UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021 Bc. Vanessa Vařeková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium rozpouštění newberyitu

Diplomová práce

2021 Bc. Vanessa Vařeková

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Vanessa Vařeková**
Osobní číslo:	**C19554**
Studijní program:	**N0914P360001 Bioanalytická laboratorní diagnostika ve zdravotnictví**
Studijní obor:	**Bioanalytická laboratorní diagnostika ve zdravotnictví**
Téma práce:	**Studium rozpouštění newberyitu**
Zadávající katedra:	**Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

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

Experimentální část: syntetizujte newberyit a proveďte jeho charakterizaci zejména pomocí rentgenové difrakce a termické analýzy. Studujte rozpouštění newberyitu pomocí kalorimetru s tepelným tokem a získané výsledky analyzujte.

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

Seznam doporučené literatury:

podle pokynů vedoucího diplomové práce

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 Kanďár, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium rozpouštění newberyitu 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 18. 7. 2021

Bc. Vanessa Vařeková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala mé vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za neuvěřitelnou trpělivost, vstřícný přístup a cenné rady, které mi při zpracování této práce poskytla. Dále bych chtěla poděkovat za odborný dohled a cenné rady paní Ing. Galině Sádovské, Ph.D. V neposlední řadě věnuji mimořádné poděkování své rodině za obrovskou podporu během celého studia.

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

Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za provedení SEM analýz za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829

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

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Diplomová práce je věnována studiu rozpouštění krystalické látky newberyitu. V úvodní části je popsána charakteristika močových konkrementů, jejichž složkou může být zmiňovaný newberyit. V následujícím textu jsou popsány základní vlastnosti newberyitu, jeho syntéza, a hlavně metody charakterizace tohoto konkrementu. Experimentální část je zaměřena na přípravu a charakterizaci newberyitu různými metodami. Hlavní pozornost byla zaměřena na rozpouštění newberyitu sledované pomocí kalorimetrie. V závěru diplomové práce jsou uvedeny výsledky včetně jejich diskuse.

KLÍČOVÁ SLOVA

Močové kameny, newberyite, rentgenová difrakce, termogravimetrie, kalorimetrie

TITLE

Study of newberyite dissolution

ANNOTATION

The diploma thesis id devoted to the study of crystalline substance newberyite dissolution. The first part describes the characteristics of urinary stones, a component of which may be the mentioned newberyite. The following text describes basic properties of newberyite, synthesis and especially methods of characterization of this stone. The experimental part is focused on the synthesis and characterization of newberyite by various methods. The main attention is paid to the newberyite dissolution study by using calorimetry. In the final part of diploma thesis there are the results, including their discussion.

KEYWORDS

Urinary stones, newberyite, X-ray diffraction, thermogravimetry, calorimetry

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK 9

SEZNAM ZKRATEK 12

ÚVOD 14

1 TEORETICKÁ ČÁST 15

1.1 Močové kameny 15

1.1.1 Vznik močových kamenů 16

1.1.2 Klinické příznaky 16

1.1.3 Diagnostika 16

1.1.4 Léčba 19

1.2 Typy močových kamenů 20

1.2.1 Podle místa vzniku konkrementů 20

1.2.2 Fosfátové kameny 20

1.2.3 Vápenaté kameny 21

1.2.4 Kameny z kyseliny močové (urátové kameny) 22

1.2.5 Struvitové kameny 22

1.2.6 Cystinové kameny 22

1.3 Newberyit 23

1.3.1 Výskyt newberyitu v močových konkrementech 23

1.3.2 Základní vlastnosti newberyitu 23

1.3.3 Syntéza newberyitu 25

1.3.4 Teplotní stabilita newberyitu 27

1.4 Metody charakterizace fosfátových kamenů 29

1.4.1 Rentgenová difrakční analýza 29

1.4.2 Termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie 30

1.4.3 Kalorimetrie s tepelným tokem 34

1.4.4 Tepelná vodivost 37

1.4.5 Hustota 38
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 40
2.1 Syntéza newberyitu 40
2.2 Charakterizace newberyitu 40
2.2.1 Rentgenová difrakční analýza 41
2.2.2 Termogravimetrická analýza s diferenční skenovací kalorimetrií 41
2.2.4 Hustota 42
2.2.5 Tepelná vodivost 42
2.3 Rozpouštění newberyitu 43
3 VÝSLEDKY A DISKUZE 45
3.1 Charakterizace newberyitu 45
3.1.1 Rentgenová difrakční analýza 45
3.1.2 Termogravimetrická analýza s diferenční skenovací kalorimetrií 46
3.1.3. Velikost částic 50
3.1.4 Optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie 51
3.1.5 Hustota 52
3.1.6 Tepelná vodivost 54
3.2 Rozpouštěcí teplo newberyitu 54
3.2.1 Rozpouštěcí teplo při 30 °C 55
3.2.2 Rozpouštěcí teplo při 37 °C 59
3.2.3 Rozpouštěcí teplo newberyitu v destilované vodě při 30 °C 63
ZÁVĚR 67
POUŽITÁ LITERATURA 68

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Nejčastější typy urolitiázy 15
Obr. 2: CT zobrazující konkrement v pravé ledvině. 18
Obr. 3: Ultrazvuk konkrementu, který je vidět jako výrazný odraz zvuku s typickým zvukovým stínem. 18
Obr. 4: Vylučovací urografie, na které je zobrazena kontrastní subpelvická ureterolitiáza. ...19
Obr. 5: Typický vzhled krystalů monohydrátu CaOx (vlevo) a dihydrátu CaOx (vpravo). 21
Obr. 6: Krystalová struktura NEW ukazující koordinaci hořčíku. Atomy hořčíku jsou vloženy do dvou rovin fosforových atomů. 25
Obr. 7: Záznam rentgenové difrakce NEW-černé linie jsou výsledkem měření vzorku, zelené linie odpovídají standardnímu NEW z databáze difraktogramů. 26
Obr. 8: Záznam elektronové mikroskopie produktů NEW syntetizovaných při 0 °C (a), 20 °C (b), 40 °C (c) a 60 °C (d). 27
Obr. 9: Termogravimetrická analýza NEW vyjadřující závislost hmotnostního úbytku na teplotě včetně její derivace. 28
Obr. 10: Termogravimetrická křivka teplotního rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Zelená linie znázorňuje křivku TGA, modrá linie představuje derivaci termogravimetrické křivky (DTG). 31
Obr. 11: Záznam DSC (modrá křivka) a TGA (zelená křivka) analýzy rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého. 33
Obr. 12: Schéma kalorimetru C80 od společnosti Setaram. 35
Obr. 13: Záznam tepelného pulsu na kalorimetru s tepelným tokem při kalibračním měření. 36
Obr. 14: Záznam XRD-červené linie odpovídají analyzovanému vzorku, modré linie odpovídají standardnímu záznamu NEW z databáze. 45
Obr. 15: Záznam XRD vzorku připraveného bezvodou syntézou. 46
Obr. 16: Záznam TG analýzy (zelená linie) a DSC (modrá linie) NEW. 47
Obr. 17: Vyhodnocení DSC křivky analyzovaného vzorku NEW. 47
Obr. 18: Křivka TG analýzy NEW vyjadřující závislost hmotnostního úbytku na teplotě, včetně její derivace. 48
Obr. 19: Záznam TG analýzy (zelená linie) a DSC analýzy (modrá linie) vzorku připraveného bezvodou syntézou. 49
Obr. 20: Vyhodnocení DSC křivky analyzovaného vzorku bezvodé syntézy. 49

Obr. 21: Vyhodnocení hmotnostního úbytku vzorku bezvodé syntézy pomocí TG křivky a její derivace. 50
Obr. 22: Záznam distribuce velikosti částic v závislosti na procentuálním objemu. 50
Obr. 23: Fotografie krystalů NEW, které byly pozorovány světelným mikroskopem. 51
Obr. 24: Fotografie krystalů NEW pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem v zorném poli 5 μm. 52
Obr. 25: Grafické vyjádření závislosti hustoty HCl na teplotě. 53
Obr. 26: Přehled jednotlivých kalibračních konstant za různých podmínek měření. 54
Obr. 27: Záznam kalorimetrické analýzy u třech různých hmotností NEW v původní verzi (varianta A) a se zohledněním nastaveného rozsahu (varianta B). 56
Obr. 28: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na složení výsledného roztoku vyjádřené hmotnostními zlomky pro 30 °C. 58
Obr. 29: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na molalitě pro 30 °C. 58
Obr. 30: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na koncentraci pro 30 °C. 59
Obr. 31: Záznam kalorimetrické analýzy (zohledněn rozsah měření) všech tří hmotností pro teploty 30 °C a 37 °C. 60
Obr. 32: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na hmotnostním zlomku pro 37 °C. ..61
Obr. 33: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na molalitě pro 37 °C. 62
Obr. 34: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na koncentraci pro 37 °C. 62
Obr. 35: Záznam TG analýzy $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ včetně její derivace. 64
Obr. 36: Záznam kalorimetrické analýzy pro reakci (15) a (16). 65

Tabulka 1:Hodnoty koncentrací u pacienta, kterému byla diagnostikována urolitiáza. 17
Tabulka 2: Sběr moči za 24 hodin před zahájením léčby. 17
Tabulka 3: Přehled základních vlastností NEW. 24
Tabulka 4: Skutečné navážky NEW a HCl pro měření při 30 °C. 44
Tabulka 5: Skutečné navážky NEW a HCl pro měření při 37 °C. 44
Tabulka 6: Přehled jednotlivých hmotností a objemů potřebných pro stanovení sypné a setřepné hustoty včetně jejich výsledných hodnot. 52
Tabulka 7: Přehled jednotlivých hmotností pyknometrů, roztoků, H_2O a výsledné hustoty roztoku NEW s HCl. 53
Tabulka 8: Přehled podmínek měření kalibrace včetně vyhodnocených parametrů plochy, tepla a kalibrační konstanty. 55

Tabulka 9: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 15 mg. 57
Tabulka 10: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 10 mg. 57
Tabulka 11: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 7 mg. 57
Tabulka 12: Tabulka hodnot hmotnostních procent, molality, koncentrace a změny entalpie včetně hodnoty ΔH_0 získané z rovnice regrese pro 30 °C. 59
Tabulka 13: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 15 mg. 60
Tabulka 14: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 10 mg. 61
Tabulka 15: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 7 mg. 61
Tabulka 16: Tabulka hodnot hmotnostních procent, molality, koncentrace a změny entalpie včetně hodnoty ΔH0 získané z rovnice regrese pro 37 °C.....62
Tabulka 17: Skutečné naměřené hodnoty pro reakci $Na_2HPO_4.12\ H_2O$ v HCl (15).....65
Tabulka 18: Skutečné naměřené hodnoty pro reakci $Na_2HPO_4.12\ H_2O$ v TMAC (16).....66

SEZNAM ZKRATEK

CT	výpočetní tomografie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTG	derivační termogravimetrická křivka
IVU	vylučovací urografie
MET	medikamentózní expulzivní terapie
MTPS	modified transient plane
NEW	newberyit
NSAID	nesteroidní protizánětlivé léky
PCNL	perkutánní nefrolitotomie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
STA	simultánní termická analýza
TGA	termogravimetrická analýza
TMAC	tetramethylenamonium chlorid
URS	flexibilní ureteroskopie
XRD	rentgenová difrakce

A	plocha pod křivkou [V.s]
C	tepelná kapacita [$J.K^{-1}$]
Cp	měrná tepelná kapacita [$J.kg.K^{-1}$]
c	koncentrace [mol/l]
e	efuzivita [$W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$]
ΔH	změna entalpie [J/g]
K	kalibrační konstanta [W/V]
k	koeficient tepelné vodivosti [$W.m^{-1}.K^{-1}$]

λ	vlnová délka [nm]
M	hmotnost [g]
m_i	molalita [mmol/g]
P	příkon [mW]
Q	teplo [J]
R	rozsah měření [mV]
ρ	hustota [$kg.m^{-3}$]
ρ_b	sypná hustota [$g.cm^{-3}$]
ρ_t	setřepná hustota [$g.cm^{-3}$]
t	čas [s]
$V/V_f/V_o$	objem [ml]
x	hmotnostní zlomek [mg/g]

ÚVOD

Onemocnění ledvinovými kameny je krystalická konkrece vytvářená obvykle v ledvinách. Lidstvo je močovými kameny postiženo již po staletí sahající až do roku 4000 př.n.l. a jedná se o nejčastější onemocnění močových cest. První kámen vyskytující se v močovém měchýři byl nalezen v mumii chlapce ze starověkého Egypta. V tomto období se již začaly provádět primitivní chirurgické procedury, přičemž cystolitotomie byla nejzávažnějším a zřejmě nejdramatičtějším operačním výkonem. Odstranění močových kamenů bylo dokonce součástí Hippokratovy přísahy, proto bylo doporučeno, aby tento výkon prováděli pouze tehdejší odborníci [1,2].

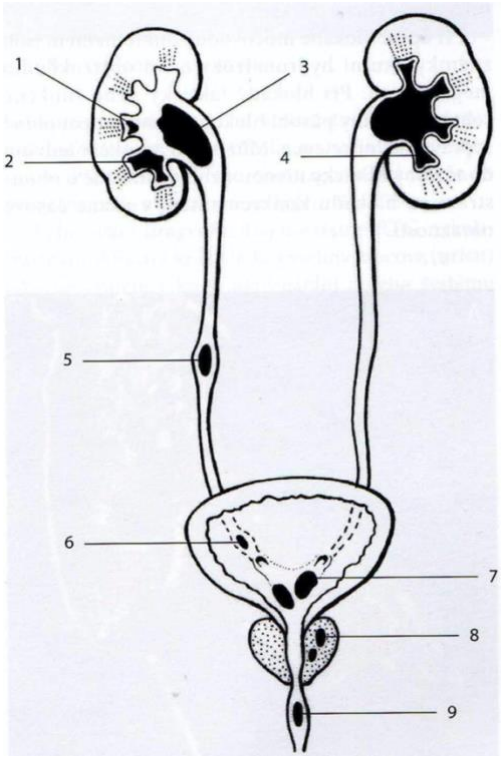
Celosvětově se zvyšuje prevalence a míra recidivy ledvinových kamenů s omezenými možnostmi léků. Jedná se o vzrůstající urologickou poruchu, která postihuje přibližně 12 % světové populace. Ovlivňuje obě pohlaví, všechny věkové skupiny i rasy, ale vyskytuje se častěji u mužů než u žen. Předpokládá se, že rostoucí trend prevalence souvisí se změnami životního stylu, jako je nedostatek fyzické aktivity a stravovacích návyků [1].

Prevence recidivující choroby ledvinových kamenů vyžaduje mnohostranný přístup zahrnující jak životní styl, tak farmakologickou intervenci. Rozhodnutí o terapii jsou přijímána na základě specifických metabolických abnormalit identifikovaných podle typu kamene, metabolických hodnocení i potenciálních komorbidit [3]. Znalost chování jednotlivých typů kamenů tedy usnadní terapeutický přístup.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Močové kameny

Ledvinové či močové kameny jsou minerální konkrementy v renálních kalichách a pánvi (obr. 1), které se nacházejí ve volné formě nebo jsou připojené k ledvinovým papilám [4]. Jedná se o pevné shluky větší než 1 mm, které osahují krystalické a organické složky [5]. Menší ledvinové kamínky opouští tělo s močí bez příznaků. Pokud jsou kameny větší, mohou způsobit zácpu močovodu a zabránit tak odtoku moči z ledvin, čímž ohrožují jejich činnost. Tento zdravotní problém postihuje téměř všechny populace na celém světě. Způsobuje silné akutní bolesti zad a příležitostně vede k závažnějším komplikacím, jako je pyelonefritida nebo akutní selhání ledvin [6].



Obr. 1: Nejčastější typy urolitiázy

1 – kalikolitiáza, 2 – odlitková kalikolitiáza, 3 – pyelolitiáza, 4 – pyelokalikolitiáza koraliformní, 5 – ureterolitiáza lumbální, 6 – ureterolitiáza intramurální, 7 – cystolitiáza, 8 – prostatolitiáza, 9 – uretrolitiáza.[12].

1.1.1 Vznik močových kamenů

Etiopatogeneze ledvinových kamenů je multifaktoriální [1]. Vyplývá ze složitých interakcí mezi environmentálními a genetickými faktory. Na vývoji urolitiázy se podílejí faktory prostředí, jako je životní styl, obezita, stravovací návyky, dehydratace, geografie a podnebí [6]. Sklon k tvorbě kamenů ovlivňují i vnitřní faktory, jako je věk, pohlaví, dědičnost nebo etnický původ [1]. Klíčovým faktorem pro vznik kamenů je nukleace, růst, agregace a retence krystalů v ledvinách. Hnací sílou tohoto mechanismu je přesycení moči organickými materiály [8]. Existují však určité inhibitory moči, které pomáhají zabránit krystalizaci solí a tvorbě kamenů. Jedním z nejúčinnějších a nejdůležitějších inhibitorů tvorby kamene šťavelanu vápenatého a kyseliny močové je citrát [53].

Nukleace je prvním stupněm krystalizace a může nastat homogenně nebo heterogenně. Homogenní nukleace vyžaduje vysoký stupeň přesycení vzhledem k danému minerálu. Heterogenní nukleace je mnohem pravděpodobnějším mechanismem, kterým dochází k iniciaci krystalů v moči. Proces může probíhat v přítomnosti proteinových částic, organických polymerů nebo krystalů jiného minerálu. Heterogenní nukleace pak vyžaduje nižší stupeň přesycení pro iniciaci krystalů [4]. Po nukleaci následuje růst a agregace krystalů za vzniku většího kamene [1].

1.1.2 Klinické příznaky

Mezi typické symptomy patří renální kolika. Jedná se o prudkou bolest v bederní oblasti, která bývá často spojená s nauzeou a zvracením [8]. Dalším příznakem může být horečka nebo hematurie. V závažných případech mohou močové kameny způsobit obstrukci moči nebo se mohou stát zdrojem sepse. U těchto případů se může projevit mírná zmatenost až otupělost způsobená závažnými metabolickými abnormalitami [7].

1.1.3 Diagnostika

Hlavním cílem je identifikace urolitiázy, zjištění počtu, velikosti a lokalizace konkrementů. Ke stanovení přesné diagnostiky využíváme zobrazovací metody, laboratorní vyšetření séra a chemické a mikroskopické vyšetření moči [8].

Vyšetření moči a séra

Při urolitiáze je charakteristický nález erytrocytů i leukocytů v sedimentu, a to v různém rozsahu. Při pyurii se vzorek moče odesílá k mikrobiologickému vyšetření k potvrzení infekce a určení citlivosti na antibiotika. V séru se rutinně stanovuje koncentrace močoviny, kyseliny močové, kreatininu a vápníku [8]. Ve sběru moči by měla být prokázána diuréza, kalciurie, oxalurie a urikosurie [9]. Fyziologické rozmezí těchto látek je uvedeno v tabulce 1 a 2 spolu s hodnotami, které byly stanoveny u pacienta s urolitiázou. Jak je ale z tabulky 1 patrné, pacient měl všechny hodnoty koncentrací ve fyziologickém rozmezí, přesto trpěl zmíněným onemocněním. Nicméně z tabulky 2 je jasné, že pacient měl v moči několikanásobně vyšší koncentraci vápníku.

Tabulka 1:Hodnoty koncentrací u pacienta, kterému byla diagnostikována urolitiáza [24].

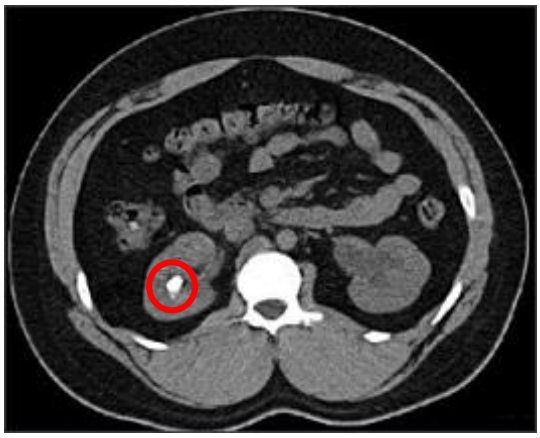
	Fyziologické rozmezí	Hodnota u pacienta s urolitiázou
Močovina	2,0–6,7 mmol/l	3,9 mmol/l
Kyselina močová	140–360 μmol/l	329 μmol/l
Kreatinin	64–104 μmol/l	73 μmol/l
Vápník	2,10–2,55 mmol/l	2,24 mmol/l

Tabulka 2: Sběr moči za 24 hodin před zahájením léčby [24].

	Fyziologické rozmezí	Hodnota u pacienta s urolitiázou
Objem moče	1,5–3,0 l	4,025 l
Kyselina močová	2,0–4,0 mmol	4,4 mmol
Vápník	2,0–5,0 mmol	12,88 mmol
Oxaláty	0–0,5 mmol	0,36 mmol

Výpočetní tomografie

Výpočetní tomografie (CT, obr. 2) bez kontrastní látky je schopna detekovat téměř všechny kameny kromě velmi vzácných, které vznikají ze zbytků některých léčiv. Pokud je CT pozitivní, provádí se rentgen břicha, který pomáhá lépe stanovit velikost a tvar kamenů. Jednoznačnou nevýhodou je vystavení pacienta ionizujícímu záření [10].



Obr. 2: CT zobrazující konkrement v pravé ledvině [10].

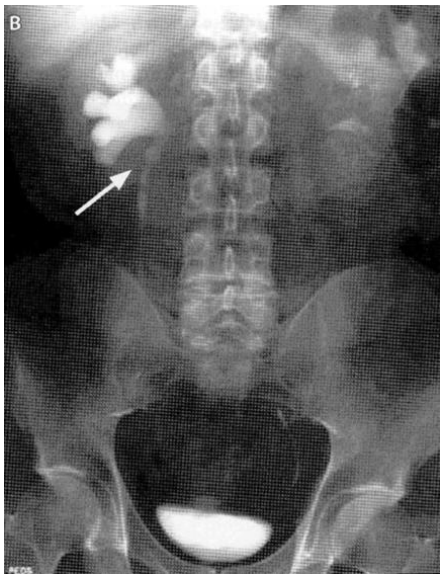
Ultrazvuk

Ultrazvuk (obr. 3) je zobrazovací metoda, která využívá vysokofrekvenční zvukové vlny, které se odrážejí v přítomnosti pevných struktur a vytvářejí jejich obraz. Ultrazvuk se nyní používá jako zobrazovací technika první linie během těhotenství, protože nezahrnuje rizika radiační expozice, jako jsou teratogenita, mutagenita a karcinogenita plodu [11].

Obr. 3: Ultrazvuk konkrementu, který je vidět jako výrazný odraz zvuku s typickým zvukovým stínem [12].

Vylučovací urografie

Vylučovací urografie (IVU, obr. 4) je neinvazivní, levná a dobře dostupná metoda, která zobrazuje velmi dobře celé močové cesty a jejich onemocnění (konkrementy, nádory aj.). Nevýhodou IVU je nutnost podání jodové kontrastní látky, které bývá příčinou alergické reakce [9].



Obr. 4: Vylučovací urografie, na které je zobrazena kontrastní subpelvická ureterolitiáza [12].

1.1.4 Léčba

Léčba urolitiázy je založena na akutním projevu pacienta a zahrnuje jak konzervativní léčebné terapie, tak i chirurgické zákroky. Perorální a intravenózní protizánětlivé léky (NSAID) jsou indikovány jako léčba bolesti první linie. Nevolnost a zvracení by mělo být léčeno antiemetiky. Lékařská expulzivní terapie neboli MET zahrnuje alfa-blokátory, které se ukázaly jako užitečný doplněk k usnadnění průchodu větších (5-10 mm) kamenů, ale neprokázalo se, že jsou prospěšné při průchodu těch menších. Krystaloidní tekutiny lze podávat pacientům, kteří jsou dehydratovaní v důsledku přetrvávajícího zvracení, ale nebylo prokázáno, že usnadňují průchod kamenů [7].

