

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium vzniku struvitu v syntetické moči

Diplomová práce

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ivana Bumanová**
Osobní číslo: **C19532**
Studijní program: **N0914P360001 Bioanalytická laboratorní diagnostika ve zdravotnictví**
Téma práce: **Studium vzniku struvitu v syntetické moči**
Téma práce anglicky: **Study Of Struvite Formation In Synthetic Urine**
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

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

Experimentální část: syntetizujte struvit a proveďte jeho charakterizaci zejména pomocí rentgenové difrakce a termické analýzy. Studujte srážení struvitu v syntetické moči izoperibolickým kalorimetrem a získané výsledky analyzujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Galina Sádovská, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Mgr. Roman Kandár, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium vzniku struvitu v syntetické moči 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 5. 5. 2022

.....

Bc. Ivana Bumanová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce paní doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za velmi vstřícný přístup, věnovaný čas a cenné rady při zpracování této práce, její trpělivost, odborný dohled a obecně velice milý přístup. Dále bych chtěla poděkovat své rodině, především své mamince, za 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.



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

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTACE

Diplomová práce je zaměřena na syntézu a rozpouštění struvitu v syntetické moči. Na úvod jsou v teoretické části obecně popsány fosfátové kameny, včetně zkoumaného struvitu, jeho vlastností, procesu vzniku a metod charakterizace. Experimentální část je z velké části zaměřena na syntézu a rozpouštění struvitu v reakčním zdvojeném izoperibolickém kalorimetru, a dále na jeho charakterizaci pomocí vybraných metod. Závěr práce je věnován zpracování výsledků s následnou diskuzí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Močové kameny, struvit, umělá moč, kalorimetrie

TITLE

Study of Struvite Formation in Synthetic Urine

ANNOTATION

The diploma thesis is focused on the synthesis and dissolution of struvite in synthetic urine. The theoretical part generally describes phosphate stones, including the studied struvite, its properties, the process of formation and methods of the characterization. The experimental part is mainly focused on the synthesis and dissolution of struvite in a reaction double isoperibolic calorimeter, and on its characterization using selected methods. The conclusion of the work is devoted to the processing of results with subsequent discussion.

KEY WORDS

Kidney stones, struvite, synthetic urine, calorimetry

OBSAH

Úvod.....	16
1 Teoretická část.....	17
1.1 Moč.....	17
1.1.1 Syntetická moč.....	17
1.1.2 Složení syntetické moči.....	18
1.2 Fosfátové kameny	20
1.3 Struvit	21
1.3.1 Základní vlastnosti struvitu.....	23
1.3.2 Chemická stránka vzniku struvitu.....	25
1.3.3 Diagnostika a léčba.....	27
1.4 Metody charakterizace struvitu.....	28
1.4.1 Rentgenová difrakční analýza.....	28
1.4.2 Termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie.....	30
1.4.3 Izoperibolická reakční kalorimetrie	33
1.4.3.1 Elektrická kalibrace přístroje	35
1.4.3.2 Chemická kalibrace přístroje.....	37
2 Experimentální část	39
2.1 Syntéza (srážení) struvitu	39
2.2 Charakterizace struvitu.....	40
2.2.1 Rentgenová difrakční analýza.....	40
2.2.2 Velikost částic	41
2.2.3 Hustota.....	41
2.2.4 Tepelná vodivost.....	41
2.2.5 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií.....	42
2.3 Příprava syntetické moči	42
2.4 Izoperibolická reakční kalorimetrie	44

2.4.1	Srážení struvitu ve vodě při 25 °C.....	46
2.4.2	Srážení struvitu v umělé moči při 25 °C	47
2.4.3	Rozpouštění struvitu v HCl.....	48
2.4.3.1	Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v HCl.....	48
2.4.3.2	Rozpouštění struvitu v HCl při 25 °C	48
2.4.4	Rozpouštění struvitu v syntetické moči	50
2.4.4.1	Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v syntetické moči	50
2.4.4.2	Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 25 °C	50
2.4.4.3	Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 37 °C	51
3	Výsledky a diskuze	52
3.1	Charakterizace struvitu.....	52
3.1.1	Rentgenová difrakční analýza.....	52
3.1.2	Velikost částic	54
3.1.3	Optická mikroskopie.....	55
3.1.4	Hustota.....	56
3.1.5	Tepelná vodivost.....	57
3.1.6	Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií	58
3.2	Příprava syntetické moči	60
3.3	Izoperibolická reakční kalorimetrie	61
3.3.1	Srážení struvitu ve vodě při 25 °C.....	61
3.3.2	Srážení struvitu v syntetické moči při 25 °C	67
3.3.3	Rozpouštění struvitu v HCl.....	70
3.3.3.1	Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v HCl.....	70
3.3.3.2	Rozpouštění struvitu v HCl při 25 °C	71
3.3.4	Rozpouštění struvitu v syntetické moči	76
3.3.4.1	Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v syntetické moči	76

3.3.4.2 Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 25 °C	76
3.3.4.3 Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 37 °C	80
Závěr	85
Použitá literatura	87

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Staghornový ledvinný kámen u 12letého chlapce; vlevo rentgenový snímek zobrazující staghornové kameny na obou stranách těla; vpravo staghornové kameny vyjmuté po otevřené operaci chlapce.	23
Obrázek 2: A) Vzhled struvitových krystalů v močovém sedimentu pod mikroskopem [1]; B) Vzhled struvitových krystalů v gelu z metakřemičitanu sodného.	24
Obrázek 3: Molekulární struktura struvitu se schématem číslování atomů	24
Obrázek 4: XRD analýza syntetického struvitu.....	30
Obrázek 5: TGA křivka pro struvitový kámen.	31
Obrázek 6: a) Schéma senzoru pro DSC přístroje Labsys (Setaram); b) schéma senzoru pro DSC, který je rozšířen o TGA.....	32
Obrázek 7: DSC křivka pro struvitový kámen.	33
Obrázek 8: Čelní pohled na zdvojený izoperibolický reakční kalorimetr.	34
Obrázek 9: Ideální křivka analýzy ze zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru.	35
Obrázek 10: Způsob vyhodnocení křivky elektrické kalibrace.	37
Obrázek 11: Způsob vyhodnocení křivky chemické kalibrace.	38
Obrázek 12: XRD spektrum vyrobeného struvitu porovnaného s datovou kartou s označením 01-077-2303.....	52
Obrázek 13: Srovnání XRD spekter struvitu o různých koncentracích a různých typech syntézy, kde černá křivka odpovídá přípravě struvitu v kádince, kdežto ostatní charakterizují struvit vzniklý v RZIKu při různých koncentracích.	53
Obrázek 14: Srovnání XRD spekter struvitu získaného z RZIKu z roztoků o uvedených koncentracích.....	54
Obrázek 15: Distribuční křivka velikosti částic struvitu.....	55
Obrázek 16: Snímky pozorování vzorku struvitu pod optickým mikroskopem.	56
Obrázek 17: Výsledné křivky TGA/DSC analýzy pro vzorek struvitu.	58
Obrázek 18: Vyhodnocení TGA křivky pro vzorek struvitu.....	59
Obrázek 19: Vyhodnocení DSC křivky pro vzorek struvitu.	60

