity of Some Pyrimidine Derivatives. *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 40, 1992, pp. 1170-1176.
4. MURALI DHAR, T.G., CHUNIJIAN, L., PITTS, J.: The Tos MIC Approach to 3-(Oxazol-5-yl)Indoles: Application to the Synthesis of Indole-Based IMPDH Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 12, 2002, pp. 3125-3128.
5. GRONOWITZ, S., BJÖRK, P., MALM, J.: Solid Phase Synthesis of Oxazoles. *J. Organomet. Chem.*, vol. 460, 1993, pp. 127-129.

6. FROYEN, P.: New Applications of Iminophosphores, the Preparation of Keto Carbodiimides and their rearrangement to oxazoles. *Phosphorus, Sulfur Silikon*, vol. 60, 1991, pp. 81-84.
7. PERNER, R.J., KOENIG, J.R.: Synthesis and biological evaluation of 5-substituted and 4,5-disubstituted-2-arylamino Oxazole TRPV1 antagonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 18, 2010, pp. 4821-4829.
8. GAVINA, P., TATAY, S.: Synthesis of a novel ditopic ligand incorporating directly bonded 1,10-phenanthroline and tetrapyridine units. *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, 2006, pp. 3471-3473.
9. KALYANI, D., SANFORD, M.S.: Regioselectivity in Palladium-Catalyzed C-H Activation / Oxygenation Reactions. *Org. Lett.*, vol. 7, 2005, pp. 4149-4152.
10. MIYAURA, N., SUZUKI, A.: Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.*, vol. 95, 1995, pp. 2457-2483.
11. KOURIST, R., GONZÁLES-SABÍN, J., LIZ, R., REBOLLEDO, F.: Kinetic Resolution of 1-Biaryl- and 1-(Pyridylphenyl)alkan-1-ols Catalyzed by the Lipase B from *Candida antarctica*. *Adv. Synth. Catal.*, vol. 347, 2005, pp. 695-702.
12. PERCEC, V., BERRA, T.K., DE, B.B.: Synthesis of Functional Aromatic Multisulfonyl Chlorides and Their masked Precursors. *J. Org. Chem.*, vol. 66, 2001, pp. 2104-2117.
13. CALLOM, C.S., LOWARY, T.L.: Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Chem. Educ.*, vol. 78, 2001, pp. 947-948.

SYNTHESIS OF 2,5-DISUBSTITUTED 1,3-OXAZOLES AND STUDY OF SOME OF THEIR PROPERTIES

ABSTRACT: The aim of this work is to find effective preparation methods to the synthesis of the 5-(3,5-dibromophenyl)-2-(2-methoxy-5-ethylsulfonylphenylamino)-1,3-oxazole and its pyridyl derivatives. By these compound is assumed of antiangiogenic activity. The structure of the prepared heterocyclic compounds was confirmed by spectral methods. Samples of the final compounds were delivered to the biological testing of antiangiogenic – antineoplastic activity.

KEY WORDS: 1,3-oxazoles; organic synthesis; potential antiangiogenic activity

APLIKÁCIA POZNATKOV O HNOJIVÁCH V UČIVE CHÉMIE NA ZÁKLADNEJ ŠKOLE A GYMNÁZIU

Mária Lichvárová, Mária Nemcová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Vedomosti z chémie človeku nepomáhajú len pripraviť sa na potenciálnu rolu profesionálneho chemika v budúcnosti, ale sú užitočné aj pri rôznych činnostiach v domácom prostredí, umožňujú mu správne konať, uľahčiť si prácu a chrániť pritom svoje zdravie a prostredie, v ktorom žije. Preto nás zaujímalo, či si žiaci uvedomujú význam hnojenia vo vzťahu k výžive rastlín a negatívne dôsledky nerozumného zaobchádzania s hnojivami, či považujú poznatky o hnojivách, ako aj poznatky z chémie vôbec za potrebné v bežnom živote, aká je úroveň vedomostí žiakov o hnojivách. Výsledky preukázali, že hoci žiaci považujú poznatky o hnojivách za dôležité pre bežný život, nezaujímajú sa o túto tematiku. Na hodinách chémie sa tejto problematike venuje len málo pozornosti, čo sa odrazilo aj na vedomostiach žiakov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: chémie každodenného života; hnojivá; výživa; úlohy; pokusy

1 ÚVOD

Poznatky o hnojivách sa dajú efektívne využiť v bežnom živote človeka, navyše sú veľmi cenné z aspektu výživy, tvorby a ochrany životného prostredia a zdravia človeka. Navyše človek v bežnom živote si často skrášľuje okolité prostredie, pestuje kvetiny, zeleninu, rôzne druhy ovocia, pričom využíva rôzne hnojivá, preto sú preňho poznatky o hnojivách významné.

Prostredníctvom pedagogického prieskumu sme preto chceli zistiť, či si žiaci uvedomujú význam hnojenia vo vzťahu k výžive rastlín a negatívne dôsledky nerozumného zaobchádzania s hnojivami, či považujú poznatky o hnojivách, ako aj poznatky z chémie vôbec za potrebné v bežnom živote, aká je úroveň vedomostí žiakov o hnojivách, či na hodinách chémie robia pokusy a úlohy na tému hnojivá a aká je miera ich záujmu o túto problematiku.

2 METODIKA VÝSKUMU

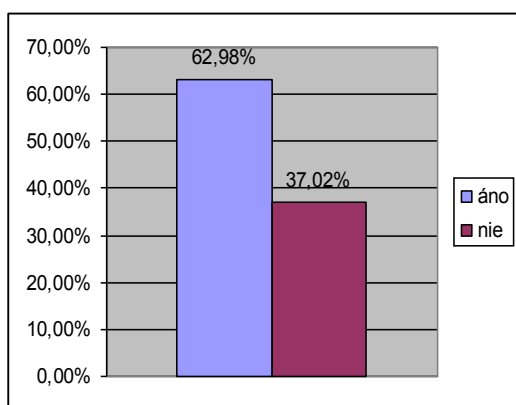
Prieskum bol realizovaný v školskom roku 2010/2011 na deviatich základných školách (Rožňava, Levoča, Stará Ľubovňa, Banská Bystrica, Plavnica) a siedmich gymnáziách (Stará Ľubovňa, Banská Bystrica, Ružomberok, Rožňava). Prieskumu sa zúčastnilo spolu 480 respondentov, z toho 235 respondentov zo základných škôl a 245 respondentov z gymnázií. Vzorka respondentov je reprezentatívna a dôraz sa kládol na to, aby každú triedu zapojenú do výskumu učil iný vyučujúci, hoci triedy sú z jednej školy.

Ako metódu prieskumu sme na oboch stupňoch škôl použili metódu dotazníka. Dotazník bol určený pre žiakov deviatych ročníkov ZŠ a študentov druhých ročníkov gymnázií. Žiaci deviatych ročníkov ZŠ sa o chemických prvkoch, ako aj významných anorganických zlúčeninách učili v ôsmom ročníku v rámci tematického celku Chemické reakcie. Niektoré chemické prvky a ich zlúčeniny a tematického celku Kyseliny, hydroxidy, soli. Keďže obsah spomínaných tematických celkov by mal byť zameraný predovšetkým na poznatky spojené s bežným životom človeka, robili sme prieskum práve v uvedenom ročníku ZŠ. Pre študentov druhých ročníkov gymnázií je anorganická chémia aktuálna. V druhom ročníku je podľa Štátneho vzdelávacieho programu zaradený celok s názvom Prvky a ich zlúčeniny dôležité v bežnom živote, ich vlastnosti, použitie a vplyv na živé organizmy a životné prostredie. Dotazník určený pre žiakov základných škôl sa líšil iba v jednej položke od dotazníka určeného pre študentov gymnázií, ostatné položky dotazníka boli rovnaké. Dotazníka pozostával z 10 položiek rôzneho typu. Použili sme položky otvorené ako aj položky zatvorené, a to buď položky s viacnásobným výberom odpovede alebo dichotomické. Vyhodnotenie dotazníkov sme robili osobitne pre základnú školu a pre

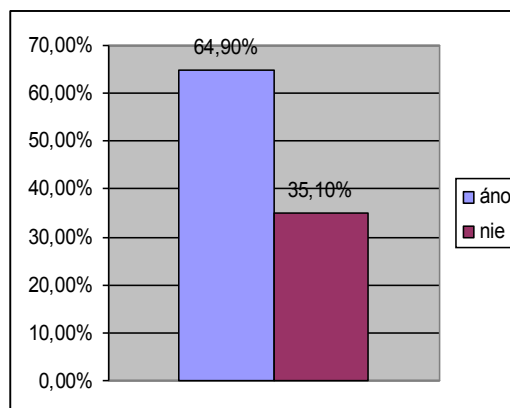
gymnázia a každú položku sme vyhodnocovali samostatne. Pri uzavretých položkách sme hodnotili frekvenciu odpovedí na každú z ponúkaných možností pre celý výskumný súbor. Výsledky sme vyjadrili v percentách a znázornili graficky. Odpovede na otvorené položky sme rozdelili do jednotlivých kategórií a zastúpenie vytvorených kategórií sme vyjadrili percentuálne aj graficky.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prostredníctvom dotazníka sme chceli zistiť, či si žiaci uvedomujú potrebu hnojenia pre vyváženú výživu rastlín, nepriaznivé dôsledky nesprávneho hnojenia, dôležitosť a využiteľnosť poznatkov o hnojivách v bežnom živote, či žiaci poznajú niektoré hnojivá, či si uvedomujú využitie vedomostí vyučovacieho predmetu chémie v bežných činnostiach ako je napr. pestovanie kvetín, zeleniny, príprava roztoku hnojiva a pod., či robili na hodinách chémie pokusy a rôzne zaujímavé úlohy na tému hnojivá a či majú záujem učiť sa o hnojivách prostredníctvom pokusov a zaujímavých úloh. Do príspevku sme vybrali výsledky niektorých položiek dotazníka.



Graf 1: Výsledky položky dotazníka na ZŠ:
„Myslíte si, že človek v bežnom živote využije poznatky o hnojivách?“

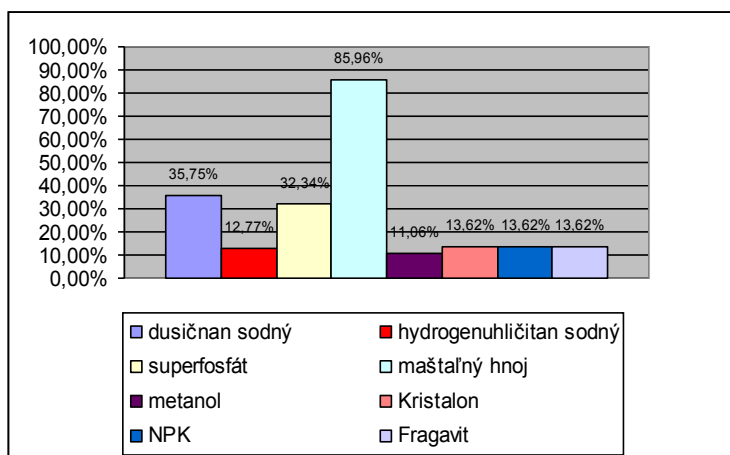


Graf 2: Výsledky položky dotazníka na gymnáziu:
„Myslíte si, že človek v bežnom živote využije poznatky o hnojivách?“

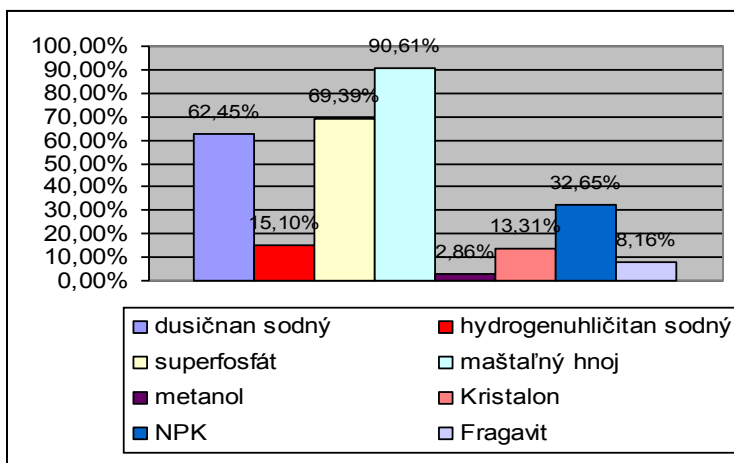
Výsledky dichotomickej položky dotazníka: „Myslíte si, že človek v bežnom živote využije poznatky o hnojivách?“ sú uvedené v grafoch č. 1 a 2. Väčšina respondentov označila odpoveď „áno“. Takýto názor má 62,98 % žiakov ZŠ a 64,90 % študentov gymnázií. Ostatní si nemyslia, že poznatky o hnojivách môže človek využiť v bežnom živote.

Výsledky tejto položky preukazujú, že takmer dve tretiny respondentov, či už základných škôl alebo gymnázií majú predstavu o využití vedomostí o hnojivách v bežnom živote, to znamená, že si uvedomujú prepojenosť teoretických poznatkov s praxou každodenného života. Záujem žiakov o akýkoľvek vyučovací predmet sa veľmi často spája s mierou využiteľnosti poznatkov z tohto predmetu v ich budúcom živote, preto považujeme výsledky tejto položky pre vyučovací predmet chémie za pozitívne.

V nasledujúcej položke sme zisťovali, či respondenti poznajú najbežnejšie používané hnojivá. Položka bola uzavretá s viacnásobným výberom odpovede. Respondenti mali z uvedených látok vybrať tie, ktoré patria medzi hnojivá. Dve z ôsmich možností predstavovali látky, ktoré nepatrili medzi hnojivá, ostatné látky boli priemyselné alebo organické (prírodné) hnojivá, pričom boli pomenované chemickým alebo obchodným názvom. Na výber mali tieto možnosti: a) dusičnan sodný, b) hydrogenuhličitan sodný, c) superfosfát, d) maštalný hnoj, e) metanol, f) Kristalon, g) NPK, h) Fragavit. Výsledky tejto položky sú uvedené v grafoch č. 3 a 4.



Graf 3: Výsledky položky dotazníka na ZŠ: „Z uvedených látok vyberte tie, ktoré patria medzi hnojivá.“



Graf 4: Výsledky položky dotazníka na gymnázium: „Z uvedených látok vyberte tie, ktoré patria medzi hnojivá.“

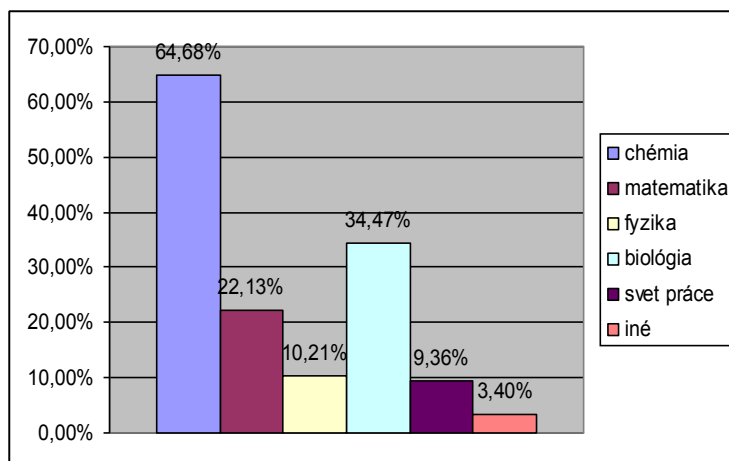
Najviac respondentov na ZŠ (85,96 %) a gymnázium (90,61 %) ako hnojivo vybralo možnosť d, teda maštalný hnoj. Druhou najčastejšie označovanou látkou u žiakov základných škôl bol dusičnan sodný. Ten označilo 84 žiakov, čo predstavuje 35,75 % respondentov na ZŠ. Takmer tretina žiakov 32,34 % pozná superfosfát. Hnojivá Kristalon, NPK a Fragavit vybral rovnaký počet žiakov, čo je 13,62 %. Až 12,77 % žiakov nesprávne zaradilo aj hydrogenuhlíčan sodný medzi hnojivá a dokonca 11,06 % žiakov aj metanol k hnojivám.