Extrakorporální litotrypsie rázovou vlnou

Jedná se o minimálně invazivní a velmi oblíbenou techniku aktivního odstraňování kamenů. V zásadě jde o fragmentační techniku, která využívá rázové vlny pocházející z litotryptoru pro fluoroskopicky vedenou fragmentaci kamene u pacienta. Pacient leží na polštáři naplněném vodou nebo gelem, který funguje jako přechodové médium pro přenos rázových vln uvnitř těla pacienta. Takto vytvořené kamenné fragmenty jsou dostatečně malé, aby nakonec odtekly z těla spolu s močí. Důležité je, že tato metoda nevyžaduje anestezii a lze ji provádět ambulantně [11].

Flexibilní ureteroskopie

Flexibilní ureteroskopie (URS) je nejběžněji používaná metoda a zahrnuje endoskopický přístup procházející systémem dolních močových cest do močovodů a kalichů. Tato technika umožňuje vizualizaci močových cest a vyhledávání překážejícího kamene. URS je dobrou volbou pro kameny dolního pólu o velikosti 1,5 až 2 cm. Navíc je ideální pro léčbu pacientů užívajících antikoagulační nebo antiagregační léky [7].

Perkutánní nefrolitotomie

Perkutánní nefrolitotomie (PCNL) je další způsob fragmentace a extrakce konkrementů, který vyžaduje incizi do zad a dilataci traktu pro zavedení nefroskopu, aby získal přístup ke konkrementům v ledvinách a proximálním močovodu. Považuje se za dobrou volbu léčby pro kameny o průměru větším než 2 cm v ledvinné pánvi nebo kalichu a také pro mnohočetné konkrementy [11].

1.2 Typy močových kamenů

1.2.1 Podle místa vzniku konkrementů

Konkrementy mohou být uloženy v ledvinách (nefrolitiáza), v močovodu (ureterolitiáza), v močovém měchýři (cystolitiáza) nebo v močové trubici (uretrolitiáza). Zvláštním případem je výskyt konkrementů mimo močové cesty, konkrétně v prostatě (prostatolitiáza). Nefrolitiázu dále dělíme podle zasaženého místa. Kameny mohou být uloženy v ledvinné pánvičce (pyelolitiáza) nebo v kališích (kalikolitiáza). V některých případech konkrementy zasahují svými výběžky do jednotlivých kalichů ledviny (odlitková kalikolitiáza) a někdy zcela vyplňují dutou část ledviny, zde hovoříme o koraliformní pyelokalikolitiáze [12].

1.2.2 Fosfátové kameny

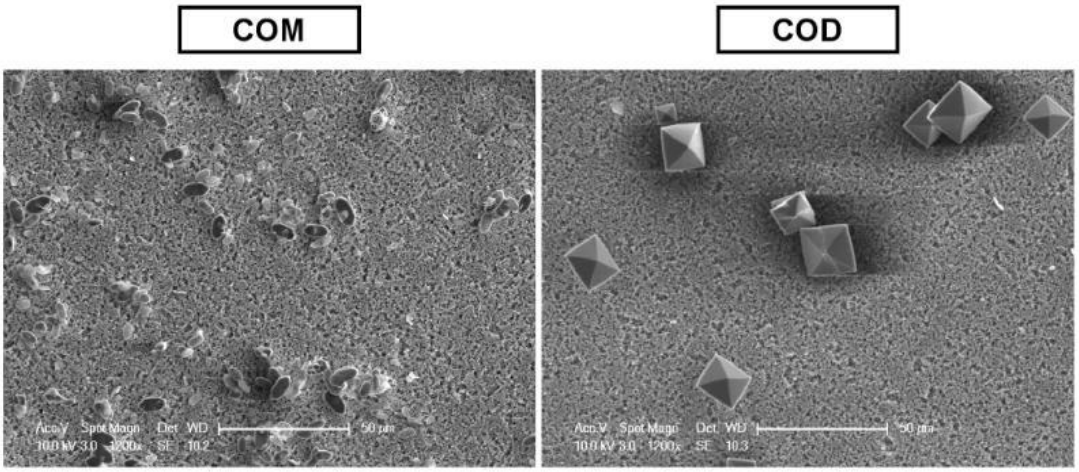
Fosfátové kameny zahrnují apatit ($Ca_5(PO4)_3(Cl/F/OH)$), brushit ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), whitlockit ($Ca_9Mg(PO_4)_6(PO_3OH)$), směs apatitu s brushitem a šťavelany a další směsné konkrementy. Apatit a brushit se tvoří v neinfikované moči při pH 6,0–7,0 a v čisté formě se tyto konkrementy vyskytují vzácně [12]. Apatit je nejběžnějším krystalem v ledvinových

kamenech a často tvoří práškovou hmotu, která vyplňuje mezery mezi jinými typy krystalů. Whitlockit se v ledvinových kamenech a močových sedimentech vyskytuje poměrně vzácně. Hlavní příčinou vzniku fosfátových kamenů je hyperkalciurie, hypocitraturie a zvýšené pH moči [4].

Obecně mají fosfátové sloučeniny široké využití. Používají se například v zemědělském, potravinářském, farmaceutickém či textilním průmyslu. Kovové fosfáty se využívají jako heterogenní katalyzátory pro různé organické procesy. Některé se také používají jako antikorozní anorganické pigmenty, protože jejich důležitými vlastnostmi jsou nerozpustnost ve vodě, odolnost vůči vysokým teplotám a chemická stabilita [13].

1.2.3 Vápenaté kameny

Vápenaté kameny patří mezi nejběžnější krystaly a vyskytují se ve formě šťavelanů (z anglického oxalate, CaOx) a fosfátů (CaP), samostatně nebo v kombinaci. Většina ledvinových kamenů je částečně nebo úplně složena z CaOx ve formě monohydrátu nebo dihydrátu (obr. 5). Jednotlivé krystaly monohydrátu jsou tenké a destičkovité. Dihydrát CaOx má charakteristický tetragonální bipyramidový tvar jak v močovém sedimentu, tak v ledvinových kamenech [4]. Šťavelanové kameny tvoří whewellit ($Ca(C_2O_4)\cdot H_2O$), weddellit ($Ca(C_2O_4)\cdot 2H_2O$), směs whewellitu a weddellitu, šťavelany s kyselinou močovou a šťavelany s apatitem. Nejčastějším minerálem močových kamenů je whewellit (šťavelan vápenatý monohydrát), který vzniká primární krystalizací z moče nebo dehydratací weddellitu. Většinou se jedná o drobné hnědé konkrementy [12]. Hlavními rizikovými faktory jsou hyperkalciurie, hyperoxalurie a hypocitraturie [4].



Obr. 5: Typický vzhled krystalů monohydrátu CaOx (vlevo) a dihydrátu CaOx (vpravo) [23].

1.2.4 Kameny z kyseliny močové (urátové kameny)

Urátové konkrementy jsou typický projevem systémové metabolické poruchy. Tvorba těchto konkrementů je primárně způsobená nadměrným množství kyseliny močové, méně rozhodujícími faktory jsou hyperurikosurie a nízký objem moči. Univerzálním nálezem je nízké výchozí pH moči a nedostatečná produkce močového amonného pufru [14].

1.2.5 Struvitové kameny

Struvit je znám pod chemickým vzorcem $(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Struvitové kameny patří mezi infekční konkrementy a jsou obvykle způsobené zvýšenou produkcí amoniaku. Zvýšená produkce amoniaku nastává v důsledku infekce organismy, které produkují ureázu, jako je *Proteus* nebo *Klebsiella.* Následná alkalická moč vede k tvorbě krystalů hexahydrátu fosforečnanu hořečnato-amonného. Struvitové krystaly mají charakteristický tvar rakve s víkem [4].

1.2.6 Cystinové kameny

Cystin patří mezi disulfidy a je produktem oxidace cysteinu přítomného v plazmě i moči. Cystinové konkrementy se vyskytují při cystinurii [12]. Cystinurie je dědičná autozomálně recesivní genetická vada, která ovlivňuje proximální renální tubulární reabsorpci cystinu [15]. Při normálním pH moči je cystin nerozpustný a tvoří krystaly, které se mohou agregovat. Cystinové kameny jsou kompaktní, jantarově zbarvené a krystaly mají charakteristickou hexagonální strukturu [4].

1.3 Newberyit

Newberyit (NEW, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) je vzácný minerál, který bývá obvykle spojen s živočišným guanem a doprovázen dalšími fosfáty (struvit, hannayit, minervit, kolofan) a opálem. Jedná se o vedlejší složku lidských močových kamenů, ale o podstatnou složku močových kamenů zvířat (kočkovité šelmy, jeleni, koně, psi). V lidských kamenech je NEW spojený vždy se struvitem, ale zatím nebylo prokázáno, zda se tvoří srážením či rozkladem struvitů [16].

NEW je důležitou složkou materiálů na bázi fosforečnanu hořečnatého a má významný potenciál v oblasti biomateriálů díky své vysoké chemické stabilitě, biokompatibilitě a biologické rozložitelnosti [46]. NEW se tak stává důležitou alternativou fosforečnanů vápenatých v náhradách tvrdých tkání [47].

NEW by nalezen ve velmi starých a velkých kamenech v australských jeskyních, jako jsou Skipton Lava Tubes a Petrogale Cave [17]. V roce 1879 byl objeven australským mineralogem Jamesem Cosmem Newberym, po němž byl pojmenován. NEW byl poprvé identifikován jako krystalická složka ledvinových kamenů v roce 1956 [18].

1.3.1 Výskyt newberyitu v močových konkrementech

NEW patří mezi vzácné minerály vyskytující se v močových konkrementech. Výskyt NEW v ledvinových kamenech není zcela znám, nicméně jedna studie provedená ve Francii v roce 1995 zjistila, že z 10 617 konkrementů obsahovalo newberyit pouze 0,05 % [43,44]. Studie provedená v České republice, konkrétně na Ostravsku, analyzovala celkem 14933 kamenů z let 1978–2014. V souboru těchto kamenů byl výskyt NEW potvrzen pouze u 0,013 %, a to pouze u mužů a v asociaci s dalšími minerály [45].

1.3.2 Základní vlastnosti newberyitu

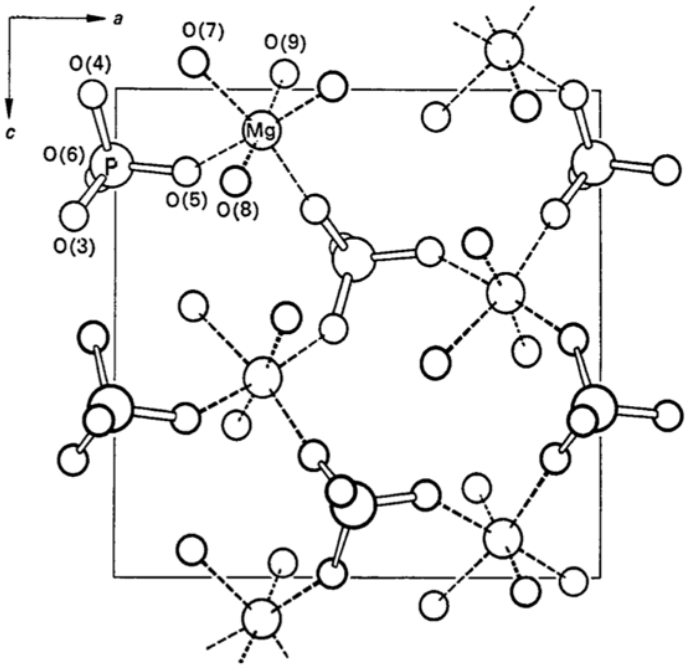
NEW je minerál, který má přibližně dvakrát větší hustotu, než je hustota destilované vody, patří tak mezi lehčí typy nerostů. Tvrdost NEW není nijak velká, dle Mohsovy stupnice

tvrdosti odpovídá třetímu stupni. Základní vlastnosti NEW, včetně registračního čísla CAS, jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled základních vlastností NEW [16,19,20].

Základní vlastnosti	Hodnota
Vzorec	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
Registrační číslo CAS	7757-86-0
Molekulová hmotnost [$g \cdot mol^{-1}$]	174,33
Hustota [$g \cdot cm^{-3}$]	2,13
Tepelná kapacita při 25 °C [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	196,18
Fyzikální forma	bílý prášek
Krystalová struktura	ortorombická
Tvrdost	3,3
Rozpustnost	rozpustný ve zředěné kyselině, mírně v H_2O

Krystalová struktura NEW je kosočtverečná (obr. 6), známá také pod názvem ortorombická, s prostorovou skupinou Pbca. Skládá se z tetraedru fosforečnanu, ke kterému je připojen kyselý atom vodíku a z hořečnatých iontů, které jsou oktaedricky obklopené třemi molekulami vody a třemi atomy kyslíku patřící různým skupinám fosforečnanu [16].



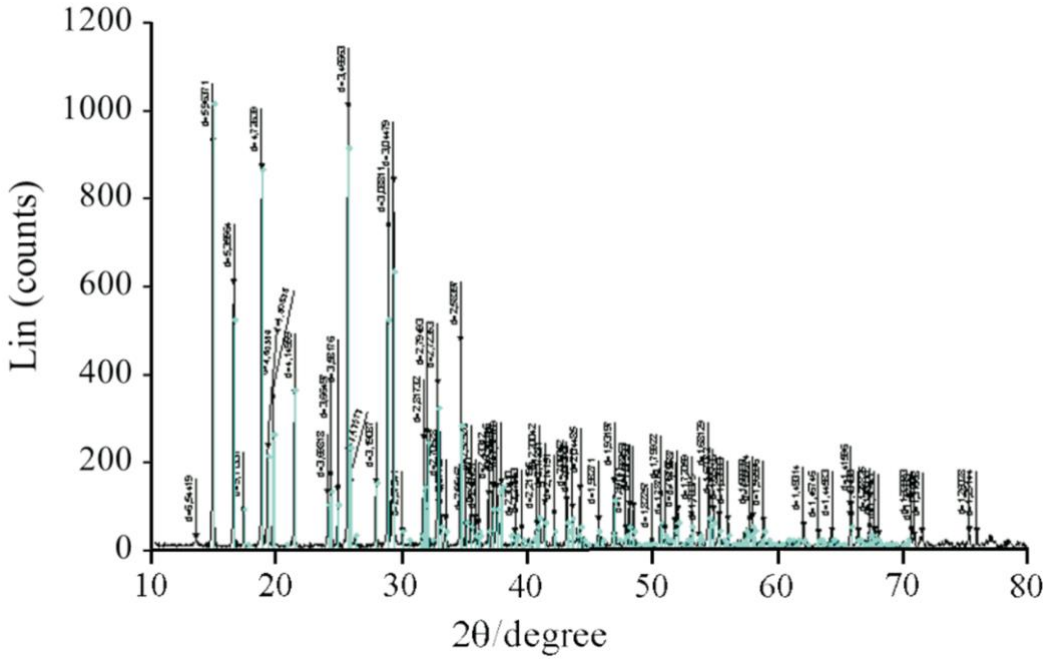
Obr. 6: Krystalová struktura NEW ukazující koordinaci hořčíku. Atomy hořčíku jsou vloženy do dvou rovin fosforových atomů [42].

1.3.3 Syntéza newberyitu

NEW lze připravit ve vodném prostředí. Podle Mesíkové a kol. [13] lze připravit NEW gelovatěním ze směsi hydroxidu hořečnatého a kyseliny fosforečné. Množství výchozích látek se vypočítá na základě stechiometrie. Ke změně pH reakčního média lze použít hydroxid sodný.

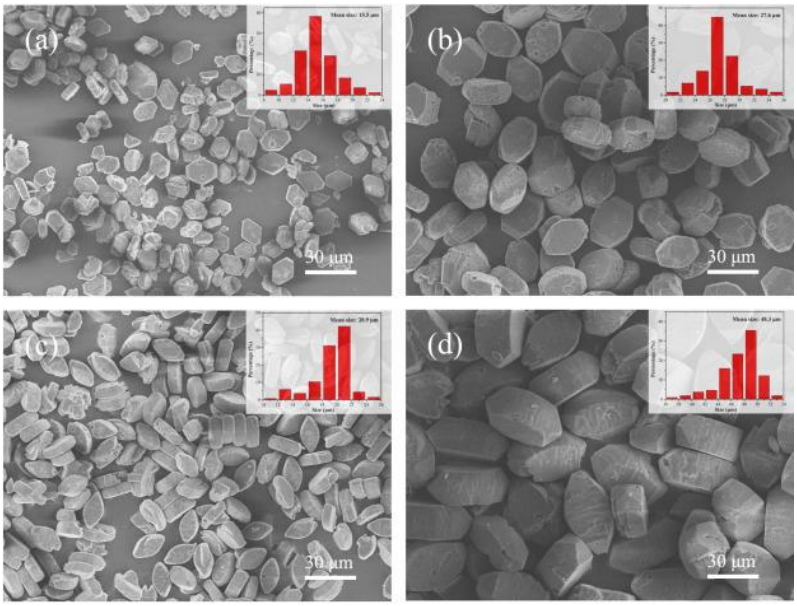
$$Mg(OH)_2 + H_3PO_4 + H_2O \rightarrow MgHPO_4 \cdot 3H_2O \quad (1)$$

$Mg(OH)_2$ se rozpustí v destilované vodě, ponoří se do ledové lázně a potom se za intenzivního míchání pomalu přidává koncentrovaná kyselina fosforečná. Ke změně pH, na hodnoty v rozmezí 5,80-8,60, se přidává NaOH. Vzniklá směs se míchá dalších 40 minut až do vzniku gelu. Po 24 hodinách se gel přefiltruje a suspenduje v destilované vodě. Po dalších 24 hodinách se gel opět zfiltruje, usuší na vzduchu a vzniklý produkt se analyzuje například pomocí rentgenové difrakce (obr. 7) [13].



Obr. 7: Záznam rentgenové difrakce NEW-černé linie jsou výsledkem měření vzorku, zelené linie odpovídají standardnímu NEW z databáze difraktogramů [13].

NEW lze ovšem připravit také v bezvodém prostředí. Liu a kol. [46] přišli s novou metodou syntézy NEW s použitím hexahydrátu chloridu hořečnatého ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) jako zdroje hořčíku a kyseliny fosforečné (H_3PO_4) jako zdroje fosforu. Nejprve se smíchá 0,025 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a 0,375 mol H_3PO_4 s 125 ml ethanolu a vzniklá směs se následně míchá při definované teplotě po dobu 10 min. Pomocí peristaltické pumpy (rychlostí 5 ml/min) se přidá 50 ml ethanolu obsahujícího 0,15 mol NaOH. Následuje míchání směsi po dobu 30 min při stejné teplotě. Po 12 hodinách se produkt oddělí centrifugací, třikrát se promyje deionizovanou vodou, poté se promyje ethanolem a nakonec se usuší přes noc při pokojové teplotě. Při syntéze NEW byly použity čtyři různé reakční teploty (0 °C, 20 °C, 40 °C a 60 °C), aby mohl být studován vliv reakční teploty na morfologii produktu. Ve studii byl zjištěno, že reakční teplota má velký vliv na morfologii produktů NEW, s nárůstem teploty se tvar krystalů homogenizoval (Obr.8) [46].



Obr. 8: Záznam elektronové mikroskopie produktů NEW syntetizovaných při 0 °C (a), 20 °C (b), 40 °C (c) a 60 °C (d) [46].

Bezvodé syntetické cesty k oxidovým a fosfátovým materiálům poskytují určité výhody, jako je lepší kontrola nukleace a růstu krystalů a vyšší krystalinita při nízké teplotě. Tato metoda je snadná, rychlá, bez vedlejších produktů a šetrná k životnímu prostředí [46].

1.3.4 Teplotní stabilita newberyitu

Termická analýza představuje důležitou techniku pro stanovení teplotní stability minerálů. Termickou analýzou lze získat kroky rozkladu a zjistit tak mechanismus rozkladu minerálu. Frost a kol. [17] zkoumali tepelný rozklad jeskynního minerálu NEW pomocí termogravimetrické analýzy a výsledky záznamu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a její derivace jsou uvedeny na obr. 9 [17].

Teplotní stabilita NEW byla určena hmotnostním úbytkem v rozmezí teplot od 72 do 256 °C s maximem na derivační křivce při 145 °C. Naměřená hmotnostní ztráta pro NEW byla 31,96 %. Předpokládá se, že při této teplotě dochází pouze ke ztrátě vody [17]. Teoretická hmotnostní ztráta na základě dehydratace $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ je 31,03 % podle rovnice:

$$Mg(HPO_4) \cdot 3H_2O \rightarrow Mg(HPO_4) + 3H_2O \quad (2)$$

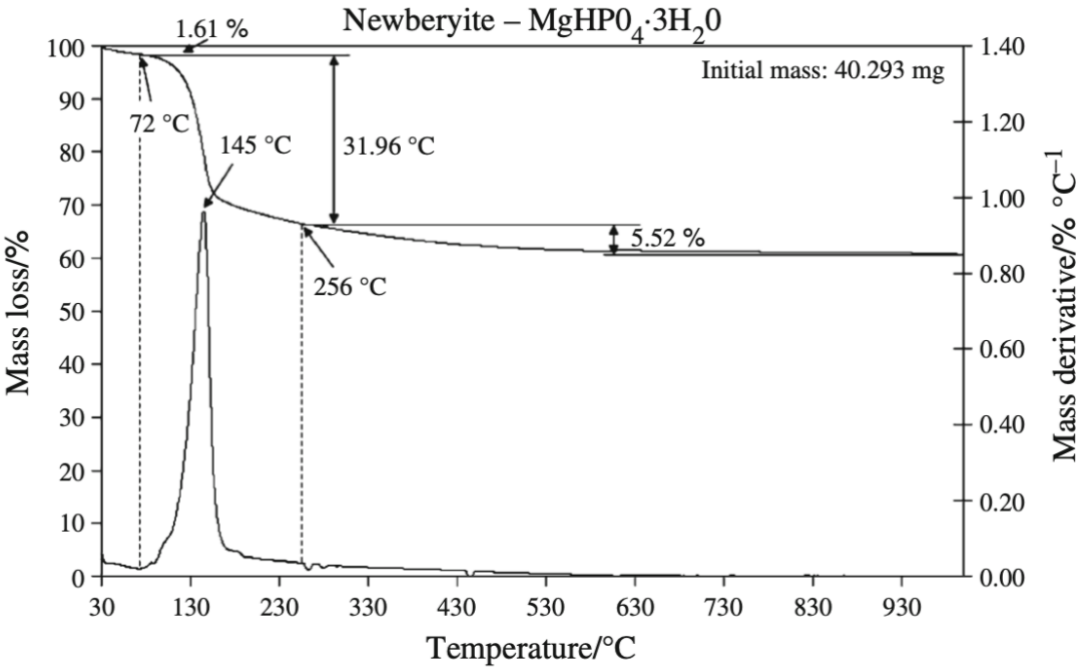
Protože je hodnota experimentálního výsledku blízká hodnotě teoretické, jedná se o docela čistý jeskynní minerál.

K dalšímu úbytku hmotnosti 5,52 % došlo při pokračujícím ohřevu až do teploty 1000 °C, tj. v rozsahu 256-1000 °C. Tato hmotnostní ztráta se připisuje ztrátě jednotek OH^-. Teoretický úbytek hmotnosti je 5,17 % podle rovnice:

$$Mg(HPO_4) \rightarrow Mg_2P_2O_7 + H_2O \quad (3)$$

Hodnoty experimentální jsou opět velmi podobné teorii. Rentgenová difrakce potvrdila, že úplným produktem rozkladu NEW je pyrofosfát [17].