Obrázek 20: Způsob vyhodnocení jednoduché reakce pro koncentraci 4 mmol/l.	62
Obrázek 21: Způsob vyhodnocení dvojité reakce pro koncentraci 4 mmol/l. ...	62
Obrázek 22: Přehled všech křivek srážení struvitu ve vodě v kalorimetru při 25 °C pro koncentrace 4, 5, 7, 8, 12 a 30 mmol/l; se zesílením 1x pro všechny koncentrace.....	65
Obrázek 23: Přehled všech křivek srážení struvitu v syntetické moči v kalorimetru při teplotě 25 °C pro koncentrace 5, 8 a 12 mmol/l; se zesílením 1x pro všechny koncentrace.....	69
Obrázek 24: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v HCl při teplotě 25 °C pro navážky 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,4 a 0,8 g; se zesílením 10x pro 0,05 až 0,15 g; se zesílením 1x pro 0,2 až 0,8 g.....	74
Obrázek 25: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v HCl při teplotě 25 °C.	75
Obrázek 26: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C pro navážky 0,08, 0,1, 0,15 g; se zesílením 10x... ..	79
Obrázek 27: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v syntetické moči při teplotě 25 °C.	80
Obrázek 28: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C pro navážky 0,08, 0,1, 0,15 g; se zesílením 1x.....	83
Obrázek 29: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v syntetické moči při teplotě 37 °C.	84

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Porovnání složení a vlastností sedmi různých formulí syntetické moči.	19
Tabulka 2: Přehled všech použitých chemikálií.	39
Tabulka 3: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu 1 l syntetické moči dle Gutzov et al. (1991).	43
Tabulka 4: Vypočtené navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu 1 l syntetické moči dle Grases et al. (1994).....	43
Tabulka 5: Tabulka hodnot nezbytných pro stanovení kalibrační konstanty pro elektrickou kalibraci.....	44
Tabulka 6: Tabulka hodnot pro stanovení kalibrační konstanty pro výpočet chemickou kalibraci.....	45
Tabulka 7: Tabulka hodnot pro stanovení zředovacích tepel.	45
Tabulka 8: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu roztoků pro srážení struvitu ve vodě při teplotě 25 °C.	46
Tabulka 9: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu roztoků pro srážení struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C.	47
Tabulka 10: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v HCl při teplotě 25 °C.....	49
Tabulka 11: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v syntetické moči při teplotě 25 °C.	50
Tabulka 12: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v syntetické moči při teplotě 37 °C.	51
Tabulka 13: Získané hmotnosti a objemy pro zjištění sypané a setřesné hustoty struvitu.	57
Tabulka 14: Naměřené hodnoty efuzivity za uvedené teploty a přepočtené koeficienty tepelné vodivosti pro vzorek struvitu.	57
Tabulka 15: Přehled hodnot pH pro pokusy se syntetickou močí dle studie od Gutzov et al. (1991).	61
Tabulka 16: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 4 mmol/l.	63
Tabulka 17: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 5 mmol/l.	63

Tabulka 18: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 7 mmol/l.	63
Tabulka 19: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 8 mmol/l.	64
Tabulka 20: Tabulka hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro koncentraci 12 mmol/l.	64
Tabulka 21: Tabulka hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro koncentraci 30 mmol/l.	64
Tabulka 22: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při syntéze struvitu ve vodě při teplotě 25 °C v kalorimetru.....	66
Tabulka 23: Přehled reakčních tepel ΔH pro různé koncentrace při rozpustnosti struvitu ve vodě při 25 °C.....	67
Tabulka 24: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 5 mmol/l (pH syntetické moči 2).....	68
Tabulka 25: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 8 mmol/l (pH syntetické moči 6,5).....	68
Tabulka 26: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 12 mmol/l (pH syntetické moči 2).....	68
Tabulka 27: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při syntéze struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C v kalorimetru.	70
Tabulka 28: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v HCl při teplotě 25 °C v kalorimetru.	71
Tabulka 29: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,05 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	72
Tabulka 30: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,1 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	72
Tabulka 31: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,15 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	72
Tabulka 32: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,2 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	73
Tabulka 33: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,4 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	73
Tabulka 34: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,8 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C.....	73

Tabulka 36: Přehled rozpustnosti struvitu v syntetické moči a pH roztoků.	76
Tabulka 37: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,08 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C.	77
Tabulka 38: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,1 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C.	78
Tabulka 39: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,15 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C.	78
Tabulka 40: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C v kalorimetru.	80
Tabulka 41: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,08 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C.	81
Tabulka 42: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,1 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C.	82
Tabulka 43: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,15 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C.	82
Tabulka 44: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C v kalorimetru.	84

