

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. Hana Flégrová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Studium vzniku brushitu

Bc. Hana Flégrová

Diplomová práce

2021

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Flégrová**  
Osobní číslo: **C19534**  
Studijní program: **N0914P360001 Bioanalytická laboratorní diagnostika ve zdravotnictví**  
Studijní obor: **Bioanalytická laboratorní diagnostika ve zdravotnictví**  
Téma práce: **Studium vzniku brushitu**  
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

### Zásady pro vypracování

Teoretická část: proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.

Experimentální část: syntetizujte brushit a proveďte jeho charakterizaci zejména pomocí rentgenové difrakce a termické analýzy. Studujte srážení brushitu izoperibolickým kalorimetrem a získané výsledky analyzujte.

Rozsah pracovní zprávy: **35 s.**  
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Galina Sádovská, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie  
Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Mgr. Roman Kandár, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Hana Flégrová

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce paní doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za její neskutečnou trpělivost, vlídnost, vstřícnost, ochotu, velice milý a přátelský přístup, užitečné rady, věcné připomínky při konzultaci a pomoc při vypracování a měření diplomové práce.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MSMT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je věnována studiu vzniku brushitu. V teoretické části je práce zaměřena na ledvinové a močové kameny, na brushit, procesy jeho syntézy a metody charakterizace. Každý postup syntézy i charakterizační metody jsou popsány v experimentální části práce. Největší část práce je zaměřena na srážení brushitu, které probíhalo převážně pomocí zdvojeného izoperibolického kalorimetru při teplotě 25 °C. Před vlastním provedením experimentů byly stanoveny optimální reakční podmínky pomocí přídatných reakcí. Studium srážení brushitu bylo následně provedeno s roztoky octanu vápenatého a dihydrogenfosforečnanu amonného o různých koncentracích. Brushit vzniklý srážením byl specifikován několika metodami.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Močové kameny, ledvinové kameny, brushit, srážení, kalorimetrie

## **TITLE**

Study of brushite formation

## **ABSTRACT**

The diploma thesis is devoted to the study of brushite formation. In the theoretical part, the work is focused on kidney and urinary stones, brushite, the processes of brushite synthesis and methods of characterization. Processes of brushite synthesis and methods of characterization are described in the experimental part of the work. The main part of the work is focused on the precipitation of brushite, which was made by using double isoperibolic calorimeter at temperature of 25 °C. Before the main experiments, the optimal reaction conditions were tested by several combination of additional reactions. Brushit precipitation was finally measured using solution of calcium acetate and ammonium dihydrogen phosphate at various concentrations. Brushite formed by precipitation was specified by several methods.

## **KEYWORDS**

Urinary stones, kidney stones, brushite, precipitation, calorimetry

# OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	10
1 ÚVOD .....	12
2 TEORETICKÁ ČÁST .....	13
2.1 Vylučovací soustava .....	13
2.1.1 Stavba vylučovací soustavy .....	15
2.2 Konkrementy .....	16
2.2.1 Nefrolitiáza.....	17
2.2.2 Urolitiáza.....	18
2.3 Brushit .....	21
2.4 Metody charakterizace brushitu .....	27
2.4.1 Rentgenová difrakční analýza .....	27
2.4.2 Termogravimetrie.....	29
2.4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie .....	31
2.4.4 Tepelná vodivost .....	32
2.4.5 Kalorimetrie s tepelným tokem.....	33
2.4.6 Izoperibolická reakční kalorimetrie .....	33
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	38
3.1 Syntéza brushitu .....	38
3.2 Charakterizace brushitu .....	39
3.2.1 Rentgenová difrakční analýza .....	39
3.2.2 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií .....	40
3.2.3 Určení koeficientu tepelné vodivosti .....	40
3.2.4 Velikost částic .....	40
3.2.5 Optická mikroskopie .....	41
3.2.6 Stanovení hustoty .....	41
3.3 Srážení brushitu .....	41



3.3.1	Zdvojený izoperibolický kalorimetr.....	42
3.3.2	Kalorimetrie s tepelným tokem.....	47
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
4.1	Syntéza brushitu .....	49
4.2	Charakterizace brushitu .....	49
4.2.1	Rentgenová difrakční analýza .....	50
4.2.2	Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií.....	52
4.2.3	Hustota .....	58
4.2.4	Tepelná vodivost .....	58
4.2.5	Velikost částic .....	59
4.2.6	Optická mikroskopie .....	61
4.3	Srážení brushitu .....	63
4.3.1	Zdvojený izoperibolický kalorimetr.....	63
4.3.2	Kalorimetrie s tepelným tokem.....	83
5	ZÁVĚR.....	87
6	LITERATURA .....	89

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BMI	body mass index
BRU	brushit
CaOc	octan vápenatý
CT	výpočetní tomografie
DDTA	derivační diferenční termická analýza
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
DTG	první derivace změny hmotnosti (derivace TG signálu)
ESWL	litotrypse extrakorporální rázovou vlnou
MRI	magnetická rezonance
NH <sub>4</sub> P	dihydrogenfosforečnan amonný
RTG	rentgen
STA	simultánní termická analýza
TG	termogravimetrie
TG/DTA	termogravimetrie s diferenční termickou analýzou
TG/DSC	termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií
UPJ	ureteropelvicá junkce
<i>C</i>	tepelná kapacita (J/K)
<i>C<sub>p</sub></i>	měrná tepelná kapacita (J/kg·K)
<i>c</i>	koncentrace (mol/l)
<i>Δm</i>	hmotnostní úbytek (%)
<i>e</i>	efuzivita (W·s <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> ·K)
<i>ΔH</i>	změna entalpie (J/g) nebo (J/mol)

$K$	kalibrační konstanta (W/V) nebo (J/V)
$k$	koefficient tepelné vodivosti (W/m·K)
$\lambda$	vlnová délka (nm)
$m$	hmotnost (g)
$Q$	teplo (J)
$\rho$	hustota (kg/m <sup>3</sup> )
$t$	čas (s)
$T$	teplota (°C)
$U$	napětí (V)
$V$	objem (ml)

# 1 ÚVOD

Patologický vznik minerálů, který postihuje ledvinový a močový trakt, je typickým onemocněním, které je způsobeno mnoha faktory. Toto nepříjemné onemocnění se vyznačuje tvorbou konkrementů v ledvinách nebo vývodných močových cestách. Kameny jsou charakterizovány jako biogenní formace v ledvinovém či močovém ústrojí tvořené krystalickými strukturami o velikosti více než 1 milimetr. Konkrementy mohou být složeny z anorganického či organického materiálu. Anorganické konkrementy jsou často tvořeny například oxaláty či fosfáty, organické konkrementy pak například kyselinou močovou, cystinem či uráty. [1]

Onemocnění se vyznačuje vysokou recidivou, což způsobuje problém při jeho léčbě. Správně fungující vylučovací soustava je pro člověka životně důležitá a vznik těchto konkrementů může vést ke znemožnění jejího fyziologického chodu. Důsledkem toho může dojít k jejímu selhání či dokonce k ohrožení života pacienta. [2]

Velice důležitá je včasná diagnóza s použitím správných diagnostických metod. Pokud je onemocnění včas diagnostikováno, pacientům je doporučena striktní dieta, zvýšený pitný režim a farmakologická intervence. Tato terapie by měla kladně zapůsobit a konkrement by měl tělo pacienta opustit samovolně. Pokud k tomu nedojde, je potřeba přistoupit na chirurgický či endoskopický zákrok. [3]

Díky zajímavým archeologickým poznatkům o nálezích starých skoro 7 tisíc let je známo, že dokonce staří Egypťané trpěli tímto nepříjemným onemocněním. Dochovaly se i písemné záznamy o prvních pokusech léčby ledvinových a močových kamenů. [3]

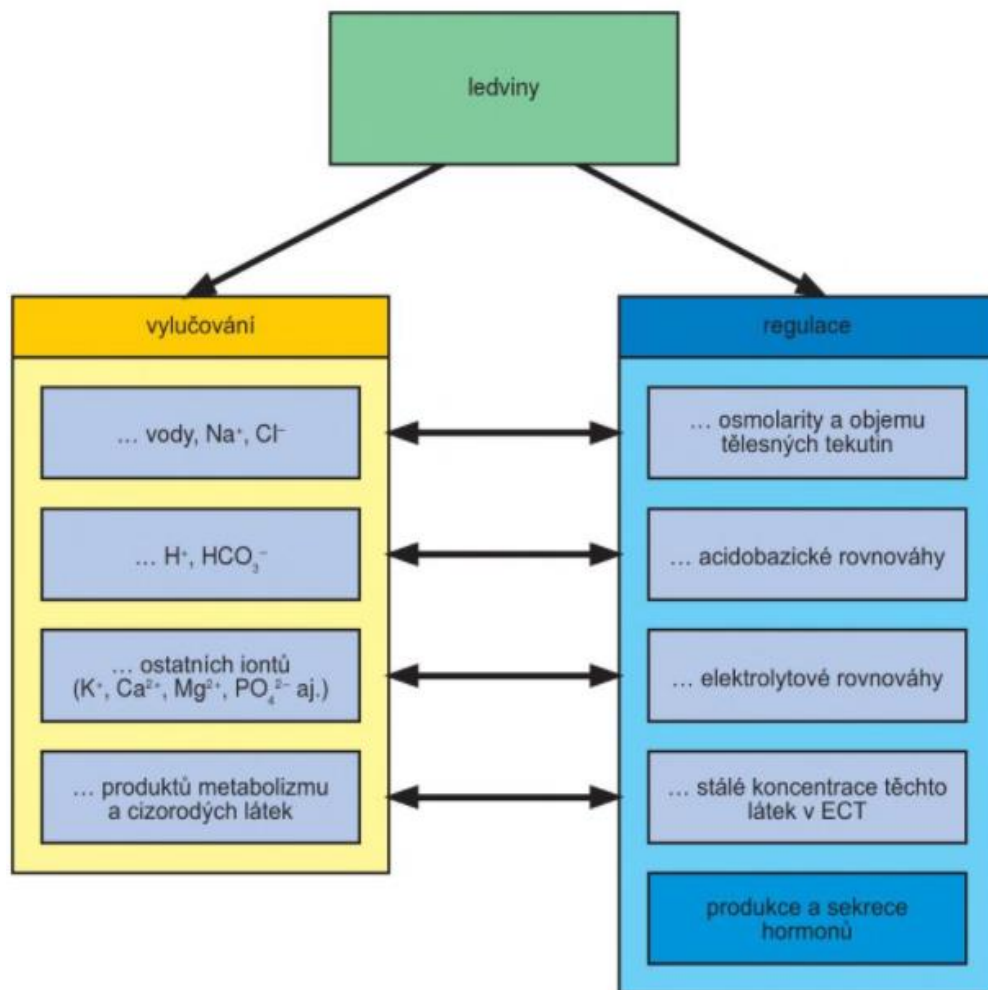
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Vylučovací soustava

Vylučovací soustava (vylučovací trakt) popisuje řadu struktur podílejících se na produkci, skladování a vylučování moči. Vedle dýchací soustavy a trávicí soustavy slouží jako jeden z regulačních orgánů pro vyloučení škodlivých, cizorodých, odpadních a nepotřebných látek z těla člověka. Vyloučené množství látek (hlavně přebytečného množství vody a iontů) však musí být v rovnováze s jejich proměnlivým příjmem, jedině tak se v organismu dosáhne stálosti vnitřního prostředí. Udržení vyrovnaného příjmu a výdeje jednotlivé látky se nazývá bilance, ideálním obrazem je pak vyrovnaná bilance látky. Při snaze udržet stálost vnitřního prostředí vylučovací systém úzce spolupracuje se systémem oběhovým, nervovým a také endokrinním. Vylučovací trakt má nezastupitelnou funkci a je důležitý pro samotné přežití organismu. [4, 5]

Mezi hlavní funkce vylučovacího traktu patří udržení acidobazické rovnováhy (izohydrie), hospodaření s vodou a minerály, udržení neměnné koncentrace iontů v tělních tekutinách (izoionie), udržování hodnoty osmolarity (izoosmie), udržování objemu (izovolémie) a složení tělních tekutin, vyloučení metabolických produktů, celkově udržení homeostázy těla a produkce a sekrece hormonů (erythropoetin, renin, kininy, prostaglandiny, 1,25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub>). Hlavním principem vylučovací soustavy je ultrafiltrace krevní plazmy. Na obr. 1 jsou podrobně popsány hlavní funkce ledvin. [4, 6]

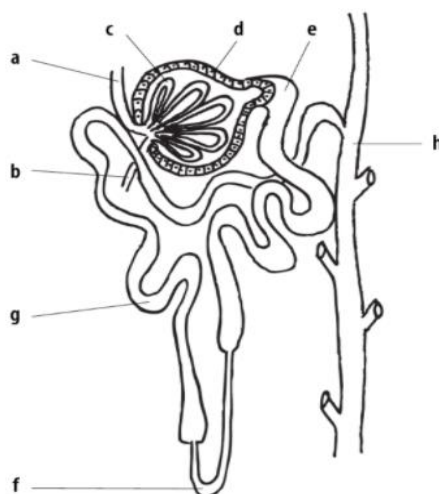
Základní stavební jednotkou vylučovací soustavy je nefron. Jeho hlavní funkcí je filtrace krevní plazmy a z filtrátu krevní plazmy tvorba primární moče procesem zvaným glomerulární filtrace. Tato moč neobsahuje erytrocyty ani plazmatické bílkoviny. Primární moče se za 24 hodin v lidském těle vyprodukuje až 180 litrů. Samotná filtrace plazmy probíhá v ledvinovém tělísku, které se skládá ze dvou částí: z Bowmanova váčku (dvouvrstvé pouzdro obklopující glomerulus, společně s ním tvoří Malpighiho tělísko) a klubička kapilár zvaného glomerulus. Na ledvinné tělísko navazuje tubulární systém, který se skládá z proximálního tubulu, Henleovy kličky a distálního tubulu. V tubulárním systému probíhá proces zvaný tubulární resorpce, kdy dochází ke zpětnému vstřebávání některých látek z primární moče zpátky do krve. Zpět do krve se resorbuje například sodík, vápník, draslík, chlor, fosfáty, aminokyseliny, glukóza, vitamíny a až 99 % vody. Moč procesem resorpce zvyšuje svou hustotu a mění se v definitivní moč, které tělo vyprodukuje 1,5 – 2 litry za den. Tubulární systém několika glomerulů dále ústí do společného sběrného kanálku, odkud odtéká do vývodných močových cest. [7]



Obrázek 1- hlavní funkce ledvin [4].

Následující obrázek 2 znázorňuje stavbu nefronu.

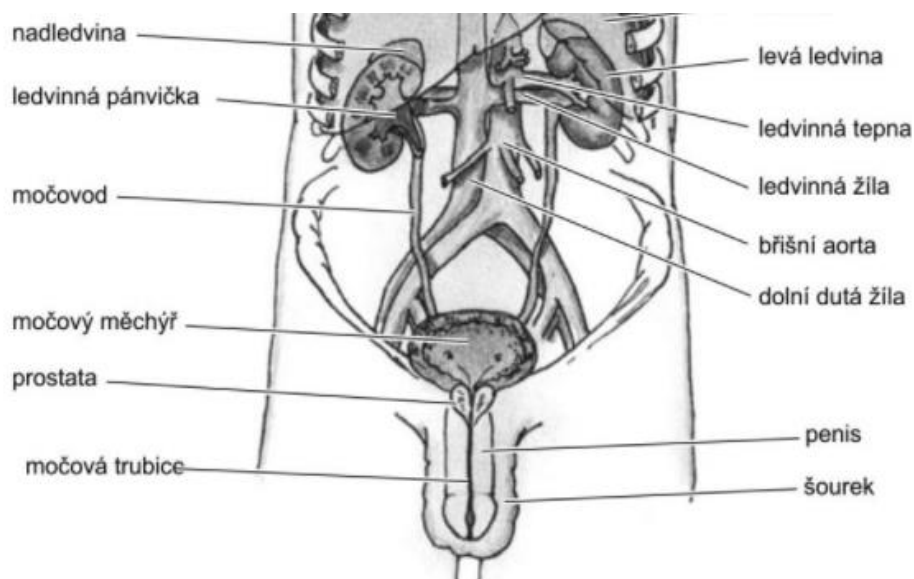
- a – přívodná céva
- b – odvodná céva
- c – glomerulus
- d – Bowmanův váček
- e – kanálek I. řádu
- f – Henleova klíčka
- g – kanálek II. řádu
- h – sběrný kanálek



Obrázek 2 - stavba nefronu [7].

### 2.1.1 Stavba vylučovací soustavy

Vylučovací soustava se skládá z ledvin, močodů, močového měchýře a močové trubice, jak je zachyceno na obrázku 3.



Obrázek 3 - stavba vylučovací soustavy muže [5].

Ledvina (*ren*, množné číslo *renes*) je párovým orgánem charakteristického fazolovitého tvaru, je umístěna v retroperitoneálním prostoru po obou stranách bederní páteře a probíhá v ní filtrace krve, tvorba primární moči a následná definitivní úprava moči (odstranění přebytečné vody a vyloučení odpadních produktů). Ledvina hraje roli v regulaci iontových koncentrací a v udržení krevního tlaku. Je uložena ve vazivovém pouzdru a je velice silně prokrvena. Zásobní tepnou pro ledviny je ledvinná tepna (*arteria renalis*) vycházející z břišní aorty, odvodnou žílou pro ledviny je pak ledvinná žíla (*vena renalis*). Rozeznáváme dvě hlavní části – ledvinnou kůru, v níž jsou obsaženy glomeruly, proximální, distální kanálky a intersticiální vazivo, a ledvinnou dřeň, která obsahuje ledvinné pyramidy, ledvinné kalichy (ústí do ledvinné pánvičky), ledvinné papily, Henleovy kličky, sběrné kanálky, síť krevních kapilár a intersticiální vazivo. Jak již bylo uvedeno výše, elementární stavební a funkční jednotkou je nefron. [4, 5, 6]

Vývodné cesty močové slouží k odvodu definitivní moči, která vznikla a prošla úpravou v samotné ledvině. Stěny vývodných cest jsou tvořeny hladkou svalovinou, kontrakce této svaloviny pomáhají jednosměrnému toku moči. Vývodnými cestami moč pouze protéká nebo se v nich shromažďuje, nedochází zde už k její úpravě složení či množství. [4, 5, 6]

Vývodné cesty začínají močovodem, který začíná v ledvinné pánvičce. Močovod je trubice dlouhá asi 30 centimetrů s průměrem 4 až 7 milimetrů. Průchod močovodu může být negativně ovlivněn například karcinomem či obstrukcí močových cest. Moč jím protéká směrem dolů do pánevní oblasti, zde oba močovody (pravý i levý) ústí do močového měchýře. Močový měchýř je svalový orgán, je nepárový a dutý. Jeho tvar záleží na množství moče, kterou je naplněn, ale také na pohlaví, věku a poloze nebo náplni okolních orgánů. Slouží jako rezervoár moči. Je uložen v přední části pánve hned za stydkou sponou. Jeho objem se pohybuje mezi 500 až 750 mililitry, přičemž nutkání k močení nastává již při náplni 250 až 300 mililitrů. Ze spodní části močového měchýře vychází močová trubice, která je zakončena dvěma svěrači (vnitřní a vnější). [4, 5, 6]

## 2.2 Konkrementy

Konkrementy jsou polykrystalické kameny nebo pevné útvary, které vznikají ve vývodech různých orgánů (konkrétně v místě jejich rozšíření) procesem ztuhnutí minerálních solí, které jsou v organismu v nadbytku. Mohou také vznikat vlivem různých bakterií, vlivem zúžení a částečné neprůchodnosti místa (nižší průtok tekutiny). Vyskytují se v různém počtu, velikosti a složení. Složení se odvíjí od místa, kde vznikají. Vzniklé konkrementy mohou způsobovat řadu zdravotních potíží. [8]

Slovo *litiáza* pak značí přítomnost kamenů v organismu. Rozeznáváme několik druhů litiáz – nefrolitiáza (konkrementy v ledvinové pánvičce), urolitiáza (kameny močových cest – pyelolitiáza, ureterolitiáza, urocystolitiáza), cholelitiáza (žlučové kameny), choledocholitiáza (kameny vývodných cest žlučových), pankreatolitiáza (kameny cest slinivky břišní), sialolitiáza (konkrementy vývodných cest slinné žlázy), prostatolitiáza (konkrementy prostaty). [9]

Patofyziologie konkrementů spočívá v podráždění tkáně samotné i tkání okolních. Vznikají otoky a záněty doprovázené slabou až silnou bolestí. Konkrement ucívá vývod soustavy, v níž vznikl nebo v níž se nachází, tudíž dochází ke sníženému průtoku tekutin a tím pádem i k narušení funkce orgánu. Díky sníženému průtoku je také dané místo náchylnější k různým bakteriálním infekcím. Konkrétnější poruchy pak závisí na orgánu, ve kterém konkrement vznikl – od hydronefrózy a selhání ledvin, přes pyelonefritidu, obstrukci výstupu močového měchýře až k infekci žlučníku či žlučových cest nebo zánětu slinivky břišní. [8]

Diagnóza spočívá v určení anamnézy a fyzikálním vyšetření, ve vyšetření pomocí zobrazovacích metod, jako je rentgen (RTG), magnetická rezonance (MRI) a výpočetní tomografie (CT), mnoho kamenů lze také detekovat ultrazvukem. Laboratorní rozbor



pak určují hladinu konkrétních minerálních látek v krvi nebo moči. Kameny získané při operaci či spontánním opuštění těla lze zaslat do příslušné laboratoře k analýze. [8]

Léčba konkrementů obecně pak spočívá ve zdravé stravě, fyzickém cvičení, dostatečné konzumaci tekutin a medikamentózní léčbě. Pokud je to nutné, přichází na řadu chirurgický zákrok. [8]

### **2.2.1 Nefrolitiáza**

Nefrolitiáza je stav, kdy se v ledvinách (v ledvinovém parenchymu či dutém systému ledviny) z vylučované přesycené moči tvoří pevné konkrementy. U nefrolitiáz nacházíme nejčastěji konkrementy vápenato-šťavelanové, vápenato-fosfátové, močovinové, struvitové a cystinové. K tomuto stavu dochází, pokud je koncentrace krystalických látek v moči příliš vysoká nebo koncentrace látek inhibujících tvorbu kamenů příliš nízká. Přibližně 65 % všech dospělých s nefrolitiázou má konkrementy složené ze šťavelanu vápenatého nebo fosforečnanu vápenatého. [10, 11]

Vznik konkrementu probíhá v několika krocích a závisí na stupni přesycení moče, na objemu moče a na jejím pH. Prvním krokem je nukleace – fázová změna, kdy rozpuštěná sůl přechází na pevnou látku. Nukleace závisí na stupni nasycení moči. Nukleace může být buď homogenní, kdy se tvorba krystalů děje spontánně vlivem přesycení moči, nebo heterogenní, kdy moč není tolik přesycená, jsou v ní však přítomny nukleační činidla jako epitelové buňky nebo močové bílkoviny. Druhým krokem je zadržení samotného „jádra nukleace“ v místě urotelu. Třetím krokem je samotný růst krystalu a čtvrtým pak agregace. [12]

Pacient často přichází s bolestí břicha až kolikovitého rázu, křečemi či hematurií (může být pouze mikroskopická). Bolest začíná v oblasti boků a postupuje dolu do genitální oblasti, může být doprovázena nevolností a zvracením. Diagnóza spočívá ve stanovení anamnézy (rodinné i osobní), ve fyzikálním vyšetření (pohmat), laboratorním vyšetření, rozšířeném vyšetření (zápis jídelníčku, 24hodinový sběr moči), zobrazovacích metodách (sonografie ledvin, nativní nefrogram, vylučovací urografie, nativní spirální CT) a pomocných vyšetřeních (izotopová vyšetření, ascendentní pyelografie). Pacientovi mohou být podávána nesteroidní antiflogistika nebo narkotika. Přítomnost jakýchkoliv známek infekce, neschopnosti přijímat tekutiny orálně nebo známky obstrukce ledviny vyžadují okamžitou hospitalizaci s akutní péčí. Pokud je třeba, pacient podstoupí chirurgický zákrok (perkutánní přístup řezem do boku – intrakorporální litotrypsie, laserová litotrypsie). Existuje také možnost neinvazivních zákroků - Litotrypsie extrakorporální rázovou vlnou (ESWL) a ureteroskopie. [11, 13]

ESWL je technika, při které se používá rentgenové záření k lokalizaci kamene, a rázové vlny k fragmentaci kamene na menší kousky, které mohou být samovolně odvedeny močí. Tato technika obvykle vyžaduje analgosedaci nebo celkovou anestezii, lze ji provádět i ambulantně. Cystinové kameny mohou být vůči ESWL odolné. [14]

Celoživotní prevalence nefrolitiázy je 13 % u mužů a 7 % u žen. Četnost tohoto onemocnění v posledních letech velmi vzrostla, důvodem je růst BMI a celkové tloušťky populace. Konkrementy mohou vznikat na základě věku, pohlaví, genetických podkladů, na základě jiných onemocnění (cukrovka, dna, metabolický syndrom, obezita), dietních návyků, abnormální morfologie vývodných cest močových, metabolických odchylek či jako důsledek expozice vnějšího prostředí. Snaha o prevenci recidivy nefrolitiázy spočívá ve snížení koncentrace litogenních látek, jako je vápník a oxalát, v organismu nebo naopak zvýšení koncentrace látek inhibujících vznik konkrémentů (například citrát, pyrofosfát). Toho může být dosaženo různými dietologickými postupy či vhodnou farmakologickou léčbou. [10, 12, 13]

Dietologické postupy zahrnují zvýšený příjem vody (pokud pacient konzumuje malé množství tekutin, je i množství vyloučené moči velmi malé, moč se pak stává přesycenou, tím pak dochází ke vzniku krystalů, k jejich agregaci, růstu a samotnému formování konkrémentu), snížený příjem nápojů s přidavkem kyseliny fosforečné, snížený příjem soli, příjem stravy s nižším obsahem šťavelanu, snížený příjem živočišných bílkovin a snaha o udržení denní hodnoty vápníku ve stravě. [10, 15]

### **2.2.2 Urolitiáza**

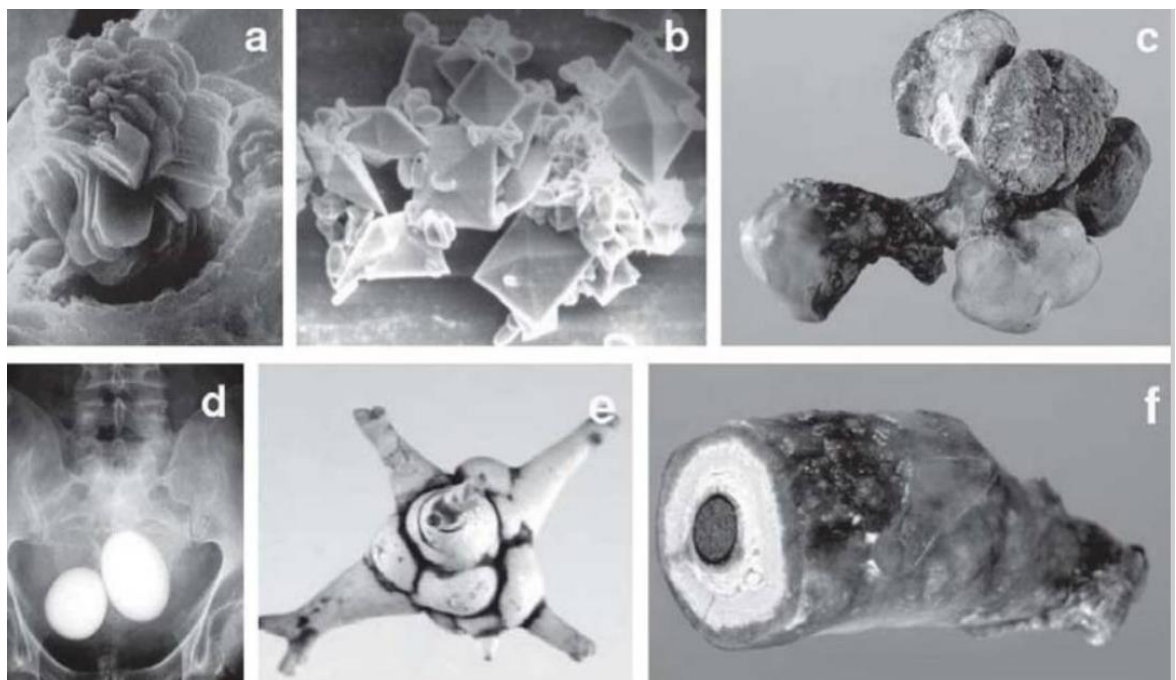
Urolitiáza je stav, kdy kameny vytvořené v ledvině opouští ledvinovou pánvičku a uvolňují se do vývodných cest močových (do močovodů, močového měchýře a močové trubice). Močové kameny jsou příznakem exogenních a endogenních faktorů a jsou obvykle multifaktoriálního původu. [16]

Přibližně 97 % močových kamenů se nachází v ledvinách a močovodech, zbývající 3 % v močovém měchýři a močové trubici (ukázka na obrázku 3). Močové kameny mohou mít velikost od mikrometrů do průměru několika centimetrů (obrázek 4). Často zůstávají dlouho bez povšimnutí, než se projeví, často velmi bolestivě nebo jsou náhodně objeveny na rentgenovém snímku nebo ultrazvuku. Stejně jako kosti a zuby jsou to biominerály. [16]

Patofyziologie je stejná, jako u nefrolitiázy popsané výše. Urolitiáza nastává ve chvíli, kdy minerály, ze kterých je kámen tvořen, přesycují moč. V ledvinovém parenchymu z nich pak vznikají krystaly, které rostou, agregují, vytváří konkrément a opouští ledvinu. Kameny, které

mají potenciál migrovat, mohou působit jako překážka při průchodu moči močovodem. Důsledkem toho může dojít sekundárně k hydronefróze po dilataci močovodu. Nejběžnějším místem, kde může kámen překážet, je poblíž ureteropelvicá junkce (UPJ), kde je průměr močovodu nejúžší. Mezi základní faktory způsobující rozdíly v prevalenci urolitiázy patří stravovací návyky, klima, životní prostředí, etnická příslušnost a dědičnost. [14, 16]

Při počátečním hodnocení pacienta s podezřením na urolitiázu je třeba provést laboratorní vyšetření a zvolit vhodnou zobrazovací metodu. Ultrazvuk ledvin je ideální počáteční zobrazovací metodou u dětí a těhotných. Zobrazuje konkrementy jako jasně bílé objekty (obrázek 4d). RTG ledvin, močovodů a močového měchýře lze použít k hodnocení tzv. rentgenkontrastních kamenů (fosforečnan vápenatý a šťavelan vápenatý) a je nejlepším ukazatel růstu kamenů v čase. CT břicha/pánve je také vhodnou zobrazovací metodou, hlavně pro konkrementy nacházející se v močovodech, avšak kameny menší než 3 mm nemusí být na CT vůbec detekovány. CT je schopno vizualizovat všechny typy kamenů, ať se nachází kdekoliv a jsou z jakéhokoliv materiálu. Další možností zobrazení kamenů je MRI. Má větší citlivost a specifitu, než ultrazvuk a RTG, naopak je horší než CT. Hlavní výhodou MRI je poskytnutí 3D obrazu bez použití záření a je tak dobrou volbou pro sken těhotných žen a pediatrických pacientů. [14]



Obrázek 4 – a) mineralizace začínající v renálním tubulu, b) krystaly o průměru pouhých několika milimetrů rostou na urotelu do větších agregátů, c) za nepříznivých podmínek (metabolické změny, akutní infekce) se během několika týdnů objevují v ledvinách, d) konkrementy v močovém měchýři, e) ve většině případů se z ledviny do močovodu vyplavují konkrementy o průměru několika milimetrů, f) konkrement velikosti průměru močové trubice [16].