Termická analýza ukázala, že jeskynní NEW by nebyl stabilní, pokud by teplota překročila 145 °C. Tato informace se dá využít také pro manipulaci s močovými kameny, ve kterých může být nalezen i NEW. Teplota začátku rozkladu není příliš vysoká, proto by lokalizovaný bodový ohřev mohl zničit močový konkrement [17].



Obr. 9: Termogravimetrická analýza NEW vyjadřující závislost hmotnostního úbytku na teplotě včetně její derivace [17].

1.4 Metody charakterizace fosfátových kamenů

Přesná analýza kamene je základním požadavkem pro účinnou terapii a metafylaxi. Mezi současné techniky používané pro kvalitativní a kvantitativní analýzu ledvinových kamenů patří chemická analýza, termogravimetrie či jiná metoda termické analýzy, polarizační mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie, prášková rentgenová difrakce a spektroskopie [36,37]. V následujících kapitolách jsou popsány podrobněji pouze ty metody, které byly použity k charakterizaci newberyitu v experimentální části této diplomové práce.

1.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakce (XRD) je výkonná nedestruktivní technika, která se využívá k charakterizaci krystalických materiálů. Poskytuje informace o strukturách, fázích, preferovaných orientacích krystalů a dalších strukturálních parametrech, jako je průměrná velikost zrna, krystalinita či deformace a defekty krystalu [21].

Monochromatický paprsek rentgenových fotonů dopadá na vzorek, přičemž vznikají tři základní jevy (rozptyl, absorpce a fluorescence). Pravidelné uspořádání atomů v krystalitech tvoří roviny s vysokou elektronovou hustotou. Tyto atomové elektrony rozptylují jednobarevný paprsek rentgenového záření a generují difrakční maxima interferencí v rozptýleném světle. XRD tedy může poskytnout přesné informace o prostorových vztazích mezi atomy, které lze nejjasněji definovat v krystalických látkách, kde distribuce atomů spočívá v periodickém opakování. Tato pravidelnost atomového uspořádání vede k tomu, že rozptýlené rentgenové paprsky se navzájem ruší ve většině směrech, jen pouze v určitých směrech dochází k zesílení. Difrakce rentgenových paprsků je popsána Braggovým zákonem [21]:

$$2\,d\,sin\theta = n\,\lambda \tag{4}$$

Zde λ vyjadřuje vlnovou délku rentgenového záření, n je celé číslo označující pořadí odrazu, θ je poloviční úhel mezi dopadajícími a rozptýlenými rentgenovými paprsky a d značí mezirovinový rozestup [22].

Difrakční linie XRD jsou produkovány konstruktivní interferencí monochromatického paprsku rentgenového záření rozptýleného v konkrétních úhlech z každé sady mřížkových

rovin ve vzorku. Intenzity difrakčních linií (píků) jsou určeny atomovými pozicemi v mřížkových rovinách. Z tohoto důvodu je XRD záznam otiskem periodického atomového uspořádání v daném materiálu. Díky standardní databázi práškových rentgenových difraktogramů je umožněna rychlá identifikace široké škály krystalických vzorků [21]. Typický XRD záznam NEW je uveden na obr. 7, kde jsou patrné výrazné difrakční linie v oblasti úhlu 2θ, především do 35° [13].

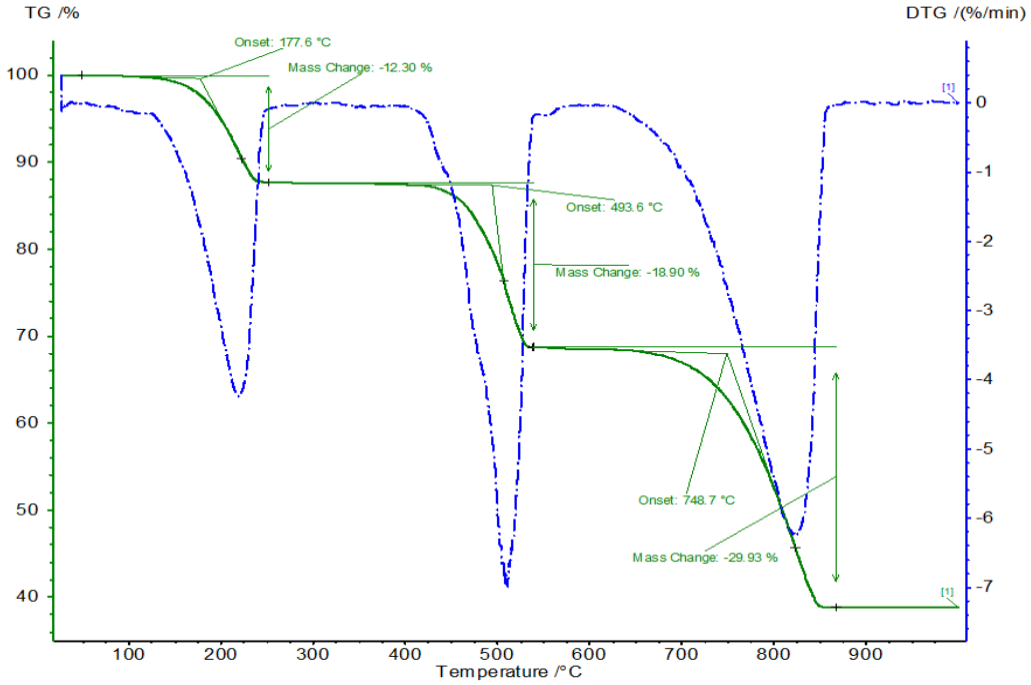
1.4.2 Termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie

Termogravimetrická analýza (TGA) je výkonná technika pro měření teplotní stability materiálů včetně polymerů [25]. Jedná se o nízkonákladovou metodu, která vyžaduje malé množství vzorku a umožňuje kvalitativní nebo kvantitativní analýzu [26]. TGA může poskytnout informace o fyzikálních jevech, jako jsou fázové přechody, včetně vypařování, sublimace, absorpce, adsorpce a desorpce. Podobně může TGA poskytnout informace o chemických jevech, včetně rozkladu látek, chemisorpcí a reakcí pevných látek s plyny. Nejčastěji se TGA využívá k charakterizaci materiálů, které vykazují úbytek nebo nárůst hmotnosti díky rozkladu, oxidaci nebo ztrátě těkavých látek [27].

Přístroj se skládá z vysoce citlivé stupnice pro měření změn hmotnosti a programovatelné pece pro řízení teploty vzorku. Váha je umístěna nad, pod nebo vedle pece (dle výrobce) a je tepelně izolována. Miska se vzorkem je s váhou spojena (miska je položena na nosiči nebo visí, opět podle typu konstrukce a výrobce). Váha musí být izolována od tepelných účinků, aby se maximalizovala citlivost a přesnost vážení. Přístroj je dále vybaven kromě ohřevu pece i chlazením (opět typ dle výrobce), aby bylo možno přesně regulovat teplotu pece dle požadavku teplotního programu [25].

Základním principem této analýzy je měření změny hmotnosti vzorku, zatímco se zvyšuje jeho teplota [25]. Malé množství vzorku se vloží do kelímku (hliníkový, platinový nebo korundový) a teplota se nepřetržitě zaznamenává termočlánkem umístěným v blízkosti kelímku. Termočlánek musí být kalibrován, stejně tak jako je kontrolována správnost záznamu hmotnosti vah. Obecně jsou jako výsledky k dispozici dva typy grafů [28]. Prvním typem je termogravimetrická křivka vyjadřující závislost hmotnosti na teplotě, případně na čase. Druhou možností je derivační termogravimetrická křivka (DTG), která znázorňuje rychlost hmotnostní

změny na teplotě nebo čase. DTG se využívá k výraznějšímu oddělení jednotlivých oblastí rozkladu, jak je patrné z obr. 10 [29].



Obr. 10: Termogravimetrická křivka teplotního rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Zelená linie znázorňuje křivku TGA, modrá linie představuje derivaci termogravimetrické křivky (DTG) [30].

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je nejběžnější kalorimetrickou experimentální technikou používanou pro charakterizaci látek a při studiu kinetiky nejrůznějších procesů. Kalorimetrie umožňuje měřit energii ve formě tepla. Jedná se o důležitou techniku, neboť každá chemická reakce či fázová změna je doprovázena uvolněním nebo spotřebováním tepla. Kalorimetrii můžeme také považovat za univerzální metodu, protože všechny chemické, biologické či fyzikální jevy jsou doprovázeny změnou entalpie. Základním principem kalorimetrické analýzy je převedení energie, která má být měřena, na teplo Q [J]. Teplo se následně změří na základě zvýšení teploty ΔT podle vztahu:

$$Q = C \cdot \Delta T \tag{5}$$

Zde C [J·K^{-1}] vyjadřuje hodnotu tepelné kapacity kalorimetru, resp. kalibrační konstantu. Ke stanovení tepelné kapacity je nutné kalorimetr kalibrovat, respektive dodat mu známé množství tepla a změřit změnu teploty [31].

Tepelná kapacita (C) je definovaná jako množství tepla potřebného k ohřátí jednoho kilogramu látky o jeden kelvin. Z toho plyne, že stejné množství různých látek potřebuje k ohřátí o jeden kelvin různé množství tepla. Tepelná kapacita je vyjádřena vztahem:

$$C = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \tag{6}$$

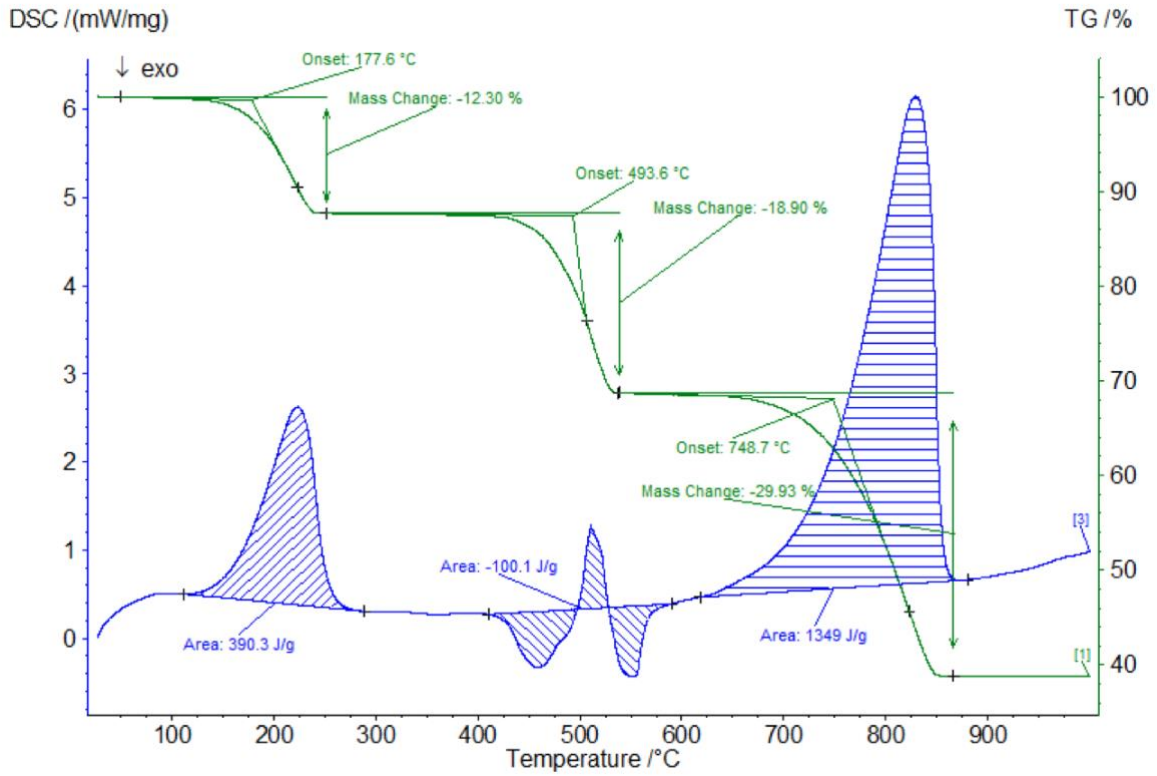
Základní jednotkou tepelné kapacity je $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Hodnota tepelné kapacity závisí na teplotě látky a na způsobu jejího zahřívání. Pokud je při zahřívání udržován konstantní tlak je označována jako C_p, je-li při zahřívání udržován konstantní objem, značí se C_v. U pevných a kapalných látek se hodnoty C_p a C_v příliš neliší. Hodnota tepelné kapacity látek v pevném i kapalném stavu může být stanovena pomocí DSC [31,38].

DSC zařízení může být konstrukčně vyřešeno dvěma způsoby a pak rozlišujeme tepelně vodivostní DSC a kompenzační DSC. Tepelně vodivostní DSC je technika, při které je registrován teplotní rozdíl vzorku a referenčního materiálu v závislosti na teplotě vzorku. Tento signál bývá následně různými způsoby konvertován a registrován jako tepelný tok. Kompenzační DSC kalorimetry využívají elektrické mikropříhřevy ke kompenzaci každé změny teploty mezi vzorkem a referencí. Výsledným signálem je tepelný tok nutný ke kompenzaci teploty, který je registrovaný jako funkce teploty vzorku. Pro správnou funkci přístroje musí být kalibrována teplota, a to pomocí teploty tání čistých kovů. Tepelný tok musí být také kalibrován, ale kalibrace se provádí nepřímo – pomocí známé hodnoty změny entalpie, opět nejčastěji pomocí tání čistého kovu [31,33].

Během analýzy DSC se měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí jako funkce teploty nebo času, měřící cela tedy obsahuje dvě citlivé zóny. Výsledkem DSC analýzy je tepelný tok mezi vzorkem a referencí, který je přímo úměrný teplotnímu rozdílu ΔT nebo úměrně kompenzován [32]. V případě, že je při řízeném teplotním programu dosažena teplota, při které vzorek prochází chemickou přeměnou, mohou nastat dva typy reakcí. Pokud se jedná o exotermickou reakci, vzorek teplo uvolňuje. V opačném případě se jedná o endotermickou reakci, kdy vzorek teplo absorbuje. Děj se na DSC křivce projeví píkem. Vyhodnocení DSC dat znamená, že stanovíme teplotní rozsah sledovaných píků a z jejích plochy určíme změnu entalpie sledovaného děje.

Výsledky DSC závisí na nastavení experimentálních podmínek. Vzorek se do DSC analyzátoru vkládá nepřímo prostřednictvím kelímku, který je vyroben z dobře vodivého materiálu. Použitý kelímek tak může ovlivnit výsledek analýzy. Mezi další faktory ovlivňující výsledek může patřit množství vzorku, jeho charakter nebo třeba použitý teplotní program [31].

V současnosti je výhodnější simultánní termická analýza (STA). Kombinuje měření TGA a DSC do jednoho procesu. Metodou STA lze snadno rozlišit, zda je sledovaný děj provázený změnou hmotnosti exotermní nebo endotermní. Dochází tak k usnadnění interpretace výsledků příslušné analýzy, jak je doloženo na obr. 11 [31, 34].



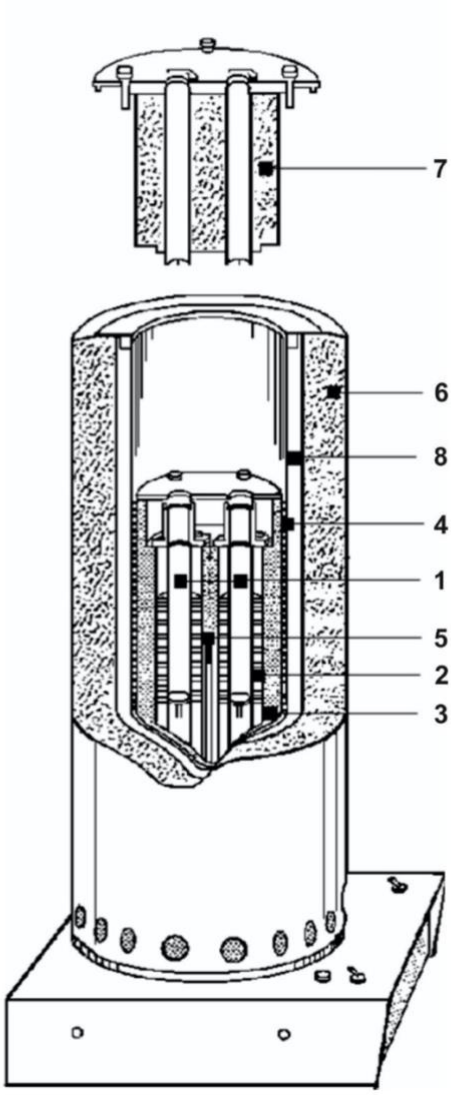
Obr. 11: Záznam DSC (modrá křivka) a TGA (zelená křivka) analýzy rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého [34].

1.4.3 Kalorimetrie s tepelným tokem

Princip kalorimetrie s tepelným tokem je založen na odvedení či přivedení tepla při ději vybaveném nebo spotřebovaném z těsného okolí měrných cel. Teplo je pak zaznamenáváno pomocí termočlánkových baterií a na základě výstupního signálu ho lze přesně určit [31].

Kalorimetr C80 od společnosti Setaram je jedním z nejvýkonnějších, a přitom flexibilních kalorimetrů, které jsou k dispozici. Vysoce přesný detektor Calvetova typu poskytuje jedinečnou úroveň citlivosti na tepelné změny. Dále také nabízí schopnost navrhovat části a měrné nádoby tak, aby simulovaly téměř všechny potenciální podmínky. Mezi hlavní vlastnosti tohoto kalorimetru paří nesrovnatelná přesnost měření, kdy 3D senzor Calvetova typu zcela obklopuje vzorek a měří se veškeré vyvíjené teplo. Díky absolutní kalibraci je citlivost C80 nezávislá na hmotnosti, formě a povaze vzorku. Další výhodou je flexibilita přístroje a snadná obsluha [35].

Schéma kalorimetru C80 je znázorněno na obr. 12. Prostory měrné a referentní cely (1) obklopují termočlánkové baterie (2), jenž jsou umístěné pouze kolem bočních stěn měřících cel ve tvaru válce. Baterie dále spojují prostor pro cely s kalorimetrickým blokem (3), který musí být vyroben z dobře tepelně vodivého materiálu a zároveň musí mít velkou tepelnou kapacitu. Kalorimetrický blok totiž slouží jako zdroj a absorbér tepla vybaveného či spotřebovaného v celách. Tok tepla z cel do bloku je snímán termočlánkovými bateriemi pouze v případě, že je teplota bloku během toku tepla konstantní. Proto je třeba, aby teplo vybavené nebo spotřebované v celách bylo zanedbatelné vůči tepelné kapacitě bloku. Topná tělesa (4) zahřívají kalorimetrický blok co nejrychleji na teplotu měření, z tohoto důvodu musí blok velmi dobře vést tepelnou energii. Teplota bloku je monitorována termočlánkem (5). Celý vnitřek kalorimetru je chráněn izolačním pláštěm (6) a uzavřen izolačním víkem (7). Mezi obalem a kalorimetrickým blokem je vzduchová vrstva (8), která umožňuje ventilaci a tím pádem i větší dynamiku měření v sestupném režimu teploty. Kalorimetr C80 dokáže provést experimenty v rozsahu od pokojové teploty do 300 °C [31].

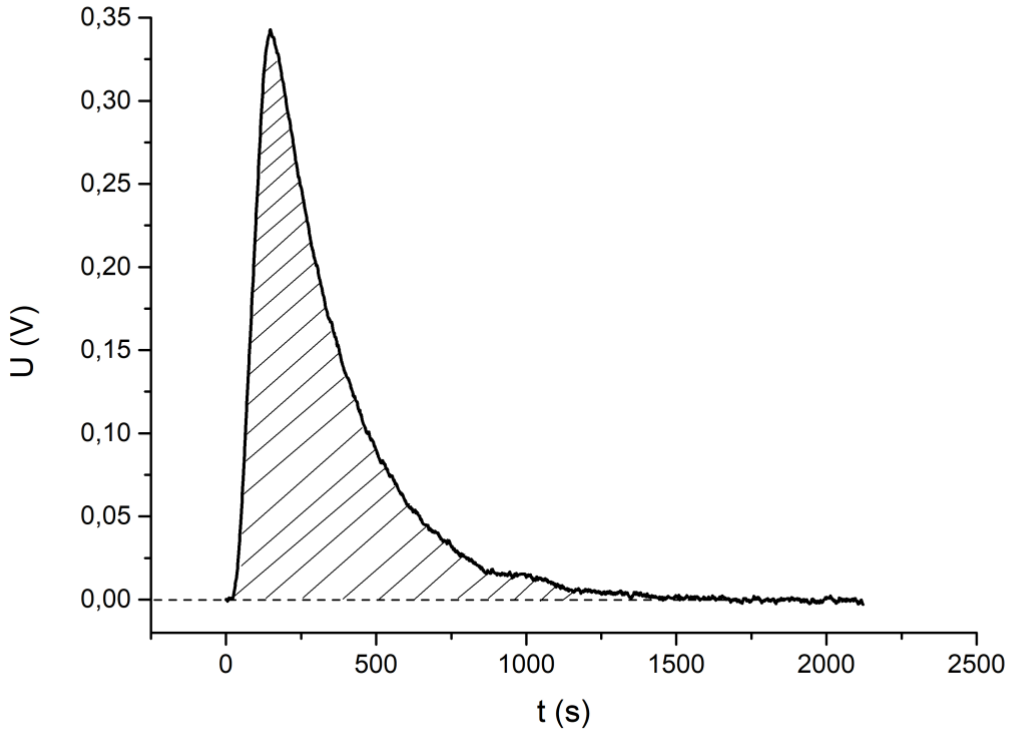


Obr. 12: Schéma kalorimetru C80 od společnosti Setaram [31].

Důležitou součástí přesného měření pomocí jakéhokoliv přístroje je jeho kalibrace. U všech termoanalytických přístrojů je nejdůležitější kalibrace teploty jako takové. U většiny kalorimetrů probíhá kalibrace pomocí tání čistých kovů. Přístroj obvykle bývá kalibrován již samotným výrobcem, nicméně každá kalibrace by měla být při dodání zařízení ověřena a pravidelně kontrolována. Ke kalibraci se u kalorimetrů s tepelným tokem využívají speciální kalibrační cely, které obsahují odporové dráty s definovanými vlastnostmi. Jejich pomocí dodáme do kalorimetru definované množství tepla dle známé rovnice (7), kde P [W] vyjadřuje příkon kalibrační cely a t [s] je čas, a sledujeme jeho odezvu [31].

$$Q_k = P \cdot t \tag{7}$$

Výsledný záznam kalorimetrické analýzy je napětí na termočlánkových bateriích. Pro vyhodnocení záznamu je toto napětí integrované v příslušných časových mezích, jenž odpovídají začátku pulsu a návratu signálu na úroveň před pulsem. Výsledná plocha pod křivkou (obr. 13) odpovídá dodanému teplu [31].



Obr. 13: Záznam tepelného pulsu na kalorimetru s tepelným tokem při kalibračním měření.

U staršího typu kalorimetru C80, který byl použit v této diplomové práci je pak ještě ručně nastaven rozsah měření *R* (resp. zesílení), které je potřeba při vyhodnocení zohlednit. Kalibrační konstanta K [W/V], pak spojuje velikost plochy pod výstupním signálem, nastavený rozsah měření a množství dodaného tepla na základě vztahu (8):

$$K = \frac{Q_k}{R \cdot |A|} \tag{8}$$

Zde Q vyjadřuje množství dodaného tepla [J], R je rozsah měření [V] a A je definovaná plocha pod křivkou v absolutní hodnotě [V.s] [48].