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

AU	syntetická moč
AHA	kyselina acetohydroxamová
CAS	Chemical Abstract Service
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
mEq/l	jednotka ekvivalentní koncentrace
PNL	perkutánní nefrolithotomická monoterapie
RZIK	reakční zdvojený izoperibolický kalorimetr
SWL	lithotripsie pomocí šokových vln
TGA	termogravimetrická analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
<i>c</i>	koncentrace [mol/l]
<i>d</i>	mezirovinná vzdálenost mezi řadami atomů
<i>e</i>	efuzivita [$W \cdot s^{1/2}/m^2 \cdot K$]
ΔH	změna entalpie, reakční teplo [J/g] nebo [J/mol]
Δm	změna hmotnosti [g] nebo [%]
ΔU	změna napětí [V]
<i>I</i>	proud [A]
<i>K</i>	kalibrační konstanta [J/V]
<i>k</i>	koeficient tepelné vodivosti [$W/m \cdot K$]
λ	vlnová délka [nm]
<i>m</i>	hmotnost [g]
<i>n</i>	celé číslo
<i>Q, Q_c</i>	teplo [J]
ρ	hustota [kg/m^3]
<i>R</i>	odpor [Ω]
θ	úhel rentgenových paprsků [°]
<i>t</i>	čas [s]
<i>T</i>	teplota [°C]
<i>T_q</i>	teplota skelného přechodu [°C]
<i>U</i>	napětí [V]
<i>V</i>	objem [l]

ÚVOD

Močové kameny jsou tvrdé kameny složené z milionů drobných krystalů, které se vyskytují v moči. K jejich tvorbě je nejpříznivější moč alkalická. Většina močových (ledvinových) kamenů vzniká na vnitřním povrchu ledviny, kde moč opouští ledvinovou tkáň a vstupuje do močového sběrného systému. Močové kameny jsou tvořeny různými typy fosfátů a celkově tvoří 12 ± 20 % všech kamenů. Mezi nejvýznamnější fosfáty podílející se na onemocnění močových kamenů jsou dahhlit, brushit a struvit. Právě struvit, o kterém je tato diplomová práce, je složen ze směsi hořčíku, amoniaku, fosfátu. Tento typ kamene se tvoří v důsledku infekce určitými typy bakterií, které mohou produkovat amoniak. Ten dále působí na zvýšení pH moči, kvůli čemuž je právě alkalická a podporuje tvorbu struvitu [1, 2, 3].

Ledvinové kameny jsou spojeny s chronickým onemocněním ledvin. Incidence se liší na základě geografické polohy, pohlaví a věku pacienta. V průmyslových zemích se infekční kameny vyskytují častěji u žen než u mužů, a to ve všech věkových kategoriích, a relativní podíl výskytu u žen se u provedené studie dle Daudon et al. (2004) [4] pohyboval od 3,2 do 10,1 % a byl mírně vyšší v extrémních podmínkách života. V rozvojových zemích byly pozorovány velké rozdíly ve výskytu infekčních kamenů podle kontinentu a regionu, od 42,9 % v subsaharské Africe po 13 % v Jižní Americe a 2,7 % v Malé Asii. Tyto rozdíly odrážejí infekční rizikové faktory specifické pro určité populace, jako je výživa a dostupnost moderní medicíny a antibiotik v každé konkrétní oblasti [3, 4].

Prevence recidivy je do značné míry specifická pro typ kamene. Léky, jako jsou inhibitory proteázy, antibiotika a některá diuretika, mohou zvyšovat riziko tvorby některých typů ledvinových kamenů. Mezi další faktory, kterými lze tvorbu ovlivnit, se řadí řízení diety a příjem živin [5].

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Moč

Moč je tělesná tekutina velice bohatá svým obsahem. Za poslední tři desetiletí v ní bylo diagnostikováno přes 3 000 metabolitů. Složky moči mají velký význam jako biomarkery a pro diagnostiku různých onemocnění, avšak v oblasti studia s močí existují určité problémy. Stanovení přesného složení moči je totiž obtížné a nákladné. Její složení se liší v závislosti na pohlaví, věku, rasy, užívání léků, příjmu potravy a tělesného cvičení. Kromě toho se během dne u jednoho stejného jedince mění podle požadavků na normální tělesné funkce. Mezi další problémy lze zahrnout její shromažďování a skladování, dále i možnost existence patogenních činitel. Kvůli těmto nevýhodám roste poptávka po umělé moči pro výzkumné účely, jelikož se jedná o praktičtější a rychleji získatelnou možnost. S formulí lze i snadno manipulovat a navrhnout tak komparativně kontrolované experimenty [6].

Lidská moč je složena převážně z vody, která tvoří až 95 %. Zbytek je tvořen z močoviny (2 %), kreatininu (0,1 %), kyseliny močové (0,03 %), chloridu, sodíku, draslíku, síranu, amoniaku, fosfátu a dalších iontů a molekul v menších množstvích. Další složkou jsou bílkoviny, které se zde však vyskytují pouze ve stopovém množství (ve srovnání s hodnotami v krevní plazmě). Nedávná studie publikovaná Bouatraou a spolupracovníky (2013) odhalila více než 3 000 složek v lidské moči. Z tohoto seznamu složek, zveřejněného ve stejné studii, je více než 90 sloučenin se 100 % výskytem v moči bez ohledu na pohlaví nebo denní dobu, kdy byla moč shromažďována [6].

1.1.1 Syntetická moč

Vzorky syntetické moči (AU) byly a jsou studovány v mnoha různých oblastech výzkumu, jako je dermatologie, urologie, nefrologie, či farmakologie. V literatuře existuje řada protokolů pro její přípravu. Liší se složením, množstvím jednotlivých látek, koncentrací a způsobem přípravy, a proto slouží i různým účelům. Zatímco jeden typ AU je vhodnější pro studium růstu močových patogenů, jiný je vhodnější pro studium složek moči pro různé patologické stavy nebo pro studium buněk ledvin a močových cest *in vitro*. Výsledkem tedy je, že mnoho z nich obsahuje chemické složky, které jsou však mimo jejich fyziologické rozmezí v rámci normální lidské moče, a proto nemusí být vhodné pro aplikace ve fyziologických studiích [6, 7].