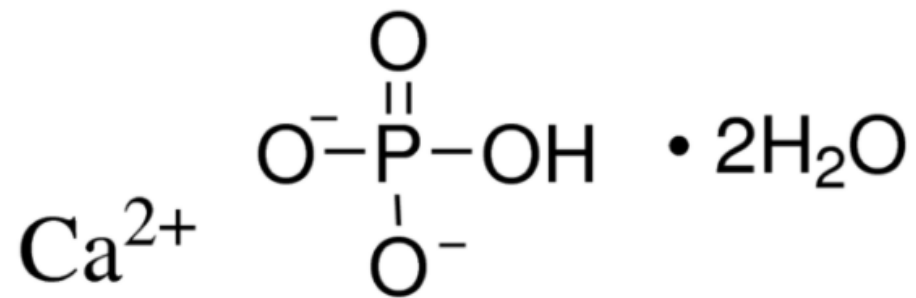
Léčba tohoto onemocnění je závislá na akutním projevu pacienta a zahrnuje jak konzervativní medikamentózní terapie, tak i radikálnější chirurgické zákroky. Pro léčbu bolesti v první linii mohou být použita nesteroidní antiflogistika, analgetika nebo antiemetika. Také je možné použít  $\alpha$ -blokátory (antagonisté alfa-adrenoreceptorů) doxazosin a tamsulosin. U pacientů s urolitiázou se mohou projevovat různé příznaky dle stupně onemocnění nebo komplikace spojené s tímto stavem. Může se projevit nesnesitelná bolest, zvracení, neschopnost tolerovat perorální příjem, oligurie nebo anurie, selhání ledvin, rozsáhlá infekce nebo solitární ledvina vyžadující urgentní chirurgický zákrok. Další intervence by měly být neprodleně projednány s urologem a měl by být vytvořen vhodný plán péče podle rizikových faktorů pacienta, anamnézy, akutního projevu a preferencí urologa. Existují různé metody akutních urologických intervencí, včetně litotrypsy extrakorporální rázovou vlnou (ESWL), flexibilní ureteroskopie a perkutánní nefrolitomie. [14]

Akutní obstrukce ledvin se známkami infekce močových cest je urologicky naléhavá situace. Vyžaduje urgentní dekompresi, aby se zabránilo trvalému poškození ledvin a zhoršení infekce. V současné době existují dvě možnosti: zavedení ureterálního katétru nebo zavedení nefrostomického drénu. [14]

Většina pacientů s urolitiázou má vynikající prognózu. Asymptomatické kameny obvykle nevyžadují akutní zásah a lze je sledovat v průběhu času rutinním hodnocením pomocí ultrazvuku nebo RTG. Kameny, které jsou menší než 5–6 mm, mohou obvykle spontánně projít a lze je léčit pomocí antiemetik, zvýšeného příjmu tekutin orálně a antagonisty  $\alpha$ -receptorů. Pacienti s malými kameny by měli být lékařem informováni o úpravě životního stylu a stravování, aby se zabránilo opakovanému výskytu konkrementů. Větší kameny mohou vyžadovat invazivnější techniky, jako je ESWL, perkutánní nefrolitomie (minimálně invazivní postup k odstranění kamenů z ledvin malou punkční ranou přes kůži) nebo kombinace těchto dvou metod. Tito pacienti mají také dobrou prognózu a měli by být poučeni o rizikových faktorech. [14]

Význam exogenních rizikových faktorů, jako jsou výživové návyky a životní styl charakterizované nízkou úrovní fyzické aktivity v kombinaci s vysokým příjmem energie z potravin bohatých na tuky, bílkoviny, sacharidy a puriny, stejně jako kouření, konzumace alkoholu, a chronický stres, stále roste. V budoucnu se proto očekává rostoucí výskyt a prevalence urolitiázy, zejména v Evropě a USA. [16]

### 2.3 Brushit



Obrázek 5 - molekulová struktura brushitu [17].

Brushit (anglicky *brushite*), hydrogenfosforečnan vápenatý dihydrát  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (jeho strukturní vzorec můžeme vidět na obrázku 5 nahoře), zkráceně BRU, je krystalická látka bez chuti a zápachu tvořící tvrdé, velice houževnaté, různě velké konkrementy, které mají bezbarvou, bílou nebo žlutobílou barvu. Od krve pak mohou být narůžovělé. Povrch je jemně krystalický a bývá nodulární (má vzhled kvěťáku). Brushit se může vyskytovat i ve formě močového písku. Nejčastěji se vyskytuje jako monominerál nebo také s příměsí apatitu či ve směsi s oxaláty. Považuje se za vzácnější minerál tvořící močové kameny, které jsou oválného až nepravidelného tvaru. Na plochách dokonalé štěpnosti můžeme pozorovat radiálně uspořádané jehlicovité krystaly perleťového lesku, sloupcovité nebo tabulovité krystaly. Tyto vnitřní struktury jsou lehce průsvitné. Struktura brushitu je velmi podobná struktuře sádry. [18]

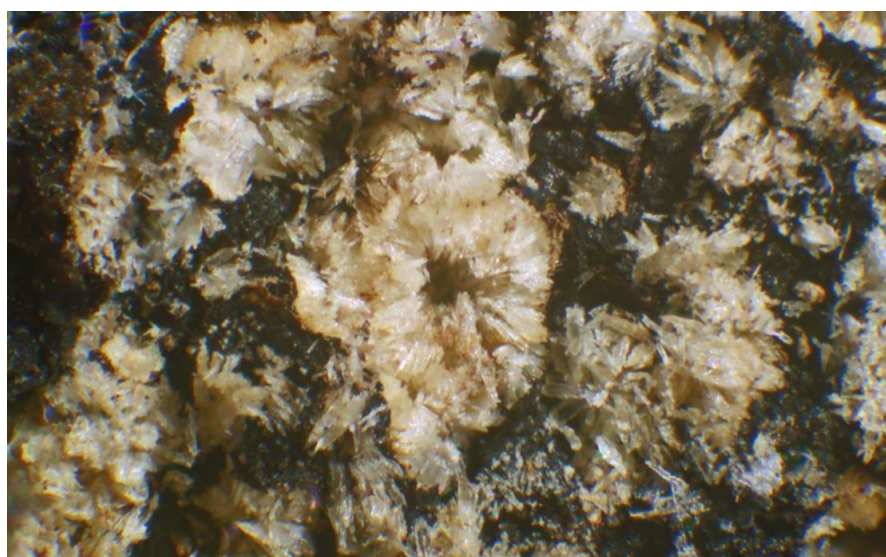
Na obrázku 6, 7 a 8 můžeme vidět různé brushitové kameny [19].



Obrázek 6 - brushitový konkrement a jeho vnitřní struktura [20].



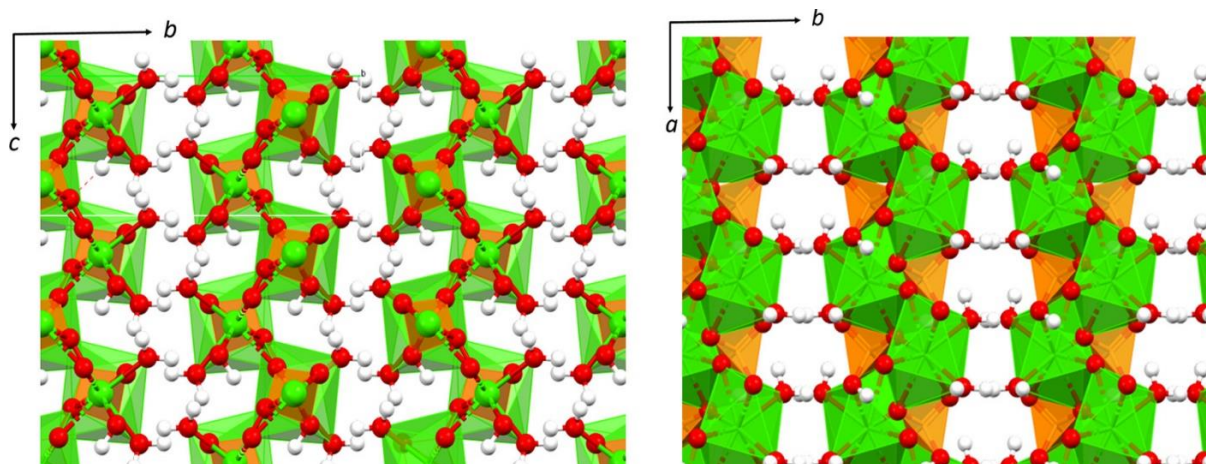
Obrázek 7 - brushitový kámen [21].



Obrázek 8 - brushitový kámen [22].

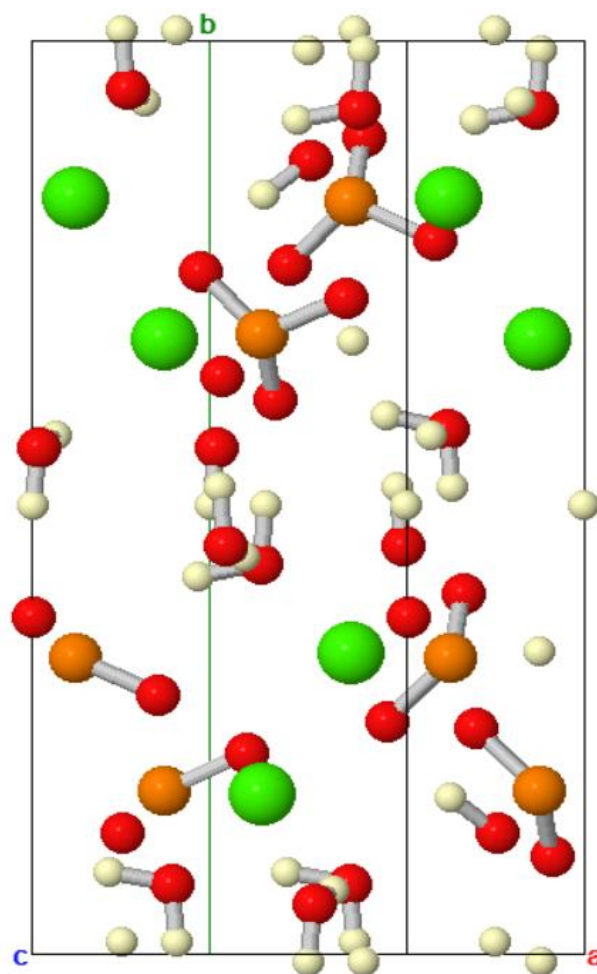
Brushit krystaluje v jednoklonné (monoklinické) krystalové soustavě. Jeho struktura je tvořena paralelními vrstvami vápníku se skupinami  $\text{HPO}_4$  umístěnými mezi ionty kovu. Molekuly vody vyplňují prostor mezi jednotlivými vrstvami fosforečnanu vápenatého, které jsou k sobě navzájem rovnoběžné. Tyto dvě konstrukční molekuly vody lze odstranit tepelným rozkladem při teplotě okolo  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , která poskytuje transformaci brushitu na bezvodý hydrogenfosforečnan vápenatý ( $\text{CaHPO}_4$ ). BRU je schopen se také transformovat na hydroxyapatit. [23]

Detailní krystalovou strukturu brushitu můžeme vidět na následujících obrázcích 9a), 9b) a 9c).

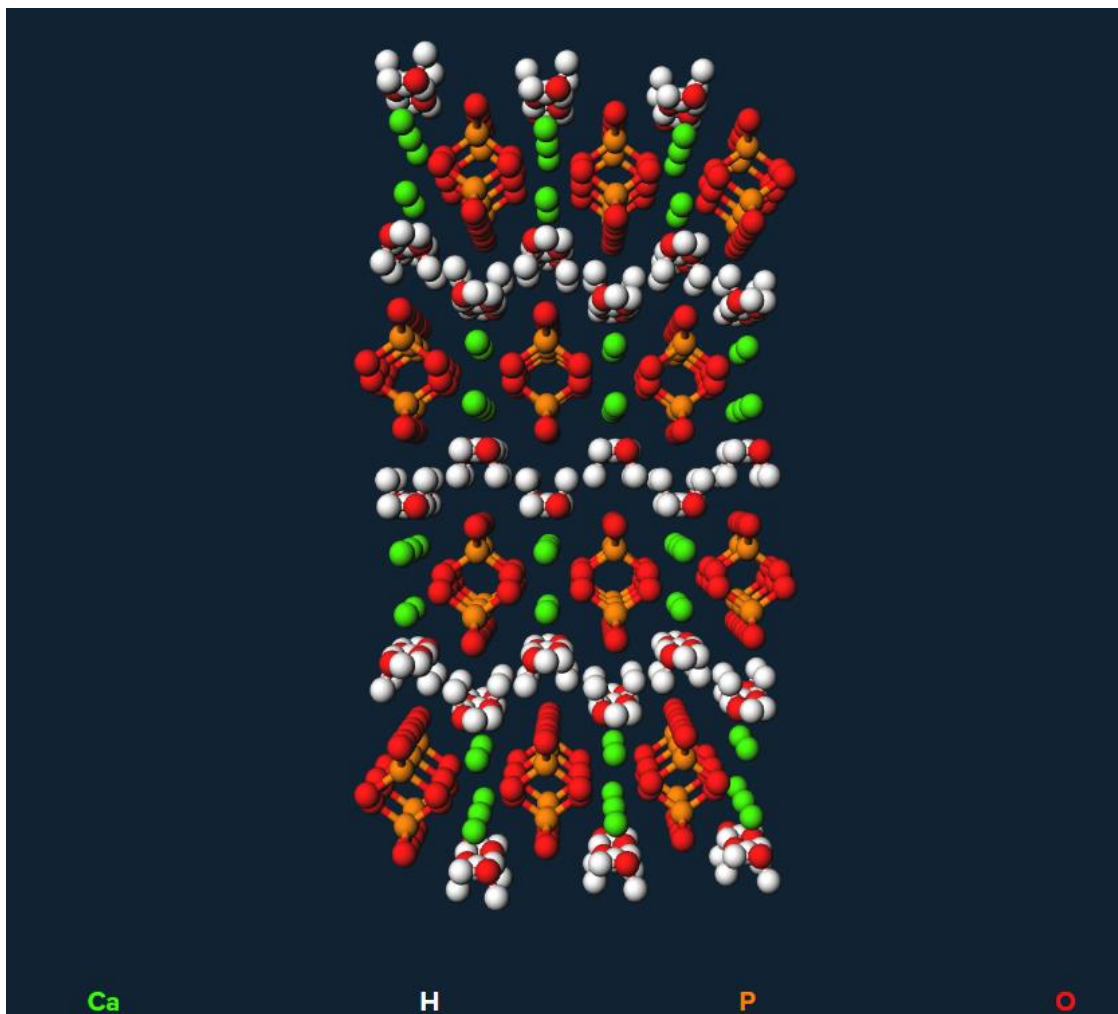


Obrázek 9a) - struktura brushitu, mnohostěn vápníku a čtyřstěn fosfátu jsou znázorněny v zelené a oranžové barvě, atomy kyslíku a vodíku jsou znázorněny červeně a bíle. [23].

HM: I 1 a 1 #9  
 $a=5.799\text{\AA}$   
 $b=15.125\text{\AA}$   
 $c=6.184\text{\AA}$   
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=116.429^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$



Obrázek 9b) - krystalová struktura brushitu [22].



Obrázek 9c) - krystalová struktura brushitu [18].

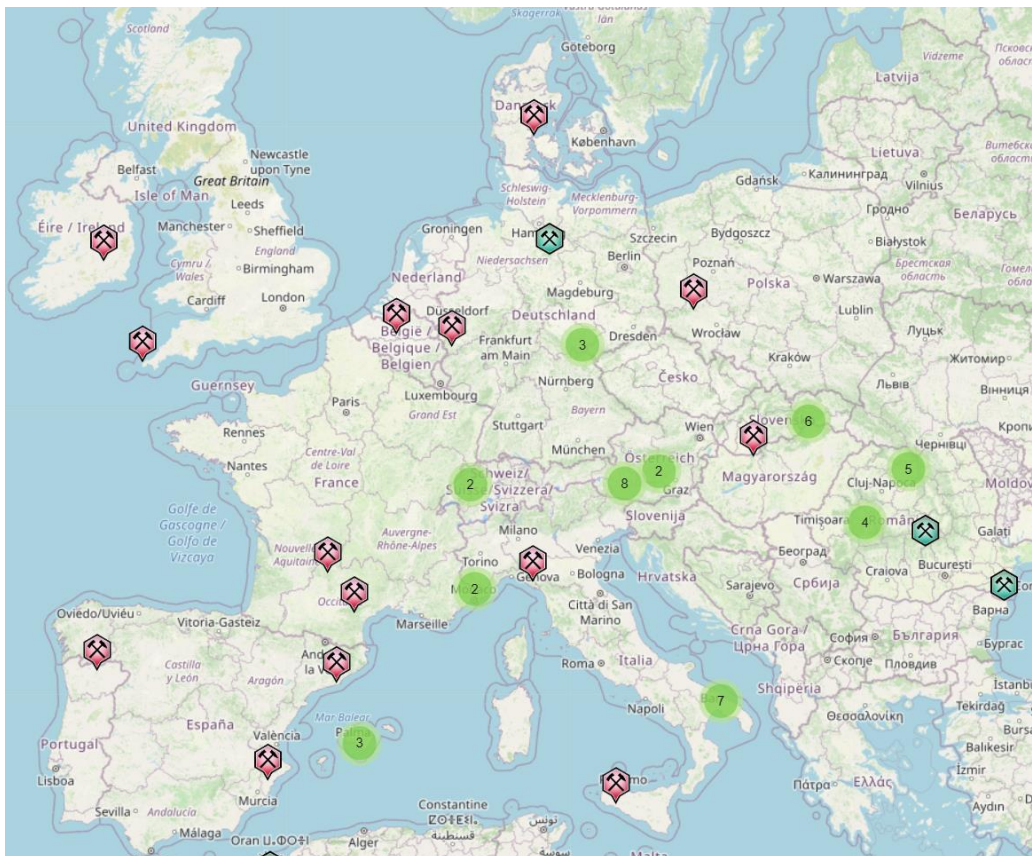
Brushit byl poprvé popsán roku 1865 pro výskyt na ostrově Aves ve Venezuele a byl pojmenován podle amerického profesora mineralogie jménem George Jarvis Brush (1831–1912), který působil na Yale University. V přírodě se vyskytuje jen zřídka, avšak existuje několik nalezišť po celém světě, například v USA, Portoriku, Francii, Německu, Anglii, Alžírsku, Namibii, Japonsku a Austrálii. Brushit má naleziště i na Východní Antarktidě. Samovolně vzniká z netopýřího trusu, má schopnost impregnovat kostry fosilií a tvořit konkrece v guanu. Je to jeden z nejběžnějších jeskynních minerálů. [24]

Na obrázku 10 na další stránce můžeme vidět naleziště brushitu ve světě a na obrázku 11 můžeme vidět naleziště brushitu v Evropě.





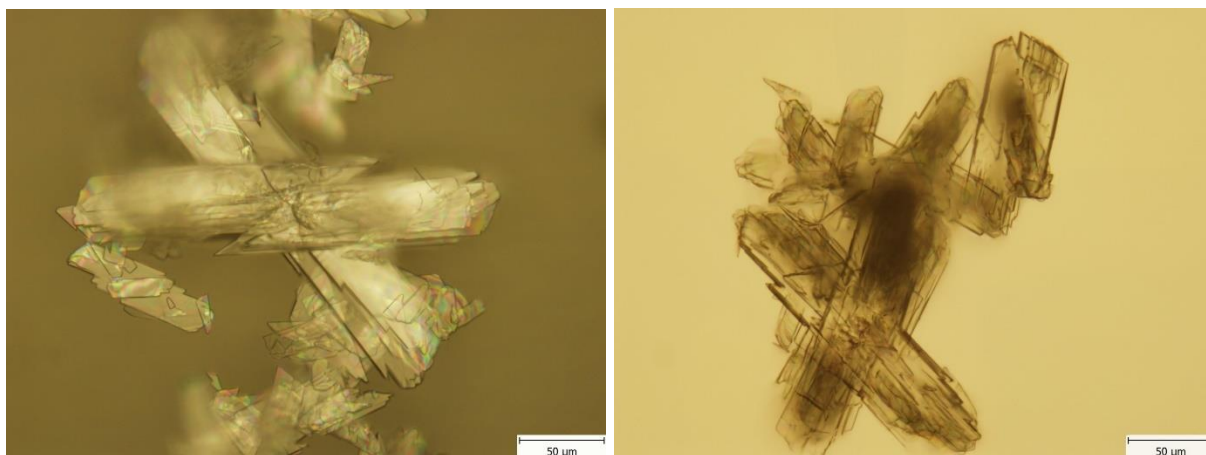
Obrázek 10 – naleziště brushitu ve světě. Čísla ve žlutém a zeleném kroužku vyjadřují počet nalezišť v dané oblasti [22].



Obrázek 11 – naleziště brushitu v Evropě. Čísla v zeleném a žlutém kroužku vyjadřují počet nalezišť v dané oblasti [22].

Molekulová hmotnost brushitu je 172,09 g/mol, hustota při 25 °C pak 2,32 g/cm<sup>3</sup>. Jeho tvrdost je podle Mohsovy stupnice 2,5. Brushit má piezoelektrické vlastnosti, to znamená, že je schopen generovat elektrické napětí při jeho deformování. [25]

Na obrázku 12 je vyobrazena struktura brushitu.



Obrázek 12 – brushit z vlastní syntézy zaznamenan optickým mikroskopem.

Brushit může být použit jako příměs různých minerálních a vitaminových doplňků, kde slouží jako zdroj fosforu a vápníku, nebo bývá přidáván do zubních past, kde je využit pro jeho abrazivní vlastnost. I když není toxický ani dráždivý, požití většího množství by mohlo člověku způsobit problémy se zažíváním. [26]

BRU je považován za prekurzor apatické minerální složky tvořící lidskou kostní tkáň (společně s amorfním fosforečnanem vápenatým a oktakalciumfosfátem), proto bývá často použit při výrobě biologických materiálů, z nichž jsou posléze vyráběny biologické náhrady tvrdých lidských tkání. Není však přítomen u fyziologické kalcifikace v lidském těle, pouze u patofyziologických jevů, jako jsou již zmíněné ledvinové a močové kameny, zubní kámen či například u kalcifikované aortální chlopně. Ovšem byl prokázán výskyt BRU v počáteční fázi mineralizace osteoblastů *in vitro* (v umělých laboratorních podmínkách). [23]

Kameny brushitu jsou úzce spojeny s hyperparathyreoidismem. Rostou v mírně kyselé moči o hodnotě pH 6,8 – 7,2 a nesouvisí s infekcí. Brushit se vyskytuje asi v 0,2 % všech močových konkrementů. Pro zajímavost je velmi běžnou látkou tvořící močové kameny u psů, u koček však není popsán. Vývoj a výskyt konkrementů brushitu je spojen s některými biochemickými litogenními faktory, jako je hypocitraturie, hyperfosfaturie, hyperkalciurie, primární hyperparatyreóza a renální tubulární acidóza. [19]

## 2.4 Metody charakterizace brushitu

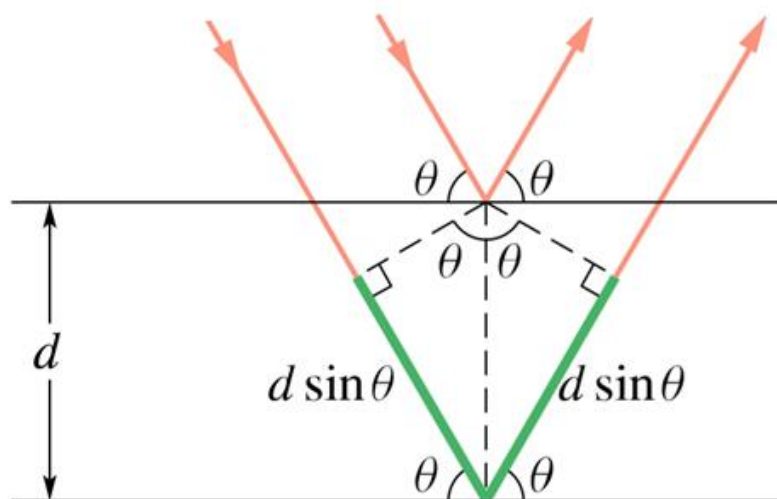
Brushit je pevná krystalická látka a k její charakterizaci se používají metody pro pevné látky ve formě větších krystalů nebo prášků. Ze základních vlastností lze jednoduše sledovat barvu, tvar krystalů, velikost částic, hustotu atd. [26]

### 2.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová prášková difrakce se řadí mezi fyzikální metody, pomocí které lze provést strukturní a fázovou analýzu krystalických látek. Tato metoda využívá k analýze vzorku krátkovlnné elektromagnetické spektrum v rozsahu  $0,1 \cdot 10^{-10}$  až  $100 \cdot 10^{-10}$  m. Vlnová délka rentgenového záření je rovna vzdálenosti mezi jednotlivými atomy prvků (je rovna velikosti krystalové mřížky) u většiny pevných látek (tyto vzdálenosti jsou v jednotkách Å,  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Při dopadu RTG záření na vzorek tak dochází k jeho difrakci (ohybu) a rozptylu na elektronech atomů prvků (obrázek 13). Tento princip popisuje Braggův zákon (1):

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (1)$$

kde  $d$  je vzdálenost dvou rovin uvnitř krystalu, dále  $\theta$  je úhel mezi paprskem a rovinou,  $\lambda$  je vlnová délka daného použitého záření a malé  $n$  je difrakční řád (symboly jsou uvedeny i na obrázku 13). [27]



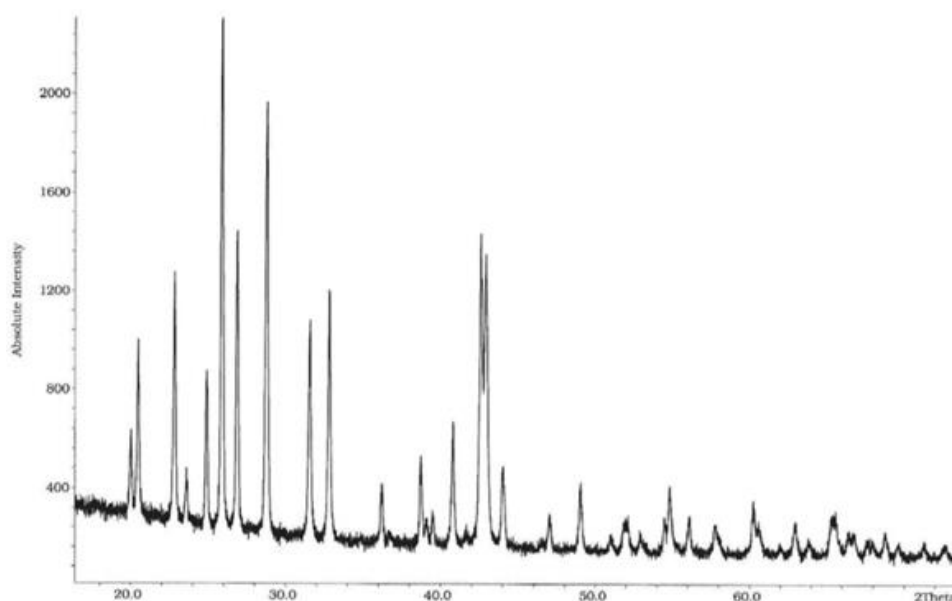
Obrázek 13 - schéma Braggova zákona [27].

V určitých směrech dochází k interferenci rozptýlené vlny destruktivně, čímž vznikají minima intenzity. V určitých směrech je zase interference konstruktivní, což dává naopak vzniku maxima intenzity. [27, 28]

Všechny difraktometry pracují na stejném principu Braggova zákona, mohou mít však různé uspořádání a geometrii. Zdrojem rentgenového záření je rentgenová lampa v podobě vakuové trubice obsahující dvě elektrody. Katoda produkuje elektrony, které z ní vylétnou, jsou urychleny směrem k anodě. Ta elektrony zachytí a zbrzdí jejich rychlost, čímž vzniká brzdné záření – spojitá část rentgenového spektra. Paprsky rentgenového záření dopadají na vzorek pod různým úhlem, proto je mezi zdroj záření, zkoumaný vzorek a detektor třeba vložit optické zařízení (monochromátor), které zajistí dopad dobře kolimovaného svazku na vzorek a později detektor. Monochromátor tak zajišťuje lepší rozlišení. Detektor pak už jen zaznamená odraženou intenzitu záření ze vzorku. [27]

Zkoumaný práškový vzorek se rovnoměrně nanáší na podložní sklíčko, konkrétně na mělkou vyhloubenou jamku uprostřed sklíčka. Před nanesením je třeba dbát na to, aby všechny částice byly dostatečně jemné (vzorek můžeme rozdrtit tlučkem). Vzorek v jamce se hladkým podložním sklíčkem upěchuje tak, aby byl jeho povrch zcela hladký a zároveň v jedné rovině s okolím jamky. Poté stačí vložit sklíčko se vzorkem do analyzátoru, spustit proces analýzy a vyhodnotit výsledky, které je možno pro snadnější vyhodnocení srovnat s rozsáhlou databází.

Výstupem z difraktometru je pak difraktogram, jehož příklad můžeme vidět na obrázku 14 níže, kde je vynesena závislosti intenzity na velikosti úhlu  $2\theta$ .

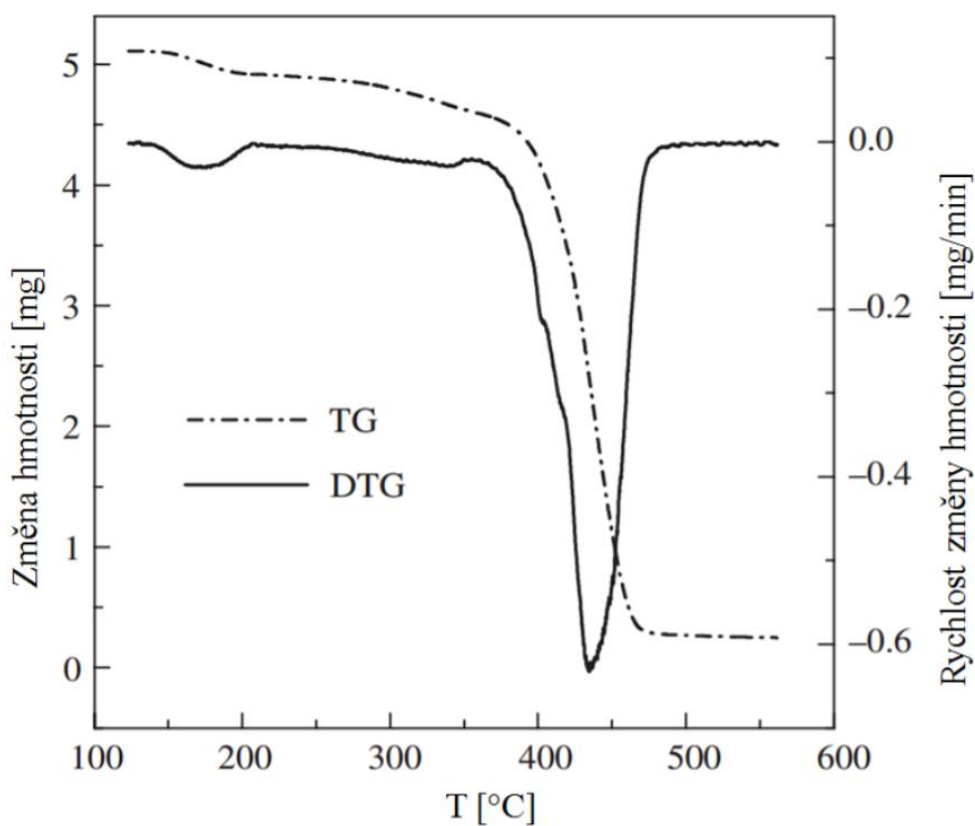


Obrázek 14 - příklad difraktogramu barytu [28].