1.4.4 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je schopnost materiálu vést teplo. Koeficient tepelné vodivosti představuje množství tepelné energie, která proudí za jednotku času na jednotku délky v jednotkovém teplotním gradientu. Zároveň je nezbytnou funkcí pro rozptýlení vytvořené tepelné energie v systému [40]. Koeficient tepelné vodivosti k bývá určen experimentálně, a protože je závislý na teplotě, je třeba během měření udržovat konstantní teplotu okolí vzorku. Kolísání teploty by totiž zvýšilo chybu měření. Základní jednotkou koeficientu tepelné vodivosti je $W.m^{-1}.K^{-1}$ [31]. Zařízení pro určení koeficientu tepelné vodivosti může mít různou podobu; v další části bude více popsán typ, který byl použit v experimentální části této diplomové práce.

Zařízení, které se využívá k měření tepelné vodivosti metodou Modified transient plane source (MTPS) se skládá ze senzoru a řídící jednotky. Senzor slouží jako detektor i zdroj tepla a má definovanou plochu. Základním principem je tedy měření odezvy senzoru o definované ploše, která je pokryta vzorkem. Typicky je měřící puls mezi 1 až 3 sekundami. Odezva se následně porovnává s přístrojovou kalibrací, jenž je dána výrobcem. Tato metoda je nedestruktivní, není omezena velikostí měřeného vzorku a vzorek nepotřebuje ani speciální úpravu. Další výhodou je, že zařízení může být použito k měření látek v kapalné i pevné formě. Senzor může měřit vzorky v teplotním rozsahu od 50 do 192 °C, zároveň dokáže změřit koeficient tepelné vodivosti v rozsahu 0-500 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Metoda MTPS se používá nejen ke stanovení tepelné vodivosti, ale i ke stanovení efuzivity materiálů. [31,41].

Efuzivita (e) vyjadřuje schopnost materiálu vyměňovat tepelnou energii s jejím okolím. Jednotkou efuzivity je $W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$, informuje nás tedy o tom, jaké množství tepla se předá za daný čas na jednotku plochy a jednotkový teplotní spád – je to tedy veličina, kterou tento typ zařízení měří přímo. Efuzivita nepatří mezi základní termofyzikální veličiny, ale lze ji odvodit z tepelné vodivosti, tepelné kapacity a hustoty podle vztahu:

$$e = \sqrt{k \cdot \rho \cdot C_p} \tag{9}$$

kde ρ je hustota [kg.m^{-3}] a C_p je měrná tepelná kapacita [J.kg^{-1}.K^{-1}]. Koeficient tepelné vodivosti je tedy MTPS metodou stanoven z experimentálně stanovené hodnoty efuzivity a zároveň zohledňuje hustotu a měrnou tepelnou kapacitu úpravou rovnice (9) [31].

1.4.5 Hustota

Hustota látky je poměr mezi hmotností a objemem látky. Je to základní fyzikální veličina, a kromě jiného ji potřebujeme znát pro přepočet efuzivity na koeficient teplotní vodivosti, jak je uvedeno v předchozí kapitole.

V případě práškových materiálů máme kromě této skutečné hustoty i hodnoty jiné, které jsou důsledkem toho, že práškové materiály mohou mít částice od sebe vzdálené více či méně, podle vnějších podmínek. Existují tři základní metody pro stanovení skutečné hustoty, tedy bereme v úvahu jen skutečný objem částic. Zde patří plynová pyknometrie či výtlak, výtlak kapaliny a flotace v kapalině. Nejpoužívanější metodou je plynová pyknometrie, protože ke stanovení stačí malé množství materiálu a metoda je snadná, reprodukovatelná, spolehlivá a nedestruktivní. Skutečná hustota se používá k výpočtu pevné frakce tablet [39].

Sypná hustota je definována jako hmotnost vztažena na jednotku objemu sypkého práškového lože. Jednotkový objem zahrnuje mezery mezi částicemi a obalové objemy samotných částic. Metoda použitá k plnění materiálu do tohoto objemu může ovlivnit stupeň stlačování prášku a může tak ovlivnit hodnotu sypné hustoty. Sypná hustota může být vypočtena na základě vztahu (10), kde M vyjadřuje hmotnost dané látky v gramech a V_o je nevyužitý zdánlivý objem v mililitrech, respektive v cm^3 [39].

$$\rho_b\ (g/cm^3) = \frac{M}{V_o} \tag{10}$$

Sypná hustota se obvykle měří jemným zavedením známé hmotnosti vzorku do odměrného válce a opatrným vyrovnáním prášku bez jeho zhutnění. Zjevný nevyužitý objem se poté odečte do nejbližší odměrné jednotky. Sypná hustota se používá ke stanovení množství prášku, který se vejde do prostoru, jako je mixér nebo násypka na tabletovacím lisu. Využívá se také ke stanovení množství prášku, který lze vložit do kapsle [39].

Setřepná hustota prášku vyjadřuje poměr mezi hmotností prášku a objemem prášku poté, co byl po stanovenou dobu setřepán. Hustota po setřesení prášku představuje jeho náhodné husté balení. Setřepnou hustotu lze také vyjádřit vztahem (11), kde M je hmotnost prášku v gramech a V_f je setřepný objem v mililitrech, respektive v cm^3 [39].

$$\rho_t\ (g/cm^3) = \frac{M}{V_f} \tag{11}$$

Setřepná hustota se měří tak, že se nejprve jemně nasype známé množství vzorku do odměrného válce a opatrně se vyrovná hladina prášku. Válcem se poté mechanicky poklepává, dokud se neustálí hladina prášku, která se následně odečte [39].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Syntéza newberyitu

Syntéza NEW byla provedena metodou podobnou té, kterou popsala Mesíková a kol. [13]. NEW byl připraven reakcí oxidu hořečnatého (MgO) s H_3PO_4 ve vodném prostředí. Ve 25 ml odměrné baňce bylo rozpuštěno 3,3314 g MgO a přidáno 5,65 ml H_3PO_4. Vzniklá směs byla ponořena do ledové lázně a za neustálého míchání byl přidáván 1M NaOH, který upravil výsledné pH roztoku na hodnotu 5.670. Příprava 1M NaOH byla provedena rozpuštěním 3,9954 g NaOH ve 100 ml destilované vody. Po úpravě pH byla směs míchána po dobu 90 minut do vzniku gelu. Po 24 hodinách byl gel přefiltrován a suspendován v destilované vodě. Po dalších 24 hodinách byl gel opět přefiltrován a sušen volně na vzduchu. Výsledným produktem byl bílý prášek, který byl následně charakterizován.

Dalším způsobem přípravy NEW byla syntéza v bezvodém prostředí podle Liu a kol. [46]. Nejprve bylo připraveno 60 ml ethanolu obsahujícího 0,15 mol NaOH. Do 60 ml ethanolu bylo přidáno 7,1396 g NaOH. Vzniklá směs byla následně míchána v ultrazvukové lázní po dobu 20 minut. Mezitím byla připravena směs, která obsahovala 0,025 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,375 mol H_3PO_4 a 125 ml ethanolu. Ke 25,6 ml H_3PO_4 bylo přidáno 5,0825 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a 125 ml čistého ethanolu. Tato směs byla míchána po dobu 10 minut při 25 °C. Po 10 minutách bylo pomocí byrety přidáno 50 ml připraveného ethanolu obsahujícího 0,15 mol NaOH rychlostí 5 ml /min. Vzniklá směs byla dále míchána po dobu 30 minut. Výsledný produkt byl ponechán do dalšího dne při pokojové teplotě, následně byl přefiltrován, promyt ethanolem a nakonec sušen do dalšího dne při pokojové teplotě.

2.2 Charakterizace newberyitu

NEW byl charakterizován pomocí rentgenové difrakce (XRD) a termogravimetrické analýzy v kombinaci s diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Dále byla u NEW změřena velikost částic, hustota a tepelná vodivost. Všechny výše uvedené metody již byly popsány v teoretické části.

K charakterizaci tvaru a velikosti částic byla také použita optická mikroskopie (Olympus BX51) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM; EDS analyzer Aztec X-Max 20, Oxford Instruments, 5kV). V případě SEM byl vzorek před měřením pokryt vodivou 18 nm tlustou vrstvou zlata.

2.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Odebraný vzorek byl nanesen na nosné sklíčko, umístěn do difraktometru Rigaku Miniflex XRD a bylo provedeno měření rentgenovými paprsky. Měření probíhalo při 25 °C, v celkovém rozsahu 5-80 ° 2θ rychlostí 10 °/min. Výsledná difrakční spektra vzorku byla porovnávána s databází difraktogramů PDF-4+.

2.2.2 Termogravimetrická analýza s diferenční skenovací kalorimetrií

Termogravimetrická analýza rozšířená o diferenční skenovací kalorimetrii byla provedena na přístroji TGA/DSC Labsys od společnosti Setaram. Na analytických vahách bylo naváženo 8,52 mg vzorku. Nejprve byl do přístroje umístěn prázdný korundový kelímek, aby mohla být změřena základní odezva přístroje (baseline). Poté byl vzorek umístěn do korundového kelímku a vložen na měrnou část senzoru. Vzorek byl měřen v teplotním rozsahu 25-750 °C s rychlostí ohřevu 10 K/min. Kalibrace přístroje byla provedena vedoucím práce.

Získané křivky byly vyhodnoceny v softwaru přístroje. Nejprve byla od získaných křivek odečtena základní linie, poté byla stanovena počáteční a konečná teplota dehydratace a rozkladu, včetně jejich teplotního maxima. Zároveň byl stanoven hmotnostní úbytek vzorku.

2.2.3 Velikost částic

Pro měření velikosti částic vzorku byl použit přístroj Mastersizer 2000/MU od firmy Malvern Instruments. Přístroj je založen na principu difrakce laserového paprsku. Využívá rozptylu dopadajícího světla a umožňuje vyhodnotit měřený signál buď na základě Mieho rozptylu nebo Fraunerova ohybu Přístroj umožňuje měření velikosti částic v rozsahu 0,02 až 2000 μm, protože rozptýlené světlo je snímáno před měřící celou, za měřící celou a pro měření laserem i bočně [31].

Vzorek NEW byl upraven na kapalnou suspenzi rozptýlením 0,1 g ve 40 ml ethanolu. Rozpuštění pevné látky bylo podpořeno ultrazvukovou lázní po dobu 5 minut. Poté se převedlo vhodné množství suspenze do 800 ml ethanolu, tak aby hodnota zatemnění odpovídala 12,5 % ± 0,5 %. Po ukončení měření byly získány informace o velikosti částic v podobě hodnot d_{10} (10 % percentil zastoupení velikosti částic), d_{50} (50 % percentil zastoupení velikosti částic) a d_{90} (90 % percentil zastoupení velikosti částic).

2.2.4 Hustota

Pro výpočet tepelné vodivosti práškového NEW bylo třeba zjistit hustotu práškového materiálu. Jelikož vzorek umístěný na senzor přístroje pro měření teplené vodivosti odpovídal spíše setřepné hustotě, byla stanovena tato hustota spolu s hustotou sypnou. Nejprve byla zvážena hmotnost prázdného odměrného válce. Poté byl vzorek navážen do odměrného válce o celkovém objemu 5 ml. Po navážení a vyrovnání hladiny byl odečten objem potřebný pro stanovení sypné hustoty. Sypná hustota byla vypočtena podle vzorce (10). Následně bylo provedeno třepání a odečtení objemu pro stanovení setřepné hustoty. Hodnota setřepné hustoty byla vypočtena ze vztahu (11).

Změřena byla také hustota roztoku NEW s HCl pomocí pyknometrů o celkovém objemu 10 ml. K měření hustoty byl připraven roztok, který obsahoval 40,0110 g 0,1M HCl a 0,6109 g NEW. Nejprve byla zvážená hmotnost prázdného pyknometru (m_1). Následně byl pyknometr naplněn roztokem a zvážen (m_2). Poté byl pyknometr ještě naplněn smáčecí kapalinou (H_2O) a zvážen (m_3). Hustota roztoku (ρ_{roz}) byla určena dle rovnice (12), přičemž hustota smáčecí kapaliny (ρ_l) byla určena z tabelované hodnoty při teplotě 25 °C.

$$\rho_{roz} = \frac{\rho_l \cdot (m_2 - m_1)}{m_3 - m_1} \tag{12}$$

2.2.5 Tepelná vodivost

Pro měření tepelné vodivosti byl použit přístroj TCi od společnosti C-Therm. Nejdříve byla ověřena kalibrace senzoru pomocí destilované vody. Do nástavce pro práškové vzorky na senzoru bylo umístěno dostatečné množství práškového vzorku a bylo spuštěno měření při pokojové teplotě kolem 24 °C. Celé měření bylo automaticky řízeno přístrojem a bylo

získáno celkem 20 hodnot efuzivity. Koeficient teplené vodivosti byl následně stanoven úpravou rovnice (9), přičemž setřepná hustota vzorku byla stanovena experimentálně a hodnota tepelné kapacity byla získána z literatury.

2.3 Rozpouštění newberyitu

Pro zjištění správné koncentrace HCl, ve které by se NEW rozpustil, byly provedeny předběžné testy rozpustnosti. Ze studia rozpustnosti NEW, kterou se zabýval Sádovský [50], byla získána zlogaritmovaná hodnota rozpustnosti NEW -1,830 mol/l při 25 °C. Po odlogaritmování bylo stanoveno látkové množství NEW (n= 0,01479 mol/l). Ze známého vztahu pro výpočet látkového množství bylo zjištěno, že 2,58 g NEW lze rozpustit v jednom litru HCl o koncentraci 0,1 mol/l. V předběžných testech bylo naváženo přibližně 60 mg NEW, které by měly být rozpustné ve 2 ml HCl, nakonec byl ale zvolen dvakrát větší objem HCl. Pro tento experiment byly zvoleny tři koncentrace kyseliny: 0,01M HCl; 0,1M HCl a 1M HCl. NEW se rozpustil pouze v 0,1M HCl a 1M HCl. Pro další měření rozpustnosti byla nakonec zvolena koncentrace kyseliny 0,1M.

Rozpouštěcí teplo NEW bylo měřeno pomocí kalorimetru C80 od společnosti Setaram. Před vlastní analýzou vzorku byla provedena kalibrace přístroje pro teploty 30 °C a 37 °C. Do kalorimetru byly vloženy kalibrační cely, které se připojily ke kalibrační jednotce a přístroj se nechal ustálit. Po ustálení při definované teplotě byl na kalibrační jednotce spuštěn manuální puls o různé délce (100-1200 s) při nastavení rozsahu v rozmezí 0,01 až 1 mV s příkonem 1 mW nebo 10 mW. Na základě definovaných hodnot příkonu a času bylo podle rovnice (7) zjištěno množství dodaného tepla. Z výsledného záznamu kalorimetru byla definována plocha pod křivkou napětí – čas, která byla potřebná pro výpočet kalibrační konstanty podle vztahu (8).

Pro měření rozpouštěcího tepla NEW při výše zmíněných teplotách bylo naváženo 15, 10 nebo 7 mg vzorku a 1 g rozpouštědla (roztok HCl o koncentraci 0,1 mol/l). Pro vzorek o hmotnosti 15 mg byl zvolen rozsah měření 0,5 mV, zatímco u ostatních hmotností byl zvolen rozsah 0,25 mV. Skutečné navážky NEW a HCl jsou uvedeny v tabulce 4 a 5. Do vnitřního prostoru měrné cely byl navážen roztok HCl, do prostoru okolo NEW – toto uspořádání zajistilo, že došlo k úplnému promíchání obou komponent. V referentní cele byla umístěna pouze HCl, taktéž do vnitřního prostoru s tím, že navážky v obou prostorech byly co nejbližší

těm v měrné cele. Obě cely byly následně umístěny na 10 min do termostatu, aby se ustálila jejich požadovaná teplota. Následně byly vloženy do kalorimetru, který se nechal ustálit s nastavením na požadovaný rozsah. Plocha výsledných křivek kalorimetrické analýzy byla posléze hodnocena v programu OriginPro. Úpravou rovnice (8) bylo zjištěno dodané teplo a byla určena ΔH sledované reakce [J/g].

Tabulka 4: Skutečné navážky NEW a HCl pro měření při 30 °C.

30 °C	**Měrná cela**		**Referentní cela**
	Vnitřní prostor	**Vnější prostor**	**Vnitřní prostor**
15 mg	1,00388 g HCl	0,01513 g NEW	1,00375 g HCl
	1,00242 g HCl	0,01518 g NEW	1,00251 g HCl
	1,00249 g HCl	0,01521 g NEW	1,00237 g HCl
10 mg	1,00226 g HCl	0,01028 g NEW	1,00253 g HCl
	1,00039 g HCl	0,01066 g NEW	1,00051 g HCl
	1,00149 g HCl	0,01068 g NEW	1,00112 g HCl
7 mg	1,00071 g HCl	0,00744 g NEW	1,00045 g HCl
	1,00023g HCl	0,00704 g NEW	1,00037 g HCl
	1,00002 g HCl	0,00718 g NEW	1,00025 g HCl
	1,00025 g HCl	0,00736 g NEW	1,00029 g HCl

Tabulka 5: Skutečné navážky NEW a HCl pro měření při 37 °C.

37 °C	**Měrná cela**		**Referentní cela**
	Vnitřní prostor	**Vnější prostor**	**Vnitřní prostor**
15 mg	1,00031 g HCl	0,01523 g NEW	1,00061 g HCl
	1,00023 g HCl	0,01507 g NEW	1,00012 g HCl
	1,00067 g HCl	0,01522 g NEW	1,00032 g HCl
10 mg	1,00057 g HCl	0,01013 g NEW	1,00041 g HCl
	1,00030 g HCl	0,01011 g NEW	1,00032 g HCl
	1,00038 g HCl	0,01022 g NEW	1,00075 g HCl
7 mg	1,00022 g HCl	0,00727 g NEW	1,00014 g HCl
	1,00063 g HCl	0,00762 g NEW	1,00076 g HCl
	1,00062 g HCl	0,00712 g NEW	1,00019 g HCl

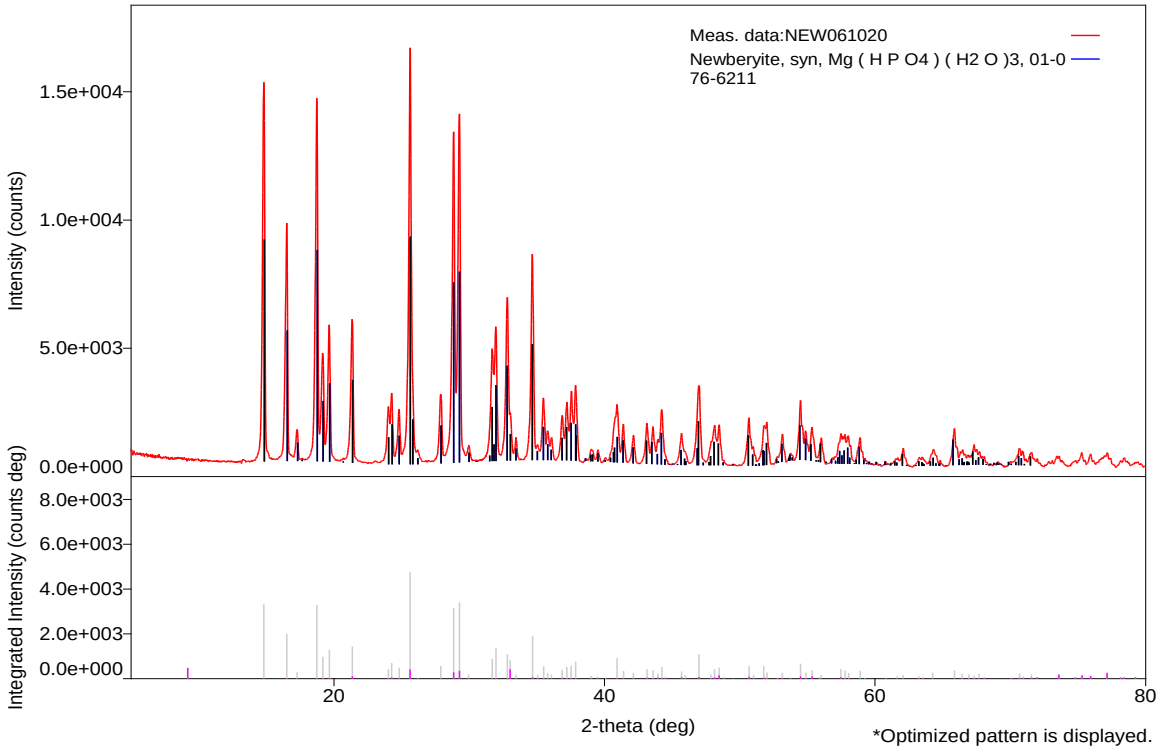
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace newberyitu

NEW byl syntetizován dvěma způsoby. Výsledné produkty syntézy byly pro potvrzení složení a čistoty produktu analyzovány pomocí XRD a TG/DSC. U NEW připraveného reakcí MgO s H_3PO_4 byla také změřena velikost částic, hustota a tepelná vodivost.

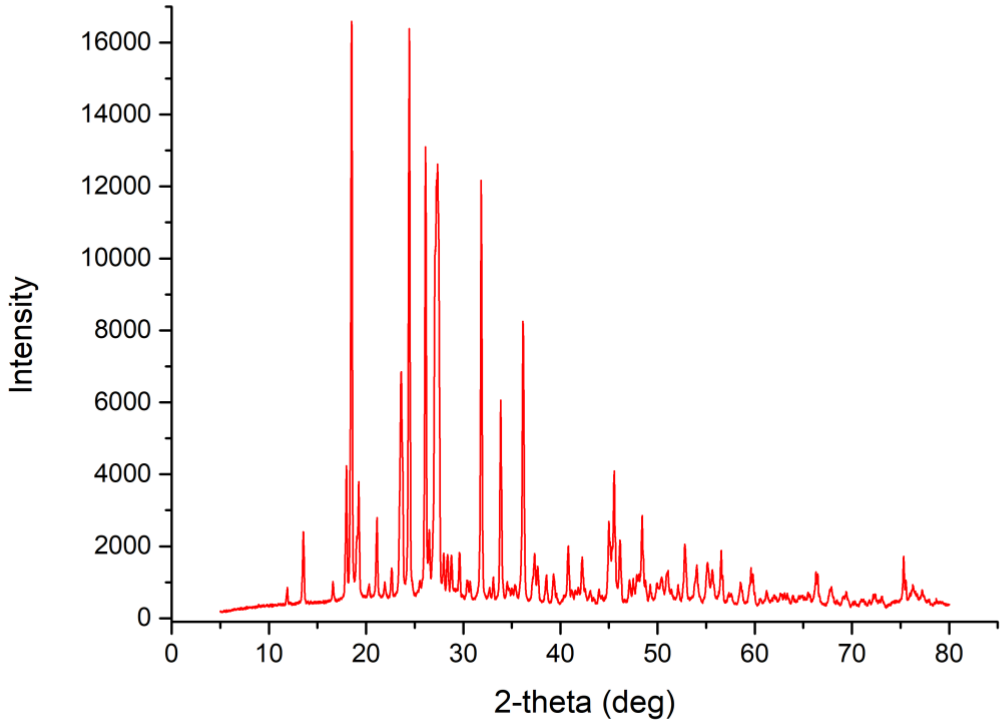
3.1.1 Rentgenová difrakční analýza

Krystalický prášek NEW připraven syntézou MgO s H_3PO_4 byl analyzován pomocí XRD. Na difraktogramu (obr. 14) jsou patrné ostré difrakční linie, jenž potvrzují krystalickou strukturu vzorku. Difrakční linie byly porovnávány s databází difraktogramů, kde bylo zjištěno, že pozice difrakčních linií odpovídají liniím NEW (karta 01-076-6211). Jedná se tedy o čistý NEW, který byl použit v další části této práce ke všem provedeným analýzám popsaným níže.