Doposud nejbližší formulaci syntetické moči (k normální lidské moči) navrhli a publikovali Chutipongtanate a Thongboonkerd (2010) [7] s názvem AU-Siriraj. Ačkoli je tato metodika vědecky přesná, složení moči do značné míry závisí na věku a hormonálním stavu spolu s různými dalšími faktory. Další formulace je dle Brooka a Kevilla (1997), kteří při navrhování seznamu komponent a jejich normálních rozsahů použili studii dle Altmana z roku 1961. Formulace obsahuje hydrogenuhličitan, který se však přirozeně v lidské moči nenachází, jestliže neexistuje patologický stav, který moč alkalizuje. V literatuře není potvrzeno, zda tyto syntetické moči korelují s močí zdravých jedinců, a proto je jejich použití v klinických studiích na lidech stále nejednoznačné [6].

1.1.2 Složení syntetické moči

Moč AU-Siriraj dle Chutipongtanate a Thongboonkerda [7] obsahuje mnoho složek, jejichž koncentrace jsou ve fyziologickém rozmezí normální lidské moči. Mezi její hlavní komponenty patří močovina, NaCl (chlorid sodný), KCl (chlorid draselný) a mnoho dalších. V tabulce č. 1 je shrnuto porovnání složení a vlastností této moči spolu se šesti již dříve zavedenými formulacemi dalších močí (AU 1-6). Mezi hlavní rozdíly řadíme obsah močoviny či kreatininu, které v několika případech nejsou v připravované moči obsažené, nebo obecně množství dané látky se v různých močích liší a spolu s tím i související pH hodnota [7].

V experimentální části této diplomové práce byly připraveny moče dle Grases et al. (1994) [8] a dle Gutzov et al. (1991) [9]. Moč dle Grases et al. obsahuje $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , KCl, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a NaCl, výsledné pH je pak rovno hodnotě 5,5. Moč dle Gutzov et al. obsahuje močovinu, NaCl, KCl, Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kreatinin, kyselinu citrónovou, CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a kyselinu hippurovou, výsledné pH je o trochu nižší než u moči dle Gutzov et al. a rovná se hodnotě 5,2 [8, 9].

Tabulka 1: Porovnání složení a vlastností sedmi různých formulí syntetické moči; kde jsou uvedeny výsledné vlastnosti: pH, specifická hustota a osmolalita, a dále složení jednotlivých látek; parametry s hvězdičkou (*) označují přesažení jinak fyziologického množství (na kg, l či ml) ve fyziologické lidské moči [7].

Property and composition	AU-1 Brown et al. [1]	AU-2 Opalko et al. [2]	AU-3 Brooks and Keevil [3]	AU-4 Grases and Llobera [4]	AU-5 Mayrovitz and Sims [5]	AU-6 Christmas et al. [6]	AU-Siriraj (this study)
pH	6.5	5.9	6.5	6.9	7.8	6.0	6.2
Specific gravity (g/ml)	1.012	1.008	1.010	1.016	1.020	1.008	1.010
Osmolality (mOsm/kg)	488	430	490	836	861	494	446
Urea (mM)	–	–	170	–	416*	–	200
Uric acid (mM)	–	–	–	–	–	–	1.00
Creatinine (mM)	–	–	7.00	–	17.70	–	4.00
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (mM)	3.21	3.21	2.00	–	–	–	5.00
NaCl (mM)	105.50	105.50	90.00	224.50	154.00	105.50	54.00
KCl (mM)	63.70	63.70	–	162.50*	–	63.70	30.00
NH ₄ Cl (mM)	27.60*	–	25.00*	8.69	48.00*	36.30*	15.00
CaCl ₂ (mM)	5.75	–	2.50	6.00	–	–	3.00
MgSO ₄ (mM)	38.50*	3.85*	2.00	5.90*	–	3.85*	2.00
NaHCO ₃ (mM)	–	–	25.00*	–	–	–	2.00
Na ₂ C ₂ O ₄ (mM)	0.32	–	–	0.56*	–	–	0.10
Na ₂ SO ₄ (mM)	–	16.95	10.00	34.20*	21.10	16.95	9.00
NaH ₂ PO ₄ (mM)	32.30*	3.23	7.00*	3.40	17.60*	32.30*	3.60
Na ₂ HPO ₄ (mM)	–	–	7.00*	10.50*	–	–	0.40
Purpose	Calcium oxalate crystallization	Calcium oxalate crystallization	Bacterial culture	Ca ₃ (PO ₄) ₂ crystallization	Dermatology (skin irritation)	CaOx crystallization	Multipurpose

1.2 Fosfátové kameny

Fosfátové kameny řadíme spolu s dalšími typy takto vzniklých kamenů do močovinových, či jiným názvem ledvinných, kamenů. Jedná se o minerální usazeniny, které se vytvářejí v ledvinných kalichách a pánvičce. Buď se vyskytují jako volné, nebo jsou připojeny k renálním papilám. Kameny, které se vyvíjejí v močovém traktu (onemocnění známé jako nefrolitiáza nebo urolitiáza), se tvoří, když je moč nadměrně přesycena minerály. To vede k tvorbě, růstu, agregaci a zadržování krystalů v ledvinách. Celosvětově přibližně 80 % ledvinových kamenů tvoří šťavelan vápenatý (CaOx) ve směsi s fosforečnanem vápenatým (CaP). Časté jsou také kameny složené z kyseliny močové, struvitu a cystinu, které tvoří přibližně 9 %, 10 % a 1 % kamenů. Fosfátové kameny, jak už název napovídá, se tedy skládají z různých druhů fosfátů. Mezi ty nejdůležitější látky patří již zmíněný struvit (fosforečnan hořečnato-amonný), dále brushit (dihydrát fosforečnanu vápenatého) a dahllit (karbonát apatit) [1, 10, 11].

Moč může být také přesycená některými relativně nerozpustnými léky nebo jejich metabolity, to vede ke krystalizaci v ledvinných sběrných kanálcích (vznikají iatrogenní kameny). Například pacienti s HIV, kteří jsou léčeni inhibitory proteázy (jako jsou indinavir a atazanavir) jsou vystaveni riziku rozvoje nefrolitiázy. Indinavir i atazanavir jsou metabolizovány v játrech, přičemž značná část léčiva se vylučuje v nezměněné formě močí, což vede k jejich krystalizaci a tvorbě kamenů. I když je atazanavir podáván jako součást režimu s více léky, může i tak krystalizovat v moči a tvořit kameny. Jako další mohou krystalizovat i špatně rozpustné dietní kontaminanty (jako je melamin) a kameny tak také vytvářet [11].