U gymnazistov druhou najčastejšie označovanou látkou za hnojivo bol superfosfát. Vybralo ho 69,39 % respondentov a dusičnan sodný zaradilo k hnojivám 62,45 % študentov. NPK za hnojivo označilo len 32,65 % študentov. Dost' zarážajúce je, že až 15,10 % študentov pokladá za hnojivo hydrogenuhlíčan sodný. Prekvapilo nás, že túto nesprávnu odpoveď si vybralo vysoké percento študentov gymnázií, dokonca vyššie ako percento žiakov na ZŠ. Obchodné názvy hnojív pozná pomerne malo študentov. Hnojivo Kristalon pozná 13,31 % a hnojivo Fragavit 8,16 % respondentov. Metanol považuje za hnojivo 2,86 % študentov.

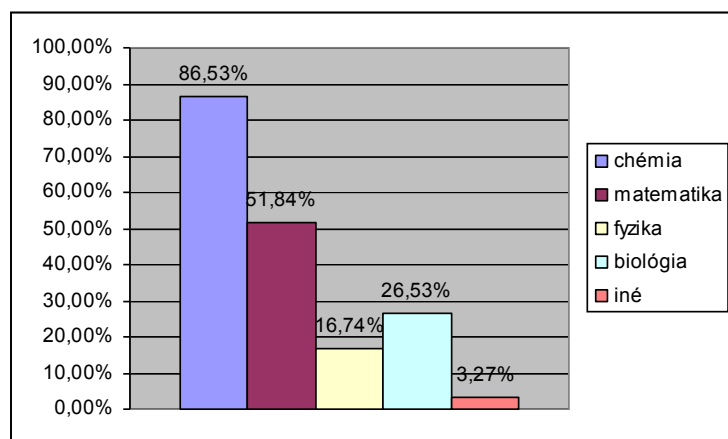
Z výsledkov prieskumu jednoznačne vyplýva, že s obchodnými názvami hnojív sa stretlo iba málo respondentov, a to ako na ZŠ, tak aj na gymnázium. Je prekvapujúce, že väčšina študentov gymnázií nepozná NPK ako známe kombinované viaczložkové hnojivo, ako aj to, že označia hydrogenuhlíčan sodný a metanol ako hnojivo. O týchto látkach sa už učili na ZŠ, konkrétne v ôsmom ročníku sa oboznámili s anorganickými zlúčeninami a v deviatom ročníku

s organickými zlúčeninami a navyše sa o hnojivách učili v deviatom ročníku v rámci tematického celku Chémia bežného života. Prieskum preukázal, že hoci študenti gymnázií poznajú viac druhov hnojív ako žiaci na ZŠ, čo je vzhľadom na vyšší stupeň vzdelávania aj prirodzený jav, napriek tomu musíme konštatovať, že úroveň vedomostí respondentov je veľmi nízka. Učitelia chémie by mali venovať tejto problematike väčšiu pozornosť.

V položke s otvorenou formou odpovede: „Na obale tuhého dusíkatého hnojiva je uvedené, že sa odporúča hnojiť 0,2 % roztokom tohto hnojiva a chcete si tento roztok pripraviť. Vymenujte vyučovacie predmety, ktorých poznatky pri tom využijete.“ sme sa znova zamerali na využiteľnosť poznatkov z chémie v bežnom živote. Výsledky sú v grafoch č. 5 a 6.



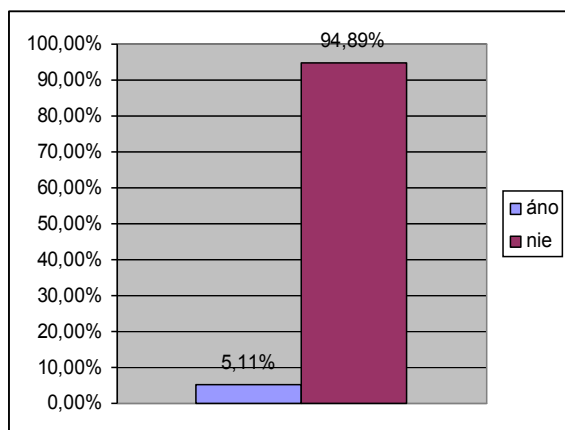
Graf 5: Výsledky položky dotazníka na ZŠ: „Na obale dusíkatého hnojiva je uvedené, že sa odporúča hnojiť 0,2 % roztokom tohto hnojiva a chcete si tento roztok pripraviť. Vymenujte vyučovacie predmety, ktorých poznatky pri tom využijete.“



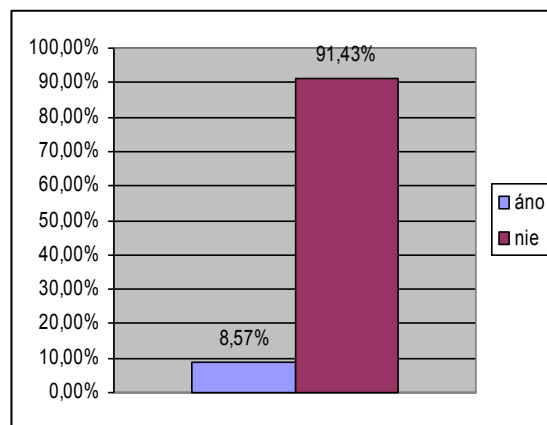
Graf 6: Výsledky položky dotazníka na gymnázium: „Na obale dusíkatého hnojiva je uvedené, že sa odporúča hnojiť 0,2 % roztokom tohto hnojiva a chcete si tento roztok pripraviť. Vymenujte vyučovacie predmety, ktorých poznatky pri tom využijete.“

Za pozitívne považujeme, že respondenti na obidvoch stupňoch škôl za najdôležitejší vyučovací predmet, ktorého poznatky využijú pri príprave roztoku hnojiva pokladajú chémiu. Na ZŠ uviedlo tento predmet 64,68 % žiakov a na gymnázium 86,53 % študentov. Zarážajúce je, že keďže ide o výpočet, pomerne málo respondentov uviedlo predmet matematika. Na gymnázium ho uviedlo 51,84 % a na ZŠ len 22,13 % respondentov. Poznatky z biológie by využilo 34,47 % žiakov ZŠ a 26,53 % študentov gymnázií. Za využiteľné predmety v tomto kontexte pokladá na ZŠ 10,21 % žiakov fyziku a 9,36 % žiakov predmet svet práce a 3,40 % žiakov ZŠ uvádza aj rôzne iné predmety. Na gymnázium si 16,74 % študentov myslí, že pri

príprave roztoku hnojiva použijú aj poznatky z fyziky a 3,27 % uvádzajú rozličné iné predmety. Z nevysvetliteľných dôvodov sa k tejto položke nevyjadrilo 6,53 % respondentov gymnázií. Výsledky tejto položky potvrdzujú, že väčšina žiakov a študentov si uvedomuje významnú úlohu chémie a jej poznatkov pre bežný život človeka.

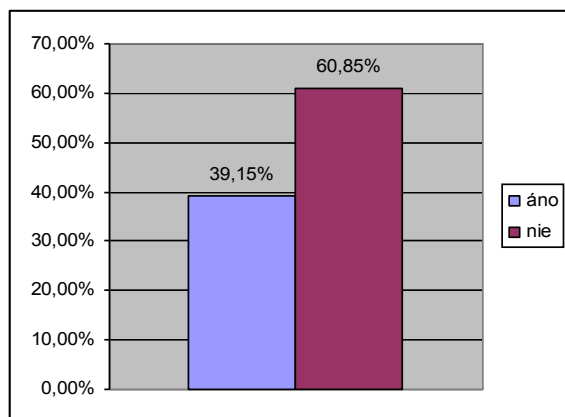


Graf 7: Výsledky položky dotazníka na ZŠ: „Robili ste na hodinách chémie pokusy a zaujímavé úlohy na tému hnojivá?“

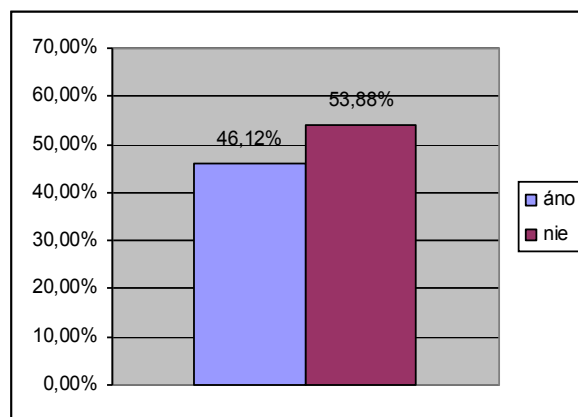


Graf 8: Výsledky položky dotazníka na gymnázium: „Robili ste na hodinách chémie pokusy a zaujímavé úlohy na tému hnojivá?“

Prostredníctvom dichotomickej položky sme chceli zistiť, či žiaci a študenti robili v rámci hodín chémie pokusy alebo rôzne zaujímavé úlohy na tému hnojivá. Výsledky sú uvedené v grafoch č. 7 a 8. Na ZŠ „áno“ odpovedalo len 5,11 % žiakov a na gymnázium 8,57 % študentov. Odpoveď „nie“ označilo 94,89 % žiakov ZŠ a 91,43 % respondentov gymnázií. Z týchto výsledkov jednoznačne vyplýva, že pokusom a zaujímavým úlohám s danou témou sa na hodinách chémie takmer vôbec nevenuje. Príčinou tohto negatívneho javu je podľa nášho názoru absencia návodov na pokusy a úloh na tému hnojiva v našich učebniciach a zbierkach úloh. Na jednej strane je proklamované spájanie teoretických poznatkov s praxou každodenného života, na strane druhej učiteľ nemá k dispozícii žiadne úlohy a návody na experimenty venované tejto problematike.



Graf 9: Výsledky položky dotazníka na ZŠ: „Zaujímalo by vás učiť sa o hnojivách prostredníctvom pokusov a zaujímavých úloh?“



Graf 10: Výsledky položky dotazníka na gymnázium: „Zaujímalo by vás učiť sa o hnojivách prostredníctvom pokusov a zaujímavých úloh?“

Výsledky poslednej uvádzanej položky boli pre nás dosť prekvapivé. (Graf č. 9 a 10) Na ZŠ by zaujímalo učiť sa o hnojivách pomocou pokusov a zaujímavých úloh len 39,15 % respondentov a na gymnáziu len 46,12 % respondentov. Nezáujem v tomto kontexte prejavilo až 60,85 % žiakov ZŠ a 53,88 % študentov gymnázia.

Došli sme teda k zarážajúcim zisteniam, že viac ako polovica žiakov a študentov nemá záujem zaoberať sa touto tematikou. Výsledky poslednej uvedenej položky by pre nás neboli až natoľko prekvapujúce, keby sme nepoznali výsledky predchádzajúcich položiek, hlavne položky, v ktorej približne dve tretiny respondentov na oboch stupňoch škôl, si myslia, že človek v bežnom živote využije poznatky o hnojivách. Na tomto mieste je vhodné zamyslieť sa nad skutočnosťou prečo žiaci, napriek tomu, že si uvedomujú potrebu a využiteľnosť poznatkov z tejto problematiky, nejavia o ňu záujem. Problematika výživy a ochrany rastlín a na ňu nadväzujúca výživa človeka zrejme na našich školách veľmi nerezonuje. Ďalšou príčinou môže byť aj absencia alebo neatraktivnosť realizácie školských pokusov buď zo strany učiteľov alebo žiakov. Z iného pohľadu je potrebné poznamenať, že vzťah žiakov a študentov k manuálnej práci (nie len k experimentálnej) je dnes minimálny. Žiaci vidia perspektívu predovšetkým v odboroch, ktoré po ich absolvovaní nevyžadujú fyzickú prácu a sú dobre finančne ohodnotené, čo oblasť poľnohospodárstva v súčasnosti nespĺňa, preto si myslíme, že aj táto skutočnosť mohla ovplyvniť ich odpoveď na danú položku.

4 ZÁVER

Z výsledkov prieskumu, ktorý sme realizovali v deviatych ročníkoch ZŠ a v druhých ročníkoch gymnázií, vyplýva, že žiaci a študenti si uvedomujú využiteľnosť poznatkov o hnojivách v každodennom živote. Sú si vedomí toho, že vyučovací predmet chémia im poskytuje vedomosti, ktoré budú bežne v každodennom živote potrebovať. Respondenti však majú málo vedomostí o hnojivách. Zaujímavé úlohy na túto tému v škole neriešia a pokusy nerobia.

Preto učitelia základných škôl a gymnázií, aby mali robiť so žiakmi pokusy na dôkaz prvkov v rastline alebo v pôde, pokusy, ktoré odhalia žiakom nežiaduce dôsledky absencie niektorej živiny v rastline a v rámci prierezových tém Ochrana života a zdravia a Environmentálna výchova hovorili s nimi o potrebe a význame hnojenia. Keďže problematika hnojenia je úzko prepojená s výživou rastlín a druhotne aj výživou človeka navrhujeme, aby sa učitelia na hodinách chémie ňou zaoberali, hovorili o význame, nevyhnutnosti hnojenia, ako aj o negatívnych dôsledkoch, ktoré sa môžu objaviť v prípade nerozumného zaobchádzania s hnojivami a tak vychovávali žiakov k ochrane životného prostredia, ochrane vlastného zdravia a života v ktorejkoľvek podobe.

LITERATÚRA

1. *Štátny vzdelávací program pre 2. stupeň základných škôl (ISCED 2.)* Dostupné na internete: <http://www.statpedu.sk/sk/Statny-vzdelavaci-program/Statny-vzdelavaci-program-pre-2-stupen-zakladnych-skol-ISCED-2.alej>
2. *Štátny vzdelávací program pre gymnáziá (ISCED3A.)* Dostupné na internete: <http://www.statpedu.sk/sk/Statny-vzdelavaci-program/Statny-vzdelavaci-program-pre-gymnaziaISCED-3a.alej>

APPLICATION OF KNOWLEDGE ABOUT FERTILIZERS IN CHEMISTRY CURRICULUM AT ELEMENTARY SCHOOL AND MIDDLE SCHOOL

ABSTRACT: Chemistry knowledge is helpful not only to prepare for future career of professional chemist, but is very useful when doing different activities in home environment. Chemistry knowledge also allows to behave correctly, make work easier and protect health and living environment. We were interested, whether pupils are aware of consequences of fertilization in relation to plants nutrition and negative effects of unwise application of fertilizers, whether they consider knowledge about fertilizers and chemistry knowledge as such to be necessary in everyday life and last but not least, we were interested about the level of knowledge of pupil about fertilizers. The results show, that even if pupils consider knowledge about fertilizers to be important for life, they are not interested in this subject matter. It is paid only little attention to this subject matter at chemistry lessons what affects knowledge of pupils.

KEY WORDS: chemistry of everyday life; fertilizers; nutrition; tasks; experiments

TEORETICKÉ VÝCHODISKÁ A DÔVODY PRE TRANSFORMÁCIU VYSOKOŠKOLSKÉJ PRÍPRAVY UČITEĽOV V SLOVENSKEJ REPUBLIKE

Beata Kosová^a, Jarmila Kmeťová^b

^a Katedra predškolskej a elementárnej pedagogiky, Pedagogická fakulta UMB, Banská Bystrica

^b Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Vysokoškolská príprava učiteľov je vzhľadom na pripravované štandardy učiteľskej profesie a kritiku úrovne školy veľmi aktuálnou témou. Príspevok uvádza východiská pre transformáciu vysokoškolskej prípravy učiteľov a opätovné zavedenie neštruktúrovaného učiteľského štúdia. Opiera sa pritom o odborné pedagogické, pedeutologické, ale aj o ďalšie sociálne, politické i ekonomické aspekty riešenia problému.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: učiteľ; vysokoškolská príprava; profesionalita učiteľa; transformácia učiteľského vzdelávania

1 Úvod

Pozornosť odborníkov ale tiež verejnosti je v súčasnosti upriamená na celospoločenský význam učiteľskej profesie, vysokoškolskú prípravu učiteľov a celoživotný proces ich profesionalizácie. Sú publikované mnohé štúdie a články, ktoré sa zamýšľajú nad príčinami súčasného stavu a nad dôsledkami, ktoré tento stav prináša. Veľa krát sa však vynára otázka, či smerovanie a samotné nastolenie problému a následné východiská sú chápané v správnych intenciách.