Obr. 14: Záznam XRD-červené linie odpovídají analyzovanému vzorku, modré linie odpovídají standardnímu záznamu NEW z databáze.

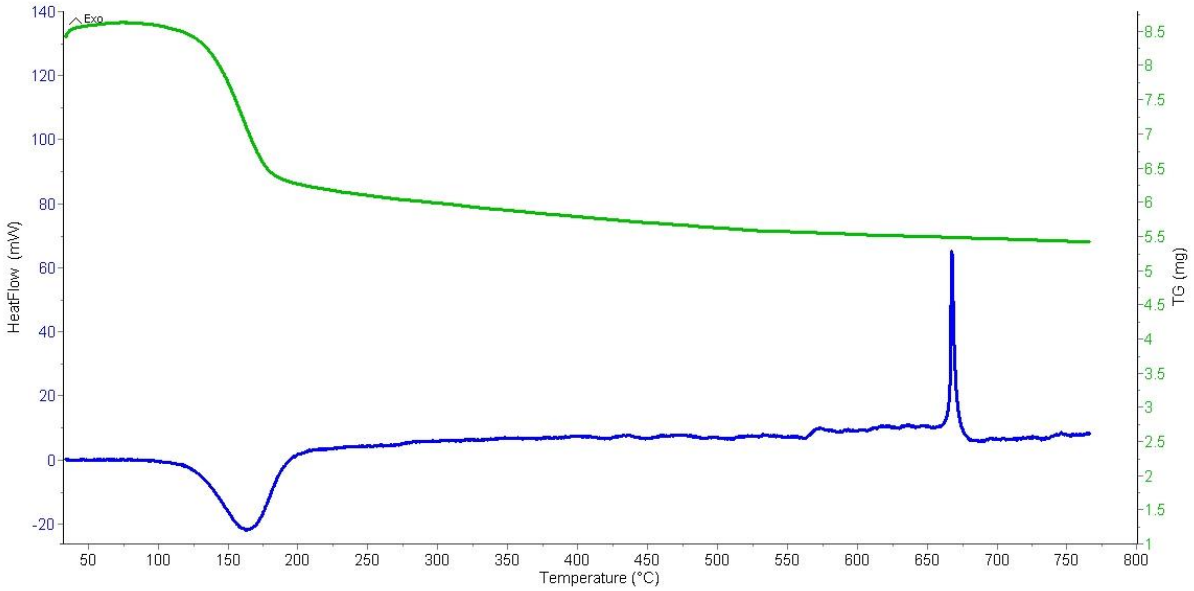
Záznam rentgenové difrakční analýzy vzorku NEW připraveného bezvodou syntézou (obr. 15), neodpovídal difrakčním liniím NEW. Díky ostrým liniím bylo zjištěno, že se jedná o krystalickou látku blíže nespecifikovanou. Difraktogram byl porovnáván s databází různých fosforečnanů, fosfátů, hydroxidů, oxidů a hydrátů, které by mohly vzniknout. Nicméně pozice linií neodpovídala ani jednomu difraktogramu z databáze. Látka tedy nebyla identifikována. Příčinou neúspěchu identifikace byl nejspíš fakt, že se nepodařilo při syntéze zcela rozpustit NaOH v ethanolu a tím se nedosáhlo požadovaného pH potřebného pro syntézu NEW. Tento vzorek, s výjimkou TG/DSC analýzy, již tedy nebyl v další části práce analyzován.



Obr. 15: Záznam XRD vzorku připraveného bezvodou syntézou.

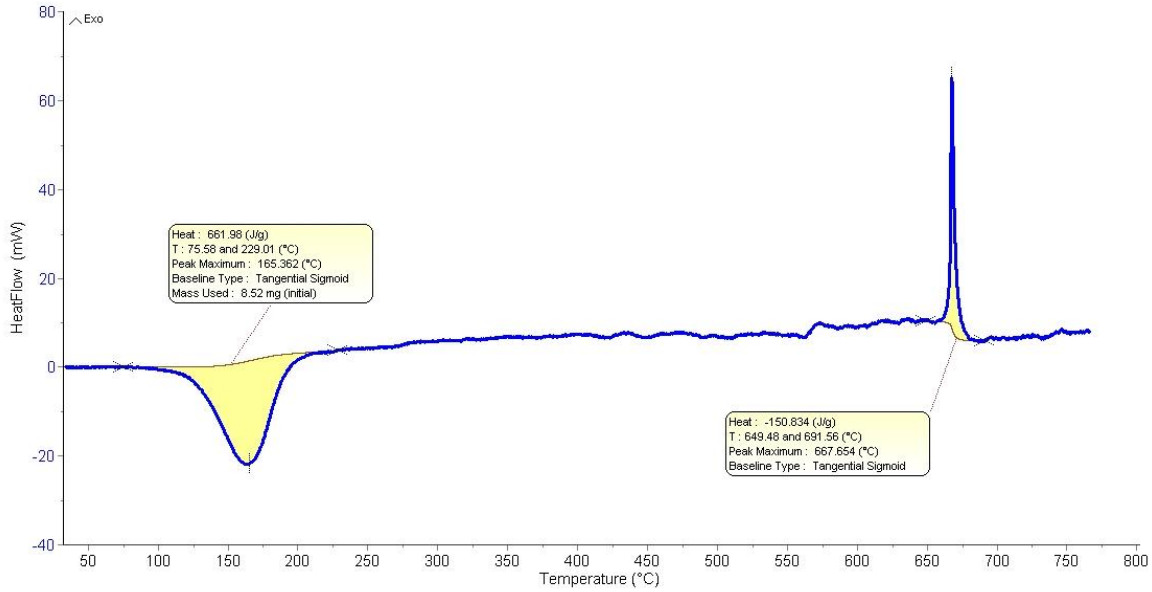
3.1.2 Termogravimetrická analýza s diferenční skenovací kalorimetrií

Metodou TGA/DSC byla pozorována teplotní stabilita NEW. Na obrázku 16 jsou vyobrazeny křivky termogravimetrické analýzy i diferenční skenovací kalorimetrie. Z termogravimetrické křivky je patrné, že došlo k určitému hmotnostnímu úbytku NEW. DSC křivka zase poukazuje na to, že během dehydratace dochází k endotermnímu úbytku hmotnosti a během rozkladu dochází k exotermní reakci.

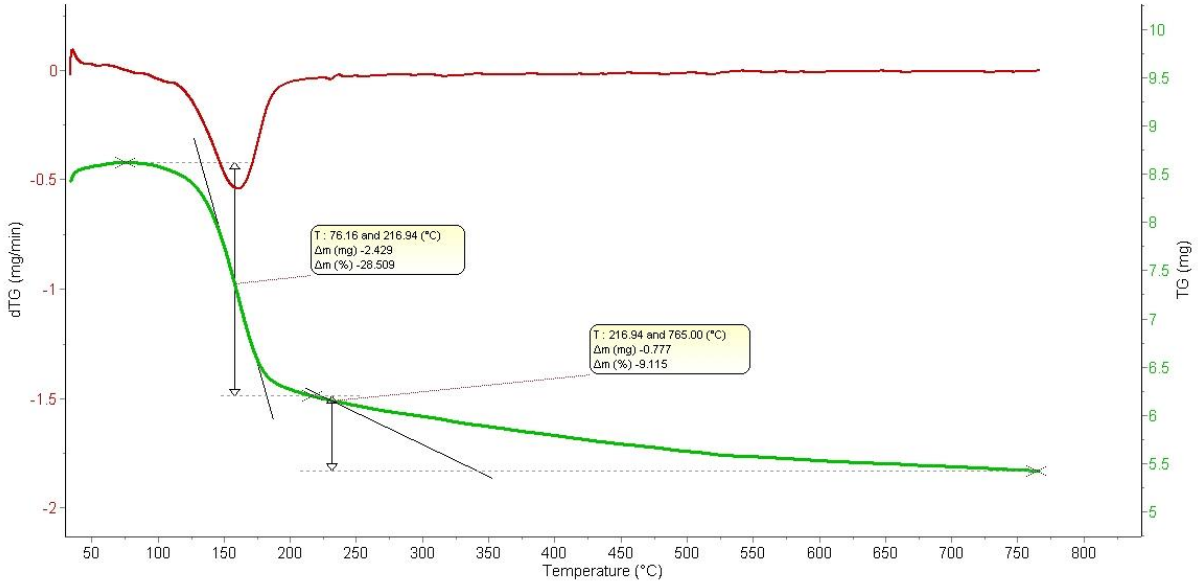


Obr. 16: Záznam TG analýzy (zelená linie) a DSC (modrá linie) NEW.

Teplotní stabilita NEW byla charakterizována hmotnostním úbytkem v rozmezí teplot od 76 do 217 °C současně s endotermním DSC píkem (změna entalpie je 661,98 J/g) s maximem při 165 °C (obr. 17 a 18). Teplotní rozmezí odpovídá publikovaným záznamům uvedeným na obr. 9 v kapitole 1.3.4. Naměřená hmotnostní ztráta pro NEW činila 28,51 % (obr.18). Teoretická hmotnostní ztráta na základě dehydratace $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ podle rovnice (2) je 31,03 %. Naměřená hodnota hmotnostního úbytku je o něco nižší, než je hodnota teoretická, nicméně lze přepokládat, že při této teplotě dochází k úbytku vody [17].



Obr. 17: Vyhodnocení DSC křivky analyzovaného vzorku NEW.

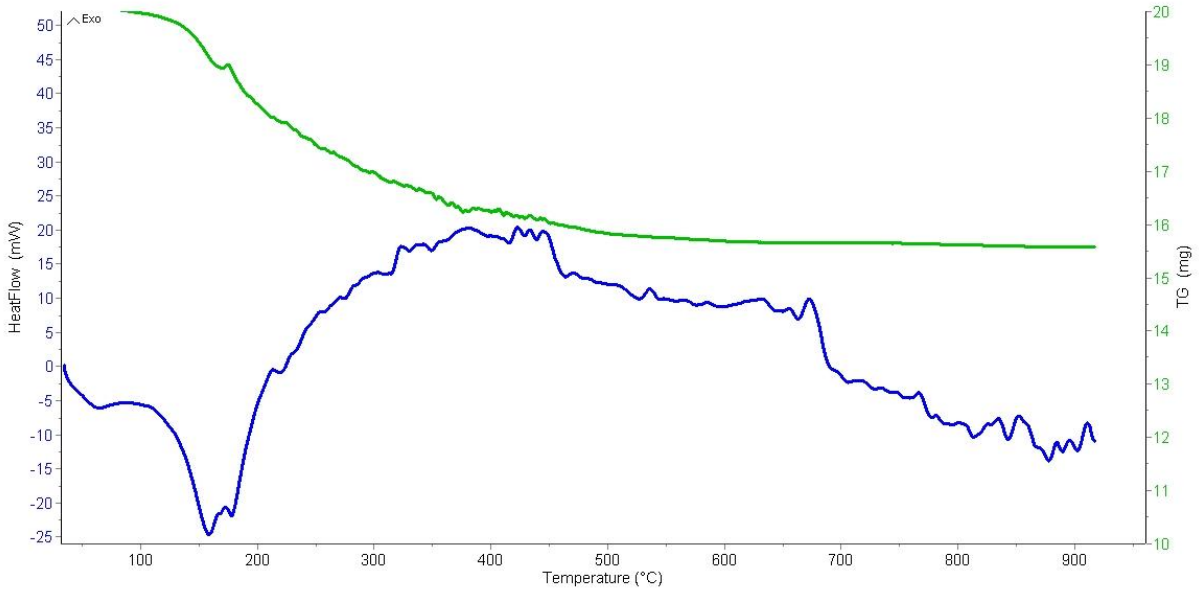


Obr. 18: Křivka TG analýzy NEW vyjadřující závislost hmotnostního úbytku na teplotě, včetně její derivace.

K dalšímu velmi pozvolnému úbytku hmotnosti došlo v následujícím teplotním rozmezí až do konečné teploty měření 765 °C s tím, že výrazný ostrý exotermní efekt byl pozorován na DSC křivce v rozmezí teplot 649–692 °C s maximem při 667 °C (obr.17, změna entalpie -150,834 J/g). V tomto kroku se předpokládá úbytek OH^-. Naměřená hmotnostní ztráta byla 9,12 % (obr.18). Teoretický úbytek hmotnosti odpovídající rovnici (3) je 5,17 %. Zde byla naměřená hodnota úbytku o něco vyšší, než je hodnota teoretická.

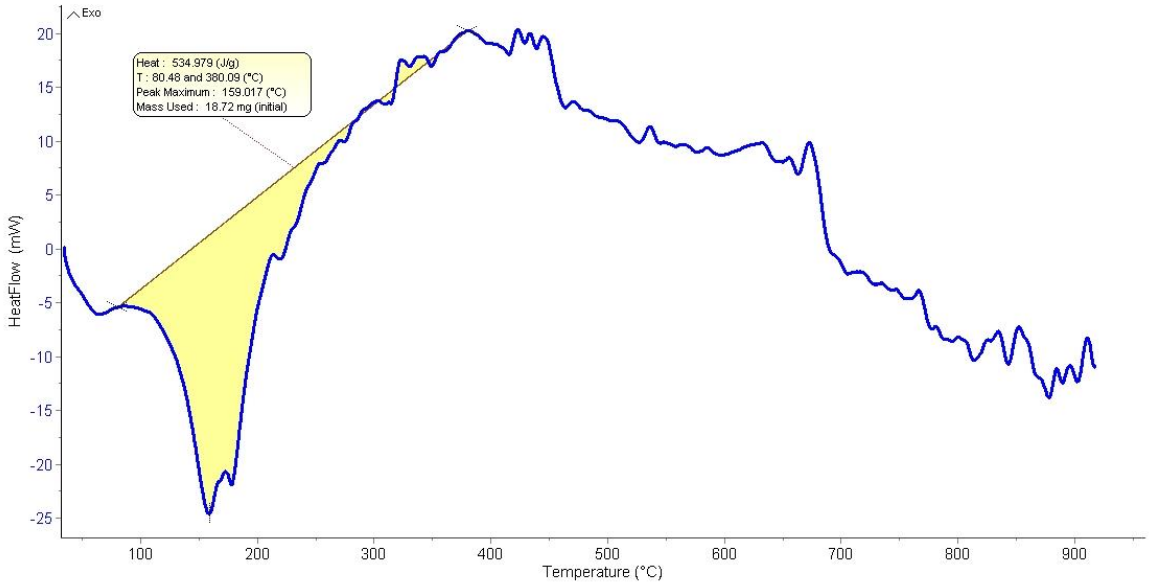
Celkový hmotnostní úbytek NEW činil 37,63 %. Naměřená hodnota je blízká hodnotě teoretické 36,2 %, což potvrzuje, že se jedná o docela čistý NEW. Celkový hmotnostní úbytek je také podobný hmotnostnímu úbytku u experimentu, který prováděl Frost a kol. [17] nebo Mesíková a kol. [13]

Stejnou metodou byla pozorována teplotní stabilita vzorku připraveného bezvodou syntézou. Z výsledného záznamu (obr. 19) je patrné, že vzorek neodpovídá NEW, neboť analýza má zcela jiný průběh, než je na obr.16 a je doprovázena velkým šumem. Termogravimetrická křivka potvrzuje, že došlo k hmotnostnímu úbytku vzorku. Z DSC křivky je naopak patrné, že dochází pouze k dehydrataci vzorku, která je doprovázená endotermní reakcí.

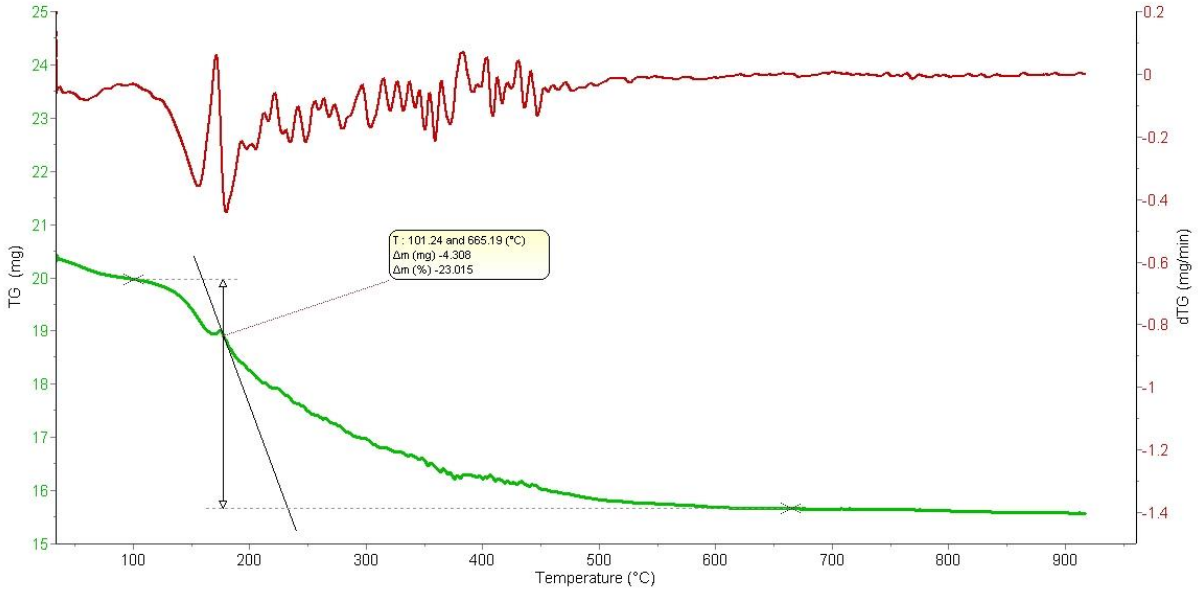


Obr. 19: Záznam TG analýzy (zelená linie) a DSC analýzy (modrá linie) vzorku připraveného bezvodou syntézou.

V tomto případě byl hmotnostní úbytek charakterizován v teplotním rozmezí od 101 do 665 °C současně s endotermním DSC píkem (změna entalpie je 534,979 J/g) s maximem při 159 °C (obr. 20 a 21). Změřený hmotnostní úbytek činil 23 %, přičemž k dalšímu úbytku během analýzy už nedošlo. Výsledná hmotnostní ztráta vzorku neodpovídá teoretické hodnotě, s jistotou se tedy nejedná o NEW.



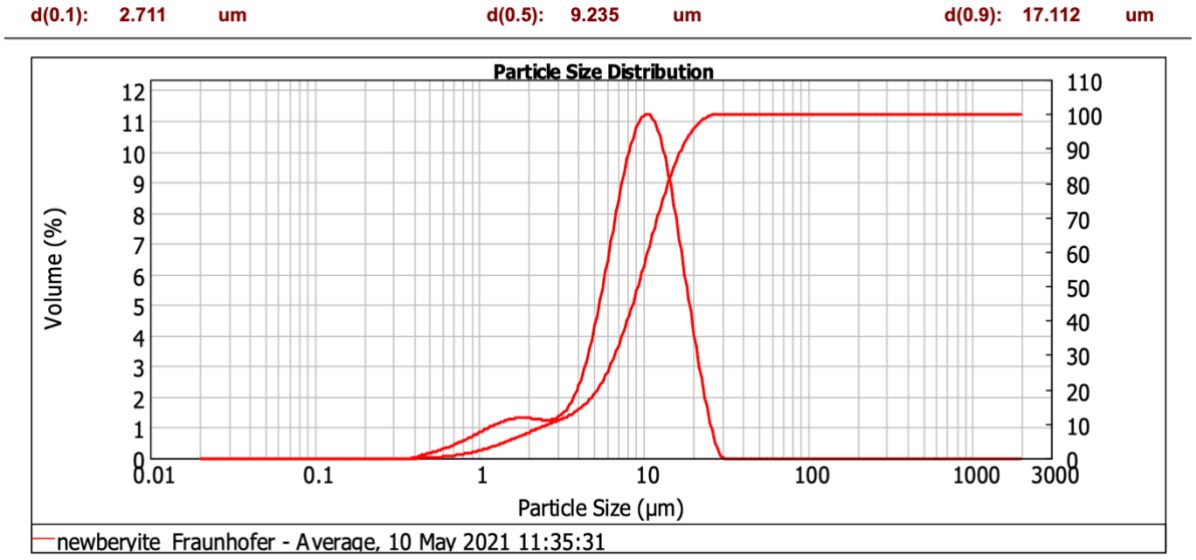
Obr. 20: Vyhodnocení DSC křivky analyzovaného vzorku bezvodé syntézy.



Obr. 21: Vyhodnocení hmotnostního úbytku vzorku bezvodé syntézy pomocí TG křivky a její derivace.

3.1.3. Velikost částic

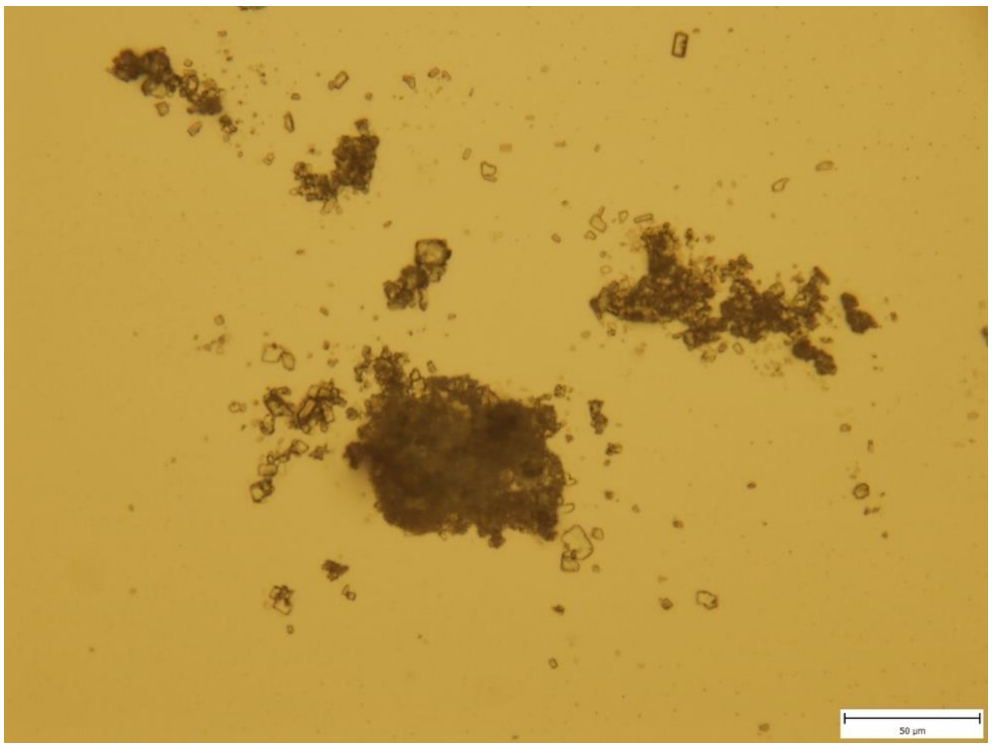
Distribuce velikosti částic byla měřena na přístroji Mastersizer 2000/MU metodou Fraunhoferova ohybu se zatemněním 12,12 %. Výsledky měření (obr. 22) byly uváděny jako hodnoty d_{10}, d_{50}, d_{90}. Polovina částic měla průměrnou velikost d_{50}= 9,235 µm, 10 % částic mělo velikost nižší než d_{10}= 2,711 µm a 90 % částic bylo menších než d_{90}= 17,112 µm.