Metoda je nedestruktivní a vzorek lze tedy po analýze znovu použít. [28]

## 2.4.2 Termogravimetrie

Termogravimetrie (TG) je metoda termické analýzy, která studuje změny hmotnosti probíhající v systému, jež měříme a plynule jej zahříváme nebo ochlazujeme. Změny hmotnosti daného systému závisí na teplotě nebo na čase. Patří mezi dynamické analytické metody. Za výsledek měření považujeme termogravimetrickou křivku znázorňující závislost hmotnosti na teplotě, eventuálně na čase. Z termogravimetrické křivky lze také odečíst teploty (teplotní intervaly) daných hmotnostních změn. Pro vyhodnocení pak využíváme také první derivaci změny hmotnosti (DTG). Příklad termogravimetrické křivky můžeme vidět na následujícím obrázku 15. [29]



Obrázek 15 - příklad TG a DTG křivky [30].

Při zahřívání analytu dochází k uvolnění plynné složky a tím dochází ke snížení hmotnosti analyzované látky. S tímto jevem se můžeme setkat například u tepelného rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Analyzovaná látka však také může v důsledku zahřívání svou hmotnost zvyšovat, což můžeme pozorovat u oxidace neušlechtilých kovů. Při tomto jevu vzniká oxid či hydroxid daného kovu. [31]

Termogravimetr se skládá z elektrické pece, nosičů vzorků, analytických vah, zařízení pro měření a řízení teploty a počítače. Termogravimetrická analýza probíhá na vlastních termovahách. V dnešní době se používají tři druhy umístění termovah vůči peci – vertikální, kdy je vzorek položen na mechanismus termovah a plní se shora, vertikální, kdy je vzorek na termováhy zavěšen, a nakonec horizontální. Vzorek je během měření umístěn v kelímku ležícím na termočlátku snímajícím aktuální teplotu. Materiálem pro výrobu kelímku musí být stabilní, nejčastěji je to korund, platina nebo oxidová keramika (např.  $ZrO_2$ ). [32]

Termogravimetrická analýza může být ovlivněna hned několika faktory, které mají ve finále velký dopad na výsledek analýzy. Patří mezi ně například příprava vzorku (důkladná navážka, homogenita vzorku, velikost částic, napěchování vzorku), tvar a velikost kelímku (nosiče), atmosféra, vlhkost a tlak v peci a zvolený teplotní režim. Důležité je vyhnout se také kontaminaci analyzovaného vzorku. [33]

Termogravimetrii je vhodné kombinovat s kalorimetrickými metodami, kdy lze snadno zjistit, zda jsou sledované děje exotermní či endotermní povahy. Zjištění o povaze děje pak usnadňuje vyhodnocení analýzy. [34]

Kromě původního termogravimetrického signálu je vhodné analyzovat také jeho první derivaci. Tento signál pak bývá označen jako DTG a metoda je někdy nazývána jako derivační termogravimetrie. Pro interpretaci výsledků je také vhodné doplnit TG o další metodu, nejčastěji to je:

- Diferenční termická analýza (DTA) – sledujeme teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenčním vzorkem,
- Derivační diferenční termická analýza (DDTA) – sledujeme první derivaci teplotního rozdílu mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou,
- Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) – měříme reakční entalpii, diferenční kompenzační kalorimetrie se dělí na DSC s kompenzací příkonu a na DSC tepelného toku,
- Simultánní termická analýza (STA) – využívá současně dvou různých metod pro studium fyzikálních vlastností (např. TG/DSC je kombinací s diferenční skenovací kalorimetrií, TG/DTA je kombinací s diferenční termickou analýzou). [29, 31]

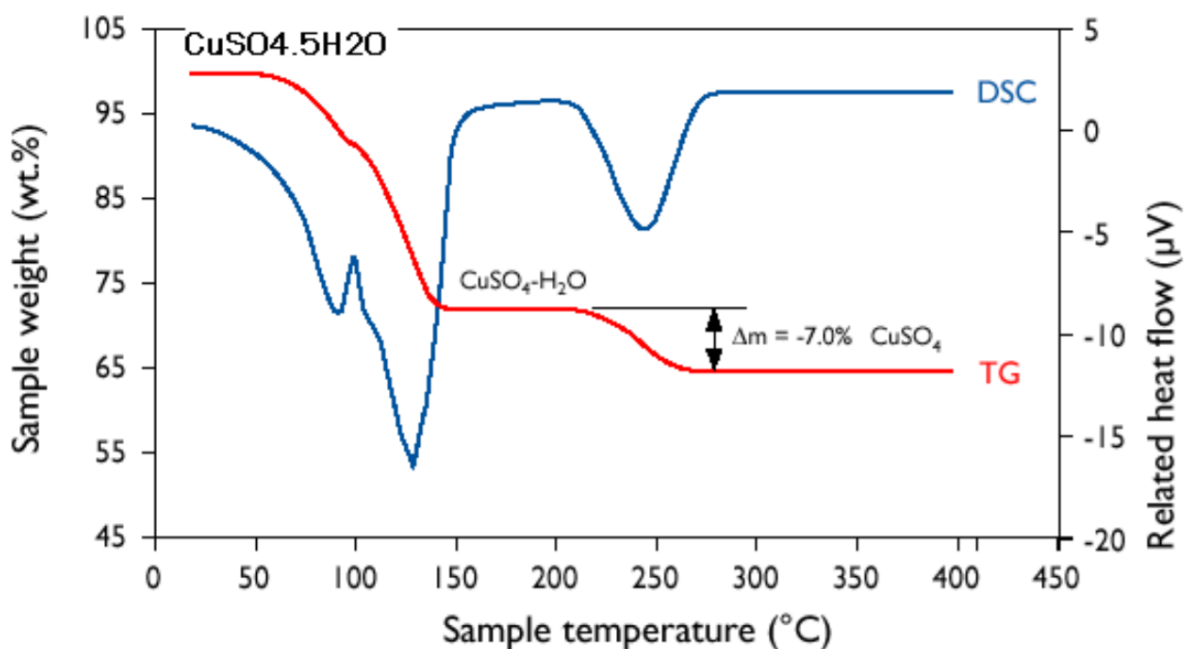
### 2.4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je v současné době jedna z nejrozšířenějších a nejpoužívanějších metod kalorimetrie. Pomocí této metody sledujeme veškeré tepelné projevy dané chemické reakce nebo fázové změny, ale také povahu a stabilitu výchozích látek a produktů, tepelnou kapacitu studovaných látek, teploty tání, čistotu látek, dokonce můžeme sledovat adsorpci a desorpci látek. Sledovaná změna entalpie musí být vyšší, než je šum použitého přístroje. [34, 35]

Během měření pomocí DSC dochází ke konstantnímu ohřevu dvou nádobek (jedna obsahuje vzorek - měrná, druhá je prázdná - reference). Konstantní rychlost ohřevu je zajištěna řídicí jednotkou nebo může měření probíhat při konstantní teplotě. Pokud během ohřevu nebo chlazení dochází ve vzorku k nějakému ději, tak tento děj je na výstupním signálu znázorněn jako pík a jeho plocha odpovídá změně tepla (změně entalpie sledovaného děje). [35]

Výstupním signálem měření je pak hodnota tepelného toku mezi vzorkem v jednom kelímku a referenčním prázdným kelímkem v závislosti na teplotě nebo čase. Měření probíhá podle předdefinovaného teplotního programu. [34]

Na obrázku 16 je uveden příklad záznamu DSC křivky.



Obrázek 16 - příklad simultánní TG a DSC křivky [32].

Diferenční skenovací kalorimetrie se používá zejména pro pevné vzorky, můžeme ji však použít pro analýzu vzorků kapalných a také pro analýzu pevných i kapalných vzorků v interakci s plynnou fází. Jako reference při DSC slouží prázdný kelímek vyrobený z inertního materiálu, který při daném teplotním programu nevykazuje žádné změny. [34]

Výhodou využití DSC kalorimetrie je její vysoká spolehlivost a přesnost, nízká spotřeba vzorku v jednotkách až desítkách miligramů, široký pracovní teplotní rozsah a také široké rozpětí rychlostí změny teploty. DSC kalorimetr je třeba jako většinu instrumentálních laboratorních přístrojů před započetím práce kalibrovat. [36]

#### 2.4.4 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost vyjadřuje schopnost dané látky vést teplo. Můžeme ji chápat jako rychlost, kterou se šíří teplo z částí, které jsou teplejší do částí materiálu, které jsou chladnější. Můžeme předpokládat, že se teplo šíří pouze jedním požadovaným směrem. Tepelnou vodivost popisujeme veličinou koeficient tepelné vodivosti  $k$ , který má jednotky  $W/m\cdot K$  a který určíme experimentálně, v případě této diplomové práce z experimentálně stanovené hodnoty efuzivity, zohlednění hustoty a měrné tepelné kapacity materiálu. Koeficient tepelné vodivosti vyjadřuje množství tepla, které musí projít tělesem za určitý daný čas, aby byl na jednotkovou délku jednotkový tepelný spád. Tepelnou vodivost lze měřit u látek pevných i kapalných, podle skupenství vzorku, jeho množství a typu úpravy pak zvolíme typ uspořádání experimentálního zařízení. Během experimentu musíme udržovat konstantní teplotu v okolí analyzovaného vzorku, jelikož koeficient tepelné vodivosti  $k$  je závislý na teplotě a možný nekonstantní přívod tepla by způsobil velkou chybu při měření. Jedná se o nedestruktivní metodu. [34]

V této diplomové práci byl k určení koeficientu tepelné vodivosti použit přístroj TCi firmy C-Therm, kde senzor se zabudovaným čipem o známé velikosti plochy teplo vysílá i přijímá. Hlavní měřenou veličinou je tedy efuzivita  $e$ , která má jednotky  $W\cdot s^{1/2}/m\cdot K$ . Ta vyjadřuje množství tepla, které se přenese za určitý čas na určitou plochu a jednotkový teplotní spád. Pomocí efuzivity lze tedy charakterizovat schopnost materiálu vyměňovat teplo s jeho okolím. Vypočítáme ji pomocí vztahu (2):

$$e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot C_p} \quad (2)$$

kde  $\rho$  vyjadřuje hustotu ( $kg/m^3$ ) a  $C_p$  vyjadřuje tepelnou kapacitu ( $J/kg\cdot K$ ).



Vlastní koeficient tepelné vodivosti tedy vypočteme úpravou tohoto vztahu a dostaneme (3):

$$k = \frac{e^2}{\rho \cdot Cp}$$

(3)

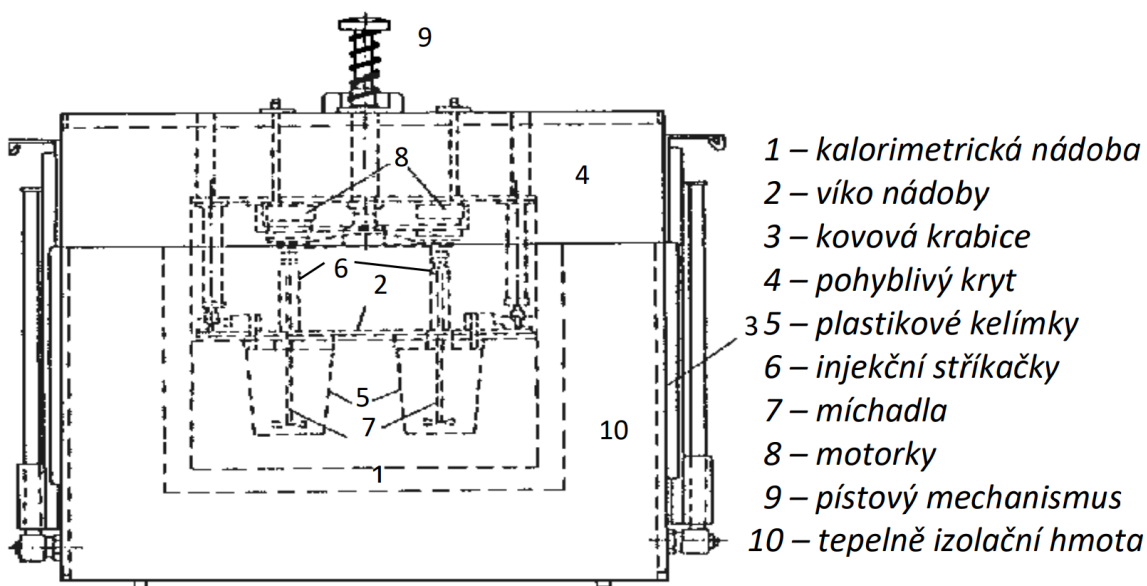
### 2.4.5 Kalorimetrie s tepelným tokem

Kalorimetr s tepelným tokem funguje na principu odvodu či přívodu tepla při ději vybaveném či spotřebovaném z okolí měrných cel. K jeho výhodám patří teplotní stabilita, univerzálnost díky velkému množství experimentálních cel a možnost měřit velké množství vzorku (zhruba okolo 10 cm<sup>3</sup>). Teplo zaznamenáváme za pomoci termočláňkových baterií a můžeme ho díky měření výstupního signálu (napětí) přesně určit. Prostor, ve kterém se nachází měrná a referenční cela, je obklopen termočláňkovými bateriemi a má tvar velkého válce, do kterého vkládáme vzorek a referenci vrchním vstupem. Tím, že je přístroj velice robustní, nelze na něm provádět tak rychlé změny teploty, jako například u DSC kalorimetru. V této práci byl jako doplňková metoda použit přístroj C80 firmy Setaram, na kterém je možno provádět experimenty v teplotním rozmezí od pokojové teploty až do 300 °C. Po kalibraci přístroje je možné stanovit množství tepla reakce díky přepočtu kalibrační konstanty a plochy pod získaným píkem signálu napětí v závislosti na teplotě nebo čase. [34]

### 2.4.6 Izoperibolická reakční kalorimetrie

Experimentální práce probíhala převážně na reakčním zdvojeném izoperibolickém kalorimetru vyvinutým na Katedře anorganické technologie doc. Velichem v osmdesátých letech 20. století. Měření izoperibolickou kalorimetrií můžeme využít při stanovení rozpouštěcích, zřed'ovacích, směšovacích, neutralizačních, srážecích a krystalizačních tepel, při studiu reakčních tepel oxidačně-redukčních reakcí, při řešení různých problémů ve farmacii či klinické biochemii, nebo také při studiu kinetiky homogenních a heterogenních reakcí. [34]

Měření v izoperibolickém reakčním kalorimetru probíhá za nepřetržitého udržování konstantní teploty okolí. Toho je dosaženo pomocí vodního termostatu, který funguje jako obal kalorimetru a působí tak proti nechtěným tepelným ztrátám. Při pozorování reakce dochází k uvolnění či spotřebování tepla, což se projeví změnou tepla v reakční nádobce. Tuto změnu tepla poté zaznamenáváme. Tento typ kalorimetru se používá pro krátké děje probíhající 10–15 minut. Jeho schéma můžeme vidět na obrázku 17 níže. [34]



Obrázek 17 - schéma zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru [34].

Kalorimetr je konstruován jako zdvojený. Máme zde dvě kalorimetrické reakční nádoby v podobě plastových kelímků se vstřikováním v podobě plastových injekčních stříkaček. V jedné nádobce (v kelímku) probíhá sledovaný děj, ve druhé nádobce pouze děje přídatné. Výstupním signálem je pak odezva (teplota nebo častěji napětí) pouze sledované reakce vynesena v závislosti na čase. Příspěvky ostatních přídatných dějů (např. vliv ředění) odečteme od signálu sledované reakce volbou vhodné komponenty, tedy látky (reakce) s větší tepelnou odezvou. [34]

Napětí sledovaného děje určujeme pomocí termistoru umístěného hned vedle injekční stříkačky v reakční nádobce, určujeme tedy rozdíl napětí mezi měrnou a referentní nádobkou. Kalorimetr má dvě hlavní části, a to část reakční a měřicí. Reakční část obsahuje kalorimetrické nádoby o objemu 200 cm<sup>3</sup>, injekční stříkačky o objemu 10 cm<sup>3</sup>, termistory, odporové tělísko pro kalibraci kalorimetru, míchadla (300–1500 otáček za minutu) a další příslušenství. Celá tato část je pak uložena v přesně temperované kovové skříni s pohyblivým víkem, kde se teplota udržuje s přesností  $\pm 0,5$  °C. Dvojitě stěny kalorimetru obsahují výplň z pěnového polystyrenu. Měřicí část obsahuje zesilovač a počítač s digitální voltmetrovou kartou, sloužící pro čtení napěťového výstupu s použitím programu Matlab. [34]

Před započítím měření je třeba přístroj opět důkladně kalibrovat. Špatná kalibrace přístroje by mohla mít za následek špatné výsledky celého měření. Kalibrace probíhá tak, že do celého systému dodáme určité známé množství tepla a poté měříme příslušnou změnu teploty nebo

napětí v čase. V této diplomové práci byla použita kalibrace elektrická, lze však také použít kalibraci pomocí tepla známé chemické reakce. [34]

Elektrická kalibrace funguje na principu elektrického ohřevu. Do reakční nádoby (kelímku) naplněné např. 100 cm<sup>3</sup> destilované vody a 10 minut vytemperované ve vodní lázni vložíme topné tělísko s určitým odporem  $R$  ( $\Omega$ ). Toto tělísko (tvořeno odporovým drátem z manganinu, navinutým na trubičce z pevného PVC, na povrchu opatřeno povlakem z teflonu) je připojeno na zařízení poskytující konstantní dodávku elektrického proudu  $I$  (A). Ve srovnávacím kelímku máme napipetováno rovněž 100 cm<sup>3</sup> destilované vody. Kalorimetr je třeba nechat ustálit, ustálení se pak projeví na výstupním signálu jako nejlépe téměř vodorovná čára závislosti rozdílu napětí na čase. Pomocí elektrických stopek spojených se zdrojem proudu měříme čas  $t$  (s), po jehož dobu bylo topné tělísko připojeno na zařízení poskytující proud. Množství tepla  $Q_C$  pak vypočteme pomocí rovnice (4):

$$Q_C = I \cdot U \cdot t = R \cdot I^2 \cdot t \quad (4)$$

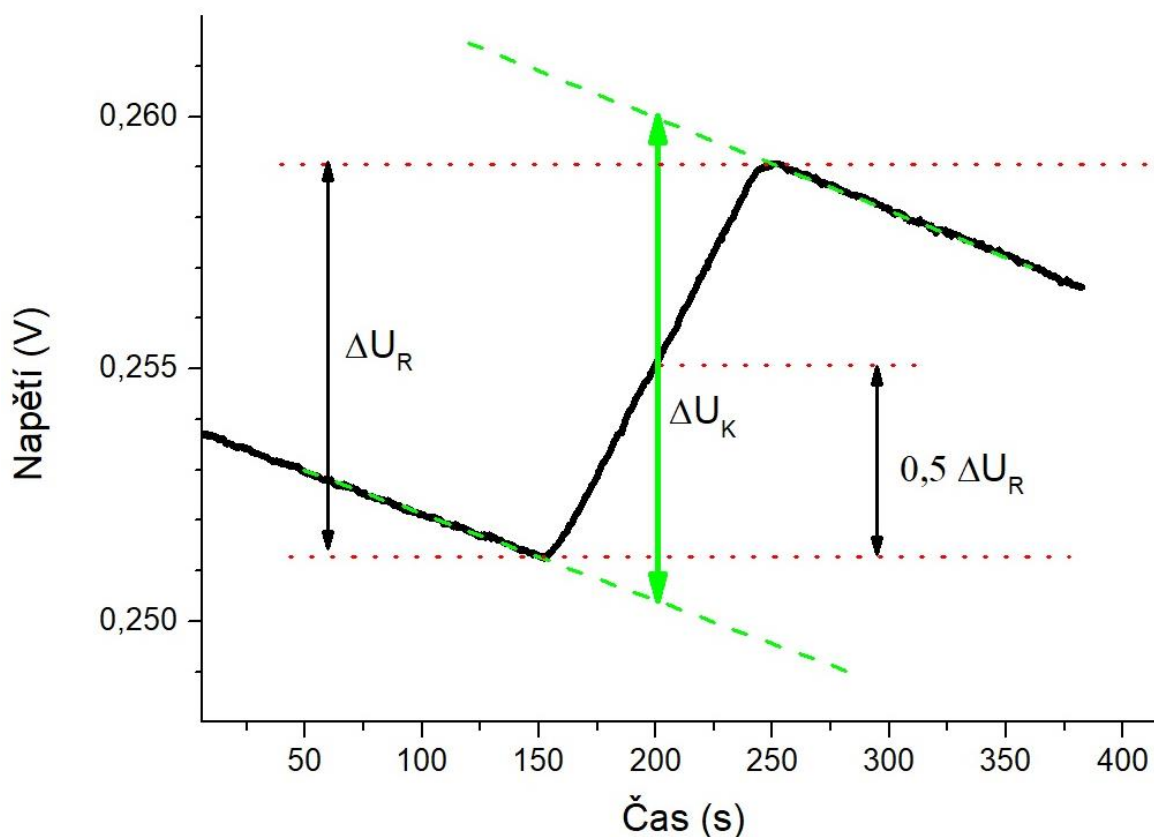
Po skončení průchodu proudu je pro kvalitnější vyhodnocení kalibrace třeba nechat linii opět ustálit do téměř vodorovné přímky. Měření i samotná kalibrace může být spuštěno nejprve minimálně po hodině od zapnutí temperační vodní lázně. Pro správnou kalibraci je také potřeba stanovit kalibrační (přepočítávací) konstantu  $K$  (J/V). Tu vypočteme pomocí vztahu (5):

$$K = \frac{Q_C}{\Delta U} \quad (5)$$

Teplu  $Q_C$ , které je dodáno do systému reakční nádoby vypočítáme dle vztahu (4). Odporové tělísko použité v tomto experimentu má pak přesně stanovenou hodnotu odporu (46,96  $\Omega$ ) a přesně stanovenou hodnotu proudu zdroje (97,91 mA a 48,99 mA). Pro následující výpočty budeme používat průměrnou hodnotu kalibrační konstanty experimentálně vypočtenou minimálně ze sedmi měření kalibrace. [34]

Výstupní signál (závislost napětí na čase) měření elektrické kalibrace vyhodnotíme např. pomocí počítačového programu *Origin*. Nejdříve zjistíme rozdíl napětí sledovaného děje jako vzdálenost mezi rovnoběžkami (tečkované červené čáry na obr. 18) s osou  $x$  ( $\Delta U_R$ ) procházejícími počátkem a koncem efektu. Poté v čase odpovídajícím poloviční vzdálenosti  $\Delta U_R$  odečteme vzdálenost skutečných linií (čárkované světle zelené na obr. 18) a získáme tak

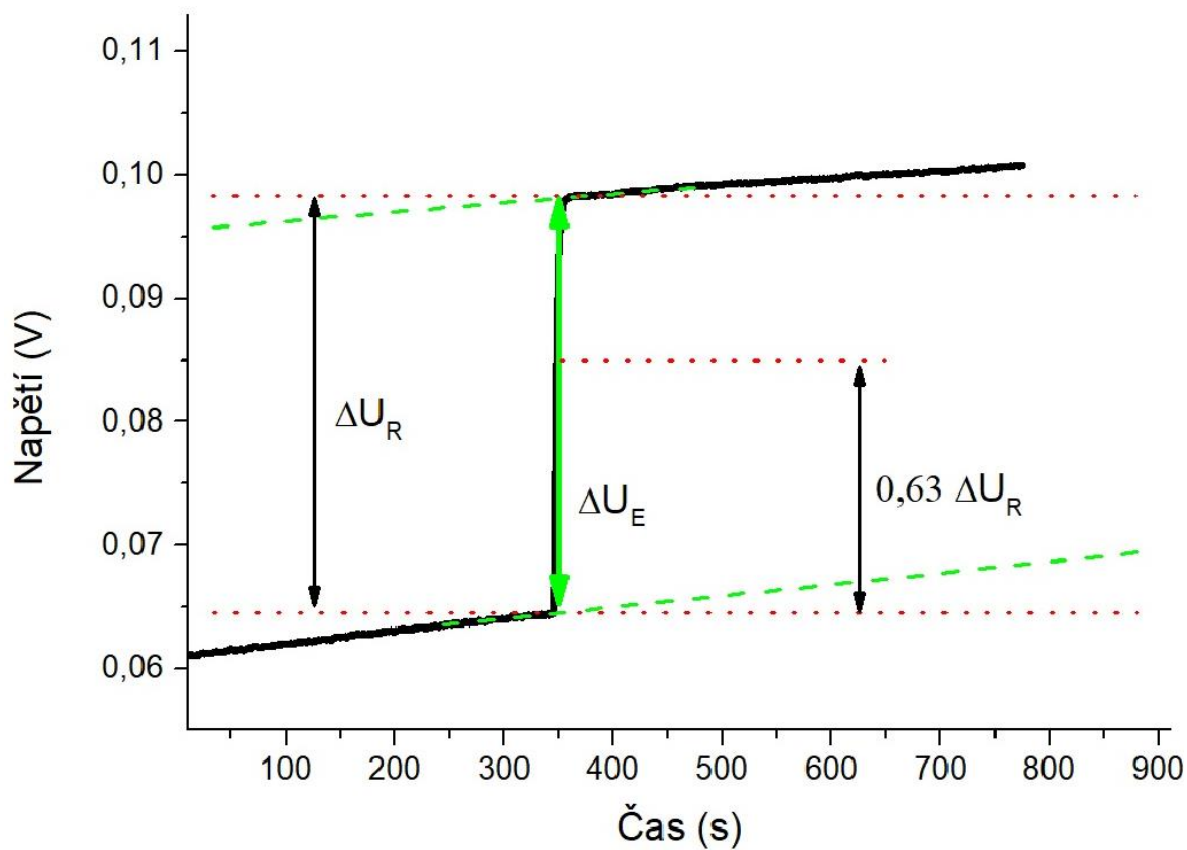
hodnotu  $\Delta U_K$ , která odpovídá hledané změně napětí  $\Delta U$ , která je potřebná pro následný výpočet kalibrační konstanty. Na následujícím obrázku 18 je uveden příklad závislosti napětí na čase při elektrické kalibraci a způsob jejího vyhodnocení. [37]



Obrázek 18 - způsob vyhodnocení změny napětí sledované pomocí kalorimetru při elektrické kalibraci.

Postup vyhodnocení záznamu z izoperibolického zdvojeného reakčního kalorimetru při sledování reakce je podobný vyhodnocení elektrické kalibrace, ale přesto se trochu liší. Nejdříve opět zjistíme velikost napětí pomocí vzdálenosti mezi rovnoběžkami s osou  $x$  a získáme tak hodnotu  $\Delta U_R$ . Poté v čase odpovídající vzdálenosti  $0,63 \Delta U_R$  odečteme vzdálenost skutečných linií (čárkované světle zelené čáry v obr. 19) a získáme tak hodnotu  $\Delta U_E$ , která odpovídá hledané změně napětí  $\Delta U$  a tu přes známou hodnotu kalibrační konstanty přepočítáme na teplo. [37]

Na obrázku 19 je uveden příklad experimentální křivky a jejího vyhodnocení. Tímto způsobem poté odečítáme všechny reakce sledované kalorimetrem. Po výpočtu kalibrační konstanty její hodnotu použijeme pro stanovení množství tepla jakékoliv jiné reakce, jehož hodnotu poté použijeme spolu s přesnou hodnotou látkového množství produktu pro stanovení změny entalpie reakce. [37]



Obrázek 19 – způsob vyhodnocení změny napětí sledované pomocí kalorimetru při experimentu.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

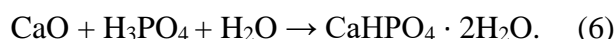
### 3.1 Syntéza brushitu

Syntéza brushitu probíhala dvěma postupy.

Postup číslo 1 syntézy brushitu (dále jako BRU) byl proveden za použití těchto chemikálií:

- oxid vápenatý CaO
- kyselina fosforečná H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

a reakce probíhala podle chemické rovnice:



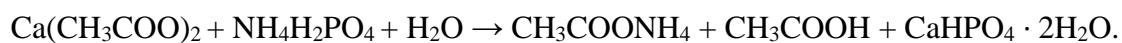
Syntéza č. 1 probíhala ve vodném prostředí, kdy 1,4072 g CaO bylo rozpuštěno v odměrné baňce obsahující 950 ml destilované vody. Poté bylo rozpuštěno 1,72 ml 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v 50 ml odměrné baňce obsahující taktéž destilovanou vodu. Po řádném rozpuštění obou látek byly tyto roztoky převedeny do velké společné kádinky, která byla umístěna na magnetické míchadlo. Po dvaceti pěti minutách míchání při laboratorní teplotě došlo téměř okamžitě k vysrážení požadovaného produktu. Výsledný roztok byl z kádinky přelit na filtrační papír umístěný v Büchnerově nálevce připojené k odsávací baňce a přefiltrován pomocí vakua z vodní vývěvy. Krystalky zachycené na filtračním papíře byly i s papírem přemístěny na hodinové sklo a nechány vyschnout po dobu 24 hodin v laboratoři. Všechny tyto popsané kroky probíhaly při laboratorní teplotě. BRU vzniklý tímto postupem byl použit pouze pro část experimentů v této práci.

Syntéza BRU použitého pro srážecí experimenty v této diplomové práci byla s drobnými úpravami provedena dle postupu uvedenému v publikaci Boanini a kol. [23] a je označena jako syntéza číslo 2.

Pro syntézu č. 2 požadovaného produktu byly použity tyto chemikálie:

- octan vápenatý Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>
- dihydrogenfosforečnan amonný NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

a reakce probíhala podle chemické rovnice:



(7)

Syntéza probíhala ve vodném prostředí. Stanovenou navážku 6,933 g dihydrogenfosforečnanu amonného  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (dále jako amonná sůl  $\text{NH}_4\text{P}$ ) jsme rozpustili v odměrné baňce naplněné destilovanou vodou o objemu 1000 ml. Dále bylo naváženo přesné množství 8,304 g octanu vápenatého  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (dále jako  $\text{CaOc}$ ), které bylo rozpuštěno v 50 ml odměrné baňce obsahující destilovanou vodu. U obou výchozích roztoků bylo změřeno pH. Po důkladném rozmíchání a rozpuštění obou sypkých látek v odměrných baňkách byly oba roztoky postupně převedeny do velké společné kádinky, která byla umístěna na magnetické míchadlo. I u tohoto roztoku bylo změřeno pH. Po dvaceti minutách byl roztok z kádinky přelit na filtrační papír umístěný v Büchnerově nálevce umístěné na filtrační baňce a přefiltrován pomocí vakua z vodní vývěvy. Krystalky zachycené na filtračním papíře byly i s papírem přemístěny na hodinové sklo a nechány vyschnout po dobu 24 hodin při pokojové teplotě. Všechny tyto popsání kroky probíhaly při laboratorní teplotě.

Po 24 hodinách schnutí při laboratorní teplotě byl výsledný bílý prášek přemístěn do čisté a řádně vysušené lékovky, náležitě popsán a připraven na další následující experimenty potřebné pro tuto diplomovou práci.

## **3.2 Charakterizace brushitu**

Vzniklý bílý prášek bylo třeba dále charakterizovat a ověřit tak, že se skutečně jedná o požadovaný čistý BRU. K charakterizaci byly použity tyto metody: rentgenová difrakční analýza, termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií, metoda určení tepelné vodivosti, kalorimetrie s tepelným tokem, izoperibolická reakční kalorimetrie, metoda určení velikosti částic a byla stanovena hustota.

### **3.2.1 Rentgenová difrakční analýza**

Zkoumaný bílý práškový vzorek byl vyjmut z lékovky a rovnoměrně nanesen pomocí špachtličky na podložní sklíčko, konkrétně na mělkou vyhloubenou jamku uprostřed sklíčka. Dle množství vzorku jsme mohli zvolit sklíčko s mělčí či hlubší jamkou. Před nanesením bylo třeba dbát na to, aby všechny částice byly dostatečně jemné (vzorek bylo možné rozdrtit tloučkem). Vzorek nanesený v jamce byl pomocí klasického hladkého podložního sklíčka upěchován tak, aby byl jeho povrch zcela hladký a zároveň v jedné rovině s okolím jamky. Poté bylo sklíčko se vzorkem vloženo do difraktometru Rigaku MiniFlex 600 a spuštěn proces analýzy. Měření rentgenovými paprsky bylo provedeno při teplotě 25 °C, v celkovém rozsahu 5-80 ° 2 $\theta$ , s velikostí kroku 0,02 °, rychlostí 10 °/min, při napětí 40 kV a hodnotě proudu 15 mA.