Vysokoškolské vzdelávanie bolo donedávna, v porovnaní s inými krajinami, projektované a realizované nesystematicky a existovalo v nie celkom jasnej sústave študijných (či predtým vedných) odborov. Zmeny mal priniesť zákon o vysokých školách v roku 2002, ktorý zaviedol štruktúrované vysokoškolské štúdium, zadefinoval pojmy ako študijný odbor a študijný program, vznikla nová sústava študijných odborov vysokoškolského vzdelávania. Ku každému odboru vznikol opis, ktorý okrem iného, vymedzil požadované teoretické vedomosti a praktické schopnosti absolventov, nosné témy jadra vedomostí, pričom taxatívne stanovil, že minimálna miera prepojenosti akreditovaného študijného programu s vymedzenými disciplínami z jadra znalosti odboru je 60 %. Na jednej strane sa tak v rámci študijného odboru vytvorili predpoklady na vytváranie originálnych študijných programov, na druhej strane to malo zabezpečiť základné (60 %-né) zjednotenie obsahu štúdia a teda i priestupnosť medzi rôznymi vysokými školami a stupňami štúdia na Slovensku.

Legislatívne zmeny týkajúce sa vysokého školstva a zavedenie štruktúrovaného vysokoškolského štúdia sa uskutočnili na základe **bolonského procesu**, ktorého úlohou bolo zosúladiť rôznorodé národné vysokoškolské systémy tak, aby boli zachované ich špecifické znaky. Medzi základné znaky procesu, uvedené v Boloňskej deklarácii z 19. júna 1999 patria:

- vytvorenie systému zrozumiteľných a porovnateľných akademických titulov,
- vytvorenie trojstupňového systému vysokoškolského vzdelávania,
- vytvorenie systému prenosu kreditov (ECTS),
- podpora medzinárodnej mobility,
- podpora spolupráce pri zabezpečovaní kvality vysokoškolského vzdelávania,
- rozvoj európskej dimenzie vo vysokoškolskom vzdelávaní (Boloňská deklarácia, 1999).

Napriek nesporne pozitívnym cieľom však na Slovensku došlo i k tomu, že študijné programy boli rozdelené na dva stupne štúdia celkom mechanicky aj v odboroch, ktoré sú vysoko národne špecifické, alebo kde bakalár nemá a zrejme ani nebude mať uplatnenie. K takýmto patria najmä učiteľské študijné programy.

2 TEORETICKÉ VÝCHODISKÁ

Vysokoškolská príprava učiteľov je v súčasnosti realizovaná podľa akreditovaných študijných programov, vypracovaných súlade s požiadavkami akreditačnej komisie SR a v súlade s obsahom opisov príslušných študijných odborov. Reálna podoba tejto prípravy ale nezodpovedá svetovým trendom profesionalizácie tohto povolania, od 90-tych rokov 20. storočia ani odbornému pedeutologickému (teória učiteľskej profesie) poznaniu o podstate profesionality učiteľovej práce a o vývinových fázach rozvoja učiteľovej osobnosti, na konci ktorého je samostatný tvorca vyučovacieho procesu vo všetkých jeho súčastiach vrátane odbornej didaktickej reflexie a integrovania aktuálnych, napr. aj reformných zmien.

2.1 Profesionalizácia učiteľskej profesie a podstata profesionality

Skutočné profesie na rozdiel od semiprofesií a remesiel sú okrem iného založené najmä na týchto znakoch (The International Encyclopedia of Education, 1994, Štech 1998, Kasáčová 2003, Vašutová 2004, Spilková 2004, a iní):

- autonómia v rozhodovaní (bez nutnej vonkajšej kontroly), ktorá znamená nezávislé posúdenie potrieb „klienta“ a intervencia v jeho prospech,
- (preto sú nutné) náročné expertné schopnosti a systematické teoretické poznatky, ktoré nie sú dostupné každému (profesionál sa nimi odlišuje od iných profesií, je v nich nenahraditeľný) a zároveň sú účinné,
- t. j. príprava na vysokej (univerzitnej) úrovni a pod.

Podstata profesionality učiteľa (v čom ho nemôže nikto zastúpiť), nie sú to vedné odbory vyučovaných predmetov ani pedagogika a psychológia, v ktorých ich vždy prevyšujú experti z neučiteľských odborov. Je ňou **špecifická viacúrovňová integrácia**:

- pedagogiky a psychológie do psychodidaktiky - vyučovať žiaka tak, aby si osvojil požadované kultúrne obsahy a spôsobilosti čo najefektívnejšie preňho podľa jeho individuálneho psychického a sociálneho vývinu,
- psychodidaktiky a každého vedného odboru do jeho odborovej didaktiky - napr. obsah a metódy vyučovania matematiky prioritne podľa vývinových zákonitostí matematického a logického myslenia žiaka a procesu rozvoja jednotlivých matematických schopností žiaka a nie prioritne podľa logiky výstavby vedného odboru matematika,
- odborových didaktík medzi sebou (učiteľ primárneho stupňa, príp. v budúcnosti učiteľ predmetových oblastí),
- teórie a praxe – ide dlhodobý, pre rozvoj zrelej profesionality aspoň 4- a viacročný vzostupný cyklický proces stáleho prepájania 1. teoretických znalostí, 2. skúsenostného učenia sa v praxi a 3. jeho permanentnej odbornej reflexie cez didaktiku do kontextových znalostí, do lepšej osobnej, v praxi účinnej teórie (podľa Atkinson – Claxton in Lukášová, 2003, s. 33).

Celé to súvisí s premenou chápania edukácie, ktorá už nie je vnímaná ako presne po krokoch vymedzený technologický proces, ale ako zložitý, premenlivý a preto tvorivý proces osobného stretávania sa učiteľa a žiaka prostredníctvom obsahu edukácie situácií (podobne Coolahan, Shulman, Hustler, Intyre, Perrenoud, Berliner a i. in Spilková, 2004, Vonk, 1992, Walterová, 2002). Učiteľ preto musí byť predovšetkým **expertom na uľahčovanie učenia sa žiakov a riešenie akýchkoľvek edukačných situácií**, čo v sebe obsahuje:

- expertné diagnostikovanie subjektov a situácií,
- procesy rozhodovania a intervencie so znalosťou kauzality pre psychodidaktickú transformáciu obsahu vedného odboru do učiva a spôsobov jeho osvojovania, ktoré

uľahčia a skvalitnia učenie sa a pre riešenie výchovných situácií, v ktorých musí učiteľ vystupovať ako autonómny subjekt (pomáhajúca opora),

- interpersonálne vzťahy a stratégie pre pomoc individuálnemu rozvoju žiaka a pre riadenie kolektívu triedy, tvorbu vhodného psychosociálneho prostredia,
- odbornú reflexiu a sebareflexiu svojho vyučovacieho a výchovného konania (podrobnejšie Vašutová, 2004, Kosová, 2006).

Tieto učiteľské kompetencie tvoria jadro učiteľovej profesionality a to je predovšetkým **didaktické**. Žiaľ, v súčasnom štúdiu, úzko špecializovanom obvykle na dva vedné odbory (predmety), v prístupe vysokoškolských vedeckých komunit týchto odborov vrátane ich neadekvátnych požiadaviek pri akreditácii učiteľských študijných programov, je didaktická zložka prípravy najpodceňovanejšou až znevažovanou oblasťou. V protiklade k medzinárodným trendom to v skutočnosti na Slovensku vedie k deprofesionalizácii učiteľstva.

2.2 *Stav učiteľského vzdelávania po zavedení štruktúrovaného štúdia u nás a v iných krajinách*

V oblasti učiteľského štúdia bolo povinné zavedenie štruktúrovaného štúdia po roku 2004 necitlivé a súčasne i neodborné, nevychádzalo totiž zo žiadnej koncepcie učiteľského vzdelávania, rozpracovanej vo svete, alebo u nás. Pri mechanickom preberaní dvojstupňového štúdia sa v opisoch neakceptovalo ani **odborné hľadisko profesionality** (čo sú predovšetkým postupné fázy rozvoja učiteľskej osobnosti), ani kultúrno-historické súvislosti vývoja učiteľského vzdelávania u nás. Jednotlivé krajiny EÚ na rozdiel od Slovenska pristupujú k bolonskému procesu postupne a nie vo všetkých profesiách. V súčasnosti sa vedie búrlivá diskusia o vhodnosti štruktúrovaného štúdia v učiteľských študijných programoch. V učiteľskom štúdiu je situácia veľmi rozmanitá čo do dĺžky štúdia, jeho štruktúry, či typu vysokej školy, na ktorej sa v krajine realizuje. Na základe vlastnej historickej a kultúrnej tradície buď:

- mali neštruktúrované magisterské. vzdelávanie učiteľov a nezmenili ho - Holandsko, Belgicko (vzdelávanie učiteľov na neuniverzitných VŠ), Nórsko, Švédsko, Rakúsko, Česká republika (neštruktúrované štúdium učiteľstva pre primárne vzdelávanie),
- mali predtým len bakalárske štúdium (ale napr. 4-ročné), rozvíjali učiteľské vzdelávanie ako štruktúrované pridaním magisterského stupňa ako pozitívny trend, často s ročným až dvojročným obdobím učiteľskej praxe (po alebo pred Mgr. stupňom), napr. aj na štátom akreditovaných fakultných školách a tým aj s väčšou dĺžkou štúdia ako 5 rokov (Veľká Británia, SRN),
- osobitný príklad je Maďarsko, ktoré na univerzitách vytvorilo štruktúrované štúdium, ale v súčasnosti sa pripravuje jeho zrušenie v učiteľskom štúdiu,
- prešli na štruktúrované štúdium v posledných rokoch, ale pre absolventov bakalárskeho štúdia majú v praxi vytvorené množstvo reálnych pozícií asistentov, alebo pomocných pedagogických zamestnancov (s výnimkou bývalých soc. krajín).

V učiteľstve na Slovensku je vo väčšine učiteľských študijných odborov iná situácia, v školstve nie sú a pre nedostatok finančných prostriedkov ešte ani dlho nebudú vytvorené pozície pre absolventov bakalárskeho stupňa, ktorý je navyše podľa opisu prevažne teoretický (vedné základy predmetov, pedagogiky, psychológie) bez profilujúcej didaktickej prípravy a praxe. Na Slovensku sa, historicky dlhodobo cca štyridsať rokov rozvíjané magisterské štúdium v roku 2004 až 2005 prevažne formálne rozdelilo na dva stupne. Pritom nastali nasledovné **situácie v profiloch absolventov**:

- profil absolventa bakalárskeho štúdia je profil inej učiteľskej profesie ako v magisterskom štúdiu, ktoré ale nemá spojitú nadväznosť, na Mgr. stupni začína príprava na učiteľskú profesiu akoby odznovu, čím sa profilujúca učiteľská príprava vlastne v didaktickej a praktickej rovine skrátila na dva roky (napr. Bc. Učiteľstvo pre predprimárne vzdelávanie a nadväzujúce Mgr. Učiteľstvo pre primárne vzdelávanie alebo Bc. Učiteľstvo praktickej prípravy pre majstrov odbornej výchovy a Mgr. Učiteľstvo technických predmetov);
- profil absolventa bakalárskeho štúdia nie je učiteľský s tým istým dôsledkom skrátenia profilujúcej prípravy (neučiteľská kombinácia dvoch predmetov, napr. Bc. matematika – fyzika), ktorá navyše nemá okrem postupu na učiteľské magisterské štúdium žiadne iné uplatnenie vo svojom vlastnom odbore, takže neodôvodnene nie je učiteľská už od začiatku; toto riešenie je akceptovateľné len pri učiteľstve odborných predmetov (strojárskych, elektrotechnických, ekonomických a pod.), ale nie pri všeobecnovzdelávacích, ktoré sa týka študentov všetkých základných a stredných škôl;
- profil absolventa bakalárskeho štúdia je na inú pedagogickú profesiu, na ktorú ale v skutočnosti pre svoju najmä teoretickú orientáciu nepripravuje (dvojpredmetové Bc. učiteľstvo, ktorého absolvent má byť asistent, vychovávateľ alebo inštruktor, pričom na tieto pozície skutočne pripravujú iné študijné programy, alebo knihovník, laborant, technik, ktoré nemajú v školstve uplatnenie).

V dôsledku vyššie uvedených skutočností sa zvyšuje kritika učiteľského vzdelávania zo strany praxe, ale aj samotných absolventov práve v oblasti didaktickej a praktickej prípravy. Učitelia nie sú kritizovaní preto, že by nevedeli vedné základy a obsah predmetu, ale, že ho nevedia naučiť, nie preto, že nerozumejú predmetu, ale diferencovaným potrebám žiakov, ďalej preto že nevedia zvládať správanie žiakov, subjektivitu vlastného hodnotenia, seba ako autonómne subjekty, tiež, že vytvárajú u žiakov negatívny vzťah k predmetu, k škole a k učeniu a pod. Potvrdzujú to aj zistenia medzinárodného testovania PISA, podľa ktorých napr. v krajinách OECD čitateľské výkony žiakov ovplyvňujú najväčším vplyvom učebné stratégie a čitateľské návyky, t. j. faktory, ktoré učiteľ môže ovplyvniť a zrejme tak aj robí, na rozdiel od Slovenska, kde najväčší vplyv má sociálno-ekonomické zázemie a pohlavie žiaka, ktorých vplyv učiteľ môže kompenzovať svojou prácou, ale zrejme tak nerobí (PISA 2009 Results, vol. III, s. 88).

3 DÔVODY PRE OPÄTOVNÉ ZAVEDENIE SPOJENÉHO UČITEĽSKÉHO ŠTÚDIA

Z doteraz uvedeného vyplýva, že *dozrievanie mladého človeka k učiteľskej profesionalite*, práve tak ako k profesionalite v iných pomáhajúcich profesiách založených na práci s ľuďmi, trvá dlhší čas a v niekoľkých fázach. Pritom je založené na stálej, neprerušovanej a cyklickej integrácii teórie a praxe a jej sústavnej reflexii, na základe ktorej sa fáza orientácie a prvého vhľadu do školy, predmetov aj seba samého, postupne mení najprv na fázu diagnostickú a interakčnú, kde sa študent učí poznať dieťa a adekvátne s ním komunikovať, neskôr na didakticko-projektívnu, kde sa učí transformovať obsah vedy do učiva pochopiteľného pre každé dieťa až do fázy realizačnej, kde si adept učiteľstva začína vytvárať vlastné poňatie a vlastnú tvorivú podobu realizácie výučby (podrobnejšie Kosová, 2003).

3.1 Odborné pedagogické a pedeutologické dôvody

Učiteľské štúdium rozdelením do, pre toto štúdium, „formálnych“ stupňov v súčasnosti *nemá logickú koncepčnú výstavbu* a nezabezpečuje kvalitnú prípravu učiteľov. Zabraňuje plynulému prechodu a integrácii teoretických vedomostí a praktických zručností, ktoré sú základom pedagogických kompetencií. Taktiež neumožňuje realizovať prípravu učiteľov na skutočne odbornej báze, podľa na seba nadväzujúcich fáz utvárajúcej sa učiteľskej osobnosti a

profesionalitu. Dochádza k prerušeniu postupného rozvíjania učiteľskej profesionality jednak izolovaním teoretickej prípravy v predmetoch od predmetových didaktík, ako aj izolovaním teoretickej prípravy od pedagogickej praxe. Tým nie je možné vytvoriť systém praxí ako postupne gradujúcu a nadväzujúcu štruktúru prepojenú s teoretickou prípravou a s odbornou reflexiou skúseností z praxe. Organizačné zabezpečenie, kreditové a predmetové zaťaženie študentov v magisterskom štúdiu výrazne znižuje kvalitu praktickej prípravy v cvičných školách a stráca sa etapizácia profesijného vývinu. Skrátil sa celkový čas skutočnej profilujúcej prípravy:

- v učiteľstve sekundárneho vzdelávania sa reálne skrátil čas štúdia v šiestom semestri,
- v učiteľstve primárneho vzdelávania sa štúdium predĺžilo o jeden rok, avšak pre nevhodný profil absolventa bakalárskeho štúdia, ktorý v sebe spája tri predtým oddelené profily, sa podstatná časť profilujúcej prípravy obmedzila do dvojročného magisterského štúdia (kde je v súčasnosti 13 predmetových didaktík a prax).