Obr. 22: Záznam distribuce velikosti částic v závislosti na procentuálním objemu.

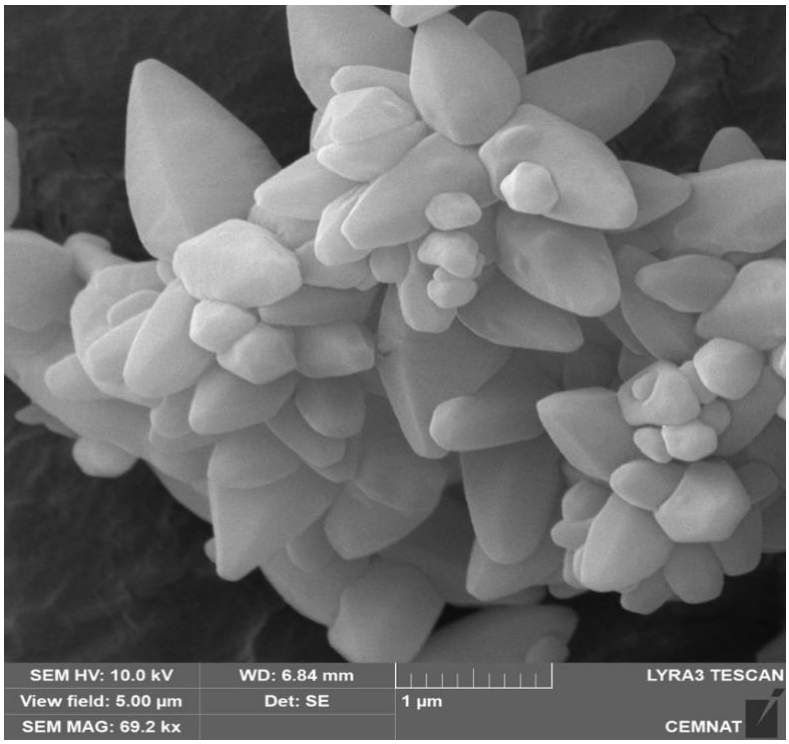
3.1.4 Optická mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie

Vzorek NEW byl charakterizován metodou optické mikroskopie za použití mikroskopu Olympus BX51. Krystaly NEW byly nafoceny za použití světelného pole. Bohužel na obrázku 23 nelze zpozorovat přesný tvar krystalů, neboť se jedná o velmi drobné krystalky, které jsou seskupeny do shluků.



Obr. 23: Fotografie krystalů NEW, které byly pozorovány světelným mikroskopem.

Vzorek NEW byl dále pozorován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Na obrázku 24 jsou patrné krystaly NEW uspořádané do shluku. Je zde vidět charakteristická ortorombická krystalová struktura, která je popsána v kapitole 1.3.2.



Obr. 24: Fotografie krystalů NEW pořízená skenovacím elektronovým mikroskopem v zorném poli 5 µm.

3.1.5 Hustota

Pro analýzu tepelné vodivosti byla zjištěna setřepná hustota NEW spolu s hustotou sypnou. Pro větší přesnost byly obě hustoty stanoveny třikrát a následně zprůměrovány. V tabulce 6 jsou uvedeny jednotlivé hmotnosti válce (M_v), hmotnosti válce se vzorkem (M_x), hmotnosti vzorku (M), sypné objemy válce (V_o) a setřepné objemy válce (V_f). Na základě těchto parametrů byla vypočtena podle vztahu (10) sypná hustota NEW (ρ_b) a podle vztahu (11) setřepná hustota (ρ_f). Průměrná hodnota setřepné hustoty NEW je 631,4 kg/m^3 a sypné hustoty je 428, 4 kg/m^3.

Tabulka 6: Přehled jednotlivých hmotností a objemů potřebných pro stanovení sypné a setřepné hustoty včetně jejich výsledných hodnot.

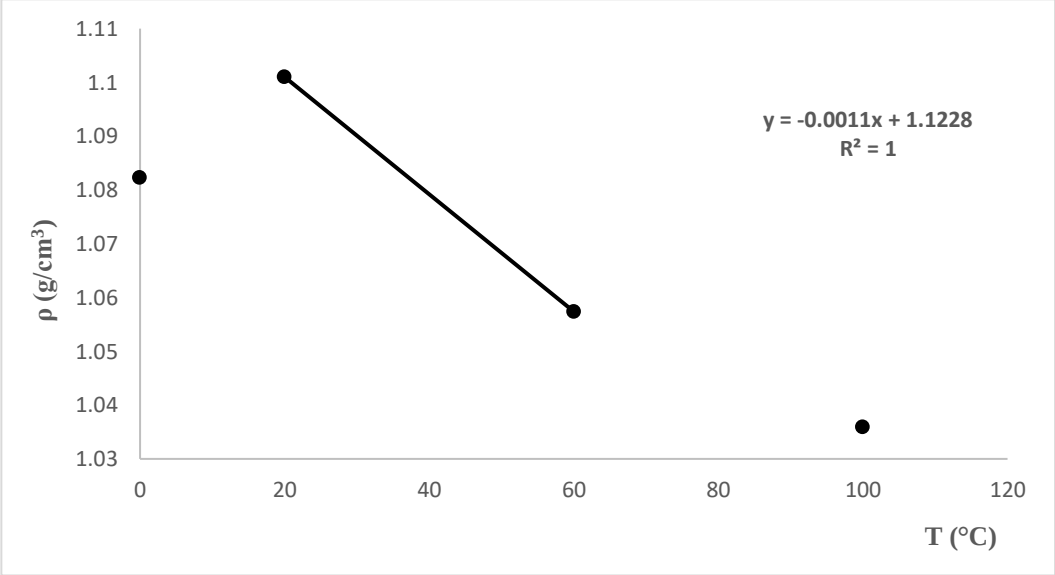
	Válec 1	**Válec 2**	**Válec 3**
M_v (g)	24,2371	25,2617	24,5086
M_x (g)	25,8692	26,7062	25,9720
M (g)	1,6321	1,4445	1,4634
V_o (ml)	3,6	3,6	3,4
V_f (ml)	2,6	2,2	2,4
ρ_b (kg/m^3)	453,4	401,3	430,4
ρ_f (kg/m^3)	627,7	656,6	609,8

Pyknometrickou metodou byla stanovena hustota roztoku NEW s HCl. Měření se provedlo celkem pětkrát. Naměřené hodnoty příslušných hmotností jsou uvedeny v tabulce 7. Na základě znalosti těchto hodnot a tabelované hustoty destilované vody při 25 °C, která činí 0,99704 g/cm^3, byla vypočtena hustota roztoku podle rovnice (12).

Tabulka 7: Přehled jednotlivých hmotností pyknometrů, roztoků, H_2O a výsledné hustoty roztoku NEW s HCl.

	Pyknometr 1	**Pyknometr 2**	**Pyknometr 3**	**Pyknometr 4**	**Pyknometr 5**
m_1 (g)	7,5574	7,7352	7,7207	8,0422	7,9420
m_2 (g)	18,1868	18,2049	18,3599	18,4380	18,4994
m_3 (g)	18,0788	18,1105	18,2801	18,3338	18,3855
ρ_{roz} (g/cm^3)	1,0073	1,0061	1,0046	1,0071	1,0079

Z těchto pěti výsledků byl stanoven aritmetický průměr. Výsledná hustota roztoku je 1,0066 g/cm^3. Tato hustota byla následně porovnána s hustotou 0,1M HCl při 25 °C (ρ= 1,0953 g/cm^3), která byla určena interpolací (obr. 25) ze známých hodnot hustot při příslušných teplotách z literatury [49]. Vzhledem k tomu, že se jedná o hustotu velice blízkou vodě (a tedy 1 g/cm^3), můžeme zanedbat množství NEW v roztoku při přepočtu navážených množství na různé vyjádření koncentrace.



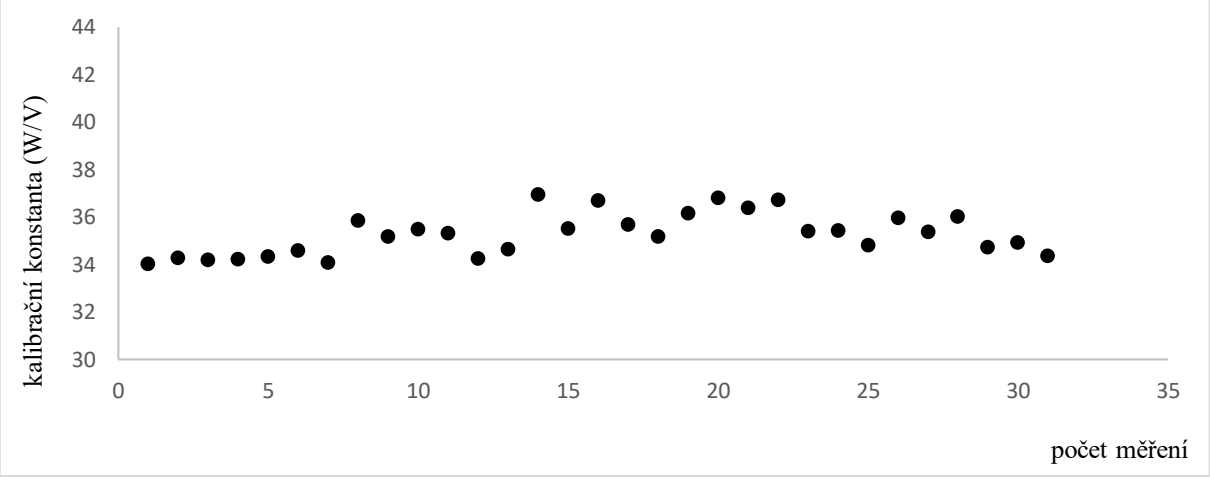
Obr. 25: Grafické vyjádření závislosti hustoty HCl na teplotě.

3.1.6 Tepelná vodivost

Měření vodivosti bylo provedeno na přístroji TCi firmy C-Therm. Celkem bylo získáno 20 hodnot efuzivity, přičemž výsledná průměrná hodnota efuzivity činí 205,15 $W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$. Hodnota setřepné hustoty (ρ_f= 631,4 kg/m^3) byla získána experimentálně a hodnota tepelné kapacity byla získána z publikované literatury [20] a přepočtena na potřebné jednotky (Cp= 1 125,34 J/kg.K). Úpravou rovnice (9) byl následně stanoven koeficient tepelné vodivosti k= 0,0592 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Podle očekávání se jedná o velmi málo tepelně vodivý materiál. Je to dáno také jeho práškovou podobou, kdy vzorek zatížený závažím obsahuje velké množství vzduchu mezi jednotlivými částicemi, což výrazně snižuje tepelnou vodivost.

3.2 Rozpouštěcí teplo newberyitu

Rozpouštěcí teplo NEW bylo měřeno na starším modelu kalorimetru C80 při teplotách 30 °C a 37 °C. Pro ověření správnosti měření byla provedena kalibrace pro teplotu 37 °C, pro teplotu 30 °C byly kalibrační křivky změřeny již dříve. V tabulce 8 jsou uvedeny podmínky, za kterých byla provedena jednotlivá měření, vyhodnocené plochy a vypočtená tepla včetně kalibrační konstanty. Každé měření za daných podmínek bylo uskutečněno třikrát, přičemž dvě nejhůře naměřené hodnoty při použití nejmenšího rozsahu nebyly do výsledné kalibrační konstanty počítány. Přehled jednotlivých kalibračních konstant je graficky znázorněn na obr. 26. Kalibrační konstanta pro 30 °C měla hodnotu K= 34,27 W/V a kalibrační konstanta pro 37 °C byla vypočtena podle rovnice (8) a výsledná hodnota je 35,26 W/V.



Obr. 26: Přehled jednotlivých kalibračních konstant za různých podmínek měření.

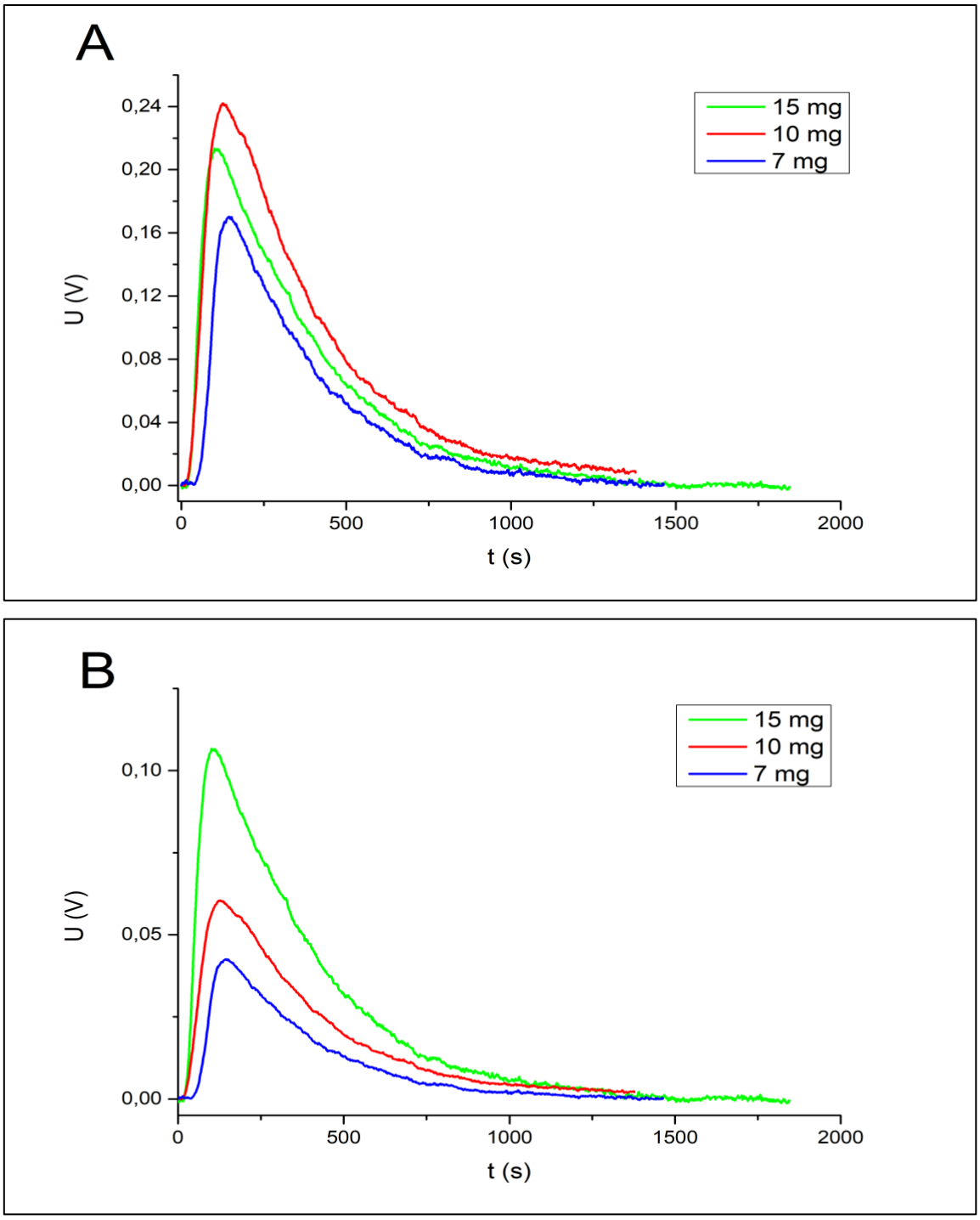
Tabulka 8: Přehled podmínek měření kalibrace včetně vyhodnocených parametrů plochy, tepla a kalibrační konstanty.

Rozsah (mV)	Příkon (mW)	Čas (s)	Plocha (V.s)	Teplo (J)	Konstanta (W/V)
0,01	1	100	264,352	0,1	37,83
0,01	1	100	293,573	0,1	34,06
0,01	1	100	263,344	0,1	37,97
0,025	1	200	223,257	0,2	35,83
0,025	1	200	227,548	0,2	35,16
0,025	1	200	225,489	0,2	35,48
0,05	1	400	226,602	0,4	35,30
0,05	1	400	233,669	0,4	34,24
0,05	1	400	231,081	0,4	34,62
0,1	1	400	108,276	0,4	36,94
0,1	1	400	112,666	0,4	35,50
0,1	1	400	109,022	0,4	36,69
0,1	1	800	224,272	0,8	35,67
0,1	1	800	227,464	0,8	35,17
0,1	1	800	221,241	0,8	36,16
0,25	1	900	97,838	0,9	36,80
0,25	1	900	99,010	0,9	36,36
0,25	1	900	98,100	0,9	36,70
0,25	10	100	113,020	1	35,39
0,25	10	100	112,908	1	35,43
0,25	10	100	114,933	1	34,80
0,5	10	200	111,244	2	35,96
0,5	10	200	113,083	2	35,37
0,5	10	200	111,049	2	36,02
0,5	10	500	288,029	5	34,72
0,5	10	500	286,516	5	34,90
0,5	10	500	291,152	5	34,35
1	10	900	264,670	9	34,00
1	10	900	262,643	9	34,27
1	10	900	263,245	9	34,19
1	10	1200	350,743	12	34,21
1	10	1200	349,616	12	34,32
1	10	1200	346,948	12	34,59

3.2.1 Rozpouštěcí teplo při 30 °C

Metodou kalorimetrie s tepelným tokem byl analyzován vzorek NEW o třech různých hmotnostech navažovaných do cel spolu s HCl. Z výsledného kalorimetrického záznamu byla v programu OriginPro definována plocha pod křivkou napětí-čas. Na základě znalosti plochy,

rozsahu měření a kalibrační konstanty bylo prostřednictvím úpravy vztahu (8) stanoveno teplo reakce a určena ΔH sledované reakce.



Obr. 27: Záznam kalorimetrické analýzy u třech různých hmotností NEW v původní verzi (varianta A) a se zohledněním nastaveného rozsahu (varianta B).

Na obrázku 27 (varianta A) jsou porovnány kalorimetrické křivky všech tří různých hmotností vzorku NEW. Z orientace píku je patrné, že se jedná o exotermní reakci. Při reakci tudíž dochází k uvolnění tepla a výsledná změna entalpie má zápornou hodnotu. Z obrázku

můžeme vypozorovat, že zelená kalorimetrická křivka má nižší napětí než červená křivka, protože byl zvolen větší rozsah měření. Při porovnání červené a modré křivky lze jasně vidět, že s nižší hmotností vzorku klesá napětí reakce a zmenšuje se plocha pod křivkou. Uvolněné teplo bude tedy s nižší hmotností vzorku úměrně klesat. Na obrázku 27 (varianta B) je zohledněn nastavený rozsah měření. Po započítání rozsahu došlo ke snížení napětí reakce, ke zmenšení plochy píku a výsledné teplo opět úměrně klesá s nižší koncentrací vzorku. Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty pro dané navážky jsou uvedeny v tabulkách 9-11. Objemy HCl byly přepočítány pomocí hustoty pro 30 °C, která byla zjištěna interpolací (obr. 25) ze známých hodnot hustot při příslušných teplotách z literatury [49].

Tabulka 9: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 15 mg.

	R (mV)	**m_{NEW} (mg)**	**m_{HCl} (g)**	**V_{HCl} (ml)**	**A (V.s)**	**Q (J)**	**ΔH (J/g)**
1.	0,5	15,13	1,00388	0,9212	80,2409	1,37	-90,87
2.	0,5	15,18	1,00242	0,9198	80,9109	1,39	-91,33
3.	0,5	15,21	1,00249	0,9199	80,1368	1,37	-90,28
Průměr		**15,17**	**1,00293**	**0,9203**		**1,38 ± 0,006**	**-90,83± 0,431**

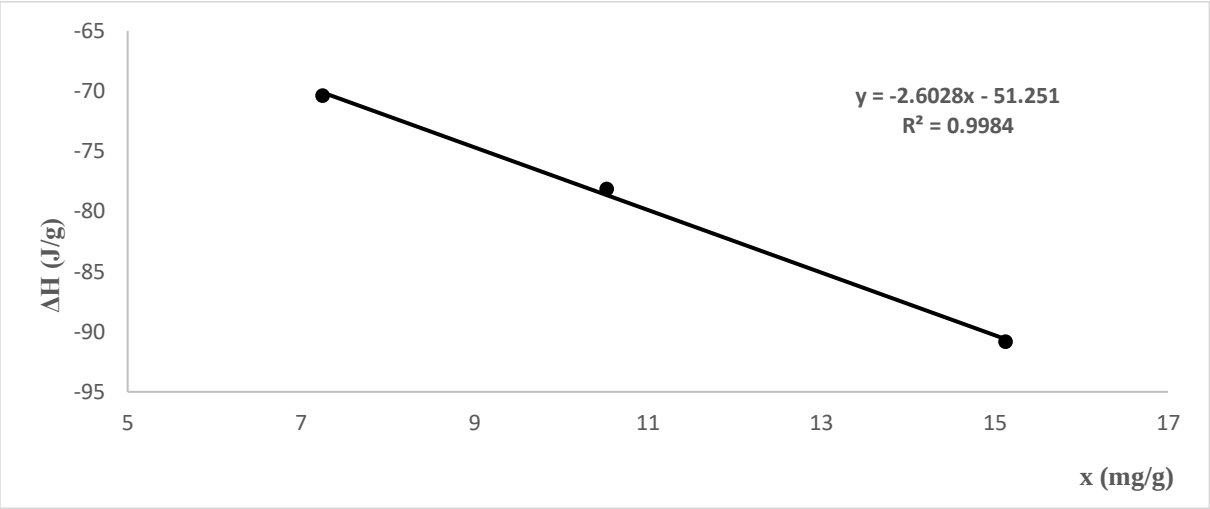
Tabulka 10: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 10 mg.

	R (mV)	**m_{NEW} (mg)**	**m_{HCl} (g)**	**V_{HCl} (ml)**	**A (V.s)**	**Q (J)**	**ΔH (J/g)**
1.	0,25	10,28	1,00226	0,9197	96,3450	0,83	-80,30
2.	0,25	10,66	1,00039	0,9180	96,2623	0,82	-77,37
3.	0,25	10,68	1,00149	0,9190	95,8137	0,82	-76,86
Průměr		**10,54**	**1,00138**	**0,9189**		**0,82 ± 0,001**	**-78,18± 1,514**

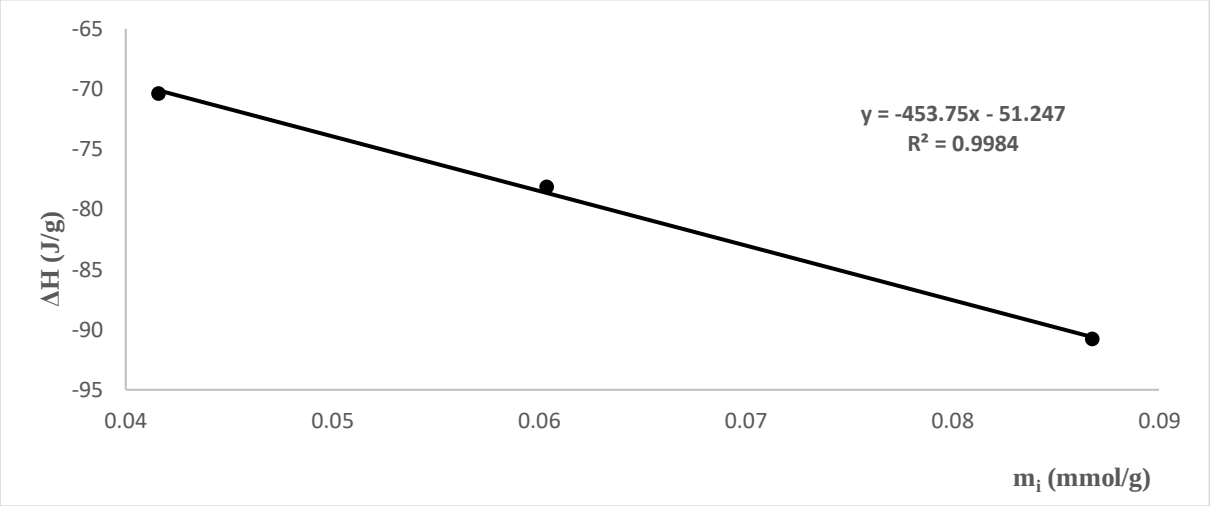
Tabulka 11: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 30 °C pro vzorek o hmotnosti 7 mg.