Výsledky byly pro snadnější určení porovnány s rozsáhlou databází difraktogramů. Pro náš difraktogram jsme při vyhodnocení použili srovnání s brushitem, karta s číslem 01-072-0713.

### **3.2.2 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií**

Charakterizace brushitu pomocí termogravimetrie spojené s diferenční skenovací kalorimetrií byla provedena na přístroji TGA/DSC Labsys od společnosti Setaram. K přípravě vzorku umístěného do termogravimetru byl použit korundový kelímek, se kterým jsme manipulovali pouze s použitím pinzety (aby nedošlo k jeho znečištění). Kelímek jsme nejprve zvážili na analytických vahách prázdný, poté se vzorkem uvnitř. Hmotnost vzorku uvnitř kelímku činila řádově miligramy. Před samotným měřením vzorku bylo třeba do analyzátoru umístit prázdný korundový kelímek z důvodu naměření základní linie (tj. baseline). Po stanovení základní linie byl umístěn do analyzátoru kelímek se vzorkem uvnitř. Proces analýzy probíhal v určitém teplotním rozsahu od 25 °C do 1200 °C rychlostí ohřevu 10 K/min v atmosféře argonu s průtokem 50 ml/min. Výsledkem měření byly křivky, které byly posléze vyhodnoceny v počítačovém programu přístroje.

Pomocí TG/DSC byl také charakterizován octan vápenatý použitý pro syntézu BRU č. 2. Jeho příprava, měření i vyhodnocení probíhalo stejně, jako u samotného brushitu.

### **3.2.3 Určení koeficientu tepelné vodivosti**

Měření tepelné vodivosti probíhalo na přístroji TCi od společnosti C-Therm. Pro začátek měření bylo třeba přístroj nejdříve kalibrovat. Kalibrace probíhala na nastavci pro kapaliny pomocí destilované vody. Samotné měření probíhalo na nastavci pro práškové vzorky (náš vzorek je práškový materiál). Na senzor nastavce bylo umístěno adekvátní množství vzorku, které bylo pro zvýšení kontaktu zatíženo závažím, poté byla spuštěna analýza. Pro výpočet efuzivity byly použity hodnoty setřepné hustoty i tepelné kapacity BRU vyhledané v literatuře. Výsledky měření byly posléze vyexportovány formou tabulky.

Celé měření probíhalo při teplotě 24 °C. Po jeho skončení bylo třeba řádně vyčistit plochu senzoru.

### **3.2.4 Velikost částic**

Velikost částic BRU byla určena pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU od firmy Malvern Instruments z Německa, který pracuje na principu difrakce laserového paprsku na základě dvou zákonů - Mieho rozptylu či Fraunerova ohybu. Přístroj má rozsah 20 nm až 2000 μm, dva lasery - jeden, helium-neonový s vlnovou délkou 633 nm a druhý - modrý laser, s vlnovou délkou



450 nm a uvnitř 56 detektorů, které jsou umístěny před měřicí celou, za ní i po jejích bocích. Vzorek je třeba před měřením náležitě dispergovat, u našeho vzorku to však nebylo potřeba. Měření velikosti částic probíhalo ve 40 ml ethanolu, do kterého bylo přidáno 0,8 g vzorku BRU.

Výstupem tohoto měření je poté křivka s popisky dat především o velikosti částic ve formě percentilu zastoupení velikosti částic –  $d_{10}$  (10 % zastoupení částic),  $d_{50}$  (50 % zastoupení částic) a  $d_{90}$  (90 % zastoupení částic). Tato metoda měření velikosti částic je metodou objemovou.

### 3.2.5 Optická mikroskopie

Vzorky našeho BRU byly odeslány na analýzu pomocí optické mikroskopie. Výsledkem jsou fotky pořízené mikroskopem Olympus BX51 v průchodu světla, které budou uvedeny v kapitole výsledky a diskuze.

### 3.2.6 Stanovení hustoty

U vzorku BRU byla také experimentálně stanovena hustota, a to pomocí určení objemu sypného a objemu setřepného. Oba tyto objemy byly stanoveny pomocí skleněného odměrného válečku o objemu 5 ml. Nejprve byl zvážen prázdný odměrný váleček, poté byl do něho umístěn vzorek a váleček byl opět zvážen i se vzorkem uvnitř. Vrchní část sypkého vzorku byla srovnána do vodorovné polohy a v místě odměrného válce, kde tato vrchní hladina končila, byla odečtena hladina objemu. Tímto způsobem byl určen objem sypný. Poté byl váleček se vzorkem uchopen do ruky a pomocí třepání byla hladina vzorku co nejvíce snížena. V místě odměrného válce, kde tato vrchní hladina končila, byla odečtena hladina objemu. Tímto způsobem byl určen objem setřepný. Oba objemy byly následně přepočteny na hustotu sypnou a setřepnou pomocí konkrétní navážky vzorku jednoduchým vztahem (8):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (8)$$

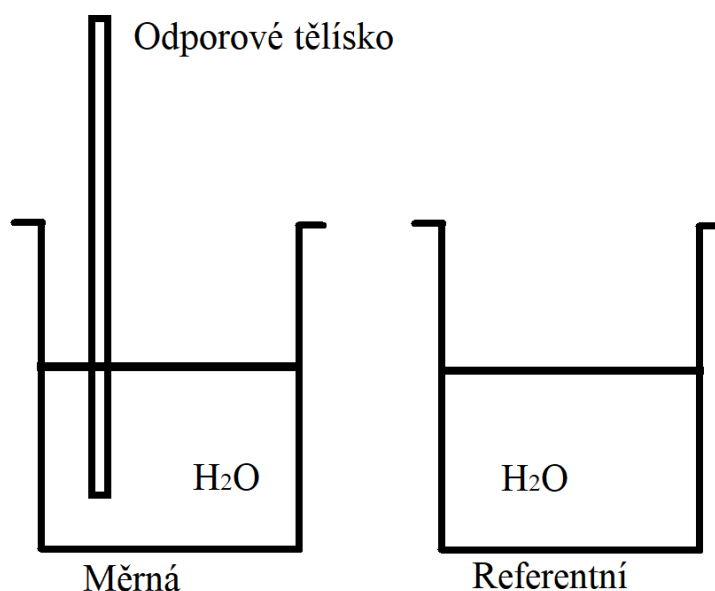
kde  $\rho$  (g/ml) je požadovaná hustota,  $m$  (g) je známá hmotnost vzorku a  $V$  (ml) je objem vzorku určený pomocí odměrného válečku.

## 3.3 Srážení brushitu

Pomocí zdvojeného izoperibolického kalorimetru konstruovaného na katedře Anorganické technologie v 80. letech 20. století docentem Velichem byla zjištěna zředovací tepla reaktantů, ale také tepla reakční vzniklá při srážení BRU při různých koncentracích výchozích roztoků.

### 3.3.1 Zdvojený izoperibolický kalorimetr

Nejprve bylo třeba provést kalibraci přístroje. Do měrného i referentního kelímku (znázorněných na obrázku 20) bylo převedeno 105 ml destilované vody. Kalibrace probíhala při teplotě 25 °C (s použitím termostatu) pomocí odporového tělíska s hodnotou odporu  $R = 46,96 \Omega$ . Kalibrace byla měřena při hodnotách proudu zdroje 100 mA a 50 mA, skutečné hodnoty proudu byly  $^{100}I = 97,97 \text{ mA}$  a  $^{50}I = 48,99 \text{ mA}$ . Pomocí elektronických stopek byl zjištěn čas, po který byl do systému vpuštěn proud. Tento čas byl pak spolu s odporem tělíska a hodnotou proudu zdroje použit pro výpočet tepla systému a toto teplo spolu s rozdílem napětí získaným po vyhodnocení v programu *Origin* bylo následně využito pro výpočet kalibrační konstanty. Kalibrace byla provedena celkem sedmkrát, z toho pětkrát při hodnotě zdroje 50 mA a dvakrát při hodnotě zdroje 100 mA. Hodnoty kalibračních konstant byly zprůměrovány a použity pro další výpočty.



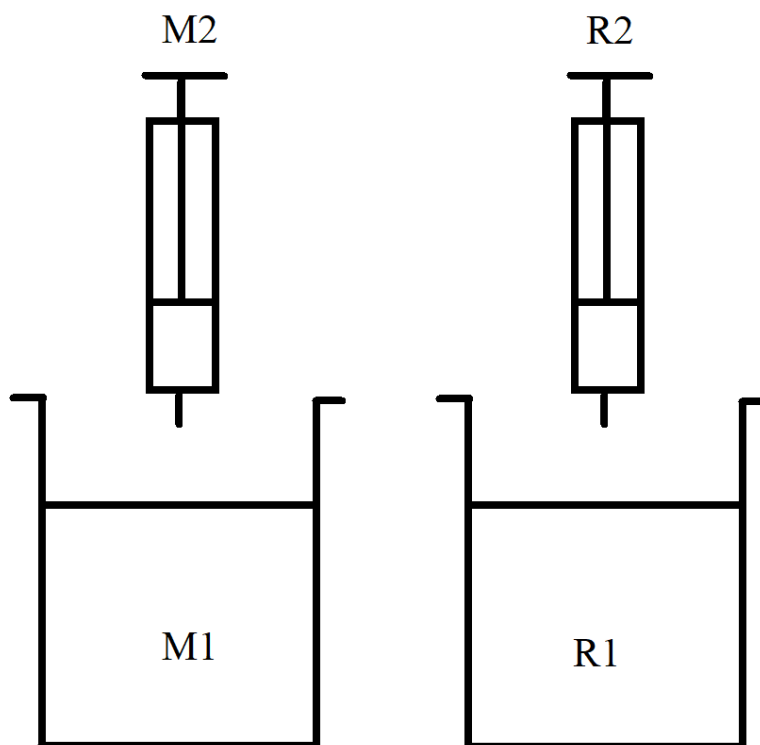
Obrázek 20 - schéma pro kalibraci zdvojeného izoperibolického kalorimetru.

Následovalo měření reakčních a zřed'ovacích tepel. Byly použity dvě varianty roztoků.

**Varianta 1** vycházela z článku Boanini a kol. [23]. Ve velké odměrné 1000 ml baňce se nacházel roztok amonné soli NH<sub>4</sub>P, který vznikl rozpuštěním 5,5197 g této soli, v menší 50 ml baňce pak roztok CaOc vzniklý rozpuštěním 8,3003 g octanu. U obou výchozích roztoků bylo naměřeno pH. Navážka amonné soli NH<sub>4</sub>P u této varianty byla oproti výchozímu článku pozměněna, aby se sůl oproti octanu nenacházela v nadbytku.

Teplo reakce bylo zjištěno následovně. Do měrného kelímku (M1) bylo napipetováno 100 ml roztoku amonné soli NH<sub>4</sub>P, do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml roztoku

CaOc. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody. Schéma je uvedeno na následujícím obrázku 21.



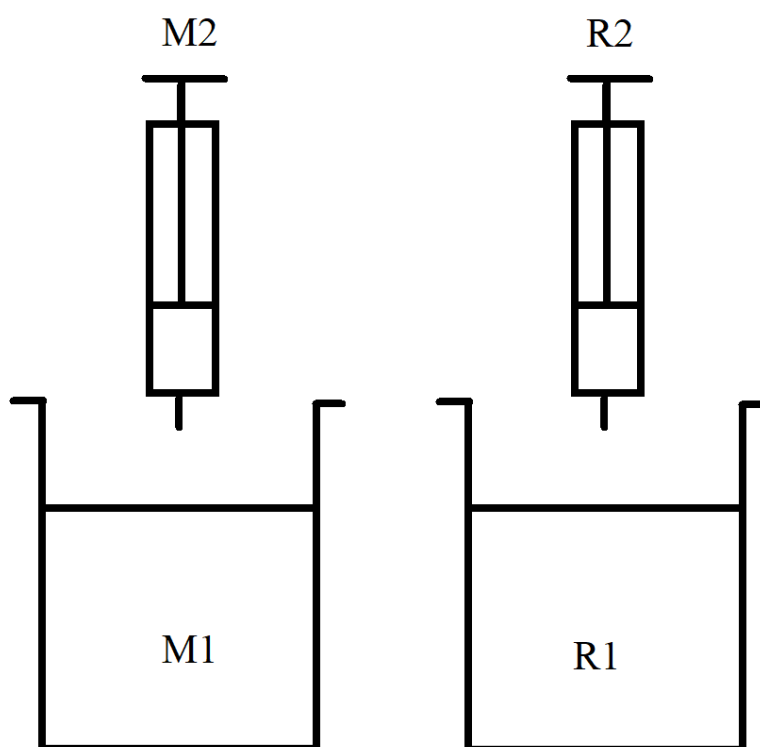
Obrázek 21 - schéma pro Variantu 1 – reakční tepla.

Stříkačky i kelímky byly vloženy na 10 minut do vodní lázně termostatu temperovaného na 25 °C. Poté byly osušeny a vloženy do izoperibolu. Po vložení byla zapnuta míchadla a celý systém se v uzavřeném izoperibolu temperovaném na 25 °C ustaloval dalších 10 minut. Po 10 minutách bylo spuštěno měření v programu Matlab, kdy bylo třeba pro začátek nechat ustálit základní linii. Po ustálení byl v určitém čase na víku kalorimetru silou stlačen píst, který uvnitř kalorimetru vypustil obsah stříkaček do kelímků. Průběh reakce byl zaznamenáván v počítači a po znovustálení linie bylo měření zastaveno. Po ukončení měření bylo naměřeno pH výsledného roztoku a roztok byl přefiltrován pomocí vakua na filtračním papíře, který se ponechal 24 hodin schnout při laboratorní teplotě. Bílý krystalický BRU byl zvážen a převeden do čisté lékovky. Výsledné křivky z izoperibolu byly vyhodnoceny počítačovým programem *Origin* a výsledky zaznamenány do tabulek.

Pomocí roztoků varianty 1 byla posléze zjištěna zředovací tepla amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$  i CaOc. Pro zjištění zředovacího tepla amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$  bylo do měrného kelímku (M1) napipetováno 100 ml roztoku amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$ , do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml

destilované vody. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody. Schéma je uvedeno na následujícím obrázku 22.

Pro zjištění zředovacího tepla CaOc bylo do měrného kelímku (M1) napipetováno 100 ml destilované vody, do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml roztoku CaOc. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody. Schéma je uvedeno na následujícím obrázku 22. Vložení kelímku do kalorimetru a další postup při měření byl stejný jako u srážení BRU popsaném výše.



Obrázek 22 – schéma pro Variantu 1 – zředovací tepla.

**Varianta 2** byla podobná té první. Roztoky v baňkách byly však vyměněny, jejich objemy se tedy lišily a tím se změnila i navážka při přípravě roztoků tak, aby byly zachovány látková množství jednotlivých komponent při reakci. Do odměrné 1000 ml baňky byl připraven roztok CaOc, který vznikl rozpuštěním 8,3024 g této látky, v menší 50 ml baňce se nacházel roztok amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$  vzniklý rozpuštěním 5,5228 g této soli (schéma znázorněno na obrázku 24). U obou výchozích roztoků bylo měřeno pH.

Teplu reakce bylo zjištěno následovně. Do měrného kelímku (M1) bylo napipetováno 100 ml roztoku CaOc, do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml roztoku amonné soli

NH<sub>4</sub>P. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody. Průběh měření pak odpovídal postupu popsanému výše u Varianty 1.

Následující postup byl stejný, jako u varianty 1 popsané výše v této práci.

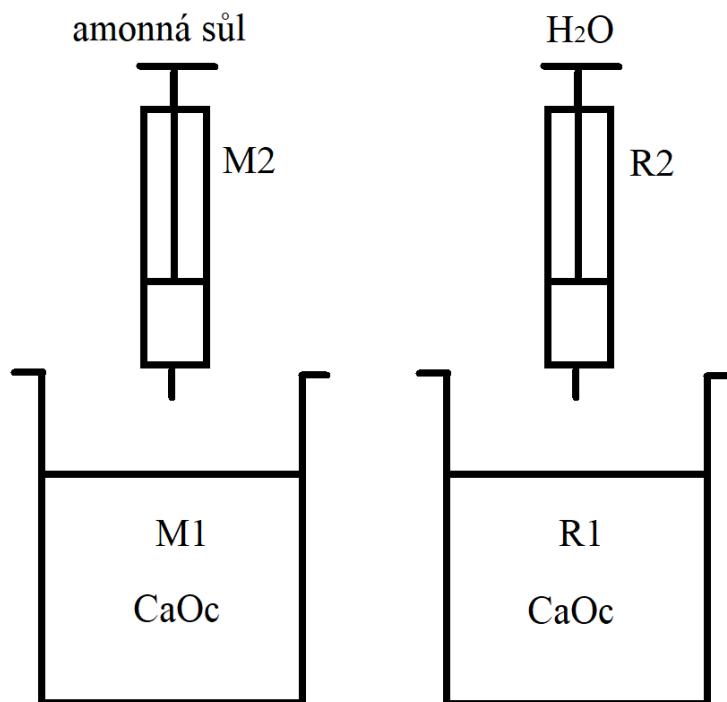
Pomocí roztoků varianty 2 byla posléze zjištěna zředovací tepla CaOc i amonné soli NH<sub>4</sub>P. Pro zjištění zředovacího tepla CaOc bylo do měrného kelímku (M1) napipetováno 100 ml roztoku CaOc, do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml destilované vody. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody.

Pro zjištění zředovacího tepla amonné soli NH<sub>4</sub>P bylo do měrného kelímku (M1) napipetováno 100 ml destilované vody, do měrné stříkačky (M2) bylo napipetováno 5 ml roztoku amonné soli NH<sub>4</sub>P. Do referentního kelímku (R1) bylo napipetováno 100 ml destilované vody a do referentní stříkačky (R2) 5 ml destilované vody.

Následující postup byl stejný, jako u varianty 1 popsané výše v této práci.

Jelikož zředovací teplo amonné soli NH<sub>4</sub>P u varianty 1 bylo příliš vysoké, pro další experimenty byla zvolena finálně varianta 2. Pro variantu 2, tedy její uspořádání roztoků pak byly sledovány reakce vzniku BRU pro různé koncentrace výchozích roztoků.

Pro následující měření reakčních tepel byly postupně připraveny výchozí roztoky CaOc a amonné soli NH<sub>4</sub>P o různých, postupně se snižujících koncentracích. U obou výchozích roztoků bylo změřeno pH. Pro zjištění reakčního tepla bylo do měrného kelímku (M1) vždy napipetováno 100 ml roztoku CaOc, do měrné stříkačky (M2) bylo vždy napipetováno 5 ml roztoku amonné soli NH<sub>4</sub>P. Do referentního kelímku (R1) bylo vždy napipetováno 100 ml roztoku CaOc a do referentní stříkačky (R2) vždy 5 ml destilované vody. Schéma je uvedeno na následujícím obrázku 23.



Obrázek 23 – schéma pro zjištění reakčních tepel při měnící se koncentraci roztoků.

Protože bylo potřeba provádět měření opakovaně, navážka i objem některých roztoků byly zdvojnásobeny.

V následující tabulce 1 jsou uvedeny podmínky pro přípravu roztoků CaOc.

Tabulka 1: Navážky látek potřebných pro sledování vzniku BRU, výsledné koncentrace roztoků a jejich označení (zaokrouhlená koncentrace).

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Objem $V$ (l)	Teoretická navážka $m$ (g)	Skutečná navážka $m$ (g)	Skutečná koncentrace $c$ (mmol)	Počet mmol ve 100 ml kelímku
47	2	16,61	16,61	47,14	4,71
37	1	6,51	6,52	36,98	3,70
26	2	9,16	9,16	26,00	2,60
21	2	7,40	7,39	21,00	2,10
18	2	6,34	6,34	17,99	1,80
17	1	2,99	2,99	17,00	1,70
11	2	3,88	3,88	11,00	1,10
8	2	2,82	2,82	7,99	0,80

V následující tabulce 2 jsou uvedeny podmínky pro přípravu roztoků amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$ .

Tabulka 2: Navážky látek potřebných pro sledování vzniku BRU, výsledné koncentrace roztoků a jejich označení (zaokrouhlená koncentrace).

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Objem $V$ (l)	Teoretická navážka $m$ (g)	Skutečná navážka $m$ (g)	Skutečná koncentrace $c$ (mmol)	Počet mmol v 5 ml stříkačce
45	0,1	10,35	10,35	899,97	4,50
35	0,05	4,03	4,03	700,08	3,50
25	0,1	5,75	5,75	500,00	2,50
20	0,1	4,60	4,60	400,03	2,00
17	0,1	3,91	3,91	340,04	1,70
15	0,05	1,73	1,73	300,03	1,50
10	0,1	2,30	2,30	200,03	1,00
7,5	0,1	1,73	1,73	150,03	0,75

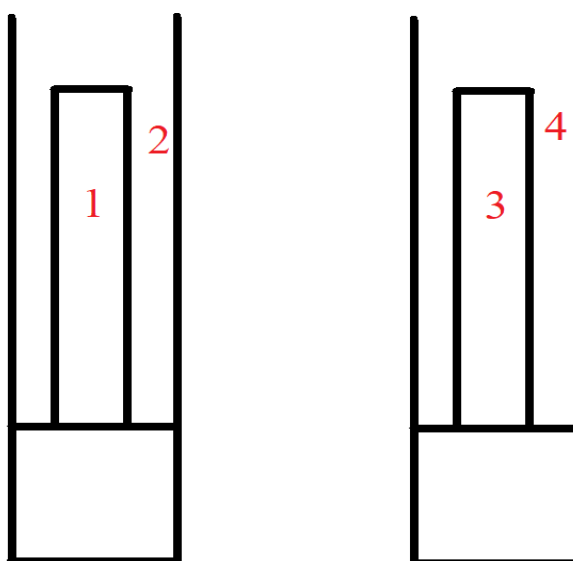
### 3.3.2 Kalorimetrie s tepelným tokem

Pro doplňkovou charakterizaci syntézy a vzniku BRU pomocí kalorimetrie s tepelným tokem bylo třeba navážet reakční roztoky do měrné a referentní cely znázorněné na obrázku 24.

Tento typ ověření výsledků syntézy a vzniku BRU pobíhal pomocí kalorimetru C80 od společnosti Setaram a byly použity roztoky  $\text{CaOc}$  a amonné soli o různých, postupně se snižujících koncentracích (popsáno u zdvojeného izoperibolického kalorimetru). Před počátkem měření bylo nejprve potřeba přístroj kalibrovat při  $30\text{ }^\circ\text{C}$  za použití kalibračních cel.

Měrná cely

Referentní cely



Obrázek 24 - schéma měrné a referentní cely pro kalorimetrii s tepelným tokem.

Při samotném měření byly do prostoru měrné a referentní cely označeného červeným číslem 1 a 3 naváženy zhruba 2 g roztoku CaO<sub>c</sub> na analytických vahách pomocí mikropipety a pipetíku. Do prostoru měrné cely označeného červeným číslem 2 bylo pomocí pipetíku naváženo zhruba 0,1 g roztoku amonné soli. Do prostoru referentní cely označeného červeným číslem 4 bylo pomocí pipetíku naváženo 0,1 g destilované vody. Tím byl dodržen poměr množství roztoku, který byl použit v izoperibolické kalorimetrii. Cely s naváženými roztoky byly patřičně uzavřeny, utaženy, předtemperovány v termostatu nastaveném na 29,5 °C a vloženy do kalorimetru. Přístroj byl ustálen a poté byla spuštěna analýza.

Výstupem z kalorimetru byla poté křivka napětí v závislosti na čase, která byla dále zpracována pomocí počítačového programu *Origin*.



## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Syntéza brushitu

Pro syntézu brushitu byly zvoleny dva postupy. Syntéza číslo 1 vycházela z oxidu vápenatého a kyseliny fosforečné, syntéza číslo 2 pak z octanu vápenatého a dihydrogenfosforečnanu amonného. U syntézy číslo 2 jsme ještě dále rozlišovali variantu 1 a 2.

Tabulka 3: Naměřené pH výchozích roztoků, výsledného roztoku a gramy výtěžku BRU ze syntézy č. 1.

pH CaO	pH H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pH výsledného roztoku	Výtěžek BRU <i>m</i> (g)
7,523	4,861	5,367	2,871

Tabulka 4: Naměřené pH výchozích roztoků, výsledného roztoku a gramy výtěžku BRU ze syntézy č. 2.

	pH NH <sub>4</sub> P	pH CaOc	pH výsledného roztoku	Výtěžek BRU <i>m</i> (g)
<b>Varianta 1</b>	4,525	7,681	5,106	1,096
<b>Varianta 2</b>	4,454	8,068	5,083	0,974

Syntéza brushitu byla u všech zvolených postupů úspěšná, jak bylo později ověřeno pomocí charakterizačních metod. Všechny postupy syntézy BRU probíhaly při laboratorní teplotě.

### 4.2 Charakterizace brushitu

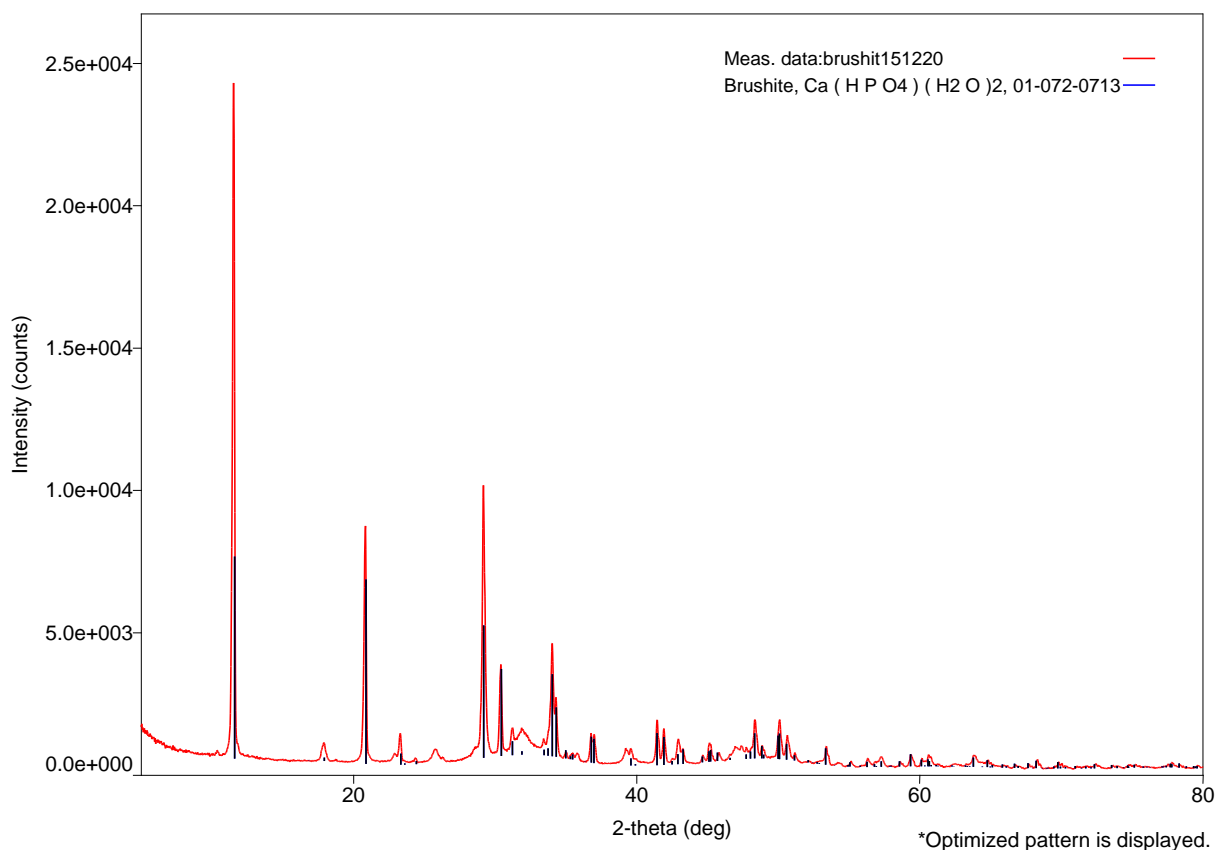
Pro charakterizaci BRU byly použity vzorky vyrobené oběma způsoby syntézy. Vzorek vzniklý syntézou č. 1 byl charakterizován pomocí termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií, rentgenové difrakční analýzy a byla u něho taktéž stanovena hustota a tepelná vodivost. Tento postup pro vznik BRU ovšem není příliš vhodný pro měření entalpie srážení v kalorimetru, proto byl pro pozdější kalorimetrické experimenty zvolen postup č. 2.

Vzorek vzniklý syntézou č. 2 byl taktéž charakterizován pomocí TG/DSC, rentgenové difrakční analýzy, byla u něho stanovena také velikost částic a byl pozorován v optickém mikroskopu. Pro svou vlastnost rychlého srážení byl později použit pro měření ve zdvojeném reakčním kalorimetru i pro měření v přístroji C80 (kalorimetr s tepelným tokem).

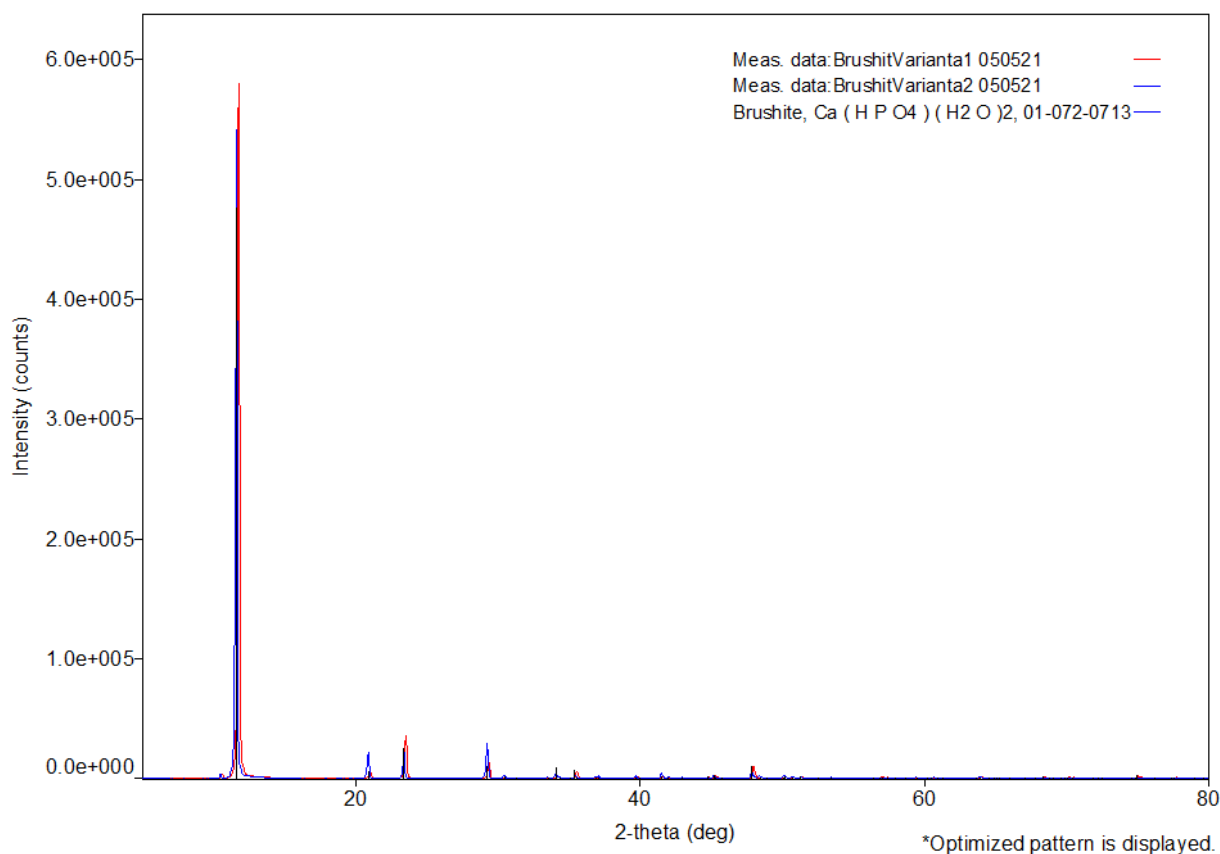
## 4.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Pro rentgenovou difrakční analýzu byly použity práškové vzorky BRU ze syntézy číslo 1 i 2 bez jakékoliv potřebné úpravy, například drcení pomocí tloučku. Práškový vzorek byl dostatečně suchý, jemný a sypký a mohl tak být přenesen na vyhloubené podložní sklíčko a připraven k měření. Výsledky byly porovnány s rozsáhlou databází difraktogramů a pro naše výsledné difraktogramy byla použita pro srovnání s brushitem karta s číslem 01-072-0713.