Ako ďalšie dôvody možno uviesť:

- Existencia nečleneného štúdia v iných krajinách EÚ, alebo OECD, ktoré dosahujú v medzinárodných testovaniach lepšie výsledky ako Slovensko.
- Existencia nečleneného štúdia v odbore teológia, kde sa akceptovalo stupňovité, časovo dlhodobé vyzrievanie osobnosti v profesii, ktorá má pôsobiť na formovanie iných ľudí, čo tak isto, ak nie viac, platí aj pre učiteľstvo.
- V učiteľskom vzdelávaní všetkých stupňov neúmerne narastajú požiadavky na rozšírenie prípravy o nové predmety, oblasti a kompetencie, ktoré do popísanej učiteľskej prípravy nie je možné vtiesť (osobitne kritické je to pri učiteľstve primárneho vzdelávania). Narastanie kvantity bez žiaducej integrácie zvyšuje povrchnosť a znižuje kvalitu.
- Narastá kritika učiteľskej prípravy práve z hľadiska nedostatočných učiteľských (didaktických) kompetencií, napr. na základe medzinárodných testov OECD a IEA, alebo na základe výskumov viacerých slovenských univerzít medzi študentmi, absolventmi a učiteľmi v praxi (UKF, PU, UMB a i.).

Dlhodobé pretrvávajúce takejto učiteľskej prípravy môže výrazne ohroziť kvalitu učiteľstva ako celku, priniesť vážnu kritiku voči vysokým školám a diskvalifikovať vysokoškolskú prípravu učiteľov. Konceptnou zmenou učiteľskej prípravy, zameranou na 5-ročné posilňovanie učiteľskej profesionality sa aj na základe medzinárodných skúseností dá predpokladať pozitívny vplyv na školské výsledky žiakov a tým sekundárne (ale až neskôr) na posilnenie statusu učiteľskej profesie.

3.2 Sociálno-politické a sociálno-ekonomické dôvody

Dôvody na umožnenie opätovného spojenia štruktúrovaného štúdia učiteľstva majú nielen odborné, ale aj **sociálne, politické a ekonomické pozadie**. Je to napr.:

- Nízka, resp. takmer žiadna uplatniteľnosť absolventov Bc. štúdia dvojpredmetového učiteľstva (absolvent Bc. štúdia nie je a ani nemôže byť kvalifikovaný učiteľ).
- Profil tohto absolventa je postavený na také profesie, ktoré reálne v praxi na Slovensku nie sú vytvorené. Regionálne školstvo nemá prostriedky na vytvorenie pracovných pozícií, ktoré síce zákon pripúšťa, ale v realite neexistujú.
- Prax takýchto absolventov zároveň odmieta, lebo aj na zriedkavo alebo dočasne existujúce miesta prijíma „lacnejších“ absolventov stredných škôl (rómskych asistentov, ale aj učiteľov pre materské školy), čo súčasne degraduje učiteľskú profesiu.
- Takmer všetci absolventi pokračujú v magisterskom štúdiu, rozdelenie na dva stupne je viac-menej formálne. Dôvod zavedenia členeného štúdia - zvýšenie voľby vzdelávacej cesty študenta sa v učiteľstve nerealizuje, absolvent dvojpredmetového učiteľského, ale aj

neučiteľského štúdia nemôže pokračovať v žiadnom inom programe, len v tej istej kombinácii na učiteľskom magisterskom štúdiu.

- Vzhľadom na neuplatniteľný profil Bc. štúdia sú vynaložené náklady na zdvojené prijímacie konanie, obhajoby, štátne skúšky, promócie, diplomy, výpisy atď. finančne neefektívne.
- Vzhľadom na neuplatniteľný profil Bc. štúdia sú ľudské sily vysokoškolských učiteľov vynaložené na zdvojené povinnosti značne neefektívne, vrátane obmedzenia využitia ich pracovného času na výskum.
- Vzhľadom na neuplatniteľný profil Bc. štúdia je aj práca študenta vynaložená na zdvojené povinnosti, osobitne na tvorbu bakalárskej práce značne neefektívna.
- Samotná existencia bakalárskeho štúdia vytvára nebezpečenstvo likvidácie aj tak nízkeho sociálneho statusu učiteľov, ich postavenia v spoločnosti a odmeňovania stále sa opakujúcimi diskusiami na politickej úrovni o dostatočnosti bakalárskej kvalifikácie pre učiteľskú profesiu.

Domnievame sa, že naproti tomu zavedenie spojeného magisterského štúdia by poukázalo na významnosť a podporu profesie zo strany štátu a posilnilo by jej status v očiach verejnosti. Vedomie vstupu priamo do magisterského štúdia môže pozitívne vplývať na zvýšenie záujmu lepších absolventov stredných škôl o učiteľské štúdium.

4 ZÁVER

Je zrejmé, že návrh každej zmeny prináša aj negatíva, ktoré však nie sú pre navrhovanú transformáciu determinujúce. Päťročné štúdium nebude postavené na východiskách bolonského procesu, študent nebude môcť po troch rokoch pokračovať na vysokej škole v inom meste, resp. štáte. To je však obmedzené aj dnes, pretože školské systémy v krajinách Európy sú veľmi rozmanité a preto vyžadujú aj rozdielnu prípravu. Študent učiteľstva bude mať zníženú možnosť regulovať si kariérnu cestu, ktorá sa však v súčasnosti prejavuje najmä odchodom do nekvalifikovanej práce po bakalárskom štúdiu s cieľom zarobiť si na neskoršie magisterské štúdium. Vo väčšine prípadov, ak študent odchádza do zahraničia (z učiteľstva napr. robiť au-pair), na štúdium na Slovensko sa už nevráti. Neefektívne budú vynaložené náklady štátu na veľký počet študentov, ktorí opustia školu vo štvrtom, resp. piatom roku štúdia bez akéhokoľvek diplomu.

Vysoké školy volia rôzne cesty pre prípravu učiteľov, žiaľ veľakrát nie v súlade s platnými predpismi. Najzreteľnejšie rozdiely sú v obsahovom napĺňaní pedagogicko-psychologickej a sociálno-vednej zložky, ale čo je horšie, aj didakticko-odborovej zložky, a v realizácii pedagogických praxí. Učiteľstvo je však štátom regulovaná profesia. Učiteľské štúdium bude zanedlho postavené pred konfrontáciu s pripravovanými profesijnými štandardmi, ktoré sú silne orientované na učiteľské kompetencie a ktoré za dva roky nemožno skutočne zvládnuť. Bolo by preto naozaj žiaduce zaviesť v tejto profesii spojenie oboch stupňov štúdia, alebo minimálne umožniť, aby takéto štúdium mohli zaviesť podľa vlastného rozhodnutia vysoké školy, ktoré si dôležitosť takéhoto kroku stále viac a viac uvedomujú.

LITERATÚRA

1. *Boloňská deklarácia európskych ministrov školstva o Európskom priestore vysokoškolského vzdelávania*. 1999. [online] Stredisko pre ekvivalenciu dokladov o vzdelávaní. [cit.2011-09-10]. Dostupné na: <web.uips.sk/ekviv/bologna.html>
2. KASÁČOVÁ, B. 2003. Učiteľská profesia a jej dimenzie. In: *Biodromálne premeny učiteľa – učiteľ v premenách času*. Prešov : FFPU, s. 23 – 41.
3. KOSOVIČ, B. 2006. Profesia a profesionalita učiteľa. In: *Pedagogická revue*, roč. 58, č. 1, s. 1 – 13.

4. KOSOVÁ, B. 2003. Humanistická orientácia v príprave učiteľov elementaristov. In: *Príprava učiteľov elementaristov v novom storočí*. Prešov : PF PU, s. 19 – 27.
5. LUKÁŠOVÁ – KANTORKOVÁ, H. 2003. *Učiteľská profesie v primárnom vzdelávaní a pedagogická príprava učiteľů (teorie, výzkum, praxe)*. Ostrava : PF OU.
6. *PISA 2009 Results: Learning to Learn: Student Engagement, Strategies and Practices*. 2010. Volume III. [online] OECD PISA [cit. 2011-04-05] Dostupné na: <<http://www.oecd.org/edu/pisa/2009>>
7. SPILKOVÁ, V. 2004. *Současné proměny vzdělávání učitelů*. Brno : Paido.
8. ŠTECH, S. 1998. Dilemata a ambivalence učitelského povolání. In: *Učitelské povolání z pohledu sociálních věd*. Praha : PF UK, s. 42 – 59.
9. *The International Encyclopedia of Education*. 1994. 2nd ed. Oxford : Pergamon Press.
10. VAŠUTOVÁ J. 2004. *Profese učitel v českém vzdělávacím kontextu*. Brno : Paido.
11. VONK, J. H. C. a i. 1992. *New prospects for teacher education in Europe*. Amsterdam : Vrije Universiteit.
12. WALTEROVÁ, E. 2002. Učitelé: proměny profesie a rekonstrukce jejich vzdělávání. *Pedagogická revue*, roč. 54, č. 3, s. 220 – 239.
13. *Zákon 131/2002 Z. z. o vysokých školách a o zmene a doplnení niektorých zákonov*. 2002. [online] Elektronická zbierka zákonov. [cit. 2010-02-10]. Dostupné na <www.zbierka.sk>

THEORETICAL BACKGROUND AND REASONS FOR THE TRANSFORMATION OF TEACHER TRAINING IN THE SLOVAK REPUBLIC

ABSTRACT: A university teachers training is a current topic in recent times due to the preparation of standards and criticism of school quality. The paper deals with the backgrounds of the university teachers training transformation and re-implementation of unstructured teacher's study. It depends on specialized pedagogical, pedeutological as well as social, political and economic aspects of problem solvation.

KEY WORDS: teacher, teacher training, teacher professional, transformation of teacher training

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu MŠVVaŠ SR „Transformácia vysokoškolského vzdelávania učiteľov v kontexte reformy regionálneho školstva“.

KOMUNIKÁCIA A PEDAGOGICKÁ PRAX

Dagmar Vaculčíková

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: V pregraduálnej príprave učiteľov, konkrétne v pedagogickej praxi, je potrebné venovať sa pedagogickej komunikácii. V príspevku je pozornosť zameraná tiež na rozhovor, ako základnú formu verbálnej komunikácie a otázky - jeho neoddeliteľnú súčasť. Na pomoc pri formulácii otázok je uvedená Sandersova taxonómia otázok. Podrobne sú rozobraté chyby, ktorých sa dopúšťajú učitelia pri výbere a príprave otázok.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: pedagogická komunikácia; pedagogická prax; rozhovor; otázky; chyby formulovania otázok;

1 Úvod

O komunikácií hovoríme v rôznych oblastiach ľudskej činnosti, všade tam, kde ide o prenos správ a informácií. Ak komunikačný proces prebieha medzi ľuďmi a má ľudskú podobu hovoríme o **sociálnej komunikácii**. Zvláštnym druhom sociálnej komunikácie je **pedagogická komunikácia**, ktorej cieľom je formovanie osobnosti dieťaťa alebo žiaka. Vysokoškolská príprava učiteľov je vedená tak, aby sa dosiahla vyváženosť medzi teoretickou zložkou prípravy v študijných disciplínach odboru a pedagogicko-psychologickými študijnými disciplínami na jednej strane a praktickou prípravou, ktorá sa realizuje systémom pedagogických praxí. Pedagogická prax predstavuje teda osobitnú formu vysokoškolskej výučby. Počas nej sa študenti pod odborným pedagogickým vedením priamo zoznamujú s praxou školskej a mimoškolskej výchovy a to prostredníctvom hospitácií a vyučovacích pokusov, vlastných výstupov na vyučovacích hodinách. Kvalita prípravy učiteľov je o to závažnejšia, že pedagogický štýl učiteľa sa v podstatnej miere vytvára v záverečných fázach vysokoškolského štúdia¹.

2 PEDAGOGICKÁ KOMUNIKÁCIA

Špecifickosť pedagogickej komunikácie je daná funkciou, úlohami komunikantov a prostredím, v ktorom sa uskutočňuje. Pedagogická komunikácia je charakteristická tým, že:

- sa uskutočňuje medzi účastníkmi edukačného procesu,
- je výmenou informácií, ktoré sa sprostredkúvajú použitím verbálnych i neverbálnych prostriedkov,
- slúži na dosiahnutie edukačných cieľov, má svoj priestor i časové vymedzenie,
- riadi sa stanovenými pravidlami².

Z analýzy dlhoročných tradícií školstva i zo súčasných pedagogických výskumov vyplýva, že na našich školách pretrváva tzv. **asymetrický** - nerovnoprávny vzťah medzi komunikujúcimi subjektmi - učiteľom a žiakom. Existujú aj iné kombinácie vzťahov **komunikátora** (teda toho, kto informáciu vysiela - najčastejšie učiteľ) a **komunikanta**, (ten, kto komuniké - informáciu prijíma, najčastejšie žiak). Ide napr. o kombinácie vzťahov:

- učiteľ - žiak, učiteľ - skupina žiakov, učiteľ - trieda. Pri nich má učiteľ nadradené postavenie, žiak podradené. Asymetrický vzťah sa prejavuje v tom, že učiteľ môže rozhodovať - kto s kým bude komunikovať, o čom, dakedy, akým spôsobom, ktorá odpoveď je správna a pod.

Vzťahy: žiak - žiak, žiak - skupina žiakov, žiak - trieda, skupina žiakov – skupina žiakov, skupina žiakov - trieda bývajú tzv. **symetrické**, pretože žiaci sú v komunikácii rovnocenní, majú rovnaké práva i možnosti. Aj tieto vzťahy sa môžu zmeniť na vzťahy asymetrické, ale miera asymetrie býva nižšia ako pri vzťahu učiteľ- žiaci, pretože právomoci vedúceho žiackej skupiny sú nižšie ako učiteľove³.

3 ROZHovor

Základnou formou verbálnej komunikácie v ľudskej reči je **rozhovor** - jazykový styk najmenej dvoch osôb. Pre rozhovor platí pravidlo, že dvaja ľudia nemôžu hovoriť súčasne. Ak sa toto pravidlo nedodrží, slovná komunikácia (nie len v škole) prestáva byť kvalitná, znehodnocuje sa. Vo vyučovacom procese sa vo výraznej miere (spolu s neverbálnymi zložkami komunikovania) uplatňuje aj **monológ učiteľa**. Pre výmenu informácií je nutné pripustiť a vytvoriť podmienky aj pre monológ žiaka, a to nie len pri skúšaní.

Rozhovor je dôležitou súčasťou práce každého učiteľa. V reči komunikačnej teórie ide o **dialóg**, teda o rozhovor medzi dvoma alebo viacerými ľuďmi (**polylóg**). Vo výchovno-vzdelávacom procese má dialóg presné pravidlá. M. Zelina považuje rozhovor učiteľa so žiakom za najdôležitejší činiteľ výchovy a vzdelávania a vymedzuje štyri zásady jeho vedenia:

1. **empatia**, no bez emócií (vcítenie sa do stavu žiaka),
2. **akceptácia** (rešpektovanie osobnosti žiaka),
3. **kongruencia** – zhoda medzi správaním a prežívaním učiteľa (zaujatie autentického postoja),
4. **konkrétnosť**².