	R (mV)	**m_{NEW} (mg)**	**m_{HCl} (g)**	**V_{HCl} (ml)**	**A (V.s)**	**Q (J)**	**ΔH (J/g)**
1.	0,25	7,44	1,00023	0,9178	61,8990	0,53	-71,28
2.	0,25	7,18	1,00002	0,9176	59,8410	0,51	-71,41
3.	0,25	7,36	1,00025	0,9178	59,8491	0,51	-69,67
4.	0,25	7,04	1,00023	0,9178	56,8833	0,49	-69,23
Průměr		**7,26**	**1,00018**	**0,9178**		**0,52 ± 0,008**	**-70,40± 0,920**

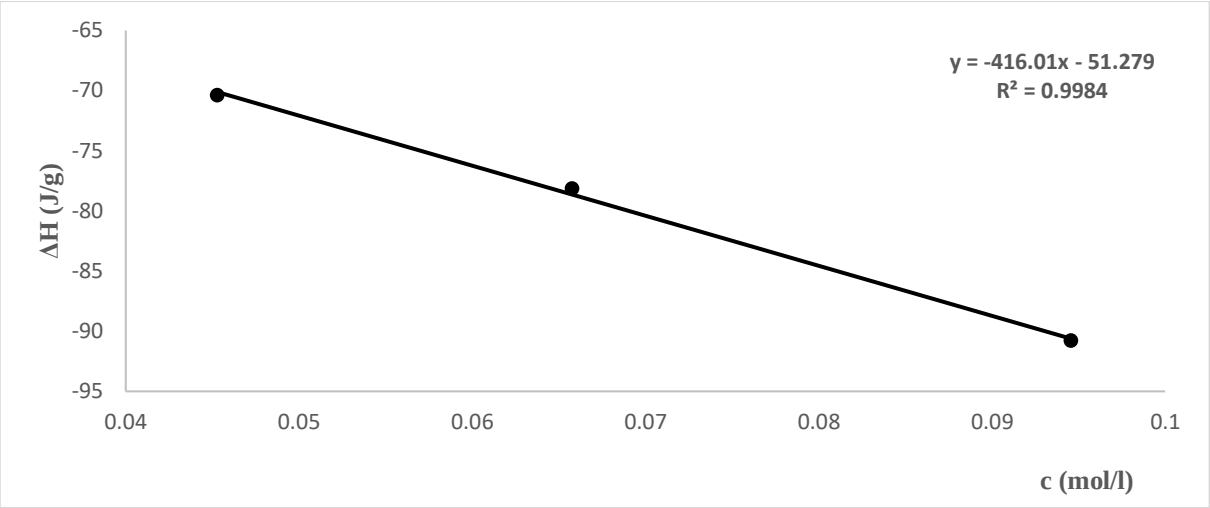
Můžeme předpokládat, že změna entalpie rozpouštění NEW v HCl klesá s klesajícím množstvím rozpouštěné látky. Množství rozpouštěné látky pak můžeme vyjádřit pomocí různých veličin – hmotnostní zlomky (x), molalita (m_i), koncentrace. Všechna tato vyjádření složení studovaných směsí jsou uvedena na obr. 28-30. Jak je z obr. patrné, všechny závislosti jsou lineární a parametry přímek pro jednotlivá vyjádření jsou uvedena v příslušném obr.



Obr. 28: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na složení výsledného roztoku vyjádřené hmotnostními zlomky pro 30 °C.



Obr. 29: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na molalitě pro 30 °C.



Obr. 30: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na koncentraci pro 30 °C.

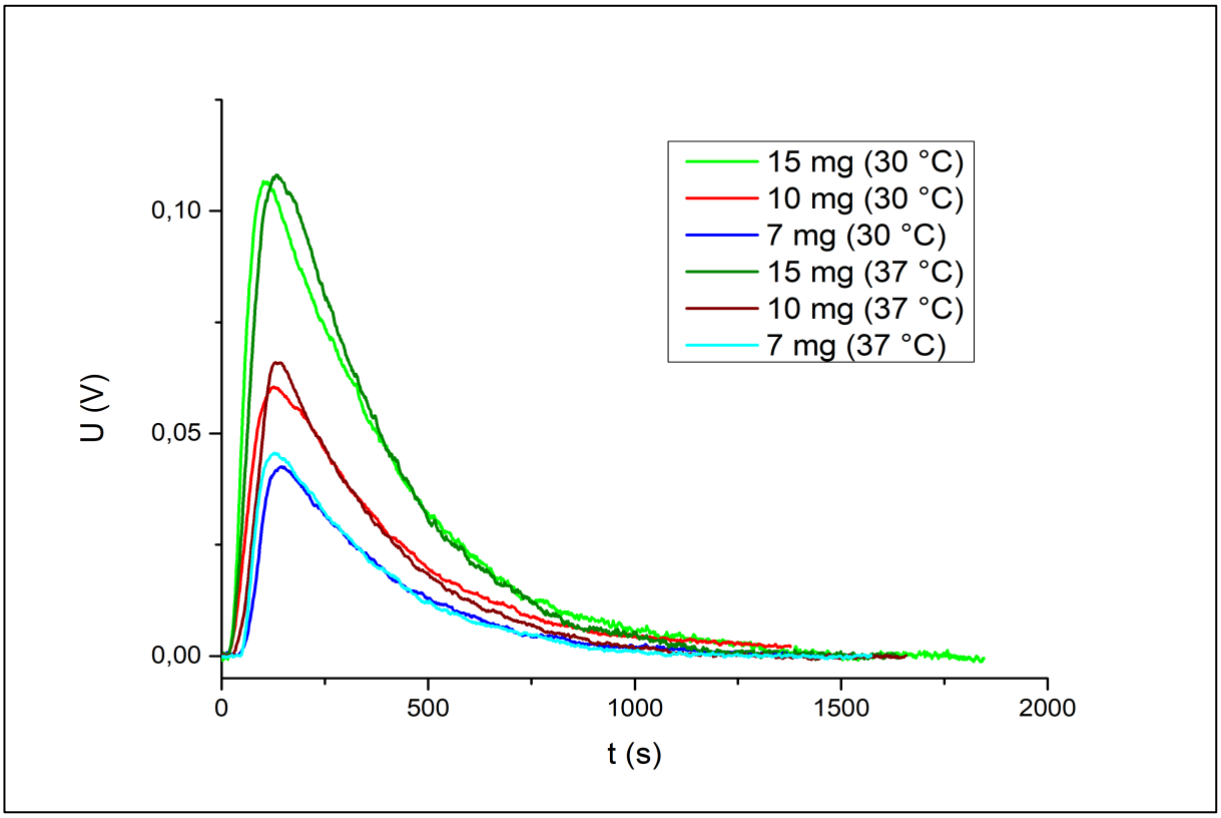
Z výše uvedených rovnic lineární regrese byla vypočítána hodnota entalpie rozpouštění extrapolovaná na nulovou koncentraci rozpouštěné látky (ΔH_0), která je v průměru okolo -51,24 J/g. Konkrétní hodnoty ΔH_0 jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Tabulka hodnot hmotnostních procent, molality, koncentrace a změny entalpie včetně hodnoty ΔH_0 získané z rovnice regrese pro 30 °C.

NEW (30 °C)	**m = 15 mg**	**m = 10 mg**	**m = 7 mg**	**ΔH_0 (J/g)**
x (mg/g)	15,13	10,53	7,25	**-51,234**
m_i (mmol/g)	0,0868	0,0604	0,0416	**-51,231**
c (mol/l)	0,0946	0,0658	0,0453	**-51,262**
ΔH (J/g)	-90,83	-78,18	-70,39	

3.2.2 Rozpouštěcí teplo při 37 °C

Pro kalorimetrickou analýzu při 37 °C byl použit stejný postup jako při teplotě 30 °C. Vzorek NEW byl opět analyzován pro tři různé hmotnosti NEW navažované do měrné cely spolu s přibližně 1 g HCl. V programu OringPro byly vyhodnoceny plochy pod křivkou napětí-čas získanou jako odezvu kalorimetru při smíchání navažovaných látek. Úpravou rovnice (8) bylo stanoveno teplo reakce a určena ΔH sledované reakce. Výsledné křivky kalorimetrické analýzy při 37 °C byly následně porovnány s křivkami z kalorimetrického měření při 30 °C.



Obr. 31: Záznam kalorimetrické analýzy (zohledněn rozsah měření) všech tří hmotností pro teploty 30 °C a 37 °C.

Na obrázku 31 se nachází kalorimetrické křivky všech tří hmotností pro obě teploty (30 °C a 37 °C). Zde je patrné, že s vyšší teplotou roste maximum napětí pozorované při reakci. Ovšem plocha pod křivkou napětí-čas je trochu nižší, než je tomu při 30 °C, ale rozdíl mezi oběma teplotami není nijak výrazný. Velký rozdíl není ani ve výsledném teple, které se během reakce uvolní (exotermní děj), vzhledem k větší hodnotě kalibrační konstanty při 37 °C. Opět je zde potvrzeno očekávání, že s klesající hmotností vzorku klesá i výsledné teplo reakce. Ovšem v případě měření NEW o hmotnosti 10 mg bylo uvolněné teplo menší než při 30 °C. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 13-15. Objemy HCl byly přepočítány pomocí hustoty pro 37 °C, která byla taktéž zjištěna interpolací (obr. 25) ze známých hodnot hustot při příslušných teplotách z literatury [49].

Tabulka 13: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 15 mg.

	R (mV)	m_{NEW} (mg)	m_{HCl} (g)	V_{HCl} (ml)	A (V.s)	Q (J)	ΔH (J/g)
1.	0,5	15,23	1,00031	0,9244	80,0159	1,41	-92,64
2.	0,5	15,07	1,00023	0,9243	77,9933	1,38	-91,25
3.	0,5	15,22	1,00067	0,9247	79,0550	1,39	-91,59
Průměr		**15,17**	**1,00040**	**0,9245**		**1,39 ± 0,015**	**-91,83± 0,589**

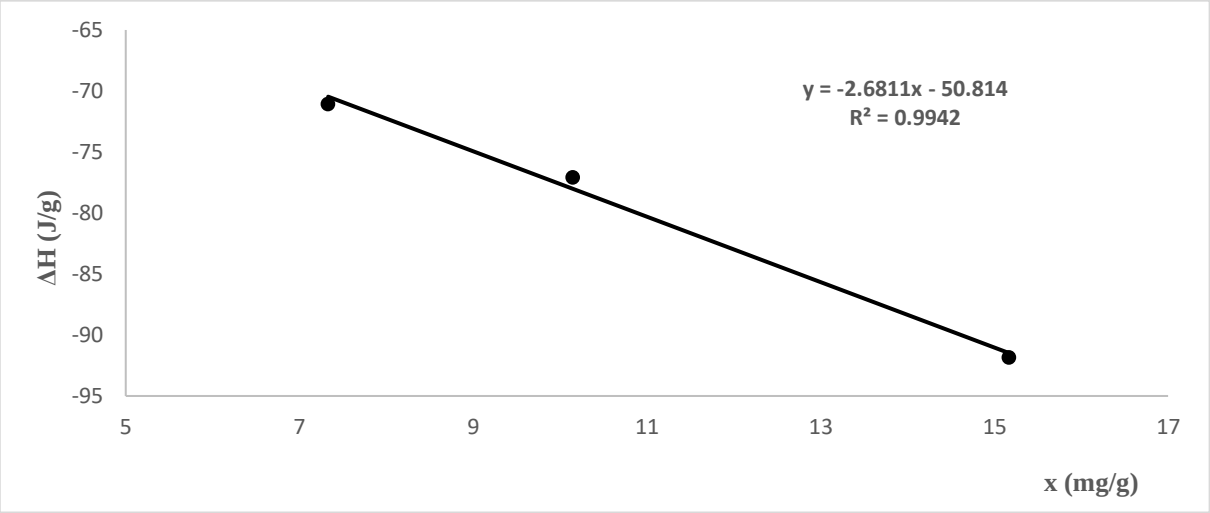
Tabulka 14: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 10 mg.

	R (mV)	m_{NEW} (mg)	m_{HCl} (g)	V_{HCl} (ml)	A (V.s)	Q (J)	ΔH (J/g)
1.	0,25	10,22	1,00038	0,9245	88,8900	0,78	-76,68
2.	0,25	10,13	1,00057	0,9247	89,8583	0,79	-78,20
3.	0,25	10,11	1,00030	0,9244	87,6467	0,77	-76,43
Průměr		**10,15**	**1,00042**	**0,9245**		**0,78 ± 0,905**	**-77,10± 0,784**

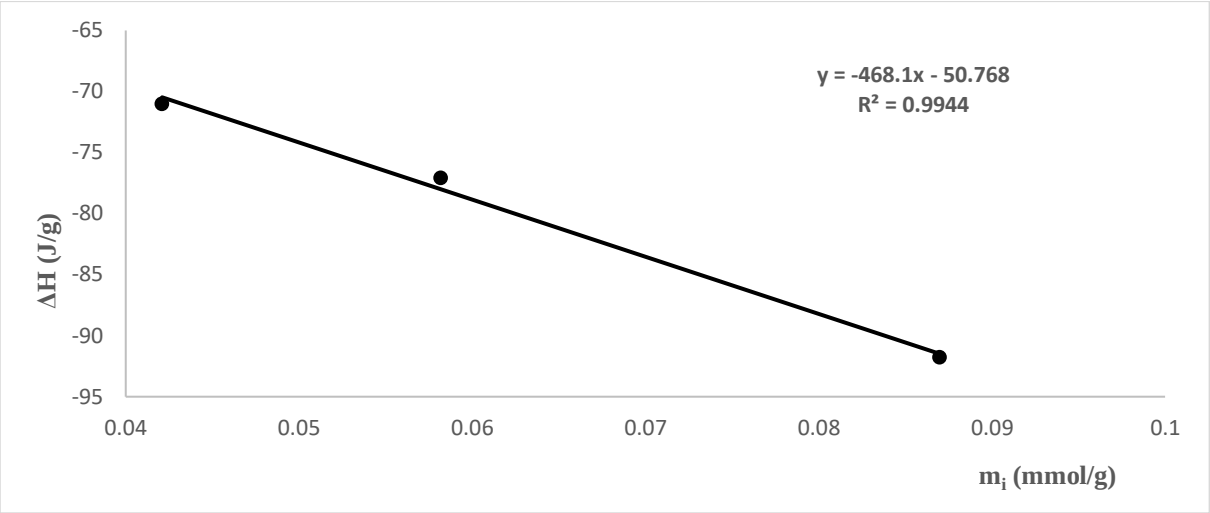
Tabulka 15: Konkrétní naměřené a vypočtené hodnoty kalorimetrické analýzy při 37 °C pro vzorek o hmotnosti 7 mg.

	R (mV)	m_{NEW} (mg)	m_{HCl} (g)	V_{HCl} (ml)	A (V.s)	Q (J)	ΔH (J/g)
1.	0,25	7,27	1,00022	0,9243	59,8703	0,53	-72,60
2.	0,25	7,62	1,00063	0,9247	60,0699	0,53	-69,50
3.	0,25	7,12	1,00062	0,9247	57,3960	0,51	-71,069
Průměr		**10,54**	**1,00138**	**0,9246**		**0,52 ± 0,011**	**-71,06± 1,267**

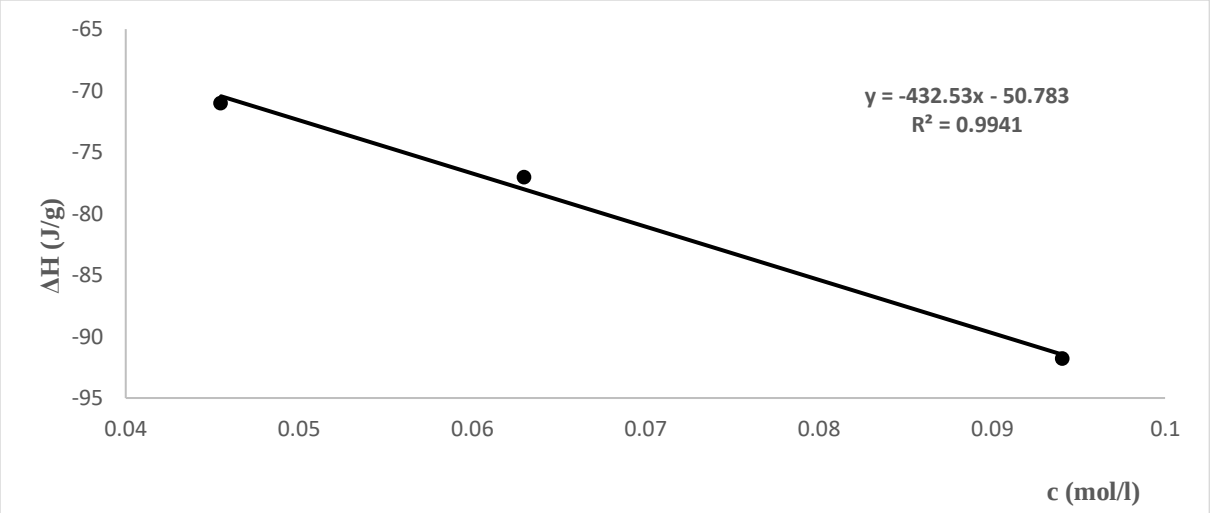
Získané hodnoty změny entalpie rozpouštění NEW byly vyneseny na hmotnostním zlomku, molalitě a koncentraci podobně jako při teplotě 30 °C (obr. 32-34). Opět jsou všechny stanovené hodnoty pro dané vyjádření lineárně závislé na koncentraci.



Obr. 32: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na hmotnostním zlomku pro 37 °C.



Obr. 33: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na molalitě pro 37 °C.



Obr. 34: Grafické vyjádření závislosti změny entalpie na koncentraci pro 37 °C.

Z výše uvedených rovnic regrese byla vypočítána hodnota entalpie extrapolovaná na nulovou koncentraci (ΔH_0), která je v průměru okolo -50,79 J/g. Tato hodnota je tak nepatrně nižší než při teplotě 30 °C. Konkrétní hodnoty ΔH_0 jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Tabulka hodnot hmotnostních procent, molality, koncentrace a změny entalpie včetně hodnoty ΔH0 získané z rovnice regrese pro 37 °C.

NEW (37 °C)	**m = 15 mg**	**m = 10 mg**	**m = 7 mg**	**ΔH_0 (J/g)**
x (mg/g)	15,17	10,15	7,33	**-50,814**
m_i (mmol/g)	0,0870	0,0582	0,0421	**-50,768**
c (mol/l)	0,0941	0,0630	0,0455	**-50,783**
ΔH (J/g)	-91,82	-77,10	-71,06	

3.2.3 Rozpouštěcí teplo newberyitu v destilované vodě při 30 °C

Entalpie reakce vyjadřuje tepelnou energii, která je uložena v jednotkovém množství látky. Změna entalpie (ΔH) představuje množství tepla, které soustava přijímá (endotermní) nebo odevzdává (exotermní) při konstantním tlaku. Hodnotu ΔH pro libovolnou sloučeninu lze získat z tepel slučovacích nebo spalných. Další možností je použití Hessova zákona, který umožňuje vypočítat reakční teplo dané reakce prostřednictvím odpovídajících reakcí, protože reakční teplo je závislé pouze na výchozích látkách a produktech [54,55].

Jak je popsáno v teoretické části, rozpouštění newberyitu nelze sledovat přímo ve vodě kvůli jeho velmi malé rozpustnosti. Proto bylo rozpouštění sledováno v HCl, kde se tedy nachází kromě studované látky i další ionty. Cíleným výběrem reakcí ovšem můžeme získat rozpouštěcí teplo, které bude odpovídat rozpouštění ve vodě. Reakce tedy musíme zvolit tak, abychom na základě Hessova zákona nežádoucí členy reakce eliminovali a získali reakci:

$$Mg\ HPO_4 \cdot 3H_2O = Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O \quad (13)$$

Cílem provedených experimentů, které jsou popsány výše v kapitole 3.2.1 a 3.2.2, bylo určení entalpie rozpouštění NEW v prostředí HCl, kterou lze zapsat jako:

$$Mg\ HPO_4 \cdot 3H_2O + 2H^+ = Mg^{2+} + H_3PO_4 + 3H_2O \quad (14)$$

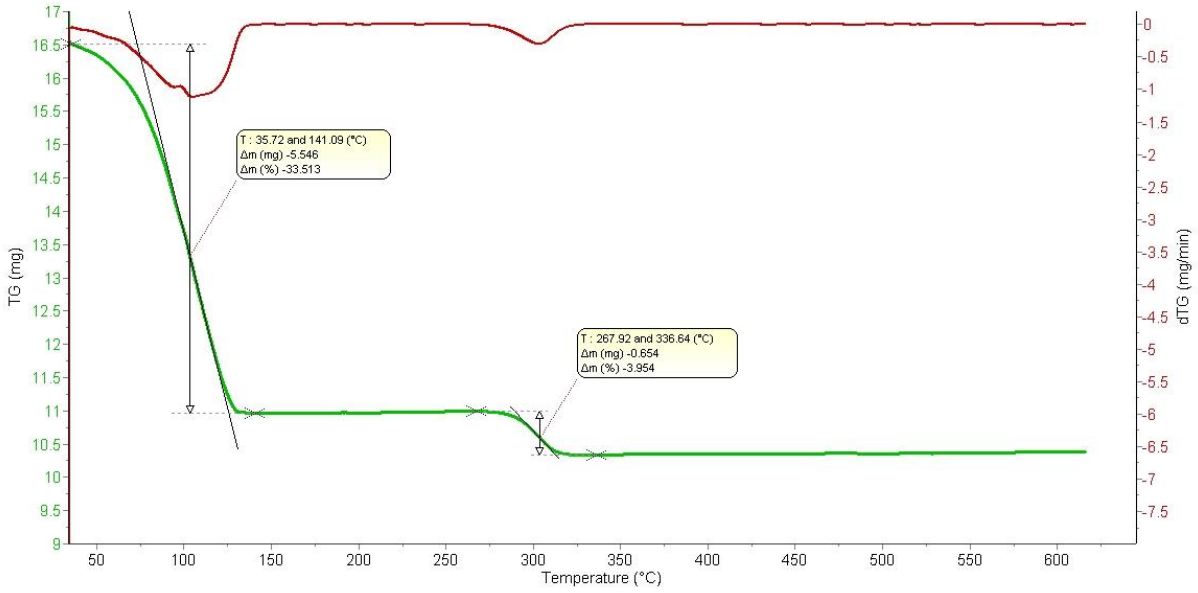
K odečtení nežádoucích členů původní reakce v HCl byly využity další dvě analogické reakce se známou nebo snadno měřitelnou entalpií reakce, dle studie Sádovské a Wolfa [51], za účelem stanovení změny entalpie rozpouštění ve vodě.

$$Na_2\ HPO_4 \cdot 7H_2O + 2H^+ = 2Na^+ + H_3PO_4 + 7H_2O \quad (15)$$

$$Na_2\ HPO_4 \cdot 7H_2O + TMAC = 2Na^+ + HPO_4^{2-} + 7H_2O \quad (16)$$

K uvedeným experimentům byl použit dodekahydrát hydrogenforsforečnanu disodného ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$). Pro potvrzení, že se skutečně jedná o dodekahydrát, byl vzorek této látky analyzován pomocí termogravimetrické analýzy a rentgenové difrakce.