Na následujícím obrázku 25 můžeme vidět difraktogram BRU vyrobeného postupem dle syntézy č. 1. Jeho ostré difrakční linie odpovídají pozicím difrakčních linií BRU z karty číslo 01-072-0713 i BRU zachycenému na obrázku 26 ze syntézy č. 2, kde můžeme vidět BRU ve variantě 1 i 2.



Obrázek 25 - BRU ze syntézy č. 1, naměřené červeně vyznačené difrakční linie odpovídající BRU z databáze.



Obrázek 26 - BRU ze syntézy č. 2 - varianta 1 (červené linie) a varianta 2 (modré linie) a vyznačené difrakční linie odpovídající BRU z databáze.

Drobný ostrý pík na začátku měření (před nejvyšším píkem) je pozůstatkem linie z použitého zdroje rentgenového záření.

Výsledkem bylo zjištění, že všechny difraktogramy ze všech našich vzorků měřených na Rigaku MiniFlex 600 jsou stejné a odpovídají tak kartě s číslem 01-072-0713. Ukázalo se, že se skutečně ve všech případech měření jednalo o čistý brushit se srovnatelnou strukturou.

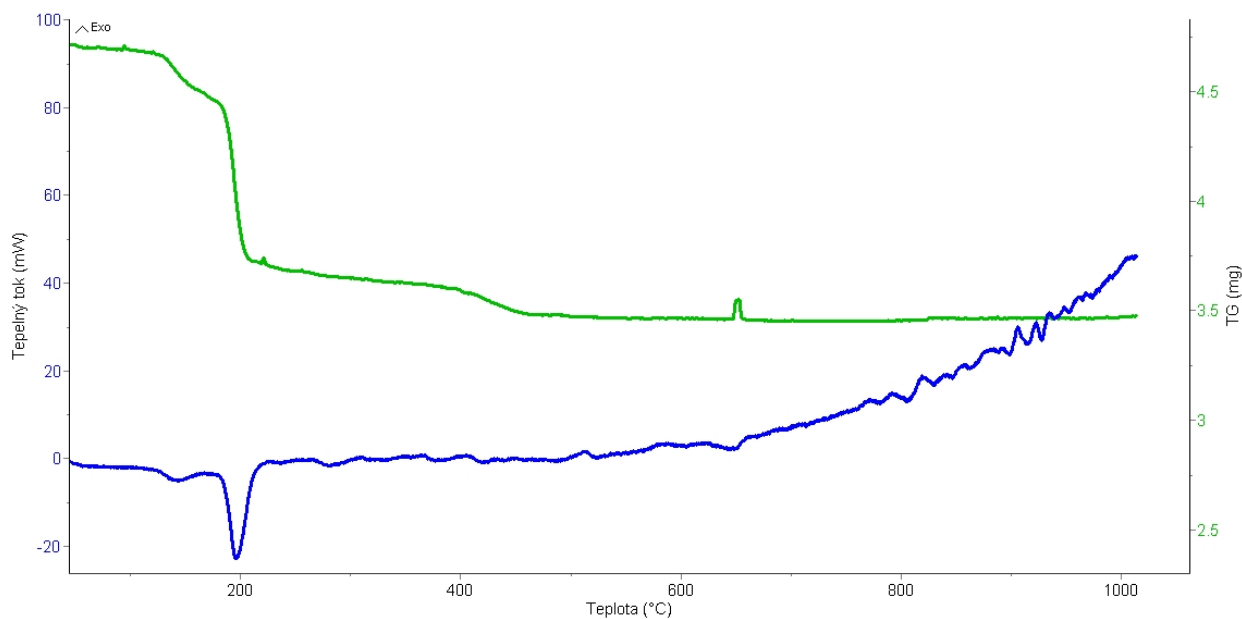
Stejným postupem byly později analyzovány i ostatní vzorky popsány v následujících kapitolách. Rentgenová difrakční analýza ukázala, že jsou tyto vzorky vždy stejné jako zde zmíněné.

#### 4.2.2 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií

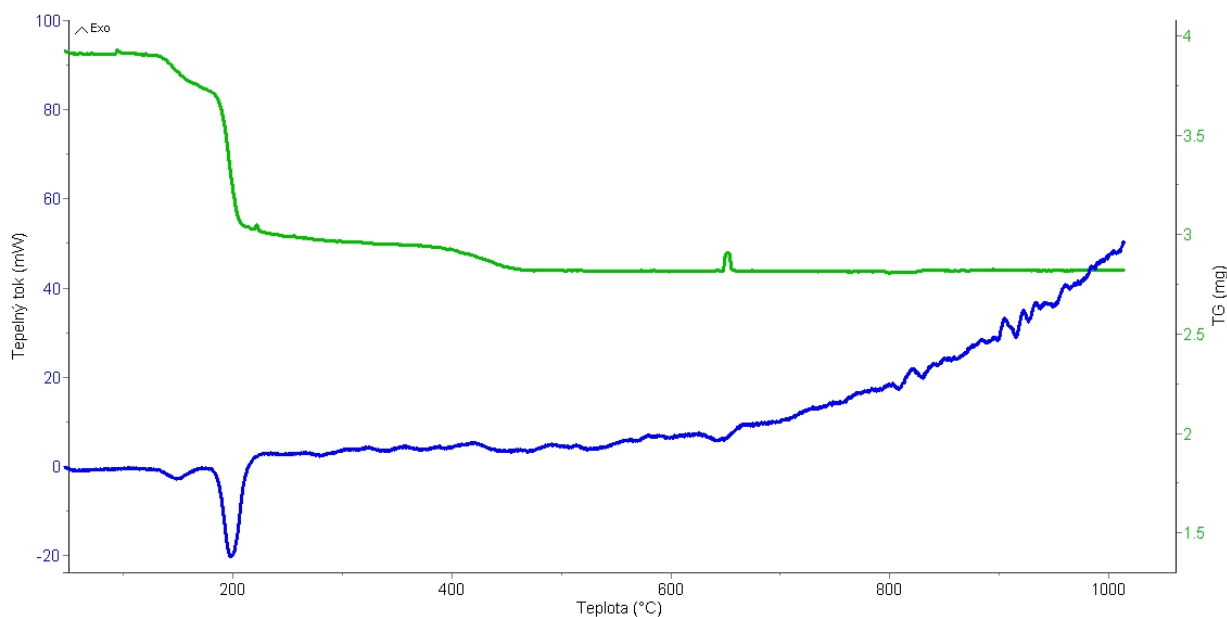
Pomocí termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií byly charakterizovány vzorky nejen BRU ze syntézy č. 1 a syntézy č. 2 (varianta 1, varianta 2, filtrát ponechaný 2 hodiny po filtraci ve filtrační baňce), nýbrž také octan vápenatý hydrát použitý pro syntézu brushitu č. 2. V případě octanu vápenatého hydrátu bylo nutné zjistit, kolik hydrátových vod ve své molekule obsahuje a o jaký hydrát se vlastně jedná. Právě proto byl v podkapitole *Srážecí reakce pro různé koncentrace* použit vždy v nadbytku.

Brushit se vlivem rostoucí teploty (v měřeném intervalu od 25 °C do 1200 °C) rozkládá [38]. Nejprve dochází k dehydrataci  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kdy brushit ztrácí dvě molekuly vody, stává se z něho bezvodý  $\text{CaHPO}_4$  a z bezvodého  $\text{CaHPO}_4$  posléze vzniká pyrofosfát  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [39].

Na následujících obrázcích 27a) a 27b) jsou znázorněny výsledné křivky záznamu z termogravimetrické analýzy (vyznačeny zelenou barvou) a z diferenční skenovací kalorimetrie (vyznačeny modrou barvou) pro BRU z varianty 1 a 2. Vyobrazené termogravimetrické křivky poukazují na daný hmotnostní úbytek vzorku BRU, DSC křivky pak vyobrazují endotermní povahu tepelné změny úbytku hmotnosti vzorku při dehydrataci (endotermní orientace píků při teplotách do 240 °C), načež při rozkladu bezvodého hydrogenfosforečnanu na pyrofosfát dochází naopak k exotermní reakci (zde by měl být exotermní pík, který ale na záznamu pozorován nebyl patrně vlivem malého množství vzorku a nevýrazné entalpické změny). Drobný výstupek na TG křivce při teplotě cca 650 °C byl způsobem odečtem základní linie (tzv. baseline).



Obrázek 27a) – výsledný záznam TG křivky a DSC křivky brushitu varianta 1.



Obrázek 27b) - výsledný záznam TG křivky a DSC křivky brushitu varianta 2.

Křivky byly posléze vyhodnoceny softwarem dodaným výrobcem. Příklad vyhodnocené křivky nalezneme na obrázku 28. Jsou zde detailně popsány jednotlivé parametry dané TG i DSC křivky. Vyhodnocené parametry z každé jednotlivé křivky brushitu byly posléze zapsány do tabulek, kde tabulka 5 a 6 shrnuje výsledky TG analýzy (teplotní rozsah pro každý jednotlivý hmotnostní úbytek je uveden v tabulce 6) a tabulka 7 výsledky DSC analýzy.

Tabulka 5: TG křivka - teoretické hmotnostní úbytky a reálné hmotnostní úbytky jednotlivých vzorků vyjádřené v procentech (%).

Látka	Teoretický hmotnostní úbytek $\Delta m$ 1 (%)	Teoretický hmotnostní úbytek $\Delta m$ 2 (%)	Reálný hmotnostní úbytek $\Delta m$ 1 (%)	Reálný hmotnostní úbytek $\Delta m$ 2 (%)
<b>Brushit varianta 1</b>	20,102	6,615	17,577	3,154
<b>Brushit varianta 2</b>	20,102	6,615	17,46	3,369
<b>Brushit po 2h</b>	20,102	6,615	21,986	4,328

Tabulka 6: TG křivka - teplotní rozsah hmotnostních úbytků ve stupních Celsia (°C), celkové teoretické i reálné hmotnostní úbytky vyjádřené v procentech (%).

Látka	Teplotní rozsah úbytku $T$ 1 (°C)	Teplotní rozsah úbytku $T$ 2 (°C)	Celkový teoretický hmotnostní úbytek $\Delta m$ (%)	Celkový reálný hmotnostní úbytek $\Delta m$ (%)
<b>Brushit varianta 1</b>	181 až 335	335 až 572	26,717	20,731
<b>Brushit varianta 2</b>	176 až 352	352 až 618	26,717	20,829
<b>Brushit po 2h</b>	78 až 325	325 až 570	26,717	26,314

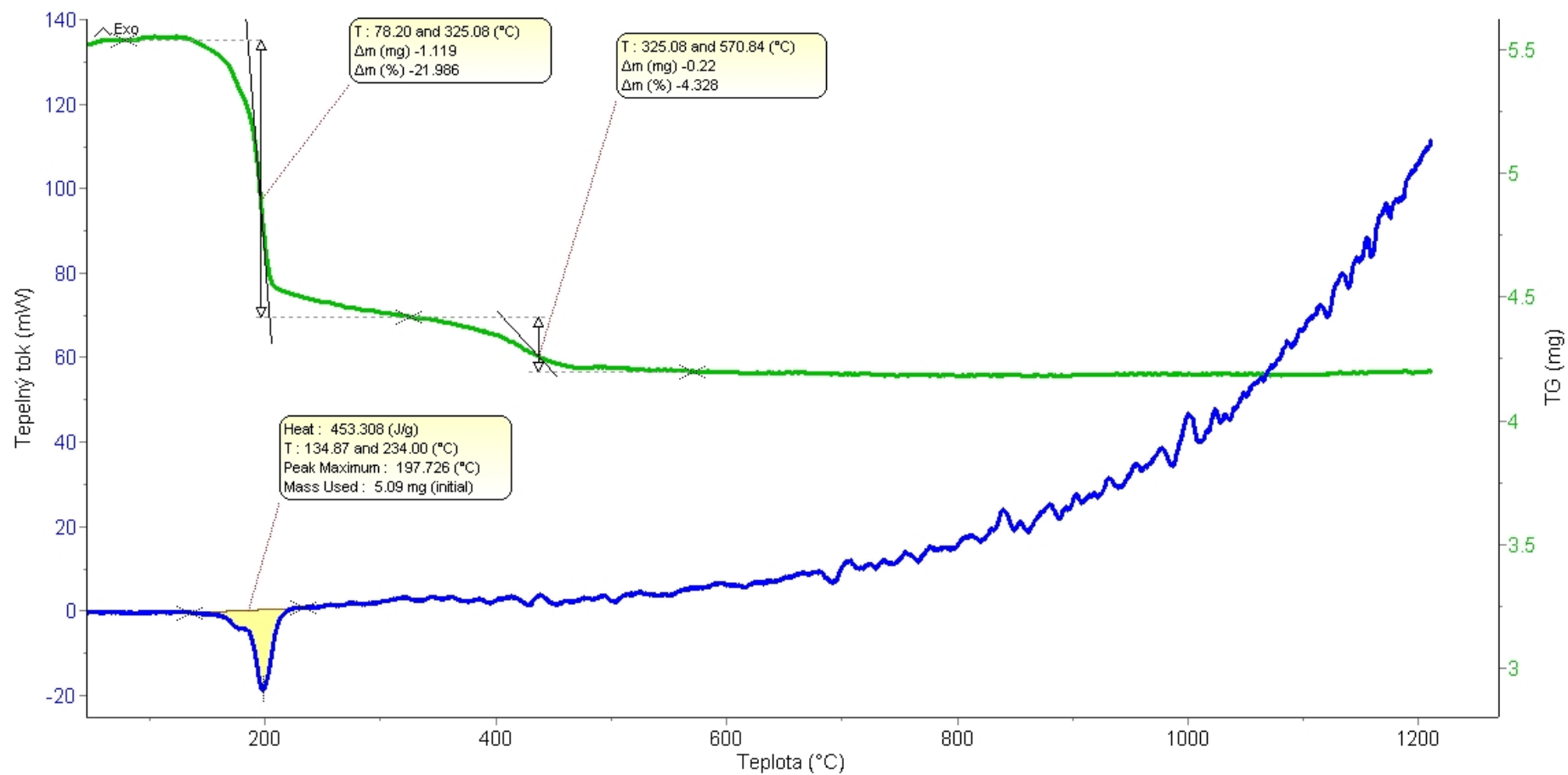
Tabulka 7: DSC křivka – tepelné změny v každém jednotlivém píku (J/g), jejich teplotní rozsahy a maxima ve stupních Celsia (°C) a počáteční navážky vzorků (mg).

Látka	$\Delta H$ v píku 1 (J/g)	$\Delta H$ v píku 2 (J/g)	Teplotní rozsah píku $T$ 1 (°C)	Teplotní rozsah píku $T$ 2 (°C)	Maximum píku $T$ 1 (°C)	Maximum píku $T$ 2 (°C)	Počáteční navážka vzorku $m$ (mg)
<b>Brushit varianta 1</b>	63,894	477,837	122 až 175	175 až 232	147,873	197,559	4,32
<b>Brushit varianta 2</b>	58,948	420,292	102 až 169	170 až 227	142,924	196,678	4,79
<b>Brushit po 2h</b>	453,308	-	135 až 234	-	197,726	-	5,09

Jednotlivé hmotnostní úbytky brushitových vzorků odpovídaly teoretickým hodnotám zjištěným v literatuře, tudíž bylo prokázáno, že se ve všech případech měření jednalo o čistý brushit a reakce při ohřevu probíhaly podle předpokladu popsaného výše. Nejvíce se však s literárními zdroji shodoval vzorek brushitu, jehož krystaly narůstaly ve filtrátu 2 hodiny po první filtraci. Nárůst krystalů byl pozvolný a pomalý, krystaly byly vyvinutější, proto se TG i DSC záznam tohoto vzorku téměř přesně shodoval s teorií.

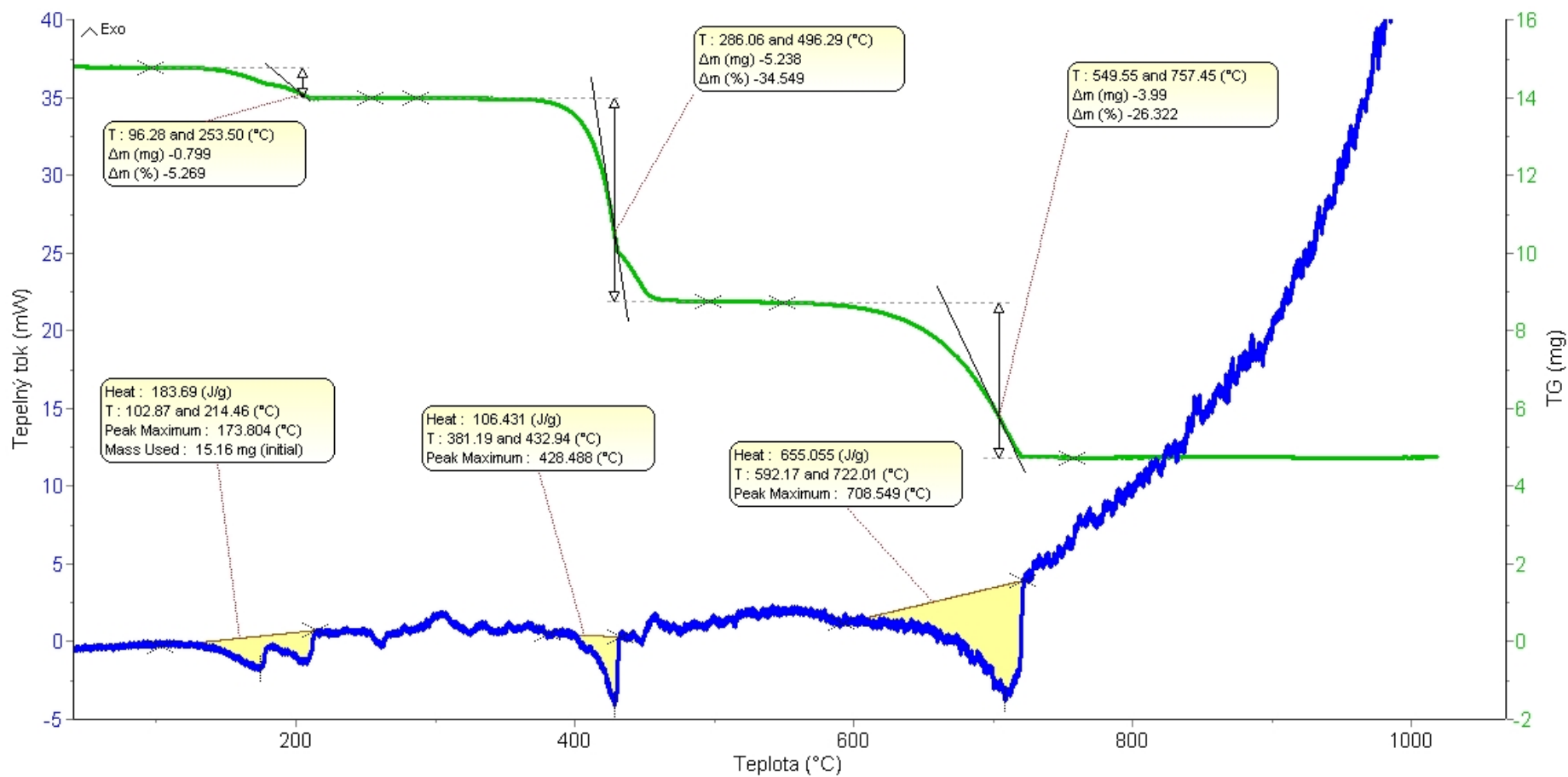
Dále byl pomocí TG/DSC charakterizován vzorek octanu vápenatého hydrátu (obrázek 29) z důvodu zjištění, o jaký hydrát se jednalo. Analýza probíhala v rozsahu od 25 °C do 1000 °C rychlostí 2 K/min pod atmosférou argonu. Na zeleně označené TG křivce jsou vidět tři hmotnostní úbytky, které se následně projeví i na modře označené DSC křivce, které odpovídají reakci hemihydrátu octanu vápenatého. Obě naměřené křivky souhlasily s křivkami vyhledanými v literatuře [40, 41]

Molekulová hmotnost bezvodého octanu vápenatého je 158,17 g/mol. Každá molekula hydrátové vody pak má molekulovou hmotnost 18 g/mol. Úbytek jedné molekuly hydrátové vody by tedy odpovídal 10,2 %. První hmotnostní úbytek vykazoval hodnotu 5,269 %. Z toho vyplývá, že náš vzorek má 0,5 hydrátových vod a jedná se o hemihydrát octanu vápenatého. Octan vápenatý hemihydrát byl při následujících experimentech použit v nadbytku.



Obrázek 28 - výsledný záznam TG křivky a DSC křivky brushitu (vzorek označen jako filtr po 2 hodinách).





Obrázek 29 - výsledný záznam TG křivky a DSC křivky octanu vápenatého.

### 4.2.3 Hustota

Pro stanovení sypné a setřepné hustoty byl použit náš sypký vzorek vzniklý dle syntézy č. 1. Pro toto měření byl použit skleněný odměrný váleček a postup popsany v experimentální části. Měření probíhalo při laboratorní teplotě. Jak je z výsledných hodnot hustoty v tabulce 8 patrné, vzorek byl dostatečně a snadno setřepný, takže jeho setřepná hustota je téměř dvojnásobná oproti jeho hustotě sypné.

Hodnota setřepné hustoty byla později použita pro stanovení koeficientu tepelné vodivosti přepočtem z efuzivity, jak je uvedeno v následující kapitole.

Tabulka 8: Hodnoty potřebné pro výpočet hustoty použité k následujícímu měření tepelné kapacity.

Číslo měření	Hmotnost prázdného válečku $m$ (g)	Hmotnost plného válečku $m$ (g)	Hmotnost samotného vzorku $m$ (g)	Volně sypný objem $V$ (ml)	Setřepný objem $V$ (ml)	Sypná hustota $\rho$ (g/ml)	Setřepná hustota $\rho$ (g/ml)
1	24,94	25,36	0,42	3,9	2,1	0,10636	0,19752
2	36,67	37,03	0,36	3,2	1,7	0,11428	0,21512
3	23,73	24,07	0,34	3,4	1,8	0,09876	0,18656
					<b>Průměr hustoty (g/ml)</b>	0,106 ± 0,008	0,199 ± 0,014

### 4.2.4 Tepelná vodivost

Tepelnou vodivost analyzované látky lze nejlépe určit u tabletových vzorků, vyrobených například pomocí ručního lisu na tablety. BRU vyrobený syntézou č. 1 byl však natolik sypký a drolivý, že bez patřičného pojiva nešel do tablety zformovat. Proto bylo nutné stanovit koeficient tepelné vodivosti u práškového vzorku. Vzorek byl nasypán na senzor pro měření a zatížen závažím pro lepší kontakt se senzorem – takováto úprava svým charakterem odpovídá systému při stanovení setřepné hustoty. Proto byla pro přepočet efuzivity na koeficient tepelné vodivosti podle rovnice (2) použita experimentálně stanovená průměrná hodnota setřepné hustoty uvedená v tabulce 8. Dále potřebná hodnota měrné tepelné kapacity BRU byla vyhledána v databázi *Knovel* a činila 1006,45 J/kg·K [42].

V tabulce 9 jsou uvedeny naměřené hodnoty efuzivity a její přepočet na koeficient teplotní vodivosti pro přesnou hodnotu teploty během měření. Jak je z uvedených hodnot vidět, koeficient tepelné vodivosti našeho analyzovaného vzorku byl velice nízký, jelikož se jednalo o práškový vzorek. V případě práškových vzorků hraje výraznou roli vzduch, který

je v prostoru mezi jednotlivými částicemi látky. Pokud bychom chtěli stanovit tepelnou vodivost samotného krystalu brushitu, byla by její hodnota mnohem větší. Skutečnou tepelnou vodivost krystalu brushitu se v literatuře nepodařilo dohledat.

Tabulka 9: Hodnoty efuzivity, teploty při měření, a koeficientu tepelné vodivosti.

Číslo měření	Efuzivita $e$ ( $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ )	Teplota $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Koeficient tepelné vodivosti $k$ ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )
1	86,66	23,95	0,037
2	86,58	23,99	0,037
3	86,91	23,99	0,038
4	86,04	24,02	0,037
5	86,36	23,98	0,037
6	86,61	24,02	0,037
7	86,76	24,02	0,037
8	87,02	24,02	0,038
9	87,54	24,01	0,038
10	86,34	24,01	0,037
11	86,79	24,02	0,037
12	86,84	24,00	0,038
13	87,79	23,98	0,038
14	85,50	23,98	0,036
15	86,32	23,98	0,037
<b>Průměr <math>e</math></b>	$86,67 \pm 0,56$	<b>Průměr <math>k</math></b>	$0,037 \pm 0,001$

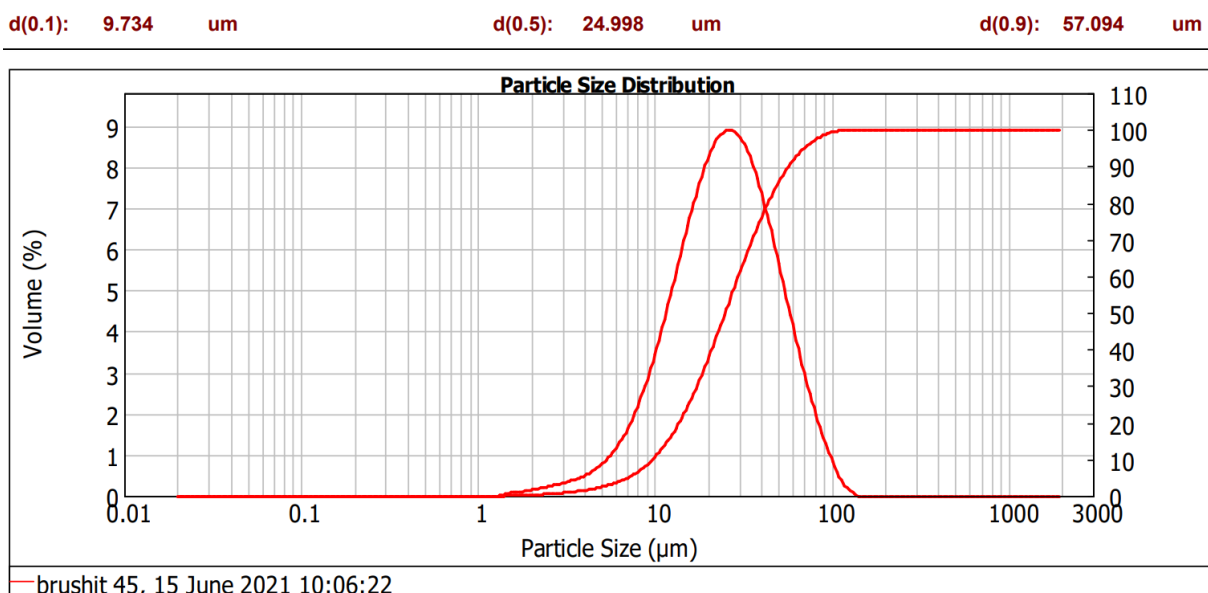
Průměrná hodnota koeficientu tepelné vodivosti  $k$  byla při měření stanovena na 0,037 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ). Hodnota efuzivity  $e$  se pohybovala v rozmezí 85 až 87 ( $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ). Dle literatury se hodnota koeficientu tepelné vodivosti u práškových materiálů pohybuje v rozmezí 0 až 0,61 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) a hodnota efuzivity u práškových materiálů v rozmezí 0 až 1660 ( $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ) [34].

#### 4.2.5 Velikost částic

Velikost částic byla zjišťována u pěti vzorku vybraných z podkapitoly *Srážecí reakce pro různé koncentrace*, jednalo se tudíž o vzorky vyrobené postupem syntézy č. 2 (tedy z octanu vápenatého  $\text{CaOc}$ ), konkrétně variantu 2 a to přímo během měření entalpie reakce srážení BRU v kalorimetru popsaném v kapitole 4.3.1. Měření velikosti částic probíhalo v prostředí 40 ml ethanolu, do kterého bylo vždy přidáno 0,8 g sypkého práškového vzorku. Před samotným měřením nebylo třeba vzorek nijak upravovat (například dispergovat částice vzorku pomocí ultrazvuku), vzorek byl dostatečně sypký.

Pro měření velikosti částic bylo vybráno pět vzorků s označením koncentrací brushit 45+47, 35+37, 25+26, 20+21 a 15+17, kdy menší číslo vždy vyjadřuje označení koncentrace soli  $\text{NH}_4\text{P}$  v jednotkách mmol a vyšší číslo vždy označení koncentrace  $\text{CaOc}$  v jednotkách mmol.

Výsledkem měření velikosti částic je distribuční křivka získaná pro všech pět vzorků. Příklad jedné z nich můžeme vidět na následujícím obrázku 30. Jak je z tohoto obrázku patrné, distribuční křivka nám udává zastoupení jednotlivých velikostí částic ve vzorku. Kromě celé křivky nám software přístroje také automaticky označí charakteristické hodnoty, které jsou na obrázku 30 také uvedeny. Hodnota  $d_{10}$  (na obrázku uvedeno jako  $d(0.1)$ ) vyjadřuje, že 10 % částic vzorku není větších než  $9,734 \mu\text{m}$ . Hodnota  $d_{50}$  (na obrázku uvedeno jako  $d(0.5)$ ) vyjadřuje, že 50 % částic vzorku není větších než  $24,998 \mu\text{m}$ . Hodnota  $d_{90}$  (na obrázku uvedeno jako  $d(0.9)$ ) vyjadřuje, že 90 % částic vzorku není větších než  $57,094 \mu\text{m}$ .



Obrázek 30 – distribuční křivka velikosti částic u vzorku označeného jako brushit 45.

Distribuční křivky pěti měřených vzorků se vizuálně nijak nelišily, proto je zde jako názorný příklad uvedena pouze jedna. Důležitým poznatkem tohoto měření bylo však procentuální zastoupení velikosti částic u každého proměřeného vzorku, které jsou pro jednotlivé koncentrace roztoků použitých při měření srážení BRU uvedeny v tabulce 10.

Z toho tedy vyplývá, že se charakter děje srážení BRU při použití různých koncentrací roztoku nijak neměnil a vznikaly částice o podobných velikostech bez ohledu na danou koncentraci.

Tabulka 10: Procentuální zastoupení velikosti částic vyjádřené v procentech (%) pro jednotlivé koncentrace roztoků použitých při srážení BRU.