Významný slovenský výskumník komunikácie na vyučovaní P. Gavora uvádza tieto **zásady dialógu**:

- **striedanie replík** (replika je prehovor jedného partnera dialógu - trvá, kým nezačne hovoriť iný partner). Dialóg sa skladá z replík idúcich za sebou. Ak táto podmienka nie je splnená, môže ísť o monológ.
- **striedanie roly hovoriaceho a počúvajúceho**. Jeden partner hovorí, druhý počúva, potom si roly vymenia.
- **jeden partner reaguje na druhého partnera**. Dialóg je aktívny – partner A vo svojej replike reaguje na partnera B.
- **aktívne počúvanie partnera**. Počúvajúci dáva najavo, že hovoriaceho počúva. Ak tento prvok nie je prítomný, môže to viesť k rozpadu dialógu, alebo môže vyvolať stiesnený stav hovoriaceho.
- **hľadanie spoločného významu**. Partneri rozhovoru sa usilujú porozumieť si, dospieť k spoločnému významu³.

4 OTÁZKY V EDUKAČNOM PROCESE

Otázky sú neoddeliteľnou súčasťou dialógu. Túto problematiku z hľadiska didaktického, výskumného, výchovného i z hľadiska komunikácie na vyučovaní popisujú mnohí naši i zahraniční autori (Velikanič, Gavora, Mistrík, Zelina, Pasch – Gardner, Mareš - Křivohlavý a ďalší)⁴.

V odbornej literatúre je uvádzaných viacero **účelov kladenia otázok** vo vyučovaní:

- kontrola pochopenia učiva,
- vedenie žiakov ku spracovaniu informácií tým, že budú hľadať závery, dôsledky, a pod.,
- poskytnutie priestoru na precvičovanie tým, že žiaci budú uvádzať príklady, dôkazy podporujúce prebraté princípy,
- vedenie žiakov k objavu nového pojmu alebo generalizácie,
- zisťovanie záujmov, názorov, ťažkostí, obáv žiakov,
- sústredenie pozornosti žiakov na dôležité myšlienky,
- predvedenie významu kladenia otázok pri samostatnom myslení a riešení problémov.

Viacerí autori zdôrazňujú, že premyslene **pripravený a jasný poradovník otázok** môže viesť žiakov od jednej kľúčovej myšlienky ku druhej a kladenie otázok je možné použiť vo viacerých typoch vzdelávacích činností. Pri **deduktívnom vyučovaní** je možné otázkami kontrolovať pochopenie látky, pri **induktívnom** spôsobe vedenia výučby otázkami pomáhame žiakom objaviť spôsob, ako riešiť úlohu alebo ich vedieme ku formulovaniu hypotézy.

Otázky, ktoré si učiteľ starostlivo pripraví, dávajú väčšiu nádej na dosiahnutie cieľa hodiny i na to, že učiteľ povzbudí žiakov k duševnej práci nielen na úrovni reprodukcie, ale i na úrovni tvorivého myslenia. Otázky vymýšľané učiteľom „len“ na vyučovaní, túto záruku nedávajú. K dôležitej komunikačnej zručnosti učiteľa patrí **tempo kladenia** otázok. Podľa zistení výskumníkov je optimálna dĺžka pauzy medzi položením otázky a odpoveďou žiaka 3 sekundy. Učiteľ by nemal byť netrpezlivým a nemal by „skákať“ do premýšľania žiaka⁴.

Výskumy zaoberajúce sa prácou začínajúcich učiteľov (napr. Šimoník, 1994, Kalhous, 1986) konštatovali, že medzi zjavné nedostatky v ich práci patrí aj **nesprávna formulácia otázok a úloh**. O. Šimoník napr. konštatuje, že až 46 % respondentov - začínajúcich učiteľov - v jeho výskume, uviedlo profesné ťažkosti v tejto činnosti. Pre učiteľa je dôležité si uvedomiť a už pred vyučovaním rozmyslieť **prečo, komu, kedy bude klásť otázky**:

- **zatvorené** (pýtajúce sa na konkrétne prvky učiva, sú faktografické, majú len jednu správnu odpoveď, sú reproduktívne, často sa viažu na konkrétny text, obrázok),
- **otvorené, problémové** (vyžadujú si viac, než len reprodukciu). U žiakov nimi overujeme spôsobilosť porovnávania, vyvodzovania, hodnotenia, transformovania učiva.

Pre hlbšie uvedomenie si vzťahu - **znenie otázky a jej účel** možno uviesť triedenie otázok P. Gavoru:

- **Reproduktívne otázky** - ich znenie vyžaduje opakovanie, reprodukciu faktov, poučiek, vyžadujú najmä dobrú pamäť žiaka.
- **Aplikačné otázky** - vyžadujú použitie reproduktívnych vedomostí pri riešení úloh. Aktivizujú uvažovanie, analýzu, porovnanie, vyvodzovanie.
- **Produktívne otázky** - sú široké, otvorené otázky, na ktoré nemusí byť jediná správna odpoveď. Overujú základné vedomosti žiaka, ale zároveň ich interpretáciu, tvorivosť.
- **Hodnotiace otázky** - vyžadujú od žiaka úsudok, názor, hodnotenie. Bývajú formulované ako otvorené otázky, všetky odpovede môžu byť správne, ak nie sú v nesúlade s morálkou, normami spoločnosti.
- **Organizačné otázky** - najčastejšie ich kladie učiteľ pre potreby organizačných, administratívnych, disciplinárnych prvkov vyučovania³.

Na pomoc pri formulácii otázok učiteľom existuje **Sandersova taxonómia otázok**, ktorá vychádza z Bloomovej taxonómie kognitívnych cieľov. Otázky formulované podľa tejto sústavy evokujú u žiakov využívanie myšlienkových procesov, ktorých použitie napomáha rozvoju ich kritického myslenia.

- **Pamäť**: Spoznávanie a vybavovanie informácií. Ide o **pamäťové otázky**. (*Ako znie Mendelejevov periodický zákon?*)
- **Prevod**: Zmena informácie na inú formu. Ide o **transformačné otázky**. (*Povedz svojimi slovami Mendelejevov periodický zákon.*)
- **Interpretácia**: Odhaľovanie vzťahov medzi myšlienkami, faktami. Ide o **interpretačné otázky**. (*Povedz, čo by sa stalo, keby si pri zriedovaní kyseliny sírovej lial vodu na kyselinu a prečo?*)
- **Aplikácia**: Riešenie autentického problému, ktoré si vyžaduje jeho identifikáciu, výber a použitie zovšeobecnenia. Ide o **zovšeobecňovacie otázky**. (*Prečo nesmieme*

zried'ovať kyselinu sírovú v odmerných nádobách, v reagenčných fľašiach alebo obyčajných fľašiach?)

- **Analýza:** Riešenie problému pomocou uvedomovania si zložiek a foriem myslenia. Ide o **posudzujúce otázky**. (*Prečo je chlórové vápno dobrým dezinfekčným prostriedkom?*)
- **Syntéza:** Riešenie problému s použitím tvorivého myslenia. Ide o **alternatívne otázky**: (*Povedz, aký význam má asociácia molekúl vody pre život na Zemi?*)
- **Hodnotenie:** Vyslovenie úsudku o tom, či je daná vec dobrá alebo zlá, správna – nesprávna, podľa noriem, ktoré stanovil žiak. Ide o **otázky úsudkové**. (*Posúd', aké účinky má fajčenie na ľudský organizmus.*)²

4.1 Chyby formulácie otázok vo vyučovacom procese

Formulácia otázky, tempo jej polozenia i zhodnotenie odpovede žiaka patria medzi učiteľské didaktické a psychodidaktické kompetencie a zručnosti. Ich kvalitu by si mal študent rozvíjať už počas vysokoškolskej prípravy, predovšetkým na pedagogickej praxi.

V ďalšom texte sa budeme bližšie zaoberať procesuálnou, ale aj obsahovou stránkou otázok vo vyučovacom procese. Uvedieme niektoré chyby, ktorých sa dopúšťajú učitelia pri výbere a príprave otázok a pokúsime sa vytýčiť základné znaky dobre položenej otázky v edukačnom procese. Ako sme už uviedli, je vhodné, keď si učiteľ v príprave na vyučovanie dopredu pripraví otázky. Nie vždy je improvizácia účinná a nie každý učiteľ, hlavne nie začínajúci, je taký skúsený, aby správne zareagoval na vzniknutú situáciu.

1. Učiteľ by pri frontálnom kladení otázok **nemal začínať menom žiaka**, napr. „Jana, vysvetli, prečo ...“. Po takomto oslovení žiaci „akoby“ dostali signál, že ostatní už nemusia rozmýšľať, otázka môže tiež vyznieť ako „odveta“ za nevhodné správanie Jany. Rozvinúť aktivitu žiakov sa skôr darí tomu učiteľovi, ktorý otázky formuluje tak, aby si všetci žiaci uvedomili, že otázky smerujú k nim a vyvolaný môže byť hocikto z nich. Platí teda pravidlo: **najprv položiť otázku a potom vyvolať žiaka. Neklásť viac otázok naraz! Neopakovať tú istú otázku 3-4 krát!**

2. Jednou z častých chýb pozorovaných v práci učiteľov je, že učiteľ vyvoláva stále tých istých žiakov. Ovplyvňuje to najmä tzv. **zóna dominantnej aktivity** (žiaci z predných lavíc a prvé tri lavice stredného radu).

3. Učiteľ vyvoláva častejšie tých žiakov, u ktorých si je istý, že odpovedia správne. Získava tým čas a posilňuje pružnosť vyučovania. Vyskytujú sa i záporné javy zámerného nevyvolávania žiakov s horšími výsledkami, ale i zanedbávanie určitej etnickej skupiny, národnosti.

4. Ako bolo uvedené vyššie, dialóg predpokladá výmenu replík účastníkov komunikácie. Platí to aj pri forme rozhovoru, ktorý môže mať formu skúšania, teda zámerného kladenia určitého druhu otázok. **Po odpovedi žiaka by vždy mala nasledovať reakcia učiteľa.** Výskumníci komunikácie v škole upozorňujú na negatívny psychologický dopad absencie reakcie, repliky učiteľa. Žiak sa môže dostať do rozpakov, cíti sa neistý, ak nedostane od učiteľa spätno-väzobnú informáciu (aj neverbálnu), aká bola jeho odpoveď. Podľa P. Gavoru najčastejšími typmi reakcie učiteľa na odpovede žiaka sú, či mali by byť, nasledovné spôsoby:

→ **Akceptácia odpovede žiaka.** Učiteľ potvrdí odpoveď žiaka. Jeho reakcia je stručná, vyslovená vecným, neutrálnym tónom (napr. *áno, mhm, ďalší* – čo znamená spokojnosť).

→ **Odpoveďové echo.** Učiteľ niekedy okrem potvrdenia správnosti zopakuje odpoveď žiaka. Zopakuje ju doslovne, alebo ju parafrázuje, čím zvýrazní správnosť odpovede žiaka (napr. *Ž: Sodík je zásadotvorný prvok, Uč.: Áno, je zásadotvorný.*).

→ **Elaborácia odpovede žiaka.** Elaborácia je rozvinutie alebo rozšírenie odpovede žiaka. Učiteľ žiakovu odpoveď doplní, prehĺbi alebo inakšie rozvinie. Napr. Uč.: *Áno, je zásadotvorný, s vodou reaguje za vzniku hydroxidu*).

→ **Pochvala žiaka.** Učiteľ ocení a vyzdvihne odpoveď žiaka. Tón hlasu je obyčajne priateľský, príjemný. Napr. Uč.: *„Ďakujem, veľmi pekne si zodpovedal na všetky položené otázky.“* Pochvala môže byť okrem známky doplnená širším slovným hodnotením, t. j. aká bola logika odpovede, na čo žiak, žiačka zabudol (a), čo bolo na odpovedi tvorivé, samostatné, reprodukčné a pod.

Širšie slovné zhodnotenie komplexnejšieho výkonu, odpovede žiaka plní nielen motivačnú, ale aj výchovnú, diagnostickú a prognostickú funkciu. Učiteľia niekedy mechanicky vyslovujú formulácie: *„dobré, výborne“*, ktoré pôsobia ako pochvaly. Často sú tieto slová vyslovené rýchlo, bez emócií – viac vo význame: *„stačí, ďalší“*.

Pochvala je dôležitým motivačným prvkom, vytvára v triede dobrú atmosféru a podporuje i sebaúctu žiakov. Ak je rutinná, stráca na účinnosti. Ako upozorňuje P. Gavora: *“Na to, aby žiak uveril, že ide o skutočnú pochvalu, musí učiteľ pridať viacej hodnotiacich slov, musí sa vyjadrovať nestereotypne“*³.

Treba pripomenúť, že **obohacovanie a kultivovanie slovnej zásoby súvisiacej s ocenením žiakovej odpovede**, formulácia viet posudzujúceho, formálneho, neformálneho, sumatívneho, normatívneho, kritériálneho hodnotenia by sa mala začínať už výcvikom študenta počas pregraduálnej prípravy na povolanie učiteľa.

5. Pri formulácii otázok je chybou polozenie otázky typu: *„Žiaci, skúmvka sa nám sfarbila ako?“*

Nikdy by opytovacie slovo nemalo byť v závere otázky. Čo ak si žiaci už v duchu pripravovali odpoveď na otázku *„Prečo sa nám sfarbila skúmvka?“* a teraz sa cítia zaskočení, takže nebudú odpovedať, aj keď to vedia. Správne má táto otázka teda vyzeráť takto: *„Žiaci, ako sa nám sfarbila skúmvka?“*

6. Nie je vhodné **začínať otázku ustavične alebo často slovom „prečo“**. Takouto otázkou rozvíjame funkcie kognitívne, vyššie. Od žiaka vyžaduje odpoveď na ňu premýšľanie nad súvislosťami, často si musí pospomínať na motívy a príčiny deja a pod. Po položení 3 – 4 takto naformulovaných otázok je žiak unavený a jeho záujem odpovedať klesá.

7. Chybou je, aj keď **otázka zaznie v nevhodnom čase**. Často učiteľ ihneď po vyslovení témy hodiny, vzápätí naformuluje otázku. Žiaci ešte nestihli „pohľadať“ vo svojich pamäťových schémach predchádzajúce informácie, ktoré o danej téme získali v minulosti, a už zaznie otázka, ktorá im preruší ich „hľadanie“.

8. Chybou je aj **priveľa učiteľových otázok**. Ak sa ustavične pýta učiteľ, nepýtajú sa žiaci. A preto v duchu humanistických edukačných teórií, by sme sa mali pokúsiť so žiakom, ako objektom vzdelávania, vytvoriť subjekt, ktorý samostatne myslí a hľadá správne odpovede. V prípade, že si s úlohou žiak nevie poradiť, formuluje otázku, ktorú smeruje či už na učiteľa alebo na spolužiaka. Pravdou je, že až keď sa žiaci pýtajú, učia sa.

9. Keď sa **učiteľ pýta stále**, takýto proces sa podobá viac výsluchu ako vyučovaniu. Často sa stáva, že žiak nedáva pozor a učiteľ mu otázku aj dvakrát zopakuje. Ak to robí pravidelne, žiaci nebudú dávať pozor, lebo si zvyknú, že im otázka aj tak vždy bude zopakovaná.

10. Najväčšou chybou, ktorej sa ale učiteľia dopúšťajú, je **nedostatok času, ktorý dávajú žiakom na odpoveď**, alebo **„skákanie do reči“ počas odpovede žiaka**. Ako dokazujú výskumy, učiteľ čaká na odpoveď žiaka bežne 1-2 sekundy. Ak by dokázal počkať dlhšie, 3-7 sekúnd, dočkal by sa:

- dlhšej odpovede od žiaka,
- správnejšej odpovede od žiaka,
- kvalitnejšieho premýšľania svojich žiakov,

- polozenia otázky od žiaka,
- odstránenia strachu pomalších žiakov z odpovedania.

Čakať má učiteľ nielen pred odpoveďou žiaka, ale aj po nej. Niekedy si žiak ani neuvedomí, akej chyby sa dopustil a keď ho učiteľ hneď opraví, môže to prijať aj nemusí. Po odpovedi má mať žiak opäť dostatok času, aby prípadne opravil svoju odpoveď. V prípade, že hovorí nesprávne, s chybami, nemali by byť učiteľom prerušovaný. Je vhodné, keď si v takomto prípade učiteľ zapisuje myšlienky, s ktorými nesúhlasí².