Mezi rizikové faktory vzniku kamenů jsou považovány obezita, diabetes mellitus, kardiovaskulární onemocnění (např. hypertenze, infarkt myokardu) či metabolický syndrom. Pokud kámen naroste nad velikost 5 milimetrů (0,2 palce), může způsobit ucpaní močovodu. To má za následek silnou bolest v dolní části zad nebo v břiše. Dále se může vyskytnout krev v moči, zvracení či bolestivé močení. Přítomnost kamenů může nakonec vyústit až k chronickému onemocnění ledvin a konečného stádia onemocnění ledvin [1, 11, 12].

Protože většina pacientů trpících na ledvinové kameny má identifikovatelné rizikové faktory, je potřeba vyhodnotit základní příčinu tvorby kamene. Základním kamenem pro hodnocení pacientů s močovinovými kameny je sběr moči po 24 hodin

a její následná analýza. Diferenciace druhů kamenů je možná pouze pomocí moderních metod analýzy kamene, jako je infračervená spektroskopie a rentgenová difrakce. Výzkumy infračervené spektroskopie prokázaly, že uhličitan je také přítomen ve všech močovinových kamenech s obsahem složek fosfátu. Nejčastějším výsledkem této analytické metody je dahllit. Ve vzácných případech použití rentgenové difrakce poskytuje analýzu whitlockitu, tj. neobvyklá forma fosforečnanu vápenatého. Pokud je výsledek rentgenové nebo infračervené spektroskopické analýzy uveden jako „apatit“, mělo by se to vždy chápat jako karbonát apatit. Jediný hořečnatý fosfát, který má velký praktický význam, je struvit. Ostatní hořečnaté fosforečnany, které je možné v moči najít (newberyit, dittmarit) jsou produkty rozkladu již zmíněného struvitu [13, 14].

Prevalence kamenů se neustále zvyšuje a také dále i poroste, což je dáno vlivem měnícího se životního stylu, stravovacích návyků a globálního oteplování. Různé epidemiologické průzkumy ukázaly, že 4 % populace trpí močovinovými kameny jednou nebo vícekrát v průběhu svého života. Akutní nemoc do 1 roku postihuje 0,5 %, přičemž pouze 0,1 % jsou nové případy a zbytek (0,4 %) představuje případy opakované. Jedním z hlavních problémů je vysoká recidivita, kdy po počátečním kameni je 50 % šance (pokud se neléčí), že se do 7 let vytvoří kámen další [1, 11, 14].

Významného pokroku bylo dosaženo v lékařské a chirurgické léčbě pacientů s ledvinovými kameny. Kameny mohou být fragmentovány pomocí litotrypsie rázovou vlnou (SWL), která jim umožňuje proniknout do moči, nebo chirurgicky odstraněny pomocí perkutánní nefrolitomie (PCNL) nebo retrográdní intrarenální chirurgie (RIRS). PCNL zahrnuje přímý endoskopický přístup do ledviny řezem na boku, zatímco RIRS se provádí pomocí flexibilního ureteroskopu s optickými vlákny pro přístup do horních močových cest přirozenými průchody. Lékařské terapie se používají ke zmírnění průchodu kamenů, podporují vypuzování a snižují opakování kamenů [11].

1.3 Struvit

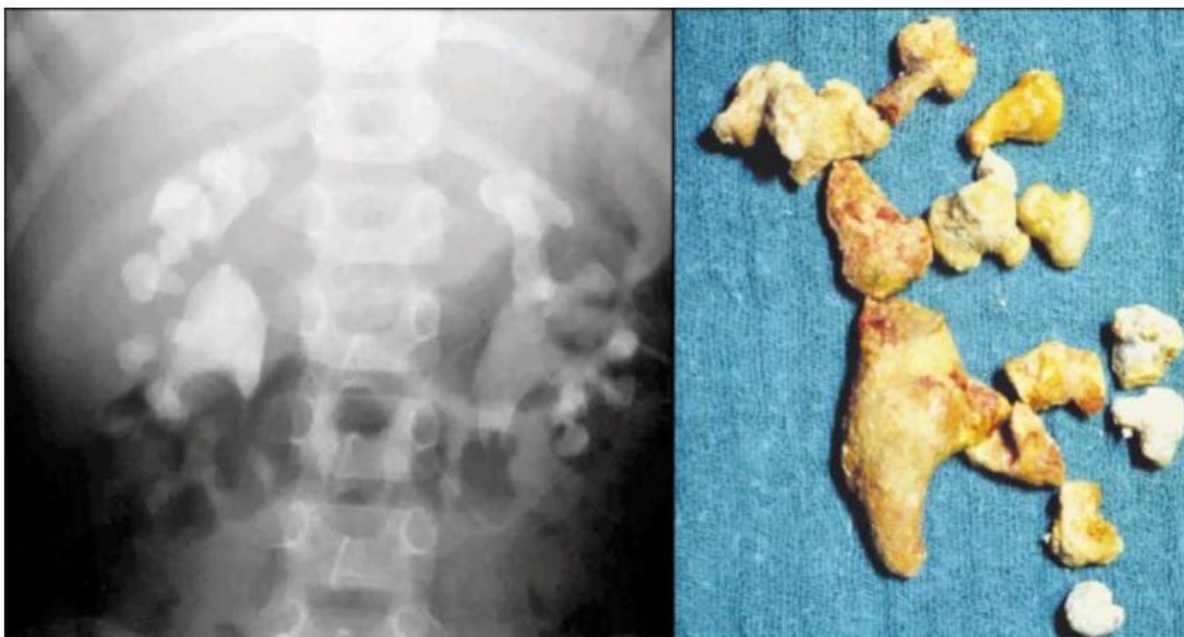
Struvit byl poprvé objeven a identifikován v 18. století. Popsal ho však až švédský geolog Georg Ludwig Ulex (1811-1883), který mu navíc v roce 1845 přiřadil název struvit (anglicky *struvite*). Tento název vytvořil na počest ruského

diplomata Heinrich Christian Gottfried von Stuvea (1772-1851), který v roce 1802 vydal jednu z prvních vědeckých prací s názvem „Mineralogické paměti“ [15].