Na obrázku 35 je znázorněna výsledná křivka TG analýzy včetně její derivace. Z obrázku je patrné, že došlo ke dvěma hmotnostním úbytkům. K prvnímu úbytku hmotnosti (33,513 %) došlo v rozmezí teplot 35–141 °C. K druhému úbytku došlo v rozmezí teplot od 267 °C do 336 °C a hmotnostní ztráta činila 3,954 %. Teoretická ztráta hmotnosti dodekahydrátu je 60,31 % a 6,34 %. Naměřené hodnoty tedy neodpovídají hodnotám teoretickým a ani hodnotám z literatury [52], proto se nejedná o dodekahydrát, ale spíše o kombinaci hydrátů.



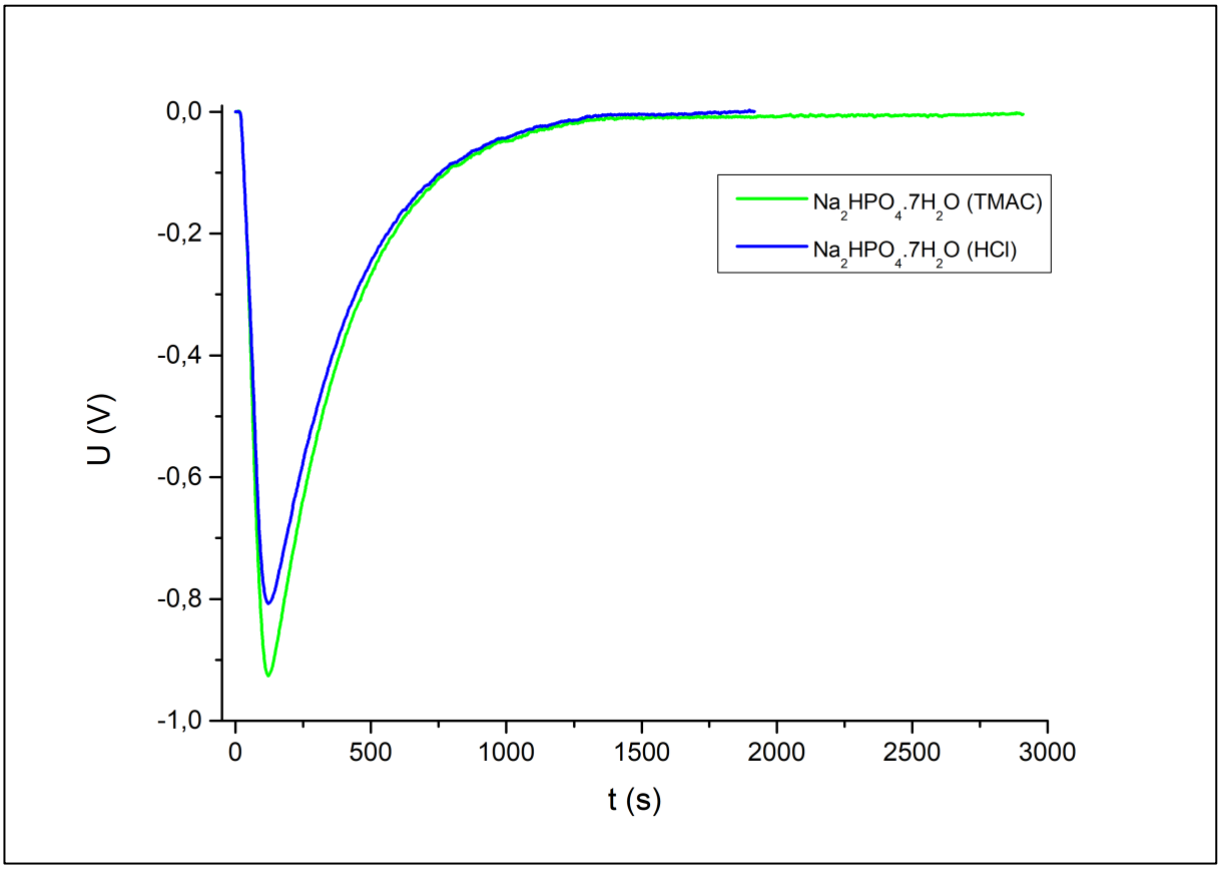
Obr. 35: Záznam TG analýzy $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ včetně její derivace.

Ze záznamu rentgenové difrakce bylo patrné, že výsledné difrakční linie neodpovídají $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ z databáze PDF-4+. Při dalším porovnávání bylo zjištěno, že se jedná spíše o $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, přičemž pozice linií měřeného vzorku byly mírně posunuty na ose x. Na základě výsledků z TG a XRD analýzy byly výpočty pro změnu entalpie NEW ve vodě vztaženy k heptahydrátu a toto je již zapsáno jako reakce (15) a (16).

Po charakterizaci látky z reakce (15) a (16) již mohlo dojít k samotnému měření pomocných reakcí. Reakce (14) byla provedena rozpuštěním 15,17 ± 0,03 mg NEW v 0,1 M HCl (popsáno výše), přičemž výsledek je uveden jako ΔH (14) = -15,83 ± 0,08 kJ/mol. V dalších dvou reakcích potřebných ke stanovení entalpie rozpouštění NEW bylo využito heptahydrátu hydrogenfosofrečnanu disodného ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$). Nejprve bylo 30,5 ± 0,16 mg $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuštěno v 0,1 M HCl (reakce (15)), poté byl tentýž hydrát o hmotnosti

30,7 ± 0,11 mg rozpuštěn v 0,1 M chloridu tetramethylamonném (TMAC, reakce (16)). Všechny reakce byly měřeny na kalorimetru C80 při 30 °C.

Na obrázku 36 je ukázka výsledných křivek kalorimetrické analýzy pro reakci (15) a (16). Obě křivky jsou velmi podobné. Křivka pro reakci (16) má vyšší napětí a větší plochu, tím pádem je i výsledné teplo reakce vyšší, než je tomu u reakce (15). Vzhledem k tomu, že výsledné teplo má kladnou hodnotu, jedná se o endotermní děj. Během reakce se tedy teplo spotřebovává. Jednotlivé naměřené hodnoty pro reakci (15) a (16) jsou uvedeny v tabulce 17 a 18.



Obr. 36: Záznam kalorimetrické analýzy pro reakci (15) a (16).

Tabulka 17: Skutečné naměřené hodnoty pro reakci $Na_2HPO_4.12\ H_2O$ v HCl (15).

	R (mV)	$m_{Na2HPO4}$(mg)	A (V.s)	Q (J)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/mol)
1.	0,5	30,70	-303,3394	-5,1977	169,31	45,39
2.	0,5	30,52	-299,0407	-5,1241	167,89	45,01
3.	0,5	30,32	-298,3023	-5,1114	168,58	45,19
Průměr		**30,51**		**-5,14 ± 0,038**	**168,59 ± 0,578**	**45,19 ± 0,155**

Tabulka 18: Skutečné naměřené hodnoty pro reakci $Na_2HPO_4.12\ H_2O$ v TMAC (16).

	R (mV)	$m_{Na2HPO4}$(mg)	A (V.s)	Q (J)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/mol)
1.	0,5	30,69	-343,7238	-5,8897	191,91	51,45
2.	0,5	30,79	-346,3194	-5,9342	192,73	51,67
3.	0,5	30,35	-343,6279	-5,8881	194,01	52,01
Průměr		**30,61**		**-5,90 ± 0,021**	**192,88 ± 0,862**	**51,71 ± 0,231**

Výsledná hodnota ΔH (15) byla 45,19 ± 0,16 kJ/mol a ΔH (16) činila 51,71 ± 0,23 kJ/mol. Poslední dvě reakce, tj. jejich rozdíl (15) – (16), nám určily entalpii protonace hydrogenfosforečnanového iontu -6,51 kJ/mol.

Kombinací entalpií těchto tří reakcí podle vztahu [(14) - (15) + (16)] byla získána výsledná hodnota ΔH (13) = -9,32 kJ/mol.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo prostudování rozpouštění newberyitu promocí kalorimetrické analýzy. Nejprve bylo potřeba NEW připravit. Čistý NEW byl syntetizován pouze postupem z roztoku MgO s H_3PO_4 (bezvodá syntéza nevedla k výrobě čisté látky požadované struktury). Čistota syntetizovaného produktu byla ověřena pomocí rentgenové difrakce a termogravimetrické analýzy, kdy hodnota celkového hmotnostního úbytku 37,63 % relativně odpovídala hodnotě teoretické 36,2 %. Typická krystalická struktura newberyitu byla potvrzena pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

Délka a postup syntézy NEW neumožnila přímé sledování entalpie vzniku NEW, proto bylo studováno rozpouštění NEW pomocí kalorimetrické analýzy na kalorimetru C80. Vzhledem k tomu, že je NEW velmi málo rozpustný ve vodě, byla jako rozpouštědlo použita 0,1M HCl. Měření bylo provedeno při teplotách 30 °C a 37 °C. Pro měření rozpouštěcího tepla NEW při těchto teplotách bylo naváženo 15, 10 nebo 7 mg vzorku a 1 g rozpouštědla. Výsledné kalorimetrické křivky potvrdili očekávání, že s klesající hmotností vzorku je plocha pod křivkou menší a výsledné teplo reakce nižší. Zároveň bylo zjištěno, že napětí reakce roste s rostoucí teplotou, ale nejedná o nějaký výrazný rozdíl. Výsledné rozpouštěcí teplo je taktéž nepatrně větší s rostoucí teplotou. Získané hodnoty změny entalpie rozpouštění NEW byly pro obě teploty vyneseny do grafu v závislosti na hmotnostním zlomku, molalitě a koncentraci. Všechny hodnoty vynesené v těchto grafech byly lineárně závislé. Z parametrů těchto grafů byly vypočteny extrapolací hodnoty změny entalpie při nulové koncentraci (ΔH_0), kde pro 30 °C byla průměrná hodnota ΔH_0= -51,24 J/g a pro 37 °C ΔH_0= -50,79 J/g. Vzhledem k tomu, že všechny získané změny entalpie rozpouštění měly zápornou hodnotu, můžeme s jistotou říct, že dochází k exotermnímu ději. Během reakce tedy dochází k uvolnění tepla.

V poslední části práce byly použity další dvě doplňkové reakce se známou nebo snadno měřitelnou entalpií reakce za účelem zjištění entalpie rozpuštění NEW v H_2O jejich kombinací s rozpouštěním v HCl. Všechny tři reakce byly měřeny na kalorimetru C80 při 30 °C. Na základě odečtení protonizační reakce byla zjištěna entalpie rozpouštění NEW v H_2O, která činila -9,32 kJ/mol. Jedná se tedy o výrazně nižší hodnotu než pro rozpouštění v HCl.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] ALELIGN T. a B. PETROS. Kidney Stone Disease: An Update on Current Concepts. *Advances in Urology* [online]. 2018, 1-12 [cit. 2020-10-05]. ISSN 1687-6369. Dostupné z: doi:10.1155/2018/3068365

[2] MICHALSKÝ R. a D. Míka. Z historie urologie (do poloviny 19. století). Urologie pro praxi, 2014, vol. 15, iss. 1, p. 44-46.

[3] ZISMAN A. L. Effectiveness of Treatment Modalities on Kidney Stone Recurrence. Clinical Journal of the American Society of Nephrology [online]. 2017, 12(10), 1699-1708 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1555-9041. Dostupné z: doi:10.2215/CJN.11201016

[4] KHAN S. R., M. S. PEARLE, W. G. ROBERTSON, G. GAMBARO, B. K. CANALES, S. DOIZI, O. TRAXER a H. TISELIUS. Kidney stones. *Nature Reviews Disease Primers* [online]. 2016, 2(1) [cit. 2020-10-05]. ISSN 2056-676X. Dostupné z: doi:10.1038/nrdp.2016.8

[5] SCHUBERT G., Stone analysis. *Urological Research*. 34, (2006), 146-150

[6] YASUI T., A. OKADA, S. HAMAMOTO, R. ANDO, K. TAGUCHI, K. TOZAWA a K. KOHRI. Pathophysiology-based treatment of urolithiasis. *International Journal of Urology* [online]. 2017, 24(1), 32-38 [cit. 2020-10-05]. ISSN 09198172. Dostupné z: doi:10.1111/iju.13187

[7] THAKORE P., T. H. LIANG. Urolithiasis. *StatPearls* [online]. 2020. Dostupné z: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK559101/

[8] VIDLÁŘ A., E. BUREŠOVÁ, M. HRABEC a V. ŠTUDENT. Urolitiáza-diagnostika a léčba. Solen, 2011, vol. 8, iss. 1, p. 24-26.

[9] TESAŘ V. a O. VIKLICKÝ, ed. *Klinická nefrologie*. 2., zcela přepracované a doplněné vydání. Praha: Grada Publishing, 2015. ISBN 978-80-247-4367-7.

[10] PIETROW P. K., M. E. KARELLAS. Medical Management of Common Urinary Calculi. *American Family Physician*. 2006, roč. 74, čís. 1, s. 86–94.

[11] BAWARI S., A. N. SAH a D. TEWARI. Urolithiasis: An Update on Diagnostic Modalities and Treatment Protocols. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2017, **7**9 (02) [cit. 2020-10-05]. ISSN 0250474X. Dostupné z: doi:10.4172/pharmaceutical-sciences.1000214

[12] KAWACIUK I. *Urologie*. Praha: Galén, 2009. ISBN 978-80-7262-626-7.

[13] MESÍKOVÁ Ž., P. ŠULCOVÁ a M. TROJAN. Synthesis and characterization of newberyite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2007, **88**(1), 103-106 [cit. 2020-12-30]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-006-8099-8

[14] WIEDERKEHR M. R. a O. W. MOE. Uric Acid Nephrolithiasis: A Systemic Metabolic Disorder. *Clinical Reviews in Bone and Mineral Metabolism* [online]. 2011, **9**(3-4), 207-217 [cit. 2020-10-20]. ISSN 1534-8644. Dostupné z: doi:10.1007/s12018-011-9106-6

[15] LESLIE S.W., H. SAJJAD a L. NAZZAL. Renal Calculi (Cystinuria, Cystine stones). *Starpearls* [online]. 2020. Dostupné z: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK470527/

[16] BOISTELLE R. a F. ABBONA. Morphology, habit and growth pf newberyite crystals (MgHPO4·3 H2O). *Journal of Crystal Growth*[online]. 1981, **54**(2), 275-295 [cit. 2020-12-30]. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/0022-0248(81)90472-3

[17] FROST R. L., S. J. PALMER a R.E. POGSON. Thermal Stability of newberyite Mg(PO3OH)·3H2O. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **107**(3), 1143-1146 [cit. 2020-12-30]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-011-1593-7

[18] STOLLER M. L. a M. V. MENG. *Urinary Stone Disease: The Practical Guide to Medical and Surgical Management*. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 978-1-59259-972-1.

[19] LIDE D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 80th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999. Dostupné z: https://app.knovel.com/s.v?UCoMZu1o

[20] Heat Capacities of Solids - Elements and Inorganic Compounds. Retrieved from https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kt005XWO83/yaws-handbook-thermodynamic/yaws-handb-heat-capacities

[21] Methods for Assessing Surface Cleanliness. *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 23-105 [cit. 2021-01-07]. ISBN 9780128160817. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6

[22] TADANO S. a B. GIRI. X-ray diffraction as a promising tool to characterize bone nanocomposites. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2016, **12**(6) [cit. 2021-01-07]. ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/12/6/064708

[23] WANG, T., L. A. THURGOOD, P. K. GROVER a R. L. RYALL. A comparison of the binding of urinary calcium oxalate monohydrate and dihydrate crystals to human kidney cells in urine. *BJU International* [online]. 2010, **106**(11), 1768-1774 [cit. 2021-03-01]. ISSN 14644096. Dostupné z: doi:10.1111/j.1464-410X.2010.09258.x

[24] ŠÁLEK T., I. KURFÜRSTOVÁ a M. PŠENČÍK. Urolitiáza-efekt terapie indapamidem-kazuistika. Klinická biochemie a metabolismus, 2018, 26 (47), No. 4, p. 182–184.

[25] EBNESAJJAD S. Surface and Material Characterization Techniques. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 39-75 [cit. 2021-03-15]. ISBN 9780323264358. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6

[26] TOMODA B. T., P. H. YASSUE-CORDEIRO, J. V. ERNESTO, P. S. LOPES, L. O. PÉRES, C. F. DA SILVA a M. A. DE MORAES. Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties. *Biopolymer Membranes and Films* [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 67-95 [cit. 2021-03-15]. ISBN 9780128181348. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-818134-8.00003-1

[27] PENG Y., D. D. DUSSAN a R. NARAIN. Thermal, mechanical, and electrical properties. *Polymer Science and Nanotechnology* [online]. Elsevier, 2020, s. 179-201 [cit. 2021-03-15]. ISBN 9780128168066. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816806-6.00009-1

[28] DAS O., N. K. KIM, M. S. HEDENQVIST a D. BHATTACHARYYA. The flammability of biocomposites. *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 335-365 [cit. 2021-03-15]. ISBN 9780081022900. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102290-0.00015-5

[29] KLOUŽKOVÁ A., P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK a W.PABST. Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály. VŠCHT Praha. [online] 2012. [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická%20analýza.pdf

[30] Thermogravimetric Analysis (TGA) – Ebatco. *Ebatco* [online]. Copyright 2021 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: https://www.ebatco.com/laboratory-services/chemical/thermogravimetric-analysis-tga/

[31] BĚLINA P., Ž. DOHNALOVÁ, H. DROBNÁ, P. HONCOVÁ, P.KALENDOVÁ, P. KOŠŤÁL, J. LUXOVÁ, L. SVOBODA a P. ŠULCOVÁ. Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů. Univerzita Pardubice, 2020, 183 s. ISBN 978-7560-331-9

[32] BABKOVÁ P. Využití strukturálních analýz při charakterizaci tepelného rozkladu elektroizolačních materiálů. Plzeň, 2013. 67 s. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.

[33] Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC): Hitachi High-Tech GLOBAL.[online]. Copyright Hitachi High [cit. 2021-03-23]. Dostupné z: https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html

[34] Simultaneous Thermal Analysis (STA) – Ebatco. *Ebatco* [online]. Copyright 2021 [cit. 2021-03-24]. Dostupné z: https://www.ebatco.com/laboratory-services/chemical/simultaneous-thermal-analysis-sta/

[35] SETARAM, Calvet Calorimeter from ambient to 300 °C. *DKSH Scientific Instruments* [online]. Copyright 2021 [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: https://direct.dksh.co.nz/imagebank/PDF/Setaram%20C80%20Calvet%20Calorimeter.pdf

[36] KOHUTOVA A., P. HONCOVA, V. PODZEMNA, P. BEZDICKA, E. VECERNIKOVA, M. LOUDA a J. SEIDEL. Thermal analysis of kidney stones and their characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2010, **101**(2), 695-699 [cit. 2021-03-30]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-010-0914-6

[37] SINGH V. K. a P. K. RAI. Kidney stone analysis techniques and the role of major and trace elements on their pathogenesis: a review. *Biophysical Reviews* [online]. 2014, **6**(3-4), 291-310 [cit. 2021-03-30]. ISSN 1867-2450. Dostupné z: doi:10.1007/s12551-014-0144-4

[38] BENEŠ J., J. KYMPLOVÁ a F. VÍTEK. *Základy fyziky pro lékařské a zdravotnické obory: pro studium i praxi*. Praha: Grada, 2015. ISBN 978-80-247-4712-5.

[39] AMIDON G.E., P.J. MEYER a D.M. MUDIE. Particle, Powder, and Compact Characterization. *Developing Solid Oral Dosage Forms* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s.

271-293 [cit. 2021-04-05]. ISBN 9780128024478. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802447-8.00010-8

[40] VENGATESAN M.R., A.M. VARGHESE a V. MITTAL. Thermal properties of thermoset polymers. *Thermosets* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 69-114 [cit. 2021-04-06]. ISBN 9780081010211. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101021-1.00003-4

[41] C-THERM. TCi Thermal conductivity Analyzer. *C-Therm Technologies Ltd.* [online]. Copyright 2020 [cit. 2021-04-06]. Dostupné z: https://ctherm.com/thermal-conductivity-instruments/tci-thermal-conductivity-analyzer/

[42] SUTOR D. J. The crystal and molecular structure of newberyite, MgHPO4.3H2O. *Acta Crystallographica* [online]. 1967, **23**(3), 418-422 [cit. 2021-04-08]. ISSN 0365110X. Dostupné z: doi:10.1107/S0365110X67002889

[43] WEIR S., C. M. C. TONG a P. P. DANGLE. A rare, unusual presentation of newberyite urolithiasis in adolescent female -A case report and review of literature. *Urology* [online]. 2021 [cit. 2021-04-08]. ISSN 00904295. Dostupné z: doi:10.1016/j.urology.2021.03.005

[44] DAUDON M., C. HENNEQUIN, B. LACOUR, G. LE MOEL, R. DONSIMONI, S. FELLAHI, M. PARIS a S. TROUPEL. Sex- and age-related composition of 10 617 calculi analyzed by infrared spectroscopy. *Urological Research* [online]. 1995, **23**(5), 319-326 [cit. 2021-04-08]. ISSN 0300-5623. Dostupné z: doi:10.1007/BF00300021

[45] PLASGURA P. a P. MARTINEC. Výskyt vzácných minerálů v močových konkrementech pacientů z Ostravska v letech 1978-2014. *Česká urologie* [online]. 2018, 22(Suppl. A) [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: https://www.czechurol.cz/incpdfs/inf-990000-2600_10_003.pdf

[46] LIU D., L. MAO a H. WANG. Preparation of uniform newberyite crystal in nonaqueous system. *Materials Letters*[online]. 2019, **240**, 169-171 [cit. 2021-04-08]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.01.016

[47] SIKDER P. a S. B. BHADURI. Microwave assisted synthesis and characterization of single-phase tabular hexagonal newberyite, an important bioceramic. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2018, **101**(6), 2537-2544 [cit. 2021-04-08]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.15404

[48] SETARAM. Prospekty k přístroji C80, K/C80-1A.

[49] *Table 125. Density of Aqueous Solution - Inorganic Compounds, density = A + Bx + Cx 2 + Dx 3.* Retrieved from https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kt00AAAFI5/yaws-critical-property/table-125-density-aqueous

[50] SÁDOVSKÝ Z., Studium rozpustnosti a podmínek krystalizace některých fosforečnanů přítomných v ledvinových kamenech. Disertační práce. 2002, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Vratislav Velich, CSc.

[51] SÁDOVSKÁ G. a G. WOLF. Enthalpy of dissolution and thermal dehydration of calcium oxalate hydrates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2015, **119**(3), 2063-2068 [cit. 2021-7-15]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-014-4350-x

[52] GHULE A., C. BHONGALE a H. CHANG. Monitoring dehydration and condensation processes of Na2HPO4 · 12H2O using thermo-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*[online]. 2003, **59**(7), 1529-1539 [cit. 2021-7-15]. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/S1386-1425(02)00395-5

[53] LÁZNÍČKOVÁ A. a V. KUBÍČEK. *Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače Farmaceutické fakulty*. 3. vyd. V Praze: Karolinum, 2014. ISBN 978-80-246-2791-5.