5 ZÁVER

Súčasná pedagogika kladie veľký dôraz na tzv. **komunikatívne poňatie výchovy v škole a v rodine**. Základnými črtami **komunikatívnej pedagogiky** je okrem iného odklon od pedagogického manipulovania. Dôraz sa kladie na chápanie dieťaťa - žiaka, ako aktívneho tvorcu seba samého v interakcii a komunikácii s druhými.

Pri rozvíjaní myslenia žiakov má otázka dominantnú pozíciu. Výskumy v oblasti kladenia otázok vo vyučovaní však dokazujú, že až 95% z celkovo položených otázok v našich školách tvoria tzv. reprodukívne (faktografické) otázky. Je veľmi potrebné, už v pregraduálnej príprave učiteľov v rámci pedagogických disciplín, ale aj pedagogickej praxe, sa tejto oblasti aktívne venovať.

LITERATÚRA

1. ČORBOVÁ, O., PÍŠŠOVÁ, M.: *Pedagogická prax*. Banská Bystrica : PF, 1988. 105 s.
2. ONDERČOVÁ, V.: *Špecifiká verbálnej komunikácie v základnej škole*. Prešov : MPC, 2000. 10 s.
3. GAVORA, P.: *Učiteľ a žiaci v komunikácii*. Bratislava : UK, 2003. s. 86-115.
4. ČERNOTOVÁ, M.: *Ako komunikovať so žiakmi*. Prešov : MPC, 2005, 39 s.

COMMUNICATION AND TEACHING EXPERIENCE

ABSTRACT: In pre-service teacher education, specifically in educational practice, it is necessary to address the educational communication. The paper also focuses attention on the interview, as the basic form of verbal communication and questions - an integral part thereof. To assist in the formulation of questions is referred to Sanders taxonomy issues. Are discussed in detail the errors committed by teachers in the selection and training issues.

KEY WORDS: Teaching communication teaching practice, interview, questions, bugs formulating questions

VÝROČIA ROKU 2011 VYUŽITEĽNÉ PRI VÝUČBE CHÉMIE

Milan Melicherčík^a, Danica Melicherčíková^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Katedra chémie, Pedagogická fakulta KU, Ružomberok

ABSTRAKT: V článku venujeme pozornosť aktivitám konaným v rámci Medzinárodného roku chémie. Upozorňujeme na dôležitosť a možnosti motivácií prostredníctvom jubileí významných vedcov, ktorí svojou prácou, objavmi prispeli k rozvoju chémie. Naším cieľom je, aby sprostredkované informácie podporili záujem študentov o prehlbovanie chemickej vzdelanosti.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: Medzinárodný rok chémie; osobnosti prírodných a chemických vied; záujem o chémiu; motivácia

1 ÚVOD

Súčasnosť dala spoločnosti prívlastok „informačná“, je to dané tým, že komunikačné prostriedky dosiahli úroveň, ktorá umožňuje získať za niekoľko minút informáciu o udalostiach z ktorejkoľvek časti našej Zeme. Niektoré udalosti si pre svoju závažnosť, dôležitosť zasluhujú dlhodobejšiu, pravidelnejšiu pozornosť celej spoločnosti, nie iba hrstky zainteresovaných ľudí, preto národné, či medzinárodné organizácie vyhlasujú významné dni, upozorňujú na výročia významných osobností, napr. Deň narcisov, Deň boja proti fajčeniu, Deň zdravia, Mesiac knihy, Mesiac lesov, ale aj Rok Zeme, Rok Slnka, Rok chémie a pod.

2 MEDZINÁRODNÝ ROK CHÉMIE

V decembri 2008 schválilo Valné zhromaždenie OSN, aby pri príležitosti 100. výročia založenia Medzinárodnej asociácie chemických spoločností (IACS), z ktorej neskôr vznikla Únia čistej a úžitkovej chémie IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), bol rok 2011 Medzinárodným rokom chémie.

Téma medzinárodného roka je zameraná na prezentáciu úspechov chémie širšej verejnosti. Je dôležité poukázať na prínos chémie pre ľudskú spoločnosť, pre rozvoj zdravia každého jednotlivca a zachovanie rovnováhy v prírodných podmienkach. Je potrebné pripomenúť a vyzdvihnúť všetko pozitívne, čo rozvoj chémie dal ľudstvu.

Podľa predstaviteľov SAV by sa aktivity počas Medzinárodného roka chémie mali zamerať na priťahnutie mladých ľudí k chémii. Študenti základných a stredných škôl na Slovensku majú jedinečnú príležitosť zapojiť sa do celosvetového projektu **VODA: Chemický roztok**, ktorého iniciátorom sú IUPAC a UNESCO. Koordinátorom projektu pre Slovenskú republiku je PriF UK v Bratislave. Globálny chemický experiment dá študentom po celom svete možnosť študovať kvalitu vody (pH, salinitu) a čistenie vody v ich vlastnom prostredí. Všetky aktivity, merania musia byť realizované, merané podľa predpísaných postupov, aby sa údaje získané v iných lokalitách, krajinách mohli porovnávať. Koncom roku 2011 budú výsledky meraní a realizovaných experimentov prihlásených žiackych, študentských skupín odoslané na sumarizáciu. Tento proces bude riadiť koordinátor pre SR podľa pokynov organizátorov. Výsledky budú zobrazené na svetovej stránke zberu údajov IYC (International Year Chemistry).

Podpora učiteľov na zapojenie sa do projektu je veľmi významná, je to nielen v súlade so ŠVP, ale najvýznamnejšie je to, že žiaci získajú nové poznatky svojou aktivitou, preto sa predpokladá, že okrem zvýšenia experimentálnej zručnosti, budú žiaci schopní lepšie využívať získané poznatky v iných, neštandardných situáciách v blízkej, i vzdialenej budúcnosti v osobnom, aj pracovnom prostredí. Žiaci zapojení do celosvetového projektu **pH**

vôd sa oboznámi nielen s rôznymi indikátormi, ich prípravou na použitie, ako aj vhodnosťou ich použitia k daným prípadom. Zhodnotenie nameraných hodnôt sladkej vody z prírodných podmienok v rôznych podmienkach poskytnú informácie, že pH sladkej vody sa pohybuje v rozmedzí približne 6,5-8. Namerané pH závisí od teploty a od dennej fázy, pretože pH ovplyvňujú aj organizmy žijúce vo vodách. Dýchanie organizmov má za následok produkciu oxidu uhličitého CO₂, ktorý znižuje pH. Počas dňa sa pH zvyšuje, pretože fotosyntetizujúce organizmy znižujú hladinu oxidu uhličitého CO₂ vo vode. pH vody závisí aj od miestnej geológie.

2.1 Významné osobnosti prírodovedných a chemických vied

Rok 2011 je aj jubilejným rokom významných vedcov, ktorí svojou prácou, objavmi prispeli k rozvoju chémie.

Mária Curie-Sklodovská (1867-1934)

Práve v roku 2011 uplynie **100 rokov od udelenia druhej Nobelovej ceny** Márii Curie-Sklodovskej za objav rádia a polónia, ako aj za poznanie vlastností rádia, čo významne prispelo k pochopeniu vzniku chemických prvkov. Rádium, aj polónium izolovala spolu so svojím manželom z prírodnej uránovej rudy, smolinca, pochádzajúceho z Jáchymova v Čechách.

Záujem Márie Curie-Sklodovskej o prírodné vedy, fyziku a chémie ovplyvňoval otec, ktorý bol učiteľom, ale aj rodinný priateľ D. I. Mendelejev (1834-1907).¹ Život Márie-Curie-Sklodovskej je veľmi reprezentatívnym príkladom, že aj v ťažkých podmienkach je možné dosiahnuť vysnívaný cieľ, nájsť reálnu cestu k cieľu. Keďže pomery v cárskom Rusku nedovoľovali Márii študovať, preto za štúdiom odišla do Paríža. Jej prácu si ľudstvo uctilo aj tým, že sa ujal ňou použitý názov pre vlastnosť hmoty – **rádioaktivita**. Meno manželov Curierových bolo zvečnené v názve transuránového prvku s protónovým číslom 96 **curium**. Práve táto informácia lokalizuje tému, kedy je vhodné pri výučbe chémie spomenúť túto váženú, významnú vedkyňu. Zároveň možno prezentovať súčasné, doteraz objavené transurány a zaplnenie periodickej sústavy prvkov.

Tab. 1

Niekoľko informácií o syntézach superťažkých prvkov s protónovým číslom 112-118

Prvok	Názov prvku	Pracovisko a rok syntézy	Syntéza
¹¹² Cn	Copernicium	1996 Darmstadt	$^{70}_{30}\text{Cr} + ^{208}_{82}\text{Pb} \rightarrow ^{277}_{112}\text{Cn} + ^1_0\text{n}$
¹¹⁴ 114		1999 Dubno	$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{244}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^{288}_{114}\text{114} + ^1_0\text{n}$
¹¹⁶ 116		2000 Dubno	$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{248}_{96}\text{Cm} \rightarrow ^{292}_{116}\text{116} + ^1_0\text{n}$
¹¹⁸ 118		2002 Dubno	$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{249}_{98}\text{Cf} \rightarrow ^{294}_{118}\text{118} + ^1_0\text{n}$
¹¹⁵ 115		2004 Dubno	$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{243}_{95}\text{Am} \rightarrow ^{287}_{115}\text{115} + ^1_0\text{n}$
¹¹³ 113		2004 Dubno	$^{287}_{115}\text{115} \rightarrow ^{283}_{113}\text{113} + ^4_2\text{He}$
¹¹³ 113		2004 Saitama	$^{70}_{30}\text{Zn} + ^{209}_{83}\text{Bi} \rightarrow ^{278}_{113}\text{113} + ^1_0\text{n}$
¹¹⁷ 117		2010 Dubno	$^{48}_{20}\text{Ca} + ^{249}_{97}\text{Bk} \rightarrow ^{293}_{117}\text{117} + ^1_0\text{n}$

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118
119	120	121	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168

Lantanoidy 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinoidy 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

122 5g	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

6f	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Syntézou supert ťažkých prvkov sa veľmi intenzívne venujú na pracovisku v Dubne, kde boli po prvýkrát syntetizované prvky s protónovými číslami 113-118, realizované v rokoch 1996-2004. Syntetizovaním prvku s protónovým číslom 118 bola doplnená 7. perióda periodickej sústavy prvkov. Nová podoba periodickej tabuľky zahŕňa aj 8. periódu, súčasťou ktorej bude celkom nová skupina prvkov, skupina g-prvkov (5g) – obsahujúcich 18 prvkov. Ďalej bude 8. perióda obsahovať skupinu ďalších 14f-prvkov (6f) a ešte tradične 10 d-prvkov, 6p-prvkov a 2s-prvky. Takže celkovo bude 8. perióda zaplnená 50 prvkami.

Henry Cavendish (1731-1810)

Keďže chémia aj v školských podmienkach by sa mala prezentovať ako experimentálna veda, bolo by vhodné pripomenúť významného anglického experimentálneho chemika, Henryho Cavendisha, pretože v tomto roku oslávime **280. výročie od jeho narodenia**.

Veľmi skoro mu zomrela matka, čo prehlbilo jeho introvertné, plaché správanie v spoločnosti. Po trojročnom štúdiu na škole v Peterhause, patriacej Cambridgenskej univerzite, nešiel na záverečné skúšky a tak nedostal vysokoškolský diplom. Nebolo to pre nedostatok vedomostí, pretože jeho prvé vedecké práce mu priniesli široké uznanie a vo svojich 29. rokoch sa stal členom Kráľovskej spoločnosti. Jeho prvé práce boli venované zloženiu vzduchu, plynom vyrobeným v laboratóriu. Išlo o vodík H_2 (horľavý vzduch), získaný rozpúšťaním kovov v kyselinách, ktorý ako prvý aj izoloval a oxid uhličitý CO_2 (stály vzduch), získaný rozpúšťaním zásaditých látok kyselinách.

Uvedený text je možné použiť ako motiváciu k získavaniu informácií o príprave vodíka. Študenti gymnázií môžu navrhnúť reakcie kovov s kyselinami a za pomoci učiteľa vyselektovať z navrhnutých rovníc tie reálne. Tento postup podporí aktivitu študentov pri získavaní poznatkov, vedomostí. Obdobný postup možno využiť pri téme uhlík a jeho zlúčeniny.

H. Cavendish nielenže získal, izoloval vodík H_2 a oxid uhličitý CO_2 , ale určil aj ich vlastnosti, za čo mu Kráľovská spoločnosť udelila Copleyovu medailu. O tom, že H. Cavendish bol veľmi precízny experimentátor, svedčia jeho údaje o zložení vzduchu, ku ktorým sa dopracoval v roku 1785. Pozoroval, že keď určil v danom množstve vzduchu množstvo flogistikovaného vzduchu (dusíka) a deflogistikovaného vzduchu (kyslíka), ostalo mu ešte určité množstvo plynu, ktorý nevedel identifikovať. Až o 100 rokov neskôr, dvaja anglickí vedci W. Ramsey a lord Rayleigh zistili, že Cavendishom neurčený plyn nachádzajúci sa vo vzduchu, je argón.

V období 18. storočia ešte neboli vedci tak úzko zameraní vo svojich výskumoch ako je to v súčasnosti a tak H. Cavendish dosiahol významné výsledky nielen v oblasti chémie, ale aj v oblasti fyziky. Najviac ho preslávil pokus o určenie priemernej hmotnosti Zeme. Experimentoval s torznými váhami, zostavenými z dvoch olovených (nemagnetických) guľičiek s hmotnosťou 730 g. Do ich blízkosti umiestnil dve olovené guľe s hmotnosťami 158 kg. Na základe posunu torzných váh, ako aj eliminovania rôznych vplyvov prostredia (prúdenie vzduchu, zmeny teploty a pod.), stanovil priemernú hustotu Zeme na 5,48 násobok hustoty vody. Na porovnanie, v roku 1981, za pomoci modernej techniky, vedci určili priemernú hustotu Zeme na 5,518 násobok hustoty vody. Všetky jeho práce poukazujú na Cavendishovu nesmiernu experimentálnu zručnosť, dobrú pozorovaciu schopnosť a vedomostnú rozhladenosť.

H. Cavendish je príkladom nekomunikatívneho vedca, ktorý sa nezaujímal o názor spoločnosti, čoho dôsledkom je, že sa nikdy nedal portrétovať a chodil v pokrčenom kabáte. Svojím správaním nedal najavo, že vlastní majetok, ktorý ho radí medzi najbohatších ľudí v Anglicku. Po jeho smrti sa vravelo, že bol „*Najbohatší z učencov a najučenejší z boháčov*“. Výsledky svojich pokusov si však starostlivo zaznamenával, ale zriedka o nich s niekým konzultoval a ešte menej publikoval. Po jeho smrti študoval a zverejnil jeho výsledky práce J. C. Maxwell (1831-1879), ktorý zistil, že zásluhy za objavenie, ktoré medzitým získali iní vedci, mali byť pripísané H. Cavendishovi. K takýmto objavom patrí Daltonov zákon parciálnych tlakov, Ohmov zákon, podstata elektrickej vodivosti a Charlesov zákon.

Tento text by mal viesť k diskusii vedúcej k poznaniu, že nejde iba o poctu nazvať objav menom objaviteľa, ale o to, že veda sa mohla skôr rýchlejšie rozvíjať. Nemusel by sa venovať priestor tomu, čo už človek pochopil. Preto je vo výskume veľmi dôležitá komunikácia, nielen na domácej, ale predovšetkým medzinárodnej úrovni. Nové poznatky z vedeckých výskumov vedci prezentujú na konferenciách a vo vedeckých časopisoch.

Daný text poskytuje priestor pre študentov na získanie poznatkov o súčasných domácich a zahraničných karentovaných a nekarentovaných časopisoch venovaných chemickým vedám.