Struvitové kameny (jinak také známy jako trojitě fosfátové kameny či tzv. infekční kameny) jsou krystalické látky složené z fosforečnanu amonného a fosforečnanu vápenatého ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, hexahydrát fosforečnanu hořečnat-amonného). I přes to, že představují pouze malé procento všech močovinových kamenů (2-3 %), je morbidita a mortalita, kterou způsobují, nepřiměřená malému počtu zúčastněných pacientů [14, 16, 17].

Struvitové kameny jsou klinicky velmi důležité. U lidí i zvířat mohou v močovém traktu bránit odtoku moči s následnou extrémní bolestí, hydronefrózou a (případně) prasknutím močového měchýře. Kromě toho může narušení funkce ledvin vést k metabolické nerovnováze, se kterou se pojí uremie, záchvaty, deprese, anorexie, dehydratace, a dokonce i kóma a následná smrt. Tendence k jejich opakovanému výskytu a klinické problémy s nimi provázané jim daly další název, rakovinové kameny. V porovnání pohlaví postihují více ženy nežli muže, s poměrem 2:1 [14, 17, 18].

Struvitové kameny jsou obvykle způsobeny zvýšenou produkcí amoniaku sekundárně po infekci bakteriemi, které tvoří ureázu. Mezi tyto bakterie řadíme rody *Proteus*, *Providencia*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*, nebo enterokoky. Následně se tedy objeví alkalická moč, která umožňuje vznik právě struvitovým kamenům. Struvit a související krystaly karbonátového apatitu mohou rychle růst do velkých kamenů označovaných jako staghornové kameny (obrázek 1), pojmenované pro své rohovité výstupky, které vznikají v ledvinné pánvičce a ledvinových kalichách [11].

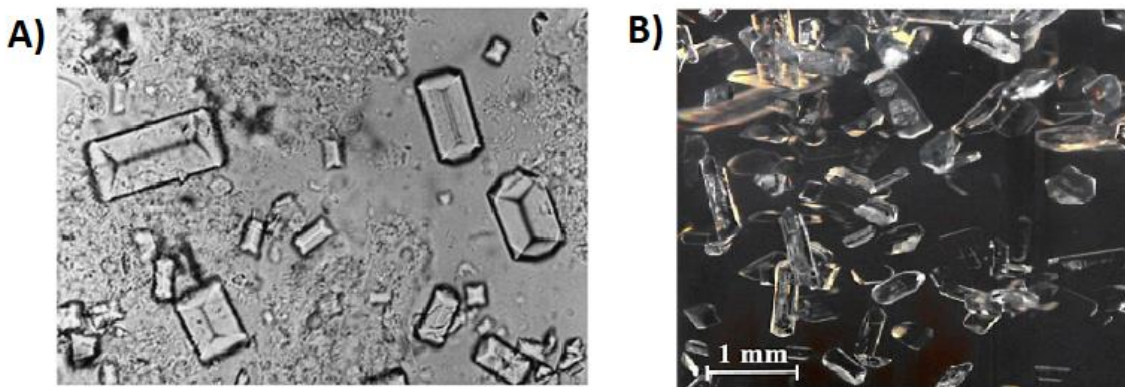


Obrázek 1: Staghornový ledvinný kámen u 12letého chlapce; vlevo rentgenový snímek zobrazující staghornové kameny na obou stranách těla; vpravo staghornové kameny vyjmuté po otevřené operaci chlapce [19].

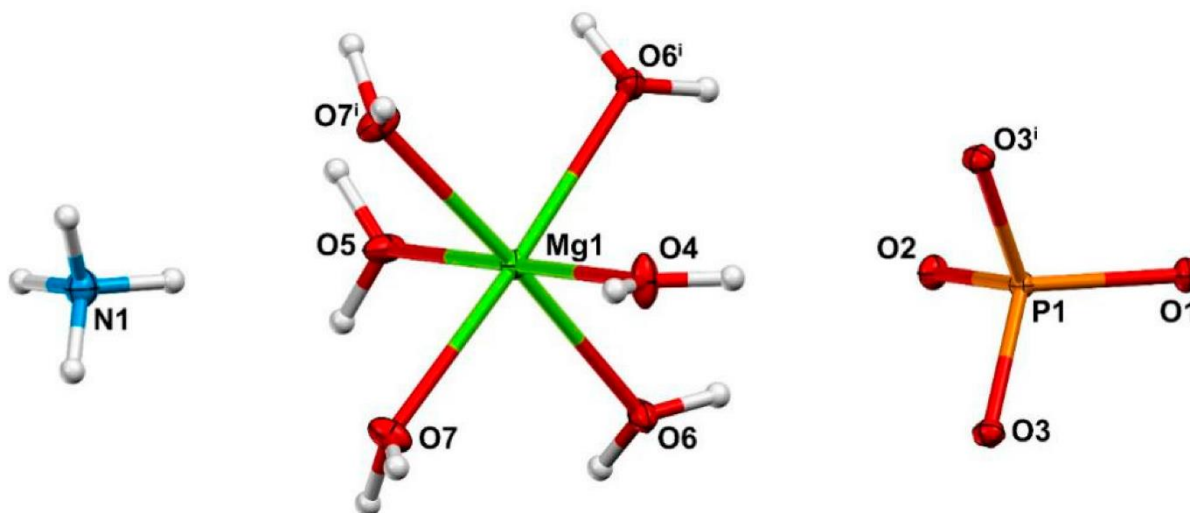
1.3.1 Základní vlastnosti struvitu

Vzhledově se jedná o velké agregáty ortorombických (jiným názvem rombických či kosočtverečných) struvitových krystalů ve tvaru rakve s víkem (obrázek 2) pokrytých krystaly sféritového karbonátu apatitu a smíchané s buněčnými úlomky, které často obsahují bakterie. Struvit konkrétně krystaluje v polární necentrosymetrické prostorové skupině $Pmn2_1$. Ve větším množství se pak jeví jako bílý, popř. nažloutlý, jemný krystalický prášek. Podle Mohsovy stupnice tvrdosti zastává číslo 1,5 až 2 a jedná se tudíž o poměrně měkký materiál [11, 20].