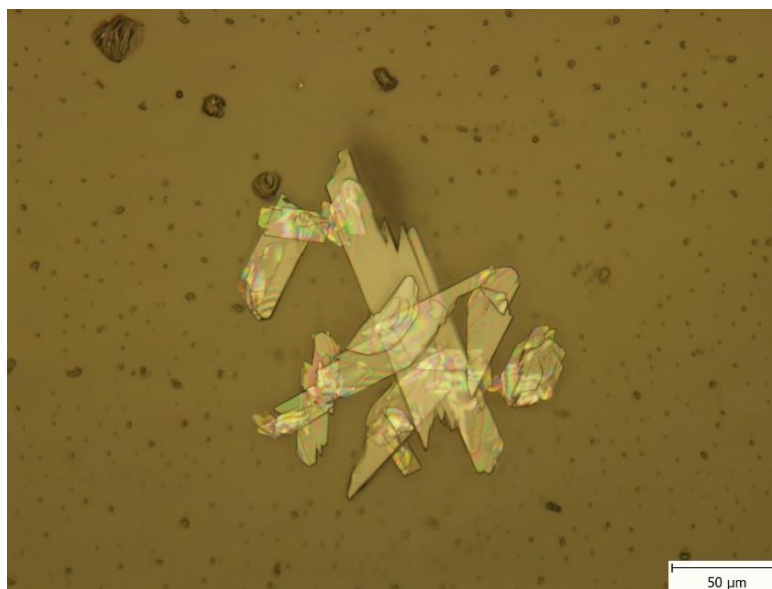
Měření	Označení koncentrace $c$ (mmol)	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	45+47	9,734	24,998	57,094
2	35+37	9,612	24,047	54,557
3	25+26	10,55	26,133	57,885
4	20+21	13,274	30,466	63,044
5	15+17	11,067	24,28	48,701

#### 4.2.6 Optická mikroskopie

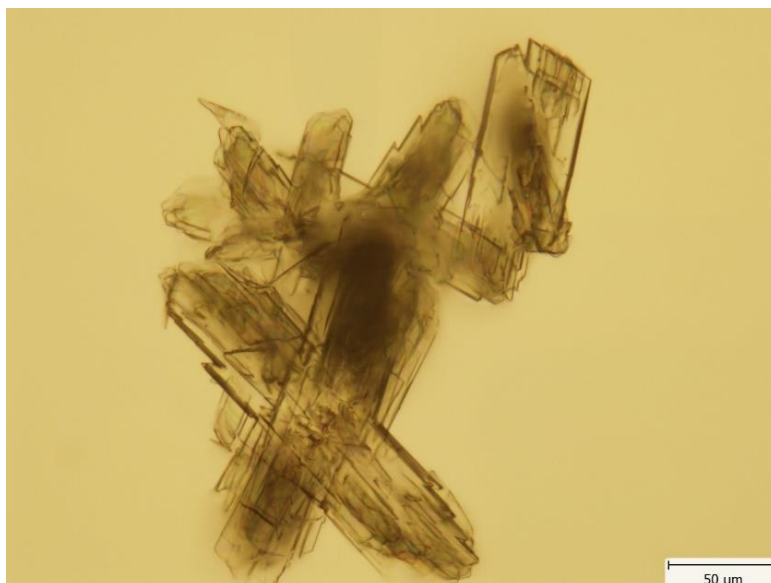
Vzorky, které byly odeslány na pozorování v optickém mikroskopu, byly produktem syntézy č. 2 (z octanu vápenatého), varianty 1 i 2.

Pod optickým mikroskopem bylo patrné, že brushit vytváří ploché destičky, které se občas dokonce navzájem překrývají. Některé krystalky tvořily hvězdičkovité útvary. Velikost krystalků pod mikroskopem je u obou vzorků téměř stejná, tzn. 50  $\mu\text{m}$ .

Na následujících obrázcích 31a), 31b) a 31c) můžeme vidět vzorky brushitu pod optickým mikroskopem.



Obrázek 31a) – ploché překrývající se destičky, BRU z varianty 1.



Obrázek 31b) – ploché překrývající se destičky, BRU z varianty 2.



Obrázek 31c) – brushit tvořící hvězdičkovité útvary, BRU z varianty 2.

Tvar krystalů brushitu odpovídal krystalům nalezeným v literatuře [39]. Tyto krystaly také tvořily ploché hladké destičky.

### 4.3 Srážení brushitu

Pro srážení brushitu byl finálně zvolen postup syntézy č. 2 (syntéza pomocí octanu vápenatého), který se dále dělil na variantu 1 a 2. Pro každé jednotlivé srážení byly vždy použity dva roztoky. Jeden z nich byl umístěn ve 100 ml reakčním kelímku, druhý v 5 ml stříkačce (v případě zdvojeného izoperibolického kalorimetru), nebo byly tyto roztoky umístěny do měrné a referentní cely (v případě měření v kalorimetru s tepelným tokem). Umístění těchto roztoků se lišilo danou variantou (pospáno v experimentální části). Tímto postupem vznikla bez jakýchkoliv dalších úprav a vedlejších nežádoucích reakcí požadovaná látka (brushit), která se nacházela ve 100 ml reakčním kelímku. K jejímu srážení docházelo velmi rychle.

Brushit nacházející se v kelímku po reakci byl následně přefiltrován a vysušen dle postupu v experimentální práci a dále použit pro některé metody charakterizace.

#### 4.3.1 Zdvojený izoperibolický kalorimetr

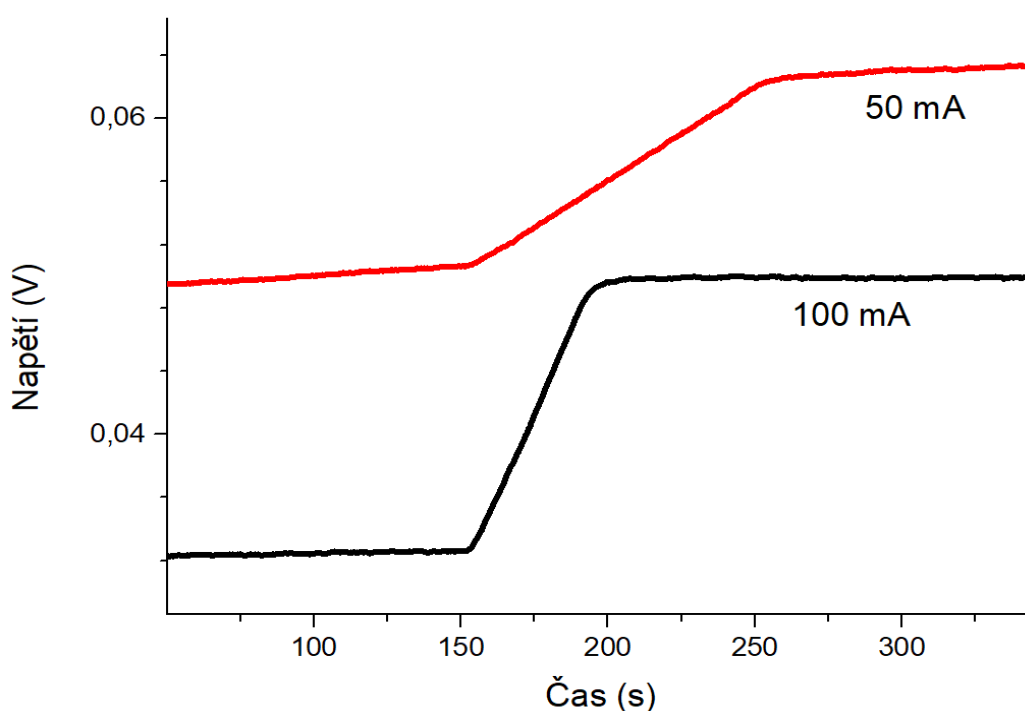
Reakce probíhající ve zdvojeném izoperibolickém kalorimetru jsou časově daleko méně náročné než v kalorimetru C80. Měření zahrnující ustalování v kalorimetru a vlastní měření reakce probíhají relativně rychle (řádově minuty) a můžeme tak rychle pozorovat jejich průběh a výsledek.

Před měřením vlastní reakce byla nejprve provedena kalibrace kalorimetru pomocí reakčního kelímku se 105 ml destilované vody (což je výsledný objem kapaliny při vlastní reakci). Hodnota odporového tělíska použitého v tomto experimentu pro kalibraci byla přesně stanovena na hodnotu odporu  $R = 46,96 \Omega$  a hodnota proudu zdroje na hodnoty 97,91 mA (teoreticky 100 mA) a 48,99 mA (teoreticky 50 mA). Experiment probíhal při teplotě 25 °C (s použitím termostatu). Kalibrace byla provedena dle postupu popsaného v experimentální části pětkrát pro hodnotu proudu 48,99 mA a dvakrát pro hodnotu proudu 97,91 mA. Na následujícím obrázku 32 jsou vyobrazeny dvě kalibrační křivky, ze kterých bylo třeba odečíst rozdíl napětí  $\Delta U$  (V) potřebný pro výpočet kalibrační konstanty  $K$ . Pomocí známého průběhu kalibrační křivky byla určena endotermní či exotermní povaha vlastních reakčních dějů, protože kalibrace je děj exotermní (exo je tedy orientováno jako směr skoku k vyšším hodnotám).

Tabulka 11: Stanovené, naměřené a vypočtené hodnoty potřebné pro finální stanovení kalibrační konstanty  $K$ .

Číslo měření	Čas $t$ (s)	Teplo $Q$ (J)	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Kalibrační konstanta $K$ (J/V)
1	90,6	10,211	0,00954	1070,34
2	100,2	11,293	0,0108915	1036,86
3	80,4	9,062	0,008437	1074,02
4	90,26	10,173	0,00974	1044,43
5	100,29	11,303	0,01053	1073,43
6	40,39	18,183	0,01728	1052,23
7	40,3	18,142	0,0172	1054,77
			<b>Průměr kalibrační konstanty <math>K</math></b>	$1058,0 \pm 14,8$

Pomocí výpočtů uvedených v experimentální části byla zjištěna průměrná hodnota kalibrační konstanty. Výsledná hodnota kalibrační konstanty  $K$  použitá pro výpočty reakčních tepel je 1058,01 (J/V).



Obrázek 32 – příklady naměřených kalibračních křivek pro teoretické hodnoty proudu 50 mA a 100 mA.



## ***Předběžné reakce***

Po kalibraci kalorimetru a určení kalibrační konstanty následovalo měření tzv. předběžných reakcí. Do předběžných reakcí byla zařazena nejprve měření tepel jednotlivých reakcí obou reakčních komponent spolu navzájem a poté také jejich tepla zřed'ovací. Cílem předběžných reakcí bylo nalezení nejvhodnějšího experimentálního uspořádání pro přesné stanovení entalpie reakce srážení BRU.

Pro provedení a sledování předběžných reakcí byla zvolena syntéza brushitu č. 2, která se nadále dělila na variantu 1 a 2 (rychlé srážení bez potřebných úprav např. pH). Postupy všech těchto předběžných reakcí jsou detailně popsány a vysvětleny v experimentální části této diplomové práce.

Cílem stanovení předběžných reakcí bylo zjistit, jakých hodnot reakční entalpie dosahují jednotlivé komponenty samostatně i v reakci spolu navzájem. Děje byly často velice složité (daleko složitější, než se očekávalo). Cílem bylo také jejich zjednodušení.

Pro měření předběžných reakcí bylo velice obtížné najít vhodné podmínky, a proto bylo měření opakováno několikrát, mnohdy neúspěšně. Mnohokrát byly změněny například navážky jednotlivých komponent. Mnohokrát bylo také změněno uspořádání jednotlivých komponent (jaká komponenta bude v reakčním kelímku, jaká v reakční stříkačce).

Pomocí zdvojeného izoperibolického kalorimetru a programu *Origin* byla zjištěna změna napětí  $\Delta U$  (V) potřebná k následnému výpočtu hodnoty tepla  $Q$  (J) srážecích i zřed'ovacích reakcí jednotlivých komponent, tak jak je vyhodnocení křivek popsáno v teoretické části této práce.

Na následujících obrázcích 33a), 33b) a 33c) jsou znázorněny příklady výsledných křivek ke stanovení **varianty 1**. Pomocí rozdílu napětí odečteného z těchto křivek bylo následně za použití kalibrační konstanty vypočteno příslušné reakční či zřed'ovací teplo daných komponent. Výsledky vyhodnocení těchto křivek jsou uvedeny v tabulce 12. Znaménko mínus před číslem vyjadřuje, že se jedná o exotermní děj, číslo s kladnou hodnotou pak označuje endotermní děj (tak jak je pro entalpii reakce definováno v termodynamice).

Tabulka 12: Výsledná reakční a zředovací tepla jednotlivých reakčních komponent pro variantu 1 a variantu 2 (hodnoty jsou uvedeny v J na množství z jednoho měření).

Varianta	Reakční teplo $Q$ (J)	Zředovací teplo $Q$ (J)	
	NH <sub>4</sub> P + CaOc	NH <sub>4</sub> P	CaOc
Varianta 1	22,40	1,59	-46,15
	17,97	4,71	-34,07
	-	-0,56	-35,62
	-	2,51	-37,37
	-	1,11	-
	-	2,54	-
<b>Průměr tepla <math>Q</math></b>	20,19 ± 3,13	2,21 ± 1,48	-38,30 ± 5,40
<b>Varianta 2</b>	13,65	2,89	2,11
	21,17	-1,27	1,91
	-	-0,34	2,15
	-	-0,34	-
	-	1,81	-
	-	0,87	-
<b>Průměr tepla <math>Q</math></b>	17,41 ± 5,32	1,25 ± 0,98	2,06 ± 0,13

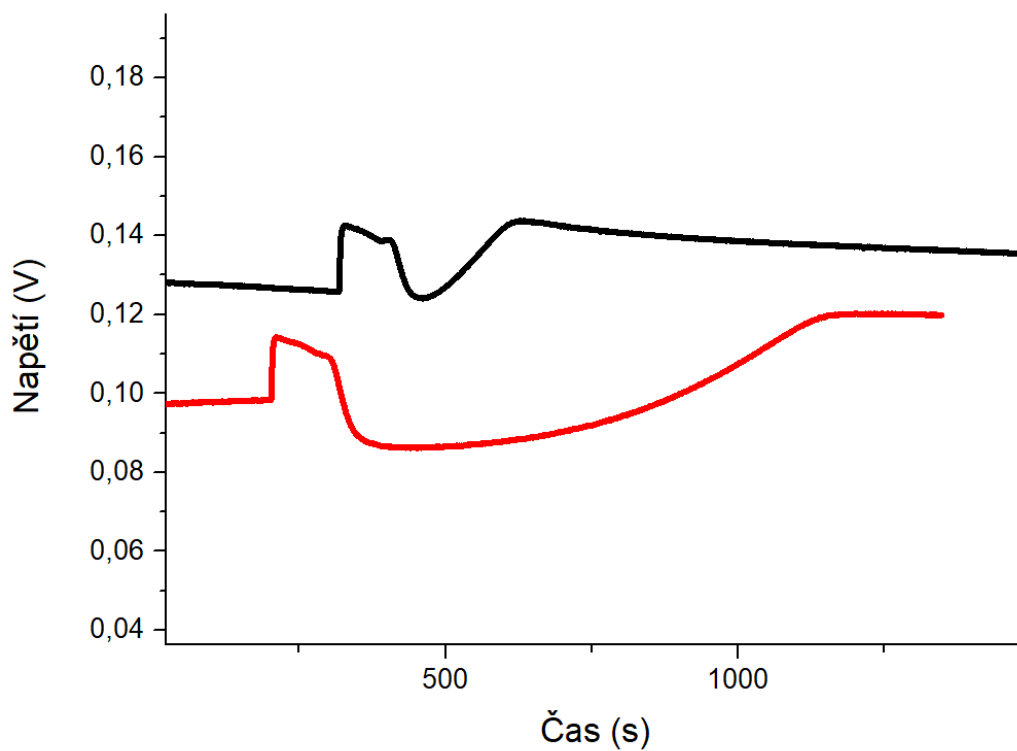
Červeně vyznačené hodnoty nebyly započítány do celkového průměru.

Hodnota vyznačená tmavě modrou barvou byla dle pokynu vyučujícího vypočtena jako průměr kladných i záporných hodnot zředovacího tepla amonné soli varianty 2 (polovina experimentálních křivek byla endotermní povahy, polovina exotermní povahy a nebylo to chybou prohození měrné a referentní části).

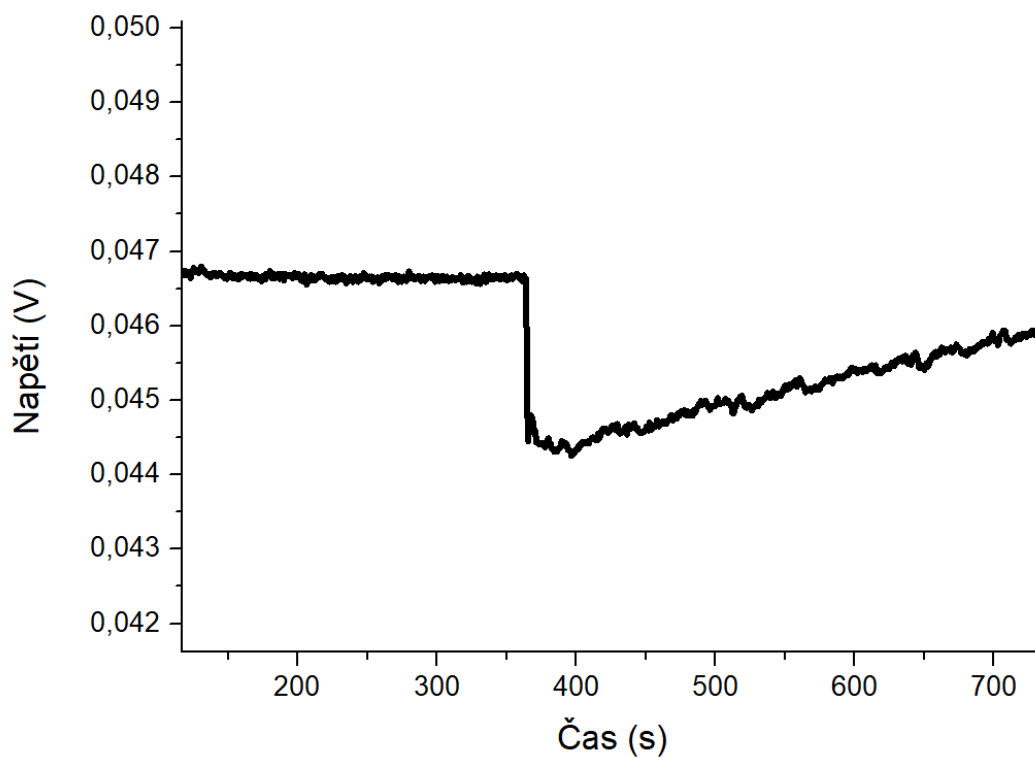
U všech připravených roztoků byla rovněž naměřena a zprůměrována hodnota pH, uvedená v následující tabulce 13 spolu s výtěžkem BRU při reakci.

Tabulka 13: Naměřené pH výchozích roztoků, výsledného roztoku a hmotnost výtěžku BRU ze syntézy č. 2.

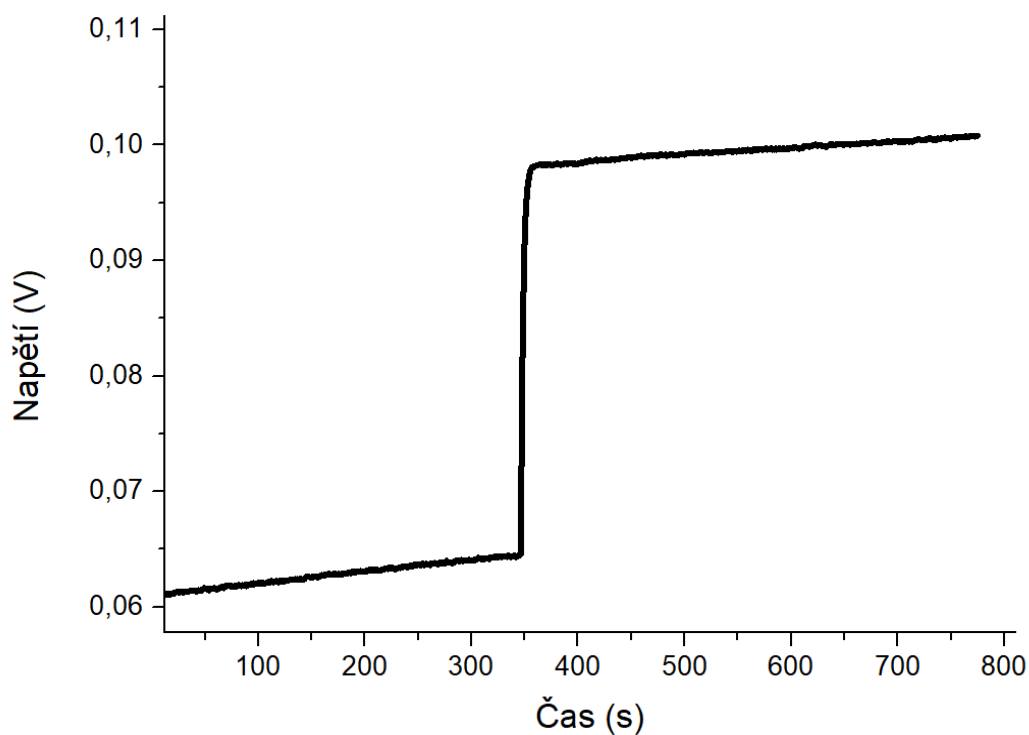
	pH NH <sub>4</sub> P	pH CaOc	pH výsledného roztoku	Výtěžek BRU $m$ (g)
<b>Varianta 1</b>	4,525	7,681	5,106	1,096
<b>Varianta 2</b>	4,454	8,068	5,083	0,974



Obrázek 33a) – křivky popisující změnu napětí při reakci amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$  s  $\text{CaO}$  varianty 1, složitý průběh děje.

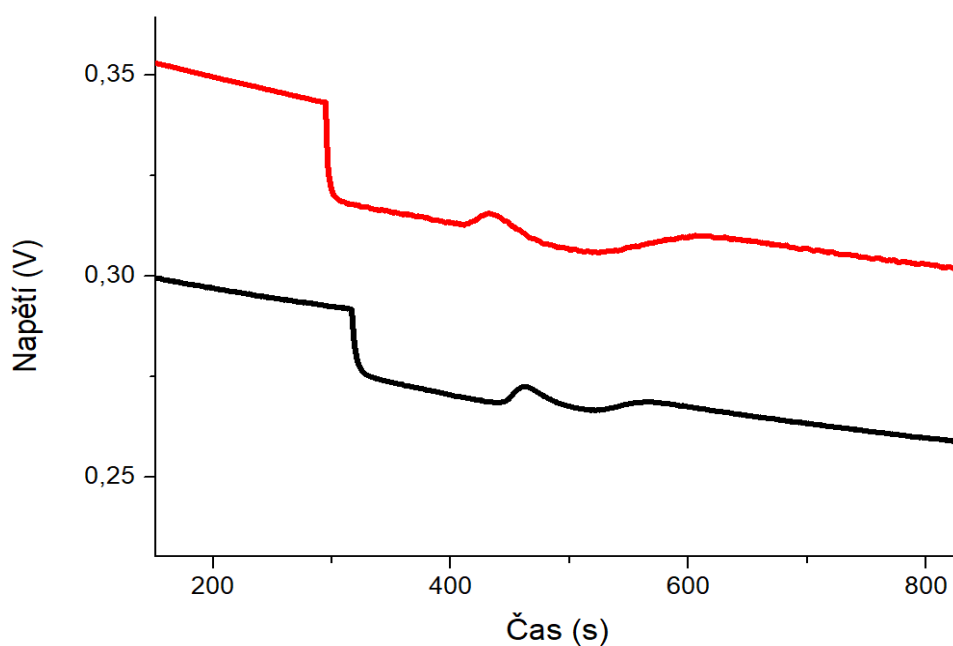


Obrázek 33b) – křivka popisující změnu napětí při stanovení zředovacího tepla  $\text{NH}_4\text{P}$  varianty 1, jednoznačně endotermní děj.

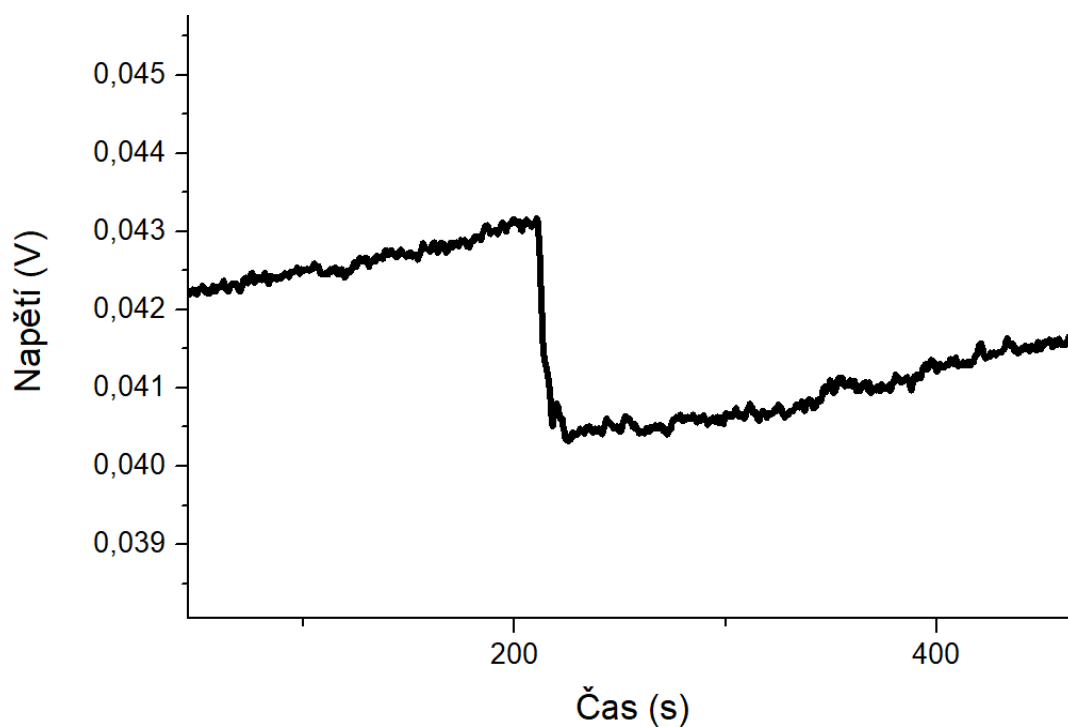


Obrázek 33c) - křivka popisující změnu napětí při stanovení zředovacího tepla CaOc varianty 1, jednoznačně exotermní děj

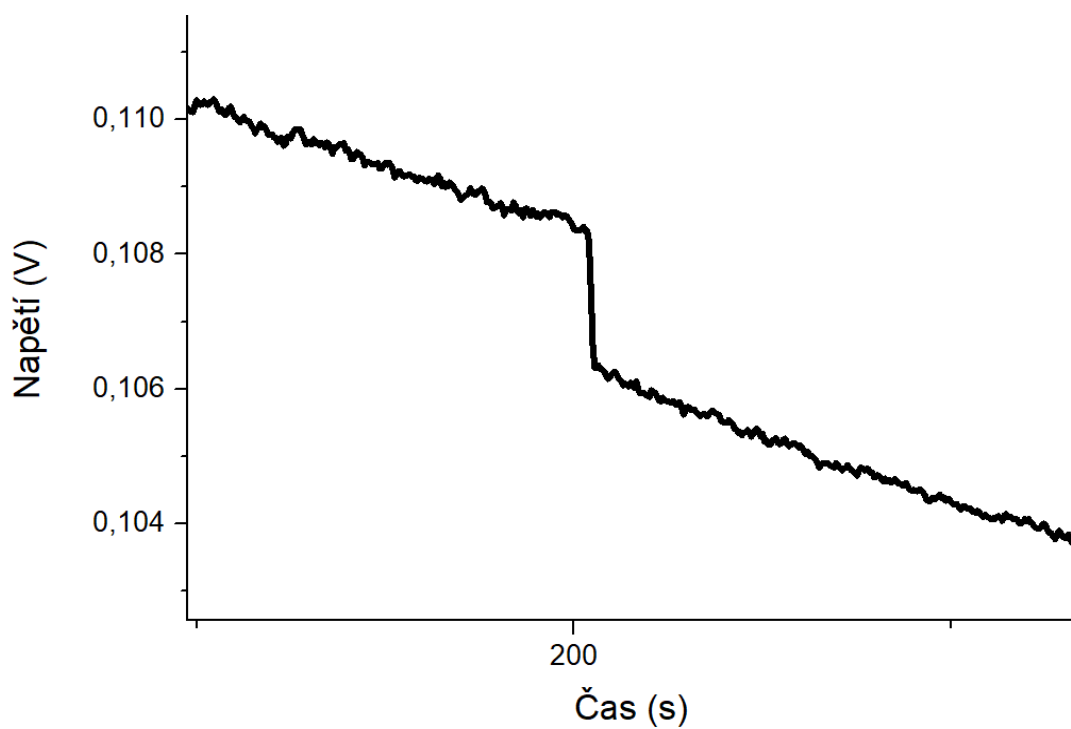
Na následujících obrázcích 34a), 34b) a 34c) jsou znázorněny příklady výsledných křivek ke stanovení **varianty 2**. Pomocí rozdílu napětí odečteného z těchto křivek bylo následně za použití kalibrační konstanty vypočteno příslušné reakční či zředovací teplo daných komponent. Vyhodnocení těchto křivek je uvedeno v tabulce 12.



Obrázek 34a) - křivky popisující změnu napětí při reakci CaOc a NH<sub>4</sub>P varianty 2, složitý průběh děje.



Obrázek 34b) - křivka popisující změnu napětí při stanovení zřed'ovacího tepla CaOc varianty 2, jednoznačně endotermní děj.



Obrázek 34c) - křivka popisující změnu napětí při stanovení zřed'ovacího tepla NH<sub>4</sub>P varianty 2, na tomto obrázku jednoznačně endotermní děj.

Při hledání ideálních podmínek pro měření byl několikrát měněn postup. Proto se mnohokrát začínalo s experimenty úplně od začátku. Z tohoto důvodu byla měřena ještě reakční tepla také u sledu následujících reakcí, jejichž výsledky jsou podrobně popsány v tabulce 14, 15 a 16. Protože byl průběh získaných závislostí změny napětí na čase komplikovaný, tak byla kromě celkového reakčního tepla vyhodnocena také tepla dílčích reakcí tak, jak je graficky zobrazeno na obrázku 35a). Dílčí tepla ani celkové teplo nemohlo být vyhodnoceno podle běžně používaného postupu (popsaného v teoretické části, kde se bere vzdálenost v hodnotě 0,63 ze vzdálenosti proložených rovnoběžek), ale byly určeny jako rozdíl vzdáleností proložených linií tak, jak je zachyceno na obrázku 35 a).

Tabulka 14: Změny napětí a následně vypočtená reakční tepla syntézy BRU, kdy se amonná sůl nachází ve 100 ml reakčním kelímku a octan v 5 ml stříkačce. Roztok amonné soli byl připraven rozpuštěním 6,9339 g v 1000 ml odměrné baňce a roztok octanu rozpuštěním 8,3047 g v 50 ml odměrné baňce.

Vzorek	CaOc + NH <sub>4</sub> P	CaOc + NH <sub>4</sub> P	CaOc + NH <sub>4</sub> P	CaOc + NH <sub>4</sub> P
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 1 (V)</b>	0,02267	0,02793	0,02479	0,0257
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 2 (V)</b>	0,01896	0,02187	0,02165	0,02354
<b>Rozdíl napětí reakce <math>\Delta U</math> (V)</b>	0,0163	0,02054	0,02519	0,02163
<b>Teplo <math>Q</math> 1 (J)</b>	23,99	29,55	26,23	27,19
<b>Teplo <math>Q</math> 2 (J)</b>	20,06	23,14	22,91	24,91
<b>Teplo reakce <math>Q</math> (J)</b>	17,25	21,73	26,65	22,88

Výsledné pH reakčního roztoku bylo 5,092 a výtěžek z této syntézy byl 2,03 g BRU.

Vzhledem k nečekanému složitému průběhu sledované reakce vzniku BRU byla reakce provedena jako celková i částečná a vzniklý produkt byl podroben analýze. Po sloučení obou reakčních komponent v kalorimetru se v prvním případě nechala reakce dokončit celá až do konce tak jak zachycuje křivka 35a), ve druhém případě se tato reakce zastavila po prvním znatelném poklesu napětí (na obrázku 35a) vyobrazeno červenou šipkou). BRU z tohoto nedokončeného procesu byl přefiltrován a po vysušení analyzován. Přefiltrovaný roztok byl ponechán v baňce další 2 hodiny při laboratorní teplotě a po 2 hodinách byl znatelný další nárůst krystalů BRU, které byly následně přefiltrovány a také charakterizovány.