Majetok, ktorý zanechal H. Cavendish bol použitý na založenie a vybavenie ústavu Cavendish Laboratory na Univerzite v Cambridge. Toto prestížne laboratórium vchovalo veľa vedcov svetového významu, mnohých nositeľov Nobelových cien a iných významných ocenení.

Sir Ernest Rutherford (1871-1937)

Cavendishovo laboratórium v Cambridgei vchovalo veľa významných vedcov. Jedným z nich je aj sir Ernest Rutherford, ktorého meno je spojené so stavbou atómu, prezentovanou v učive všeobecnej chémie. Práve v tomto roku si pripomenieme **140. výročie narodenia** E. Rutherforda.

E. Rutherford na rozdiel od Cavendisha, patril medzi študentov, ktorí získali vysokoškolský diplom s vyznamenaním. Jeho výborné výsledky štúdia mu umožnili dostať sa do Anglicka a pokračovať v práci a štúdiu v Cavendishovom laboratóriu, kde sa ho ujal popredný fyzik J. J. Thomson (1856-1940). Rutherford robil veľa výskumov s α žiarením.

Všimol si, že keď α častice prechádzajú cez tenkú sľudovú vrstvičku, na fotografickej doske sa tvorili rozmazané obrazy. Po odstránení sľudovej dosky boli obrazy ostré. Rutherford uvažoval, že odklon lúčov spôsobujú atómy sľudy. Z výpočtov mu však vychádzal ohromujúci záver, že častice α , ktoré sa pohybovali rýchlosťou $20\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, môže odkloniť len elektrické pole $100\,000\,000\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Rutherford navrhol výskumnému asistentovi H. Geigerovi (1882-1945) a študentovi E. Mardenovi, aby zistili, ako sú odrážané častice α od tenkej zlatej fólie a či sa niektoré odrážajú pod uhlom väčším ako 90° . Experimentálne zistili, že na každých $10\,000$ častíc α sa niekoľko odklonilo späť. Experimenty a výpočty viedli Rutherforda k názoru, že potrebné elektrické pole by mohlo vzniknúť len za predpokladu, že by kladný náboj atómu a skoro všetka hmota atómu, boli sústredené vo veľmi malom centrálnom jadre, desaťtisícina atómu. Kladný náboj jadra je kompenzovaný záporným nábojom rozptýleným okolo jadra.³

Sir E. Rutherford sa od H. Cavendisha líšil aj tým, že podporoval, zdôrazňovať internacionálny charakter vedy a nevyhnutnosť spolupráce vedcov z celého sveta. Svojimi výsledkami výskumnej aktivity urobil veľký krok v novej oblasti fyziky pomenovanej rádioaktivita. v roku 1902 spolu s mladým chemikom Frederickom Soddy (1877-1956) došli k záveru, že rádioaktivita je proces, pri ktorom sa atómy jedného prvku samovoľne rozpadajú na atómy iného prvku, ktorý však tiež má rádioaktívne vlastnosti.

Z didaktického hľadiska je dôležité pripomenúť, že za každým novým objavom, ktorý sa často dá stručne popísať jednou vetou, je mnohoročná usilovná práca vedeckého kolektívu.

E. Rutherford veľa publikoval a mnohé akadémie vied z celého sveta ho poctili svojím členstvom. Dostal niekoľko medailí a vyznamenaní. V roku 1908 dostal Nobelovu cenu za chémiu. Informáciu o tejto pocte prijal s potešením, ale veľmi ho rozosmialo, že mu ju udelili za práce v oblasti chémie. E. Rutherford to komentoval slovami: „Mal som do činenia s mnohými premenami, ktoré prebiehali rôznymi rýchlosťami, ale moja vlastná terajšia premena z fyzika na chemika bola najrýchlejšia zo všetkých, s akými som sa doposiaľ stretol“.⁴

V rokoch 1925-1930 bol prezidentom Londýnskej kráľovskej spoločnosti. Za zásluhy a rozvoj vedy bol v roku 1931 povýšený do šľachtického stavu s titulom lord Rutherford of Nelson.

Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899)

Každý, kto sa oboznámil so základným vybavením laboratórií, pozná Bunsenov kahan, ale bližšie informácie o tomto nemeckom chemikovi už nie sú také známe, hoci sú jeho ďalšie objavy z hľadiska rozvoja chémie oveľa významnejšie. A práve v tomto roku, keď uplynulo **200 rokov od jeho narodenia**, je vhodné priblížiť jeho dielo.

R. W. Bunsen vyrastal v rodine riaditeľa univerzitnej knižnice a profesora filológie, takže mal priaznivú cestu ku vzdelávaniu. V 17. rokoch maturoval a v 20. rokoch získal doktorát Ph.D. a nasledovali dva roky študijného pobytu, počas ktorého navštevoval prednášky významných vedcov v Nemecku, Francúzsku a Rakúsku.

Prvé významné práce R. W. Bunsena boli venované štúdiu organických zlúčenín arzenu. Neskôr sústredil pozornosť zlúčeninám kakodylu. Pokusy s jedovatými a výbušnými látkami boli veľmi nebezpečné. Výbuch kakodylu mu poranil pravé oko, až naň oslepol. následkom tejto udalosti zanechal výskum v organickej chémii. Začal sa venovať kvantitatívnym analýzám nerastov. Položil základy titračnej metódy jodometrie. Očarila ho aj elektrolýza, prostredníctvom nej získal, ako prvý, čisté kovy (Cr, Mg, Al, Mn, Na, Ba, Ca, Li).⁵

R. W. Bunsen sa zoznámil, spriatelil sa s prof. fyziky G. R. Kirchhoffom (1824-1887), s ktorým neskôr začal veľmi rozsiahle spolupracovať. Ich spolupráci vdáčíme za vznik emisnej spektrálnej analýzy, ktorá umožnila objav hélia vo vesmíre.

V roku 1859 skonštruovali spektroskop, pomocou ktorého objavili nové prvky, cézium a o rok neskôr rubídium. Ak sa oboznámime s postupom objavenia cézia, pochopíme, že za stručným oznámením objavu nového prvku je nekonečné množstvo experimentálneho času, nesmierna trpezlivosť, dôslednosť. Pri analýze vody z Duerheimu objavili modrú spektrálnu emisnú čiaru, ktorú nevedeli identifikovať a predpokladali, že patrí novému prvku. Preto dôsledne predestilovali 40 ton vody a podarilo sa tak izolovať 17 g nového prvku – cézia.

Vedecké výsledky R. W. Bunsena boli dôvodom, že v roku 1860 bol zvolený za zahraničného člena Kráľovskej švédskej akadémie vied.

R. W. Bunsen väčšinu života prežil s experimentmi v laboratóriu i napriek svojmu zrakovému hendikepu. Jeho objavy obohatili vedu. Nemal záujem o patentovanie objavov z dôvodu materiálnych výhod. Hoci nová batéria (Bunsenov článok s Zn a C elektródou), či nový horák, by mu priniesli bohatstvo. Do dôchodku odišiel vo veku 78 rokov a užíval si ho skromne a utiahnuto desať rokov.

Michal Vasilievič Lomonosov (1711-1765)

V období 18. storočia, kedy žil M. V. Lomonosov, neboli vedci špecializovaní na úzku výskumnú oblasť, ale skôr naopak, riešili problémy rôznych oblastí. Aj M. V. Lomonosov patrí medzi významných polyhistorov, možno hovoriť o mimoriadnej osobnosti vedy a kultúry. M. V. Lomonosov je ruský filozof, historik, jazykovedec, prekladateľ, básnik, fyzik, chemik, geograf, geológ a astronóm.⁶ V tomto roku uplynie **300 rokov od jeho narodenia**.

Z výchovného hľadiska je v jeho živote príkladná snaha, túžba po vzdelávaní. Hoci rodičia M. V. Lomonosova boli negramotní, naučil sa čítať, hoci macocha jeho vzdelávaniu nepriala a preto mu strpčovala život. Túžba po vzdelaní ho donútila v 19. rokoch opustiť domov a ísť do Moskvy za štúdiom. Obdivuhodné je, že cestu do Moskvy absolvoval pešo v zimnom období (december – apríl). M. V. Lomonosov bol v štúdiu taký usilovný, že skúšky za tri ročníky urobil v priebehu jedného roka. Bol vyslaný do Nemecka na študijný pobyt. Vedomosťami prevyšoval svojich spolužiakov a pre svoje názory sa dostal do vedeckých sporov s vedcami, napr. s konzervatívnym prof. J. F. Henckelom (1679-1744).

V roku 1742 sa vrátil do Ruska a stal sa prvým ruským profesorom chémie. Vybudoval kvalitné chemické laboratórium, v ktorom vykonal vyše 3 000 analýz rôznych rúd. Jeho prácu narušali časté spory s vedením akadémie, ktoré vyústili až k tomu, že musel opustiť ním vybudované laboratórium. Nové laboratórium si vybudoval vo svojom dome. Skonštruoval mnohé laboratórne prístroje, napr. refraktometer, viskozimeter, pérové váhy, vreckový teplomer, námorný barometer. Usiloval sa o zvyšovanie vzdelanosti v Rusku a preto v roku 1754 vypracoval projekt Moskovskej univerzity podľa vzoru európskych univerzít, ktorá sa o rok stala realitou, aj vďaka jeho organizačným schopnostiam a preto univerzita v súčasnosti nesie jeho meno.

M. V. Lomonosov napísal takmer 200 prác. Venoval sa predovšetkým chémii a zloženiu hmoty. Predpokladal, že látky sa skladajú z malých častíc, elementov, pohybom ktorých vznikajú rôzne fyzikálne a chemické vlastnosti. Dal základy kinetickej teórie látok, pretože za príčinu teploty považoval pohyb častíc telesa. V štúdiu *Úvaha o chlade* uvádza, že častice teplejších telies sa otáčajú rýchlejšie ako častice chladnejších telies. Podľa M. V. Lomonosova musí existovať teplota, pri ktorej sa čiastočky telesa prestávajú pohybovať. Naopak častice sa môžu pohybovať nekonečne rýchle a preto aj teplota môže neobmedzene narastať. Položil základy matematickej chémie.

V roku 1748 teoreticky sformuloval zákon zachovania hmotnosti, ktorý neskôr experimentálne dokázal. To bol jeho najväčší úspech v chémii. Dokázal, že celková hmotnosť pri chemických reakciách sa zachováva. Podobný dôkaz podal A. L. Lavoisier (1743-1794) vo Francúzsku až o 17 rokov neskôr. Jeho práce si viac vážili v zahraničí ako vo vlastnej

krajine. V roku 1760 sa stal členom Švédskej kráľovskej akadémie vied a v roku 1764 bol zvolený za čestného člena Bolonskej akadémie vied.

M. V. Lomonosov sa zaoberal výskumom elektriny, ako prvý v Rusku postavil Franklinov bleskozvod na svojom dome. Spolu s G. W. Richmannom (zabil ho výboj pri búrke) navrhli prístroj, ktorý je predchodcom dnešného elektromeru.

4 ZÁVER

Životopisy a pracovné úspechy významných chemikov (prírodovedcov) môžu aktivovať vnútornú motiváciu k posilneniu záujmu o chemické (prírodovedné) vzdelávanie, napr. posilnením osobnosti (nepriebojnosť, utiahnutosť nebráni pracovným, vo svete uznávaným úspechom).

Niektorí vyučujúci, pod vplyvom časových, ale aj iných situácií, neradi prijímajú, či až odmietajú rozširovanie učiva chémie o ďalšie informácie. To však neplatí pre kreatívnych učiteľov chémie (prírodovedných predmetov), ktorí s obľubou základné učivo spestrujú zaujímavými informáciami nielen z uplatnenia poznatkov v praxi, ale aj o nových vedeckých poznatkoch. S ochotou využívajú metódu heuristického rozhovoru, prostredníctvom ktorej priblížia genézu získania toho ktorého poznatku a zároveň rozvíjajú logické, kritické myslenie študentov. Využívajú informácie o živote a práci významných vedcov. Profesionálnosť učiteľa je v tom, že uvedené informácie dokáže implantovať do vyučovacieho procesu takým spôsobom a v tokom okamihu, keď nimi u čo najviac študentov vyvolá vnútornú motiváciu, ktorá výrazne podporí osvojenie si sledovaného učiva. Ideálne by bolo, ak by vnútorná motivácia mala dlhodobější účinok. Prax nás však presvedča, že motiváciu treba neustále aktivovať, aby sa udržala na požadovanej úrovni.

Veríme, že práve sprostredkované informácie majú tendenciu aktivizovať študentov k cieľavedomejšej činnosti pri získavaní chemickej vzdelanosti

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu KEGA č. 034KU-4/2011.

LITERATÚRA

1. ŠTOLL, I.: *Dejiny fyziky*. Praha : Prometheus, 2009. 582 s. ISBN 978-80-7196-375-2
2. JANČAR, L.: Nová podoba periodické soustavy prvků. In: *Sborník z mezinárodní konference „Aktuální aspekty pregraduální přípravy a postgraduálního vzdělávání učitelů chemie“*, Trojanovice; Ostrava : PF OU, 2010, s.101-106.
3. *100 nejslavnějších vědců*. Brno : Jota, s. r. o., 2009. 308 s. ISBN 978-80-7217-658-8
4. BOREC, T.: *Dobrý den, pán Ampère*. 2.vyd. Bratislava : Alfa, 1973. 280 s.
5. TOMEČEK, O.: *Tvorcovia chémie*. Banská Bystrica : FPV UMB, 1995. 95 s. ISBN 80-88825-15-6
6. *Lomonosov Michail Vasiljevič*. [online]. [cit. 2011. 4. 11]. Dostupné na internete: http://www.technika.cz/edutorium/art_vedci.php?key=363

ANNIVERSARY OF THE YEAR 2011 APPLICABLE IN EDUCATION OF CHEMISTRY

ABSTRACT: This paper is focused on activities connected to International year of chemistry. We draw attention to significance and possibility of motivation via jubilees of significant scientists, whose work and inventions contributed to development of chemistry. Our goal is to promote interest of students in chemical erudition by advertised information.

KEY WORDS: International Year of Chemistry; celebrities of natural and chemical sciences; interest in chemistry; motivation

Z HISTÓRIE „CHÉMIE V PRIESTORE“

Fridrich Gregáň, Marek Skoršepa

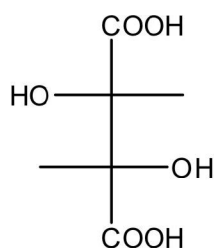
Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Článok sa zaoberá jednou z etáp vývoja chémie. Na podklade histórie súvisiacej s vytvorením teórie publikovanej nezávisle od seba van't Hoffom a Le Belom v roku 1874 prezentuje začiatky a pôvod nového odvetvia chémie – stereochemie.