Molekulární struktura struvitu se schématem číslování atomů je znázorněná na obrázku 3. Celková molekulová hmotnost sloučeniny odpovídá 245,4065 g/mol [21].



Obrázek 2: A) Vzhled struvitových krystalů v močovém sedimentu pod mikroskopem [1]; B) Vzhled struvitových krystalů v gelu z metakřemičitanu sodného [20].



Obrázek 3: Molekulární struktura struvitu se schématem číslování atomů. Atomy vodíku jsou znázorněny jako malé bílé koule o libovolném poloměru; zkratky: Mg – atom hořčíku; N – atom dusíku; O – atom kyslíku; P – atom fosforu [20].

V neutrálních a alkalických prostředích se těžce rozpouští, naopak v těch kyselých (např. ve zředěné kyselině chlorovodíkové, HCl) se rozpouští velice snadno. Rozsah pH, ve kterém může struvit krystalizovat, je mezi 7,0 a 11,5, ale vhodný rozsah pH je od 7,5 do 9,0. Iontové rovnováhy podílející se na krystalizaci struvitů jsou velmi závislé na pH a i mírná změna pH může významně ovlivnit krystalizaci a vznik struvitu [22, 23].

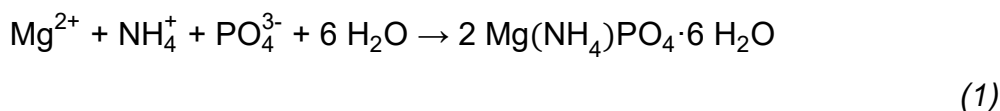
Teplota také ovlivňuje proces krystalizace struvitu, jeho vlastnosti a teplotní stabilitu. Jeho rozpustnost roste se zvyšováním teploty, a proto je tvorba struvitu

při vysokých teplotách obtížnější. Takže produkt rozpustnosti struvitu je nepřímo úměrný kolísání teploty [22].

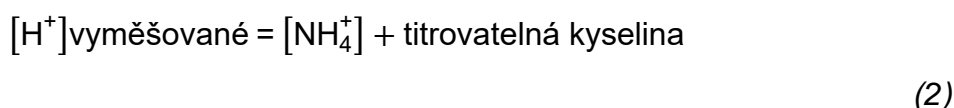
Registrační číslo CAS (Chemical Abstract Service) odpovídající struvitu je 15490-91-2 [21].

1.3.2 Chemická stránka vzniku struvitu

Hydrolýza močoviny za vzniku amoniaku je katalyzována již zmíněným enzymem ureázou. Výsledkem je zvýšení pH moči, což zase vede ke zvýšení koncentraci iontů NH_4^+ a PO_4^{3-} . Tyto ionty spojené spolu s ionty hořčíku Mg^{2+} , které se vyskytují v moči, vedou k tvorbě struvitových krystalů. Obecně tedy můžeme vznik struvitu popsat následující rovnicí [16]:



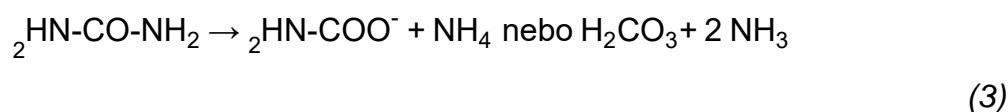
Aby se struvit vytvořil, musí moč obsahovat amonný iont a trojmocný fosfát současně. Tato kombinace je nefyziologickým stavem, ke kterému může dojít pouze tehdy, když je chemie moči změněna infekcí. Ledvinový tubul vytváří potřebný amonný iont pouze v případě překyselení organismu vyměšovací kyselinou. V kyselé moči bez abnormálních ztrát bikarbonátu lze vyměšovací kyselinu popsat empirickou rovnicí:



kde titrovatelnou kyselinou je převážně fosfát HPO_4^{-1} . Když ledvina vytváří amonný iont, trojmocný fosfát (HPO_4^{-3}) se v moči prakticky nevyskytuje. Pokud je pH moči dostatečně vysoké na to, aby obsahovalo významné množství trojmocného fosfátu, tubulární produkce amonného iontu přestane [15, 17, 24].

K vytvoření struvitu jsou nutné nefyziologické podmínky vznikající infekcemi, které souvisí se štěpením močoviny. Hydrolýza katalyzovaná ureázou při pH 7 je 10krát rychlejší než jinak spontánní reakce. Bakteriální enzym štěpí močovinu

na amonné a karbamátové ionty nebo ekvivalentně na amoniak a kyselinu uhličitou dle reakce:



Amonný iont plus voda pak poskytuje hydroxid amonný dle reakce:



V tomto alkalickém prostředí se kyselina uhličitá pohybuje směrem k hydrogenuhlíčanovým a uhličitánovým iontům. Reakce ureázy tedy způsobuje alkalizaci moči. To zvýhodňuje trojmocný fosfát, tvorbu amonného iontu a tvorbu uhličitánového iontu. Díky těmto podmínkám lépe vznikají obě minerální složky trojitých fosfátových kamenů, struvitů a uhličitánových apatitů [25, 17].

Ureázová reakce je velice důležitá a nezbytná k produkci struvitu. Pouhým přidáním např. hydroxidu amonného do normální moči dojde k vysrážení amorfního struvitu. Druhy *Proteus*, které prakticky skoro vždy vytvářejí ureázu, způsobují tzv. infekční kameny (celkově 15-20 % kamenů). Na rozdíl od nich je rod *Escherichia* nevytváří, jelikož nejsou schopni močovinu štěpit. Když se rod *Proteus* pěstuje v umělé moči, ze které byla močovina vynechána, nedochází k vytvoření struvitu. Pokud je do moči, která je infikována rodem *Proteus*, přidán inhibitor ureázy, dochází k zastavení tvorby struvitu. Obecně řečeno, inhibice enzymu nebo odstranění jeho substrátu má za následek zastavení tvorby kamene [15, 17].