Tabulka 15: Změny napětí a následně vypočtená reakční tepla syntézy BRU, kdy se octan nachází ve 100 ml reakčním kelímku a amonná sůl v 5 ml stříkačce. Roztok octanu byl připraven rozpuštěním 8,3035 g v 1000 ml odměrné baňce a roztok amonné soli rozpuštěním 5,5219 g v 50 ml odměrné baňce.

Vzorek	CaOc + NH <sub>4</sub> P	CaOc + NH <sub>4</sub> P
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 1 (V)</b>	0,01934	0,01785
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 2 (V)</b>	0,01695	0,01592
<b>Rozdíl napětí reakce <math>\Delta U</math> (V)</b>	0,01228	0,01151
<b>Teplo <math>Q</math> 1 (J)</b>	20,46	18,89
<b>Teplo <math>Q</math> 2 (J)</b>	17,93	16,84
<b>Teplo reakce <math>Q</math> (J)</b>	12,99	12,18

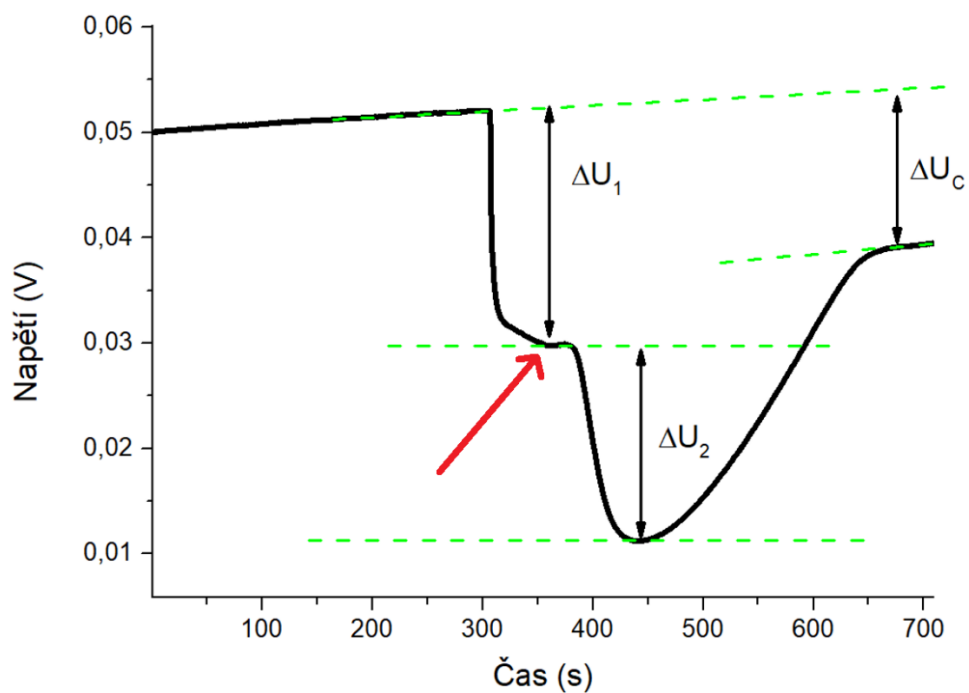
Výsledné pH reakčního „dokončeného“ roztoku bylo 4,914 a výtěžek z této syntézy byl 0,94 g BRU. Výsledné pH reakčního „nedokončeného“ roztoku (roztoku ihned po filtraci) bylo 4,971 a výtěžek z této syntézy byl 0,61 g BRU. Výsledné pH reakčního roztoku přefiltrovaného po 2 hodinách bylo 5,014 a výtěžek z této syntézy byl 0,18 g BRU.

Tabulka 16: Změny napětí a následně vypočtená reakční tepla syntézy BRU, kdy se octan nachází ve 100 ml reakčním kelímku a amonná sůl v 5 ml stříkačce. Roztok octanu byl připraven rozpuštěním 8,3044 g v 1000 ml odměrné baňce a roztok amonné soli rozpuštěním 6,935 g v 50 ml odměrné baňce.

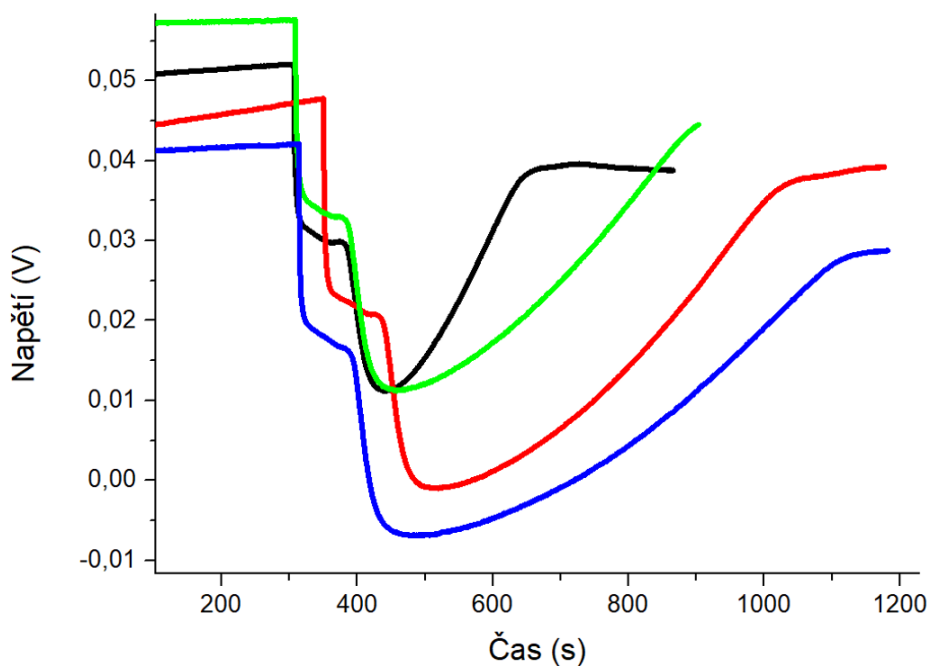
Vzorek	CaOc + NH <sub>4</sub> P	CaOc + NH <sub>4</sub> P
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 1 (V)</b>	0,02066	0,01962
<b>Rozdíl napětí <math>\Delta U</math> 2 (V)</b>	0,01759	0,02068
<b>Rozdíl napětí reakce <math>\Delta U</math> (V)</b>	0,01306	0,01231
<b>Teplo <math>Q</math> 1 (J)</b>	21,86	20,76
<b>Teplo <math>Q</math> 2 (J)</b>	18,61	21,88
<b>Teplo reakce <math>Q</math> (J)</b>	13,82	13,02

Výsledné pH reakčního roztoku bylo 4,907 a výtěžek z této syntézy byl 1,08 g BRU.

Na následujících obrázcích 35a), 35b), 35c) a 35d) jsou znázorněny příklady pokusných křivek při hledání ideálních podmínek. Pomocí rozdílu napětí odečteného z těchto křivek bylo následně za použití kalibrační konstanty vypočteno příslušné reakční či zředovací teplo daných komponent. Vyhodnocení těchto křivek je uvedeno v tabulkách 14, 15 a 16.

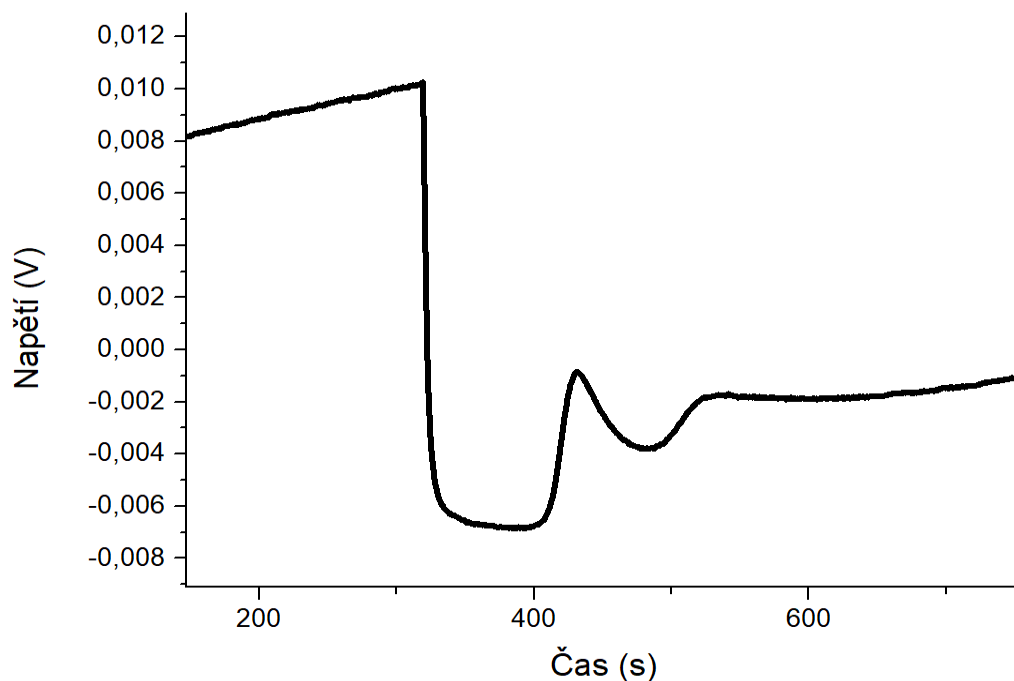


Obrázek 35a) – výsledná křivka k tabulce 14 a zároveň popis vyhodnocení u pokusných měření. Hodnoty  $\Delta U_1$  a  $\Delta U_2$  popisují rozdíl napětí v prvních dvou endotermních krocích, hodnota  $\Delta U_c$  popisuje rozdíl napětí celé reakce. Červená šipka poukazuje na bod pozastavení reakce.

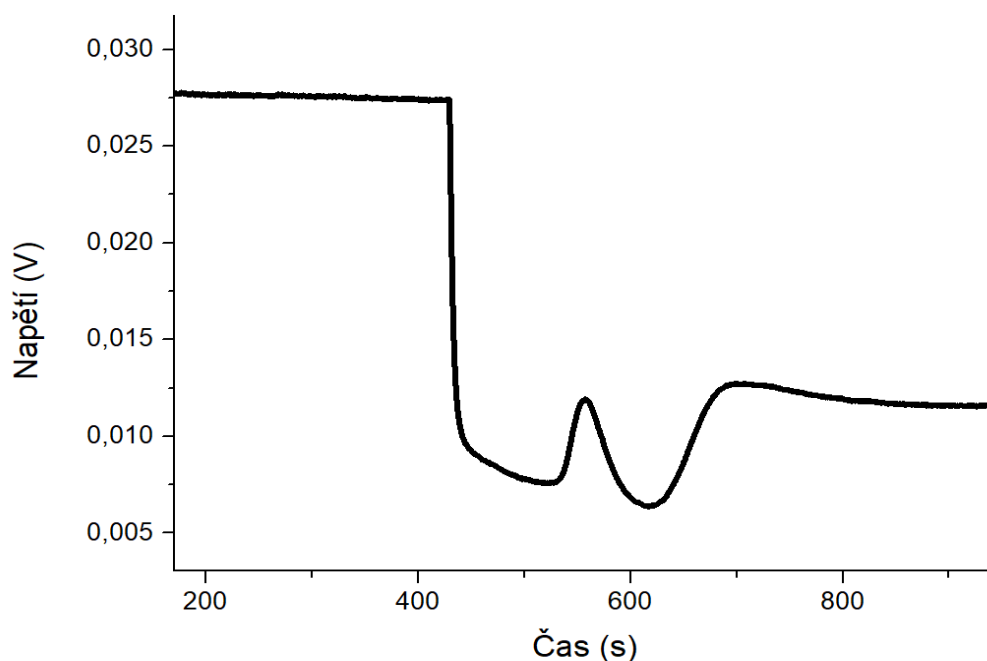


Obrázek 35b) – výsledné křivky reakcí s výsledky uvedenými v tabulce 14 - ověření toho, že měření je reprodukovatelné.





Obrázek 35c) – výsledná křivka reakce s výsledky uvedenými v tabulce 15



Obrázek 35d) – výsledná křivka reakce s výsledky uvedenými v tabulce 16.

Od experimentu se očekávala jednoduchost reakčních dějů. Provedené experimenty však jasně ukazují, že vznik BRU je děj složitý (minimálně dvoustupňový) a cílem pomocných reakcí bylo jejich složitost snížit (na jednostupňový proces). To se nepodařilo. Ze všech těchto popsaných a provedených postupů byl vyroben brushit, jak později ukázaly charakterizační metody. Pro následující kapitolu *Srážecí reakce pro různé koncentrace* byla finálně zvolena

varianta 2, která byla výhodnější, jelikož zředovací teplo amonné soli  $\text{NH}_4\text{P}$  u varianty 1 bylo příliš vysoké. Octan vápenatý použitý pro přípravu roztoků v následující kapitole byl vždy v nadbytku z důvodu nepřesnosti v počtu molekul hydrátové vody.

### ***Srážecí reakce pro různé koncentrace***

Pro provedení a sledování srážecích reakcí pro různé koncentrace byl zvolen postup srážení brushitu ze syntézy č. 2, konkrétně varianty 2. Postupy všech těchto srážecích reakcí pro různé koncentrace jsou detailně popsány a vysvětleny v experimentální části této diplomové práce.

Srážení bylo docíleno pomocí dvou výchozích roztoků, roztoku  $\text{CaOc}$  a  $\text{NH}_4\text{P}$ . Jak je již uvedeno výše, koncentrace roztoku  $\text{CaOc}$  byla taková, aby byl  $\text{CaOc}$  v reakční směsi v nadbytku oproti stechiometrii reakce uvedené jako rovnice (7). Postupné snižování koncentrace reakčních roztoků bylo zvoleno z důvodu zjištění, při jaké nejmenší koncentraci je možné BRU syntetizovat a zároveň stanovit jeho reakční teplo pomocí zdvojeného izoperibolického kalorimetru. Po sloučení obou roztoků ze stříkačky a kelímku se v reakční nádobce ve všech případech koncentrací vytvořil brushit, jak bylo později zjištěno pomocí charakterizačních metod (výsledky jsou již popsány výše). U všech výchozích i výsledných roztoků bylo naměřeno pH (uvedeno v tabulce 17)

Tabulka 17: Naměřené hodnoty pH u původních a výsledných roztoků.

<b>Označení koncentrace <math>c</math> (mmol)</b>	<b>pH původního roztoku</b>		<b>pH výsledného roztoku</b>
	<b>CaOc</b>	<b>NH<sub>4</sub>P</b>	<b>CaOc + NH<sub>4</sub>P</b>
45+47	7,379	4,440	5,209
35+37	7,347	4,548	5,064
25+26	7,354	4,526	5,195
20+21	7,391	4,601	5,490
17+18	7,356	4,585	5,528
15+17	7,327	4,589	5,304
10+11	7,088	4,606	5,909
7,5+8	7,513	4,653	6,034

V následujících tabulkách 18 až 25 jsou uvedeny hodnoty jednotlivých rozdílů napětí reakčních křivek i celkový rozdíl napětí reakce. Tyto hodnoty byly použity pro následný výpočet reakčního tepla. Červeně vyznačené hodnoty nebyly započítány do celkového průměru.

Tabulka 18: Hodnoty jednotlivých rozdílů napětí (1 a 2) i celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočty reakčních tepel.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U 1$ (V)	Rozdíl napětí $\Delta U 2$ (V)	Rozdíl napětí reakce $\Delta U$ (V)	Teplo $Q 1$ (J)	Teplo $Q 2$ (J)	Teplo reakce $Q$ (J)
CaOc 47mmol+NH4P 45mmol	1	0,01498	0,01444	0,00769	15,85	15,28	8,14
	2	0,02018	0,02052	0,01791	21,35	21,71	18,95
	3	0,02445	0,0333	0,01732	25,87	35,23	18,32
	4	0,01696	0,0174	0,01058	17,94	18,41	11,19
	5	0,02069	0,02553	0,01469	21,89	27,01	15,54
	6	0,01795	0,0241	0,01166	18,99	25,50	12,34
	7	0,02081	0,0276	0,0156	22,02	29,20	16,50
				<b>Průměr</b>	20,56	24,62	14,42
				<b>Směrodatná odchylka</b>	3,27	6,76	3,99

Tabulka 19: Hodnoty jednotlivých rozdílů napětí (1 a 2) i celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočty reakčních tepel.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U 1$ (V)	Rozdíl napětí $\Delta U 2$ (V)	Rozdíl napětí reakce $\Delta U$ (V)	Teplo $Q 1$ (J)	Teplo $Q 2$ (J)	Teplo reakce $Q$ (J)
CaOc 37mmol+NH4P 35mmol	1	0,01142	0,01523	0,01333	12,08	16,11	14,10
	2	0,01254	0,01838	0,01209	13,27	19,45	12,79
	3	0,01139	0,01502	0,01348	12,05	15,89	14,26
				<b>Průměr</b>	12,47	17,15	13,72
				<b>Směrodatná odchylka</b>	0,69	1,99	0,81

Tabulka 20: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOC 26mmol+NH4P 25mmol</b>	1	0,00441	4,67
	2	0,00686	7,26
	3	0,00621	6,57
	4	0,00767	8,11
	5	0,00155	1,64
		<b>Průměr</b>	6,65
		<b>Směrodatná odchylka</b>	1,47

Tabulka 21: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOc 21mmol+NH4P 20mmol</b>	1	0,00323	3,42
	2	0,00225	2,38
	3	0,00265	2,80
	4	0,00284	3,00
	5	0,00386	4,08
	6	0,00226	2,39
	7	0,00437	4,62
		<b>Průměr</b>	3,01
		<b>Směrodatná odchylka</b>	0,65

Tabulka 22: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOc 18mmol+NH4P 17mmol</b>	1	0,00309	3,27
	2	0,00405	4,28
	3	0,003197	3,38
	4	0,004016	4,25
	5	0,004601	4,87
	6	0,003412	3,61
	7	0,003906	4,13
		<b>Průměr</b>	3,97
		<b>Směrodatná odchylka</b>	0,57

Tabulka 23: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOc 17mmol+NH4P 15mmol</b>	1	0,002956	3,13
	2	0,003411	3,61
	3	0,003995	4,23
	4	0,003363	3,56
		<b>Průměr</b>	3,63
		<b>Směrodatná odchylka</b>	0,45

Tabulka 24: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

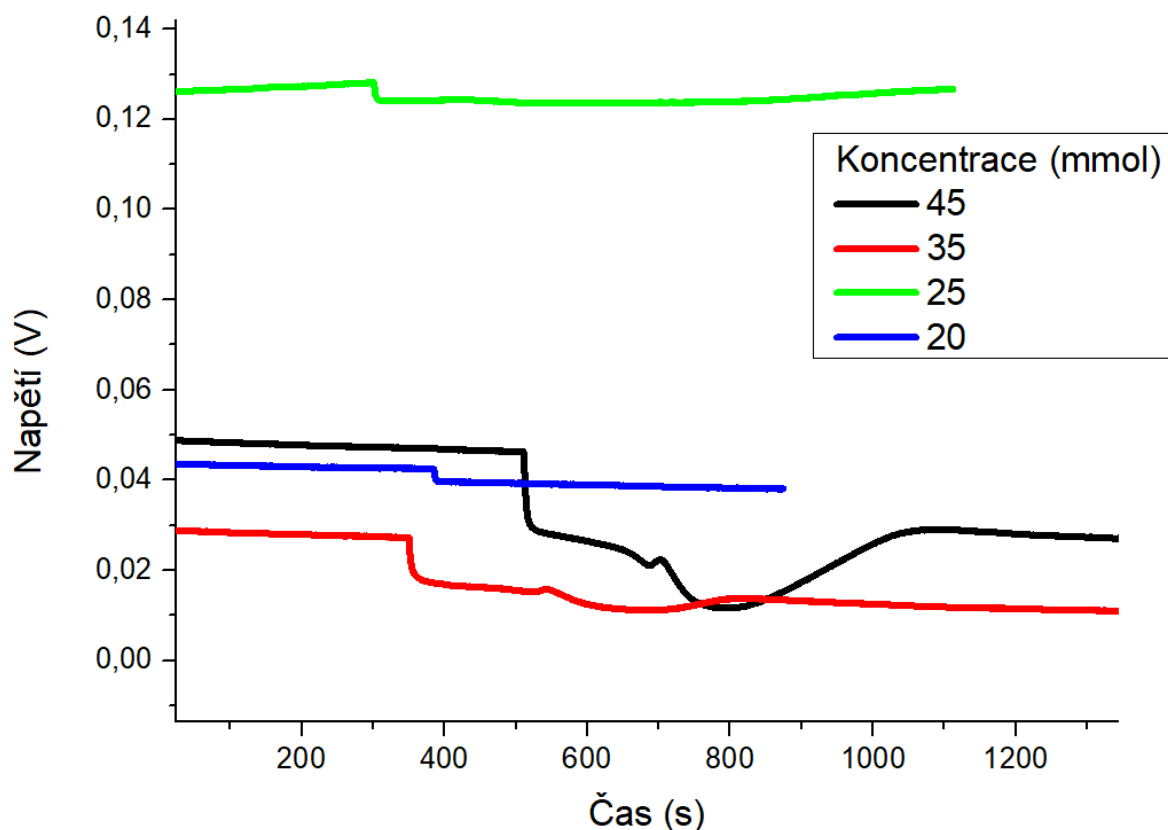
Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOc 11mmol+NH4P 10mmol</b>	1	0,000967	1,02
	2	0,001308	1,38
	3	0,008868	9,38
	4	0,002451	2,59
	5	0,001815	1,92
	6	0,003201	3,39
	7	0,001267	1,34
	8	0,001532	1,62
		<b>Průměr</b>	1,65
		<b>Směrodatná odchylka</b>	0,55

Tabulka 25: Hodnoty celkového rozdílu napětí reakce následně použité pro výpočet reakčního tepla.

Označení koncentrace $c$ (mmol)	Měření	Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	Teplo reakce $Q$ (J)
<b>CaOc 8mmol+NH4P 7,5mmol</b>	1	0,000553	0,59
	2	0,001554	1,64
	3	0,001252	1,32
	4	0,001971	2,09
		<b>Průměr</b>	1,41
		<b>Směrodatná odchylka</b>	0,63

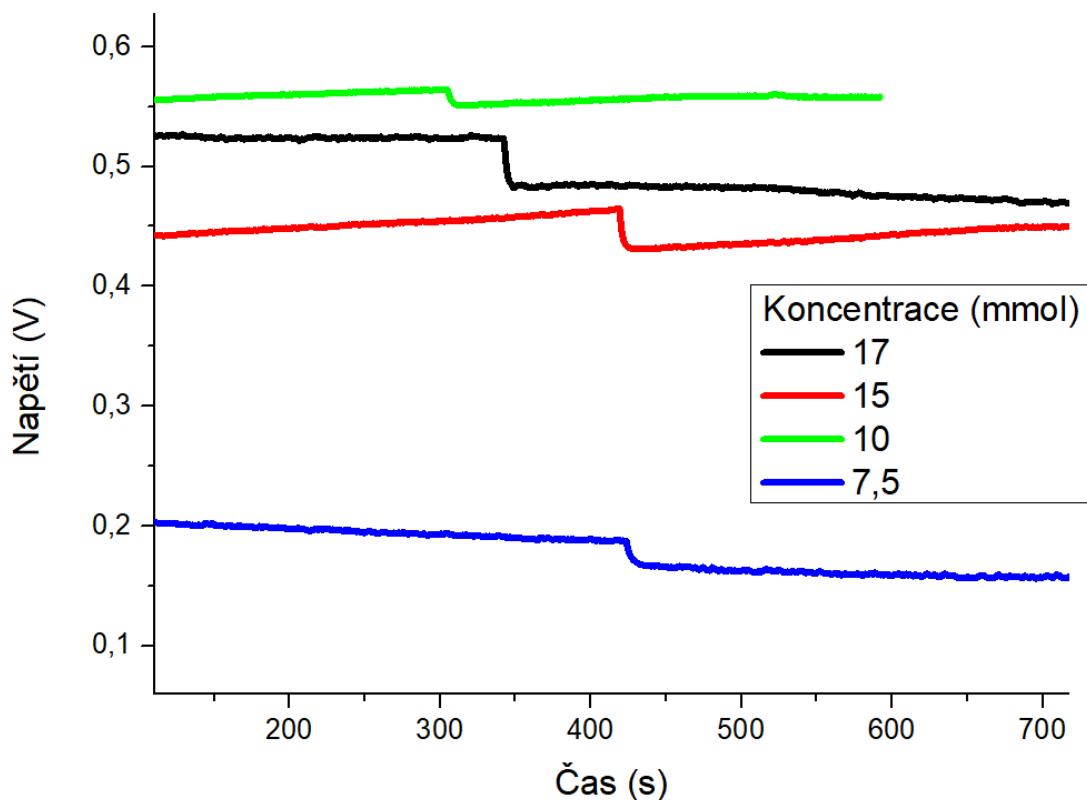
Výsledkem měření při různých koncentracích byla data uvedená v předchozích tabulkách 18 až 25 a také křivky znázorňující průběh složitějších či méně složitých reakčních mechanismů daného děje na obrázku 36a) a 36b). Křivky byly pro větší přehlednost rozděleny do dvou obrázků. Všechna měření pro různé, postupně se snižující koncentrace, byla reprodukovatelná.

Vyhodnocení jednostupňových endotermních křivek pro nižší koncentrace bylo provedeno dle postupu v experimentální části práce, vyhodnocení vícešupňových křivek pro vyšší koncentrace bylo provedeno stejným způsobem, který je uveden na obrázku 35a) v podkapitole *Předběžné reakce*.



Obrázek 36a) - výsledné křivky pro vyšší koncentrace roztoků.

Na obrázku 36a) s vyššími koncentracemi je skutečně vidět charakter a pomalu se snižující složitost povahy reakčních dějů. U koncentrací označených čísly 45 a 35 můžeme pozorovat, jak probíhající děj mění svou povahu (v určitém čase je exotermní, jindy zase endotermní) a má podobu několikasupňové křivky. Tyto složité děje probíhají proti sobě navzájem, jak bylo později potvrzeno pomocí kalorimetru C80 (endotermní i exotermní děje se překrývají). U koncentrace označené číslem 25 můžeme vidět ještě slabý náznak „vlnky“ značící pozůstatek několikasupňové složité křivky u vyšších koncentrací. U koncentrace označené číslem 20 už složité děje neprobíhají, jedná se pouze o jednoduchý jednostupňový děj s endotermní povahou.



Obrázek 36b) – výsledné křivky pro nižší koncentrace roztoků.

Na obrázku 36b) jsou vyobrazeny křivky pro nižší koncentrace reakčních roztoků. U všech označených koncentrací pozorujeme pouze endotermní povahu děje, už zde tak složité děje neprobíhají a děje jdoucí proti sobě se zde vůbec nevyskytují. Jak je vidět na obrázku, s klesající koncentrací roztoku se také snižuje odezva napětí a signál byl velmi ovlivněn šumem přístroje. Proto bylo pro lepší vyhodnocení třeba při nízkých koncentracích signál 10x zesílit.

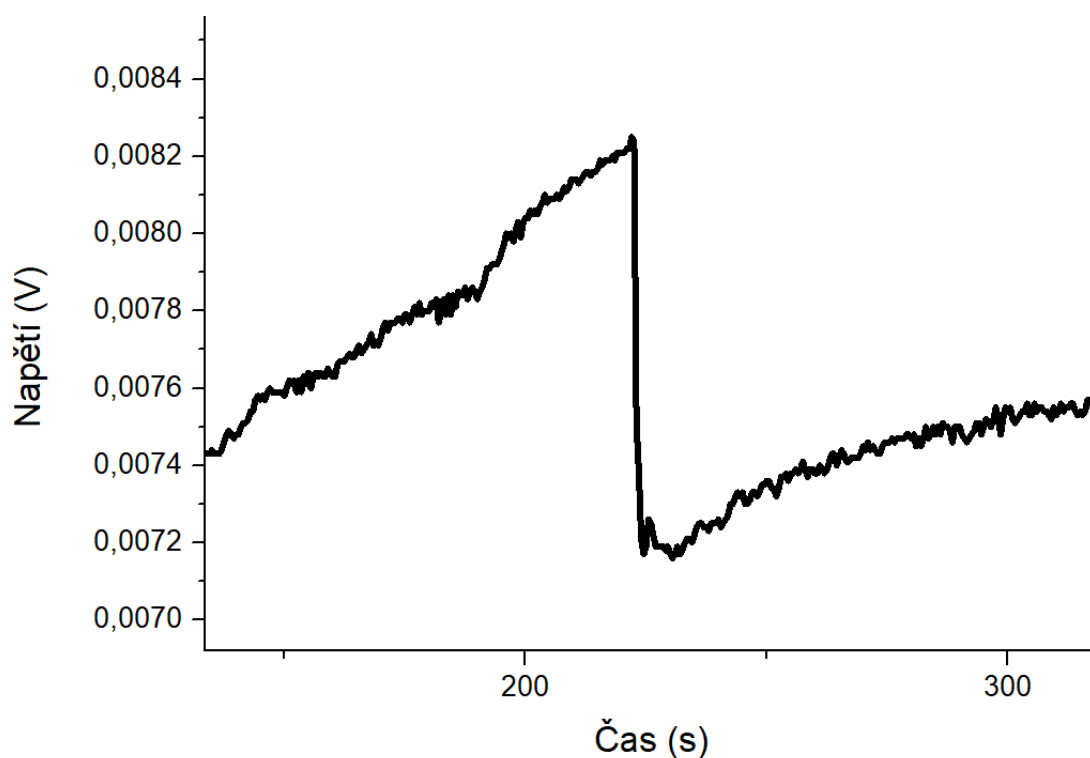
Pokud bychom výsledné křivky ze zdvojeného izoperibolického kalorimetru derivovali, dostali bychom křivky odpovídající tvarem křivkám z kalorimetru C80. Naopak kdybychom křivky z kalorimetru C80 integrovali, dostali bychom křivky odpovídající křivkám ze zdvojeného izoperibolického kalorimetru. Podrobněji to bude popsáno v následující kapitole.

Pro kontrolu měření, zda je stále výraznější odečítané zředovací teplo, byly také naměřeny hodnoty zředovacích tepel jednotlivých komponent u koncentrace označené 17+18 mmol. Hodnoty měření nalezneme v následující tabulce 26. Jak je z výsledků patrné, hodnota zředovacího tepla  $\text{NH}_4\text{P}$  je mírně vyšší než u  $\text{CaOc}$ .

Tabulka 26: Hodnoty rozdílů napětí a zřed'ovacích tepel pro koncentraci 17+18 mmol.