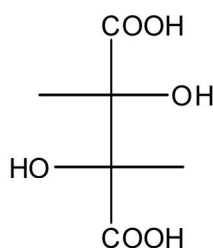
KEÚČOVÉ SLOVÁ: stereochemia; optická izoméria; J. H. van't Hoff; H. Kolbe

1 ÚVOD

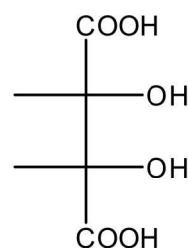
Koncom štyridsiatych rokov 19. storočia sa mladý francúzsky chemik Louis Pasteur (1822 – 1895) zaoberal skúmaním kyseliny vínnej a hroznovej. Obe kyseliny mali rovnaké zloženie ($C_4H_6O_8$), ale prvá z nich otáčala rovinu polarizovaného svetla doprava, zatiaľčo druhá bola „opticky inaktívna“. Po kryštalizácii kyseliny hroznovej (dnes hovoríme racemickej) spozoroval Pasteur pod lupou dva druhy kryštálov, ktoré sa na seba podobali ako predmet a jeho obraz v zrkadle, ako pravá ruka na ľavú. Opatrne oddelil jednotlivé druhy kryštálov a zistil, že sú obidva opticky aktívne. Pravotočivé kryštály boli totožné so známou pravotočivou kyselinou vínou, ľavotočivé boli kryštály do tej doby neznámej kyseliny vínnej. Ich chemické vlastnosti boli rovnaké, rozdielne sa správali len v polarizovanom svetle, jedna otáčala rovinu polarizovaného svetla doprava, druhá o ten istý uhol doľava. Dnes sa takéto zlúčeniny označujú ako enantioméry alebo optické antipódy.



kyselina D-(–) vínna



kyselina L-(+) vínna



kyselina mezovínna

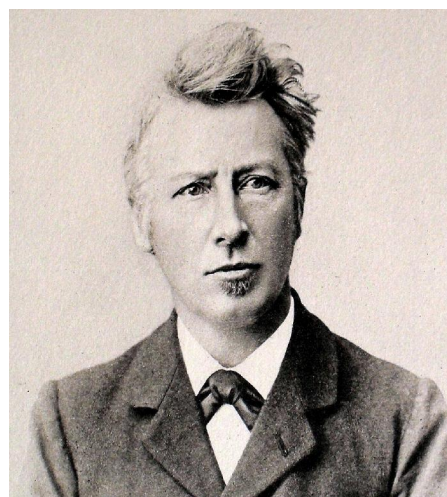
Obr. 1 Fischerove vzorce vínnych kyselín

Aká je štruktúra týchto kyselín, ale aj všetkých ostatných organických zlúčenín, nebolo možné v tom čase povedať; neboli na to ani teoretické ani experimentálne možnosti. Napriek tomu vyslovil Pasteur postulát, ktorý sa neskôr ukázal ako pravdivý: *ak tvoria kryštály zrkadlový obraz, budú ho tvoriť aj molekuly, pričom objekt je nestotožiteľný s vlastným zrkadlovým obrazom.*

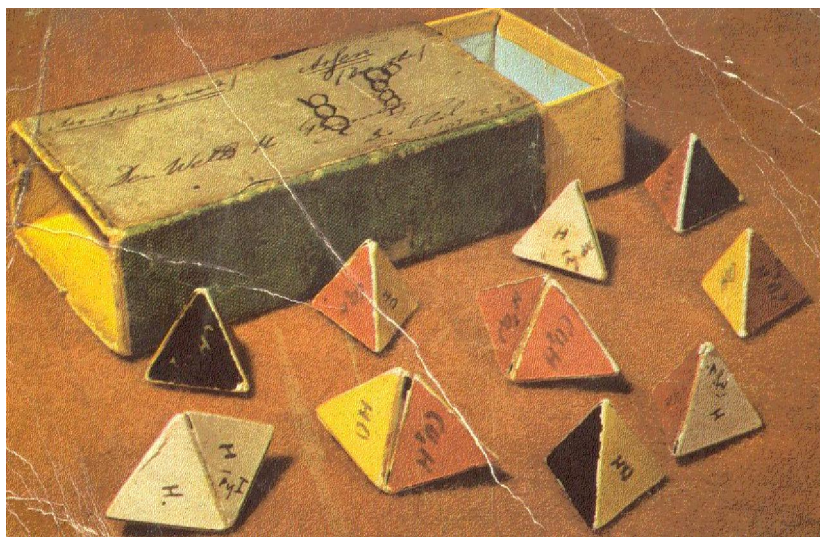
Štruktúru organických molekúl vysvetlila až v roku 1867 dodnes platná „štruktúrna teória“ spojená s menami jej tvorcov: Butlerov, Kekulé, Couper, Gerhardt. Podľa tejto teórie je atóm uhlíka v molekulách organických zlúčenín štvorväzbový a tieto väzby sú rovnocenné. Atómy uhlíka môžu vytvárať reťazce priame, rozvetvené a tiež kruhové systémy. Môžu sa navzájom, ale aj s atómami iných prvkov, viazať väzbami jednoduchými, dvojitými a trojitými.

2 ZAČIATKY STEREOCHÉMIE

Tohto roku uplynie presne 147 rokov od objavu, ktorý umožnil vysvetliť, ako sú štyri väzby atómu uhlíka rozmiestnené v priestore. Zaslúžili sa o to nezávisle na sebe Francúz Joseph Achille Le Bel (1847 – 1930) a Holanďan Jacobus Henricus van't Hoff (1852 – 1911). Aj keď obaja vedci boli priatelia a v čase publikovania prác (1874) pracovali vo Wurtzovom laboratóriu v Paríži, podľa van't Hoffových slov nikdy nehovorili o myšlienkach, ktoré sa objavili v ich článkoch. Obe práce vznikli mimo centra chémie 19. storočia – Nemecka, avšak práca van't Hoffa, pôvodne napísaná v holandčine, s názvom „Návrh, ako previesť doteraz v chémii používané štruktúrne vzorce na vzorce priestorové“ s poznámkami o vzťahu aktívnych vlastností a chemickej konštitúcii látok, bola v roku 1877 preložená do nemčiny, čo rozhodlo o jej rozšírení a vzbudilo aj nemalý záujem. Van't Hoff v práci napísal: *ak chceme dať do súladu výsledky experimentálnych štúdií s teóriou, musíme pripustiť, že valencie uhlíka smerujú do vrcholov štvorstenu (tetraédra)*. V dobe keď bolo známych len necelých dvadsať opticky aktívnych organických zlúčenín van't Hoff vysvetľuje: *tetraedrálly atóm uhlíka zapríčiňuje nielen neexistenciu izomérov CH_2X_2 , ale aj existenciu zrkadlových izomérov – enantiomérov*. Väzby uhlíka môžu byť umiestnené trojakým spôsobom: (i) v podobe kríža, (ii) na vrchole štvorstennej pyramídy a (iii) vo vnútri štvorstena.^{1,2}



Obr. 2 Jacobus Henricus van't Hoff



Obr. 3 Tetraedrické modely, ktoré vyrobil van't Hoff v rokoch 1874 – 1875 (History of Science Museum, Leiden)¹

V súčasnosti je enantiomér definovaný ako molekula, ktorá je nestotožiteľná so svojim vlastným zrkadlovým obrazom.

Skutočnosť, že van't Hoff mal v r. 1874 22 rokov a prekladateľ jeho práce do nemčiny F. Herrmann len o niečo viac, a tiež, že nepracovali na renomovaných univerzitách a boli v chémii začiatovníkmi, prispela k vyvolaniu zdruvujúcej kritiky jedného z najznámejších

nemeckých chemikov v tej dobe už 67-ročného profesora Hermana Kolbeho (1818 – 1884). Jeho hnevu napomohlo aj to, že predhovor k prekladu van't Hoffovej knihy napísal jeho nemenej známy kolega, profesor Jahannes Adolf Wislicenus (1803 – 1875). Kolbe, v časopise *Journal für praktische Chemie*, ktorého bol sám vydavateľom, komentoval van't Hoffov príspevok takto:³

V nedávno uverejnenom článku som označil za jednu z príčin zaostávania chemického výskumu v Nemecku nedostatok všeobecného a súčasne dôkladného chemického vzdelania, na čo trpí, na veľkú škodu vedy, aj nezanedbateľný počet našich profesorov chémie.

Dôsledkom toho je premnoženie, na prvý pohľad učene a duchaplne sa tváriacej buriny, ktorá je však v skutočnosti bezduchá prírodná filozofia, ktorú pred päťdesiatimi rokmi odstránili exaktní vedci, a ktorú dnes rôzni pseudovedci vyťahujú zo skladísk, v ktorých sa uchovávajú omyly ľudského ducha a pokúšajú sa ju prepašovať do dobrej spoločnosti, do ktorej nepatrí, ako moderne oblečenú a čerstvo našminkovanú pobehticu.

*Komu sa moje obavy zdajú prehnané, nech si prečíta nedávno vydanú, fantáziami prekypujúcu knihu pánov van't Hoffa a Herrmanna „O umiestnení atómov v priestore“. Ignoroval by som túto publikáciu, tak ako iné podobné, keby ju známy chemik nevzal pod ochranu a neodporučil ako zaslužilé dielo. Akýsi Dr. J. H. van't Hoff zo Zverolekárskej školy v Utrechte nenachádza, ako sa zdá, záľubu v exaktnom chemickom bádání. Považoval za pohodlnejšie nasadnúť na Pegasa (pravdepodobne vypožičaného z Veterinárnej školy) a zvestovať vo svojej „Chémii v priestore“ (*La chimie dans l'Espace*), ako sa mu z chemického Parnasu, ktorý zdolal odvážnym letom, javí rozmiestnenie atómov vo vesmíre.*

Tento spis ani nie je možné kritizovať, pretože pohrávanie s fantáziou úplne postráda kontakt s realitou a je celkom nezrozumiteľné trpezlivému chemikovi.

Je typické, pre dnešnú na kritiku chudobnú a kritiku nenávidiacu dobu, že dvaja prakticky neznámi chemici, jeden z Veterinárnej školy a druhý z Poľnohospodárskeho inštitútu, posudzujú s istotou najzložitejšie problémy chémie, ktoré možno nikdy nebudú vyriešené, špeciálne otázku priestorového rozloženia atómov, a vyslovujú závery s drzosťou, ktorá vyvoláva údiv u serióznych vedcov.

Je príznakom doby, že sa moderní chemici cítia byť povolani nájsť vysvetlenie na všetko, avšak keď im nestačia skúsenosti, siahajú k nadprirodzenému vysvetleniu. A takéto riešenie vedeckých otázok, len veľmi málo vzdialené od viery v bosorky a duchov, považuje Wislicenus za prípustné.

Wislicenus týmto vyhlásil, že vystupuje z radov exaktných prírodovedcov a prestupuje do tábora „prírodných filozofov“ neblahej pamäti, ktorých oddeľuje od špiritistov len celkom tenké „médium“.

Na Kolbeho kritiku reagoval van't Hoff v prednáške na zasadaní Nemeckej chemickej spoločnosti v Berlíne (október 1877) s názvom „Súvis medzi optickou aktivitou a konštitúciou“ takto:

Teória, ktorej doteraz neprotirečí žiadna skutočnosť, sa môže overovať len experimentálne.

Ak si niekto myslí, hoci aj muž, ktorý sa tak zaslúžil o chémiu ako profesor Kolbe, že sa chemik nemá trápiť teóriou, pretože je ešte mladý a zamestnaný na Veterinárnej škole, ak nepovažuje za dôstojné pozdraviť predstaviteľov nových

názorov tak, ako pozdravovali Homérovi hrdinovia svojich protivníkov pred bojom, potom tvrdím ja, že podobné správanie nie je možné našťastie považovať za príznak doby, ale len za príspevok k poznaniu jednotlivca.

O niekoľko rokov celú situáciu van't Hoff okomentoval takto:

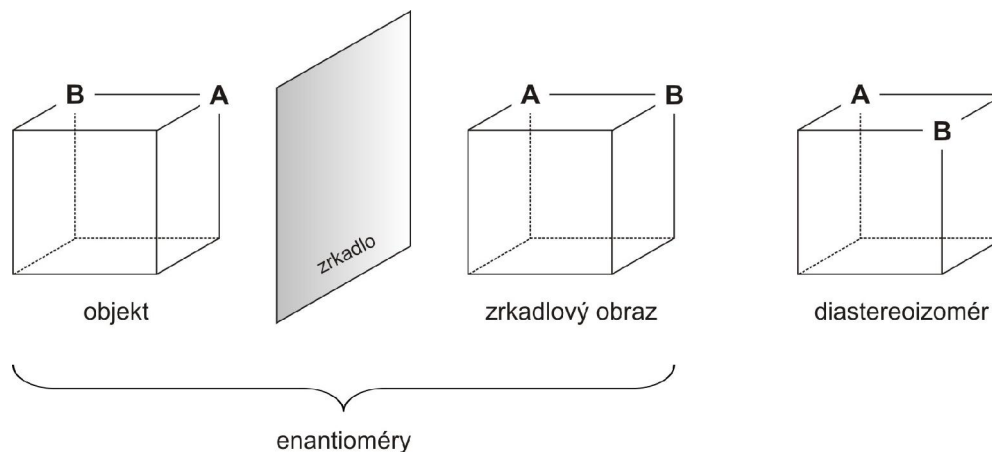
Takýto bol debut tejto teórie. Prešlo len štrnásť rokov a Kolbe je už mŕtvy. Ale akoby iróniou osudu, na jeho miesto na univerzite v Lipsku nastúpil Wislicenus.

Van't Hoff sa stal v roku 1901 prvým nositeľom Nobelovej ceny za chémiu, nie však za priekopnícku prácu v stereochemii ale za práce fyzikálnochemické (presnejšie, za objav zákonov chemickej dynamiky a osmotického tlaku v roztokoch).

4 ZÁVER

Takmer 150 rokov po svojom vzniku predstavuje stereochemia význačnú oblasť organickej chémie. Bez presnej znalosti rozloženia atómov zlúčeniny v priestore by naše vedomosti v oblasti stavby prírodných látok, účinku liekov a vlastností polymérov boli neúplné a neumožnili by napríklad študovať vzťahy štruktúry a účinku nových liečiv alebo vlastnosti nových polymérov.

V súčasnosti je stereochemia široko prepracovanou oblasťou organickej chémie. Veľké pokroky sa dosiahli v stereoselektívnej syntéze, ako aj v moderných metódach delenia racemických zmesí na jednotlivé enantioméry. V súvislosti s terminológiou, namiesto pôvodne používaného termínu chirálne centrum sa v súčasnosti používa pojem stereogénne centrum. Odlišnosti enantiomérov a diastereoizomérov vyplývajú aj z Obr. 4.^{4,5}



Obr. 4 Odlišnosti enantiomérov a diastereoizomérov

Keď dnes čítame Kolbeho ostrú kritiku, uvedomujeme si, že aj veľkí vedci sú len ľudia, často neschopní pochopiť nový, rodiači sa smer, že aj oni môžu pociťovať nadradenosť, či už kvôli svojej národnosti, veku alebo postaveniu. Musíme mať preto na pamäti výrok Paracelsa (1493 – 1541), ktorý dodnes nestratil platnosť a iste ju nestratí ani v budúcnosti:

Nikdy nehovor „to nie je pravda“, keď to nepoznáš. Je treba bádať, aby sme poznali, poznať, aby sme rozumeli a rozumieť, aby sme mohli hodnotiť.

Tento príklad nie jedinou známou komplikáciou pri presadzovaní nových názorov vo vede. Tvrdých odporcov nových teórií sa mnohokrát ani nepodarilo presvedčiť o ich správnosti a prínose. Jeden z najväčších vedcov 20. storočia, Max Planck, sa v tomto smere vyjadril veľmi výstižne⁶:

Nová vedecká pravda sa nepresadzuje tým, že sa jej odporcovia dajú presvedčiť, ale skôr tak, že odporcovia pomaly vymrú a dorastajúca generácia sa s pravdou zoznamuje hneď na začiatku.

LITERATÚRA

1. RAMSAY, O. B.: *Stereochemia*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2000.
2. SMIK, L.: *Dejiny prírodných vied so zameraním na chémiu*. Košice : UPJŠ. 1988.
3. KOLBE, H: Príznaky doby II. *Journal für praktische Chemie.*, vol 15, 474, 1877, no. 8, pp. 728–732.
4. BOHÁČ, A.: *Stereoselektívna syntéza*. Bratislava : SPN, 1998.
5. HEGER, J., HNÁT, J., PUTALA, M.: *Názvoslovie organických zlúčenín*. Bratislava : SPN, Mladé letá, 2004.
6. ŠTOLL, I.: *Historky o slavných fyzicích a matematicích*.

FROM A HISTORY OF „CHEMISTRY IN SPACE“

ABSTRACT: The paper deals with one of the periods of history of chemistry. The beginnings and origin of new branch of chemistry – stereochemistry, is presented within the framework of a history related to the theory published independently by van't Hoff and Le Bel in 1874.

KEY WORDS: stereochemistry; optical isomerism; J. H. van't Hoff; H. Kolbe

Názov: ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE
BELII BANSKÁ BYSTRICA - séria chémia č. 13

Autori: podľa textu

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.
Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Náklad: 70 ks (CD)
Rozsah: 102 strán
Formát: A4 (CD)
Vydanie: prvé

Vydavateľ: Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2011

Tlač: Bratia Sabovci s.r.o., Zvolen

ISBN 978-80-557-0224-7