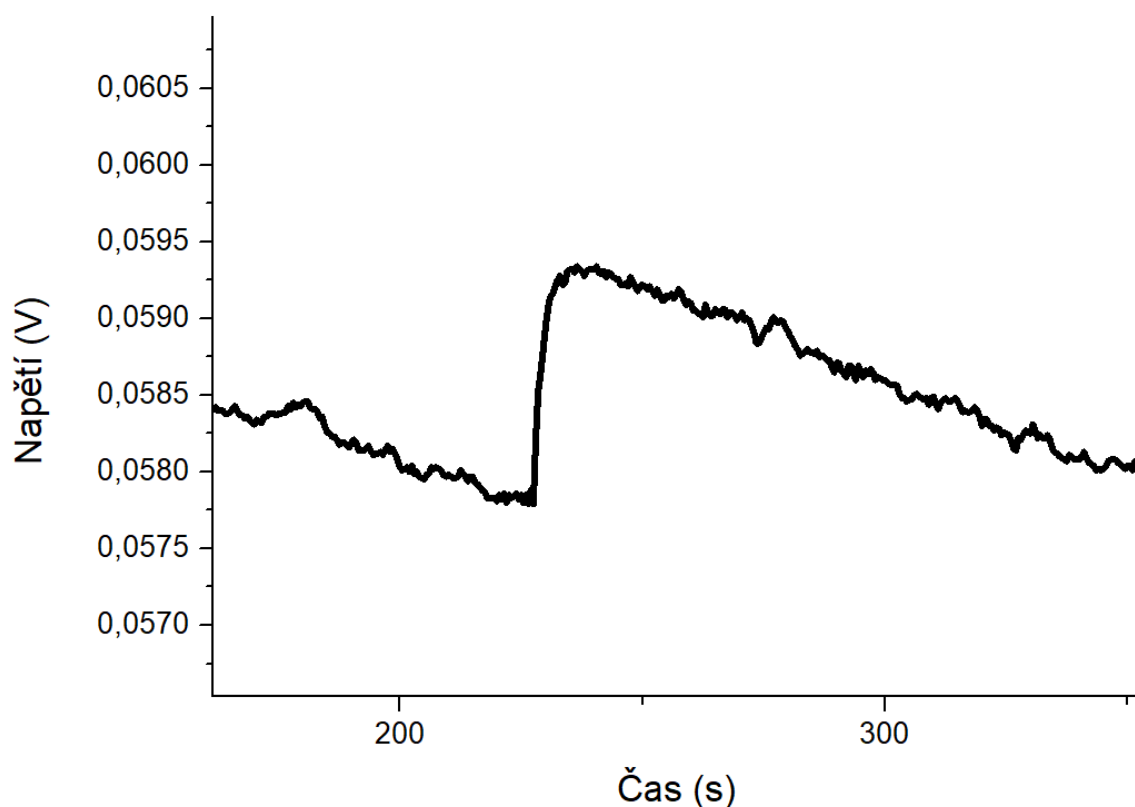
Vzorek	CaO <sub>c</sub> + H <sub>2</sub> O			NH <sub>4</sub> P + H <sub>2</sub> O		
Měření	1	2	3	1	2	3
Rozdíl napětí $\Delta U$ (V)	-0,00111	0,00111	0,001	-0,00166	-0,00106	0,00129
Teplo reakce $Q$ (J)	-1,17	1,17	1,43	-1,76	-1,12	1,36

Na následujících obrázcích 37a) a 37b) jsou znázorněny příklady výsledných křivek ke stanovení zřed'ovacích tepel pro koncentraci označenou 17+18mmol. Pomocí rozdílu napětí odečteného z těchto křivek bylo následně za použití kalibrační konstanty vypočteno příslušné reakční či zřed'ovací teplo daných komponent. Výsledky vyhodnocení těchto křivek jsou uvedeny v tabulce 26. Znaménko mínus před číslem vyjadřuje, že se jedná o exotermní děj, číslo s kladnou hodnotou pak označuje endotermní děj (tak jak je pro entalpii reakce definováno v termodynamice).



Obrázek 37a) - zřed'ovací teplo CaO<sub>c</sub> pro koncentraci 17+18 mmol





Obrázek 37b) - zředovací teplo  $\text{NH}_4\text{P}$  pro koncentraci 17+18 mmol

Stejně jako u vyhodnocení zředovacího tepla  $\text{NH}_4\text{P}$  pro variantu 2, i zde byla polovina experimentálních křivek endotermní povahy a polovina exotermní povahy. Opět to nebylo způsobeno prohozením roztoků v reakčních nádobkách. V průběhu měření bylo sledováno množství teoretického výtěžku oproti experimentálnímu. V následující tabulce 27 jsou uvedeny teoretické a experimentální výtěžky pro různé, postupně se snižující koncentrace. Teoretické výtěžky byly vypočítány na základě chemické rovnice pro postup syntézy č. 2. Jak je vidět z tabulky, experimentální výtěžky neodpovídaly těm teoretickým. Teoretický výtěžek byl vypočítán pomocí známého látkového množství produktu dle chemické rovnice (7) bez zohlednění rozpustnosti brushitu (hodnoty rozpustnosti BRU ve vodě nebyly nalezeny). Pozorovaný rozdíl tedy může souviset s rozpustností BRU (zvláště pro nižší koncentrace), ale také s kinetikou srážení BRU – pozvolný vznik další části BRU byl pozorován v roztoku po filtraci (odfiltrovány již vzniklé krystaly BRU sledované v kalorimetru).

Tabulka 27: Teoretické a experimentální výtěžky pro různé, postupně se snižující koncentrace (počítáno na množství roztoku v jednom kelímku, tj. z jednoho experimentu).

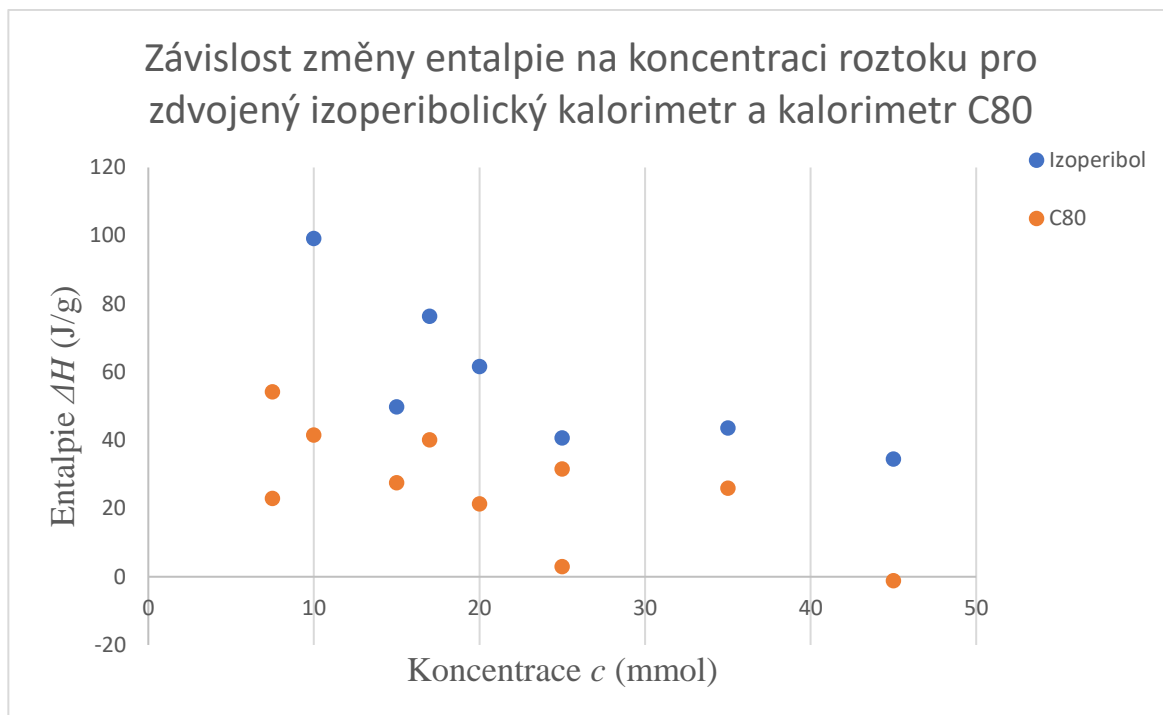
Označení koncentrace $c$ (mmol)	Teoretický výtěžek v kelímku $m$ (g)	Experimentální výtěžek v jednom kelímku $m$ (g)
45+47	0,774	0,477
35+37	0,602	0,326
25+26	0,430	0,163
20+21	0,344	0,049
17+18	0,293	0,052
15+17	0,258	0,073
10+11	0,172	0,017
7,5+8	0,129	0,002

Na základě teoretických výtěžků BRU během sledování srážecí reakce v kalorimetru bylo přepočítáno teplo reakce pro jednotlivé koncentrace (hodnoty z tabulek 18 až 25) a hodnoty jsou uvedeny v tabulce 28. Jak je z výsledných hodnot pro různé koncentrace patrné jak z uvedené tabulky, tak i z obrázku 38, hodnoty změny entalpie vztažené na gram BRU s rostoucí koncentrací klesají až po koncentraci 25 mmol a pak se již výrazně nemění. Hodnota změny entalpie pro roztoky označené 7,5+8 mmol je v porovnání s ostatními příliš vysoká, zároveň je patrné z naměřených dat, že jsou příliš zatíženy šumem – tato koncentrace již není příliš vhodná pro měření v použitém kalorimetru.

Tabulka 28: porovnání množství entalpie reakčních dějů zdvojeného izoperibolického kalorimetru a kalorimetru C80.

	Izoperibol	C80
Označení koncentrace $c$ (mmol)	Entalpie $\Delta H$ (J/g)	Entalpie $\Delta H$ (J/g)
45+47	34,60	-1,06
35+37	43,69	26,03
25+26	40,78	2,97
25+26	-	31,63
20+21	61,68	21,40
17+18	76,39	40,18
15+17	49,88	27,64
10+11	99,25	41,58
7,5+8	834,87	22,99
7,5+8	-	54,28

Graf 1: obrázek 38: Závislost změny entalpie na koncentraci roztoku pro zdvojený izoperibolický kalorimetr a kalorimetr C80.



Obrázek 38 - Závislost změny entalpie na koncentraci roztoku pro zdvojený izoperibolický kalorimetr a kalorimetr C80.

#### 4.3.2 Kalorimetrie s tepelným tokem

Srážení brushitu v kalorimetru s tepelným tokem sloužilo jako doplňková metoda ke zdvojenému izoperibolickému kalorimetru. Tato metoda byla využita z důvodu ověření chování celého reakčního systému a také k popisu potvrzujícímu složitý průběh těchto reakcí.

Reakce probíhající v kalorimetru C80 jsou časově daleko náročnější než ve zdvojeném izoperibolickém kalorimetru (ustalování a následné měření reakce je řádově v hodinách), kde reakce probíhají rychleji a můžeme je také rychleji pozorovat a vyhodnocovat.

Do měrné a referenční cely kalorimetru C80 byly postupně vkládány stejné roztoky, které byly použity ve zdvojeném izoperibolickém kalorimetru a popsány v podkapitole *Srážecí reakce pro různé koncentrace*. Pro možnost porovnání průběhu měření byly zvoleny navážky roztoků tak, aby zůstal zachován poměr množství reakčních komponent ze zdvojeného izoperibolického kalorimetru.

Výstupem z kalorimetru byla data uvedená v následující tabulce 29. Pro přepočítání plochy pod křivkami na teplo byla použita kalibrační konstanta. Kalibrační konstanta byla dle pokynů vyučujícího pro teplotu 30 °C stanovena jako 34,27 (W/V). Při přepočtu tepla na změnu

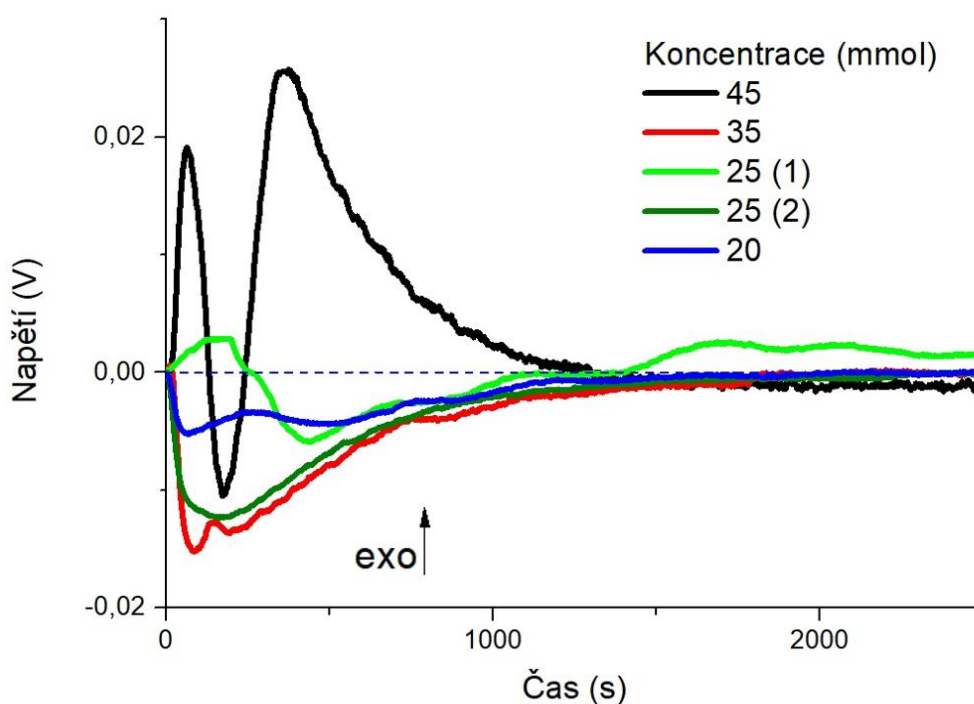
entalpie vztaženou na mol nebo gram nebyla opět zohledněna rozpustnost BRU, tak jako u předchozích kalorimetrických dat.

Získané křivky znázorňující průběh složitějších či méně složitých reakčních mechanismů daného děje jsou pro všechny studované koncentrace uvedeny na obrázku 39a) a 39b).

Tabulka 29: data získaná z kalorimetru C80.

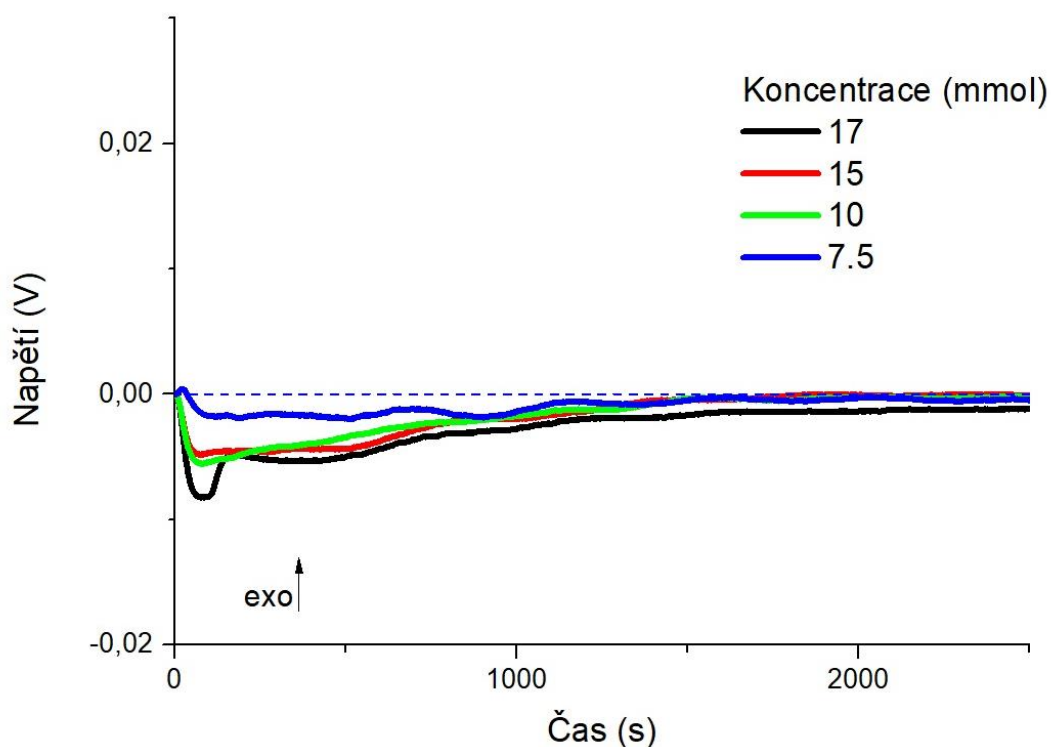
Měření pro koncentraci $c$ (mmol)	Rozsah měření $U$ (mV)	Celková plocha (V.s)	Teplo $Q$ (J)	Změna entalpie $\Delta H$ (J/mol)	Změna entalpie $\Delta H$ (J/g)	Povaha děje
45+47	0,25	38,70	-0,33	7,37	-1,06	exo
35+37	0,1	-91,49	0,31	-8,96	26,03	endo
25+26	0,05	-14,95	0,03	-1,02	2,97	endo
25+26	0,05	-159,05	0,27	-10,90	31,63	endo
20+21	0,05	-85,95	0,15	-7,36	21,40	endo
17+18	0,025	-274,05	0,23	-13,81	40,18	endo
15+17	0,025	-166,70	0,14	-9,52	27,64	endo
10+11	0,025	-167,26	0,14	-14,33	41,58	endo
7,5+8	0,025	-69,31	0,06	-7,92	22,99	endo
7,5+8	0,01	-409,05	0,14	-18,69	54,28	endo

Výsledné křivky byly pro lepší vyhodnocení rozděleny do dvou obrázků. Dvě hodnoty koncentrací byly pro zajímavost naměřeny dvakrát (uvedeno i v předchozí tabulce).



Obrázek 39a) – výsledné křivky z kalorimetru C80 pro vyšší koncentrace roztoků.

Na obrázku 39a) s vyššími koncentracemi je skutečně vidět charakter a složitost povahy reakčních dějů. U koncentrací označených čísly 45 a 25 (1) (světle zelená linie) můžeme pozorovat, jak probíhající děj mění svou povahu (v určitém čase je exotermní, jindy zase endotermní). Tyto složité děje probíhají proti sobě navzájem (endotermní i exotermní děje se překrývají). U ostatních vyznačených koncentrací už tak složité děje neprobíhají a děje jdoucí proti sobě se nepřekrývají, jedná se pouze o děje s jednoduchou povahou. Na obrázku je tak jasně znázorněno, jaký děj při konkrétní reakci převažuje.



Obrázek 39b) - výsledné křivky z kalorimetru C80 pro nižší koncentrace roztoků.

Na obrázku 39b) jsou vyobrazeny křivky pro nižší koncentrace reakčních roztoků. U všech označených koncentrací pozorujeme pouze jednoduchou povahu děje, už zde tak složité děje neprobíhají a děje jdoucí proti sobě se zde vůbec nevyskytují. Na obrázku je tak jasně znázorněno, jaký děj, při jaké reakci převažuje.

Pokud bychom výsledné křivky z kalorimetru C80 integrovali, dostali bychom křivky odpovídající hodnotami křivkám ze zdvojeného izoperibolického kalorimetru. Naopak kdybychom křivky ze zdvojeného izoperibolického kalorimetru derivovali, dostali bychom křivky odpovídající hodnotami křivkám z kalorimetru C80.

Získané změny entalpie srážení BRU jsou pro studované koncentrace porovnány s hodnotami z izoperibolického kalorimetru (obrázek 38). Jak je patrné, kalorimetr C80

poskytuje nižší hodnoty tepla sledované reakce, ale je potřeba zdůraznit, že s časových důvodů probíhalo vždy jen jedno měření pro každou koncentraci (jednalo se jen o doplňkové měření).

## 5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla v teoretické části zaměřena na ledvinové a močové kameny, později se zaměřením na brushit, na postupy jeho syntézy a následně metody charakterizace. V práci bylo uvedeno, srovnáno a popsáno několik druhů syntéz tohoto minerálu a několik metod charakterizace. Každý postup syntézy i charakterizační metoda byly detailně popsány nejdříve v teoretické a později v experimentální části práce.

Největší část práce byla zaměřena na srážení brushitu. Srážení probíhalo zejména pomocí zdvojeného izoperibolického kalorimetru při teplotě 25 °C a tvořilo nejpodstatnější a nejobsáhlejší část experimentu v laboratoři i v samotné diplomové práci. Pro přípravu brushitu byly použity dva způsoby syntézy (syntéza s použitím oxidu vápenatého a syntéza s použitím octanu vápenatého), načež syntéza č. 2 byla ještě rozdělena do varianty 1 a varianty 2. Jednotlivé varianty se lišily uspořádáním jednotlivých reakčních roztoků ve zdvojeném izoperibolickém kalorimetru. Pro výsledné měření byla finálně použita varianta 2 a výchozími roztoky byl octan vápenatý a dihydrogenfosforečnan amonný.

S použitím varianty 2 bylo provedeno srážení brushitu v koncentrační řadě označené podle obsahu složky v měrném kelímku od 45 po 7,5 mmol. Experimenty probíhaly postupně pro snižující se koncentraci jednotlivých roztoků. Jeden z roztoků byl vždy umístěn v reakčním kelímku, druhý roztok v reakční stříkačce. Výsledný produkt vzniklý v reakčním kelímku byl filtrován a použit na jeho další charakterizaci. Před provedením experimentů bylo nutné určit optimální nastavení a vhodné reakční podmínky pro bezproblémový průběh měření. Hledání vhodných podmínek bylo velice zdlouhavé a náročné. Pro tento účel bylo provedeno několik přídatných pomocných reakcí. Experiment s roztoky, jejichž koncentrace postupně klesala, provedený v izoperibolickém kalorimetru, byl na závěr ještě ověřen v kalorimetru C80.

Průběh sledovaných srážecích reakcí byl složitější, než se na počátku očekávalo. Naším cílem bylo tyto složité reakce zjednodušit, což se částečně podařilo snížením koncentrace použitých roztoků. Z toho lze usoudit, že složitost děje pro vyšší koncentrace může souviset s rekrystalizací vznikajícího produktu.

Dalším cílem bylo stanovit oblast koncentrací, kdy dochází ke vzniku čistého brushitu a jeho vznik můžeme sledovat pomocí izoperibolického kalorimetru. Na základě použitých analýz bylo potvrzeno, že při všech použitých postupech srážení a koncentrací roztoku byl připraven čistý brushit. Ovšem pro koncentrace roztoku označené jako 7,5+8 mmol již byla pozorována velká chyba stanovení reakčního tepla (změna napětí se příliš nelišila od šumu výstupních dat).

Izoperibolická kalorimetrie je tedy za použitých experimentálních podmínek vhodná pro studium srážení brushitu, pokud bude koncentrace roztoků vyšší, než jsou roztoky označené jako 7,5+8 mmol.



## 6 LITERATURA

- [1] V. Ambrožová and J. Zeman, “PODMÍNKY VZNIKU MOČOVÝCH KAMENŮ,” *Geol. výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, vol. 21, no. 1–2, Dec. 2014.
- [2] A. IA, “Mineralogy and chemistry of urinary stones: patients from North Jordan,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 30, no. 5, pp. 445–463, 2008.
- [3] Stroupková Jana, “PROCESY TVORBY OXALÁTOVÝCH A FOSFÁTOVÝCH LEDVINOVÝCH KAMENŮ,” MASARYKOVA UNIVERZITA, Brno, 2015.
- [4] O. Kittnar, “Lékařská fyziologie - Otomar Kittnar a kolektiv - Knihy Google,” *1. vydání*, 2011. [Online]. Available: <https://books.google.cz/books?id=Vk60vfs5gPEC&pg=PA377&dq=vylučovací+soustava&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwjs05Git7nuAhVnxIsKHc5cCQ4Q6AEwCHoECAUQAg#v=onepage&q=vylučovací+soustava&f=false>. [Accessed: 26-Jan-2021].
- [5] M. Orel, “Anatomie a fyziologie lidského těla: Pro humanitní obory - Orel Miroslav - Knihy Google,” *1. vydání*, 2019. [Online]. Available: <https://books.google.cz/books?id=gPUOEAAAQBAJ&pg=PA211&dq=vylučovací+soustava&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwjd2PT2trnuAhVjw4sKHSEaDUwQ6AEwAnoECAQQAg#v=onepage&q=vylučovací+soustava&f=false>. [Accessed: 26-Jan-2021].
- [6] M. Langmeier, “Základy lékařské fyziologie - Miloš Langmeier a kolektiv - Knihy Google,” *1. vydání*, 2009. [Online]. Available: <https://books.google.cz/books?id=xuTSu1D94VEC&pg=PA105&dq=vylučovací+soustava&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwjs05Git7nuAhVnxIsKHc5cCQ4Q6AEwB3oECAQQAg#v=onepage&q=vylučovací+soustava&f=false>. [Accessed: 26-Jan-2021].
- [7] Křivánková Markéta Mgr. and Hradová Milena Mgr., *Somatologie*, 1. vydání. Praha: Grada Publishing, a.s., 2009.
- [8] F. Grases, P. Sanchis, B. Isern, J. Perelló, and A. Costa-Bauzá, “Uric acid as inducer of calcium oxalate crystal development,” *Scand. J. Urol. Nephrol.*, vol. 41, no. 1, pp. 26–31, 2007.
- [9] “Konkrementy – WikiSkripta.” [Online]. Available: <https://www.wikiskripta.eu/w/Konkrementy>. [Accessed: 26-Jan-2021].
- [10] A. Qaseem, P. Dallas, M. A. Forcica, M. Starkey, and T. D. Denberg, “Dietary and

- Pharmacologic Management to Prevent Recurrent Nephrolithiasis in Adults: A Clinical Practice Guideline From the American College of Physicians,” *Ann. Intern. Med.*, vol. 161, no. 9, p. 659, Nov. 2014.
- [11] A. Petřík, “Nefrolitiáza,” *Urol. pro praxi*, vol. 5, pp. 215–217, Dec. 2004.
- [12] C. Paliouras, E. Tsampikaki, P. Alivannis, and G. Aperis, “Pathophysiology of Nephrolithiasis,” *Nephrol. Res. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 58–65, Jan. 2012.
- [13] E. M. Worcester and F. L. Coe, “Nephrolithiasis,” *Primary Care - Clinics in Office Practice*, vol. 35, no. 2. NIH Public Access, pp. 369–391, Jun-2008.
- [14] P. Thakore and T. H. Liang, *Urolithiasis*. StatPearls Publishing, 2020.
- [15] A. J. Landgren *et al.*, “Incidence of and risk factors for nephrolithiasis in patients with gout and the general population, a cohort study,” *Arthritis Res. Ther.*, vol. 19, no. 1, p. 173, Jul. 2017.
- [16] C. Fisang, R. Anding, S. C. Müller, S. Latz, and N. Laube, “Urolithiasis - Interdisziplinäre Herausforderung in Diagnostik, Therapie und Metaphylaxe,” *Dtsch. Arztebl. Int.*, vol. 112, no. 6, pp. 83–91, Feb. 2015.
- [17] “Calcium phosphate aqueous suspension, Neutral (Brushite) | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/c4006?lang=en&region=CZ>.  
 [Accessed: 01-Apr-2021].
- [18] “Brushite – Virtual Museum of Molecules and Minerals.” [Online]. Available:  
<https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/brushite/>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [19] “(No Title).” [Online]. Available:  
<http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/hypertext/200620/hypertext/BOTBAAW.htm>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [20] “Examples of brushite stones type IVd (left surface; right section) | Download Scientific Diagram.” [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/figure/Examples-of-brushite-stones-type-IVd-left-surface-right-section\\_fig3\\_269041776](https://www.researchgate.net/figure/Examples-of-brushite-stones-type-IVd-left-surface-right-section_fig3_269041776). [Accessed: 01-Apr-2021].
- [21] “Mineralienatlas Lexikon - Brushite (english Version).” [Online]. Available:

- <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Brushite>.  
[Accessed: 01-Apr-2021].
- [22] “Brushite: Mineral information, data and localities.” [Online]. Available: <https://www.mindat.org/min-793.html>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [23] E. Boanini, F. Silingardi, M. Gazzano, and A. Bigi, “Synthesis and Hydrolysis of Brushite (DCPD): The Role of Ionic Substitution,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 21, no. 3, pp. 1689–1697, Mar. 2021.
- [24] “Wayback Machine.” [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20160304052347/http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/brushite.pdf>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [25] “Yaws’ Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals - Inorganic Compounds - Knovel.” [Online]. Available: [https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpYHPPHC0B/cid:kt0059W4X3/viewerType:itable//root\\_slug:Inorganic-Compounds/url\\_slug:inorganic-compounds?q=7789-77-7&include\\_synonyms=no&q=7789-77-7&sort\\_on=default&start=0&columns=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11](https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpYHPPHC0B/cid:kt0059W4X3/viewerType:itable//root_slug:Inorganic-Compounds/url_slug:inorganic-compounds?q=7789-77-7&include_synonyms=no&q=7789-77-7&sort_on=default&start=0&columns=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11). [Accessed: 17-Jun-2021].
- [26] Korotvičková Martina, “Studium vlastností tablet z dihydrátu hydrogenfosforečnanu vápenatého,” Univerzita Karlova v Praze, Hradec Králové, 2010.
- [27] M. Tuček, “ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO MOLEKULÁRNÍ KVANTOVÉ BITY: PŘÍPRAVA VRSTEV A JEJICH RENTGENOVÁ ANALÝZA,” VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Brno, 2016.
- [28] V. Vávra and J. Pinkas, “Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce .” [Online]. Available: [https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha10\\_RTG.pdf](https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf). [Accessed: 12-Jun-2021].
- [29] Kloužková, Zemenová, Kloužek, and Pabst, “Termická analýza - Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály,” 2012. [Online]. Available: [http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická analýza.pdf](http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická%20analýza.pdf). [Accessed: 05-Apr-2021].

- [30] Š. Skala, “UPLATNĚNÍ TERMICKÉ ANALÝZY V ENERGETICE,” VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, Brno, 2015.
- [31] “Metody termické analýzy.” [Online]. Available: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf>. [Accessed: 05-Apr-2021].
- [32] “Termická analýza.” [Online]. Available: [https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2021/01/13\\_Termicka.pdf](https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2021/01/13_Termicka.pdf). [Accessed: 12-Jun-2021].
- [33] K. Nitsch, “POUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PŘI STUDIU KRYSTALICKÝCH LÁTEK A SKEL,” Praha, 2010.
- [34] Bělina Petr *et al.*, *Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů*, 1st ed., vol. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020.
- [35] “Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) | Matematicko-fyzikální fakulta.” [Online]. Available: <https://www.mff.cuni.cz/cs/kfm/experimentalni-vybaveni/diferencni-skenovaci-kalorimetrie-dsc>. [Accessed: 12-Jun-2021].
- [36] “Diferenciální skenovací kalorimetrie.” [Online]. Available: <https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0014043/0022~~cw12jlc0ysxKzTMyMLQAAA.pdf?redirected>. [Accessed: 12-Jun-2021].
- [37] W. F. Kieffer, “Experiments in thermometric titrimetry and titration calorimetry (Eatough, Delbert J.; Christensen, James J.; Izatt, Reed M.),” *J. Chem. Educ.*, vol. 50, no. 12, pp. 40–41, Dec. 1973.
- [38] G. Madhurambal, R. Subha, and S. C. Mojumdar, “Crystallization and thermal characterization of calcium hydrogen phosphate dihydrate crystals,” *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009 961, vol. 96, no. 1, pp. 73–76, Mar. 2009.
- [39] K. K. Bamzai, S. Suri, and V. Singh, “Synthesis, characterization, thermal and dielectric properties of pure and cadmium doped calcium hydrogen phosphate,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 158–167, Jul. 2012.
- [40] D. Asmi and I. M. Low, “Manufacture of graded ceramic matrix composites using infiltration techniques,” *Adv. Ceram. Matrix Compos.*, pp. 109–140, Jan. 2014.
- [41] M. Bilton, A. P. Brown, and S. J. Milne, “Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO<sub>2</sub> sequestration, by thermal decomposition of

calcium acetate,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 371, 2012.

- [42] “Yaws’ Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists - Table 45. Heat Capacity of Solid - Inorganic Compounds,  $CP = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 + GT^6$  - Knovel.” [Online]. Available: [https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpYCPDCECD/cid:kt009ZN3F1/viewerType:eptble//root\\_slug:Table-45-Heat-Capacity-of-Solid---Inorganic-Compounds-CsubPsub--A--BT--CT-sup2sup--DT-sup3sup--ET-sup4sup--FT-sup5sup--GT-sup6sup/url\\_slug:table-45-h](https://app.knovel.com/web/view/itable/show.v/rcid:kpYCPDCECD/cid:kt009ZN3F1/viewerType:eptble//root_slug:Table-45-Heat-Capacity-of-Solid---Inorganic-Compounds-CsubPsub--A--BT--CT-sup2sup--DT-sup3sup--ET-sup4sup--FT-sup5sup--GT-sup6sup/url_slug:table-45-h). [Accessed: 21-Jul-2021].