Vytváření struvitových kamenů *in vitro* je při pH 6 možné, avšak morfologie těchto kamenů je jiná než morfologie kamenů vytvořených při pH vyšším. Teoreticky by se struvit mohl tvořit i při absenci infekce způsobující štěpení močoviny. *In vivo* žádný mechanismus bez ureázy nebyl prozatím prokázán. Zda to lze extrapolovat na bakteriální ureázu, není jisté. Krystalizace trojitého fosfátu se liší v moči různých jedinců a dochází k ní v lidské moči méně než v syntetických roztocích, které simulují moč. Možná proto, že v lidské moči existují inhibitory struvitu, ale ve studiích *in vitro* docházelo více ke srážení apatitu než struvitu, takže klinický

význam těchto údajů je nejasný. Mohly by však vysvětlit jednotlivé rozdíly v rychlostech růstu staghornových kamenů [17, 26, 27].

Za fyziologických podmínek hladiny amoniaku v moči nedosahují úrovně vyšší než 100 mEq/l (jednotka ekvivalentní koncentrace). V moči infikované rodem *Proteus* může být hladina amoniaku desetkrát vyšší než hodnota zmíněná. Když si např. vezmeme pacienty, u kterých se tvoří kameny z kyseliny amonné: často užívají projímadla a tím jsou ochuzeni o fosfáty, draslík a hydrogenuhličitan v důsledku špatné výživy a nižších gastrointestinálních ztrát. K vyrovnání hydrogenuhličitanových ztrát vylučují velké množství kyseliny. K tomu je využíván amoniak místo fosfátu, jelikož jeho množství je v tomto případě snižené a tudíž nedostatečné. Další tvorba amoniaku je pak stimulována hypokalémií, ale ani u těchto pacientů není hladina amoniaku v moči na takové hodnotě, jako u pacientů s infekčními kameny [17].

1.3.3 Diagnostika a léčba

Vzhledem k rychlému růstu kamenů a značné morbiditě je velice důležité jejich včasné odhalení a eradikace. Tvorbu kamenů v ledvinách lze potvrdit některými diagnostickými testy, jako jsou krevní testy, testy moči a zobrazovací techniky. Zvýšené hladiny kyseliny močové nebo vápníku v krvi také naznačují tvorbu těchto kamenů. Dalším osvědčeným způsobem je sběr moči po 24 hodin. Tento test odhaluje vzestup minerálů tvořících kámen nebo naopak jejich pokles v moči. Po předběžných testech je přítomnost ledvinových kamenů potvrzena zobrazovacími technikami, jako je rentgen, ultrasonografie a počítačová tomografie, které dokážou detekovat i drobné kamínky [14, 16, 17].

Struvitové kameny je obtížné léčit a potřebují konzultaci s odborným urologem. Léčba vyžaduje jednak úplné odstranění kamenů a také účinnou antibiotickou terapii. Ta je nastolena na základě předchozí kultivace samotného typu kamene (nebo ledvinové pánevní moči získané během operace) a moči z močového měchýře [14, 17].

Dalším standartním postupem léčby je chirurgické odstranění kamenů. Využívají se čtyři hlavní chirurgické možnosti. Perkutánní nefrolithotomická monoterapie (PNL), kombinace PNL a lithotripsie pomocí šokových vln (SWL), SWL monoterapie a otevřený chirurgický zákrok. Jako první volba se pro většinu pacientů používá PNL. Monoterapie SWL se využívá pouze u vybraných pacientů, u kterých je objemový nález kamenů malý a kteří mají v pořádku anatomii sběrného

systému. Otevřená chirurgie se doporučuje pouze za velmi specifických okolností, jako jsou pacienti s velkým množstvím kamenů (zejména pokud je anatomie jejich sběrného systému zkreslená), nebo u kterých došlo k selhání odstranění kamene méně invazivními postupy. Pro prevenci sepse během operace se využívají specifická předoperační a perioperační antibiotika. Aby se zabránilo novému růstu kamene a progresi kamene po operaci, využívají se dlouhodobé nízkodávkové specifické antimikrobiální látky. Také minimalizací koncentrací ureázy mohou být malé fragmenty kamene po operaci odstraněny. Léčba pouze antibiotiky se nepokládá za standardní léčbu [14, 28].

Pokud odstranění veškerého kamene není možné, používá se inhibitor ureázy ke zpomalení či prevenci růstu daného kamene. Nejčastějším inhibitorem je kyselina acetohydroxamová (AHA), nebo popřípadě hydroxymočovina. AHA však pro svou terapeutickou účinnost vyžaduje adekvátní renální clearanci a je kontraindikována u pacientů s hladinou kreatininu v séru nad 2 mg/dl. Její použití je ale omezeno vedlejšími účinky, jako je bolest hlavy, tromboflebitida (zánětlivé onemocnění žilního systému, při němž se v důsledku zánětu žilní stěny vytváří trombus v povrchním žilním systému), třes, nevolnost, zvracení a vyrážka. Navíc je AHA teratogenní [14].

1.4 Metody charakterizace struvitu

Struvit je známá krystalická látka, kterou lze charakterizovat pomocí několika metod. Můžeme charakterizovat krystalickou strukturu a termickou stabilitu a porovnat ji s výsledky z literatury a také můžeme stanovit základní fyzikální parametry. Krystalická struktura umožňuje využití rentgenové difrakční analýzy, ale můžeme využít také sledování rozkladu při zvýšené teplotě termoanalytickou metodou nebo kalorimetrií, případně využít jiné analytické metody. Mezi fyzikální metody pak řadíme stanovení hustoty či tepelnou vodivost látky. V neposlední řadě lze strukturu struvitu pozorovat pod optickým mikroskopem. Níže jsou podrobně popsány hlavní metody, které byly použity pro charakterizaci struvitu v experimentální části této diplomové práce.

1.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je analytická nedestruktivní metoda široce využívaná pro určení nejpřesnější atomové krystalické struktury v ledvinových kamenech. Tato metoda umožňuje výpočet chemického složení na základě výsledků kvantitativní fázové analýzy. Na druhou stranu neumožňuje chemickou identifikaci

amorfního materiálu ledvinových kamenů, pokud jsou přítomny. Je nutné zdůraznit, že ledvinové kameny však nejsou nejjednodušším objektem pro fázovou analýzu. Většina biominerálů tvořících kameny má nízkou krystalovou symetrii (monoklonická nebo ortorombická) a poměrně velké parametry jednotkových buněk [29].

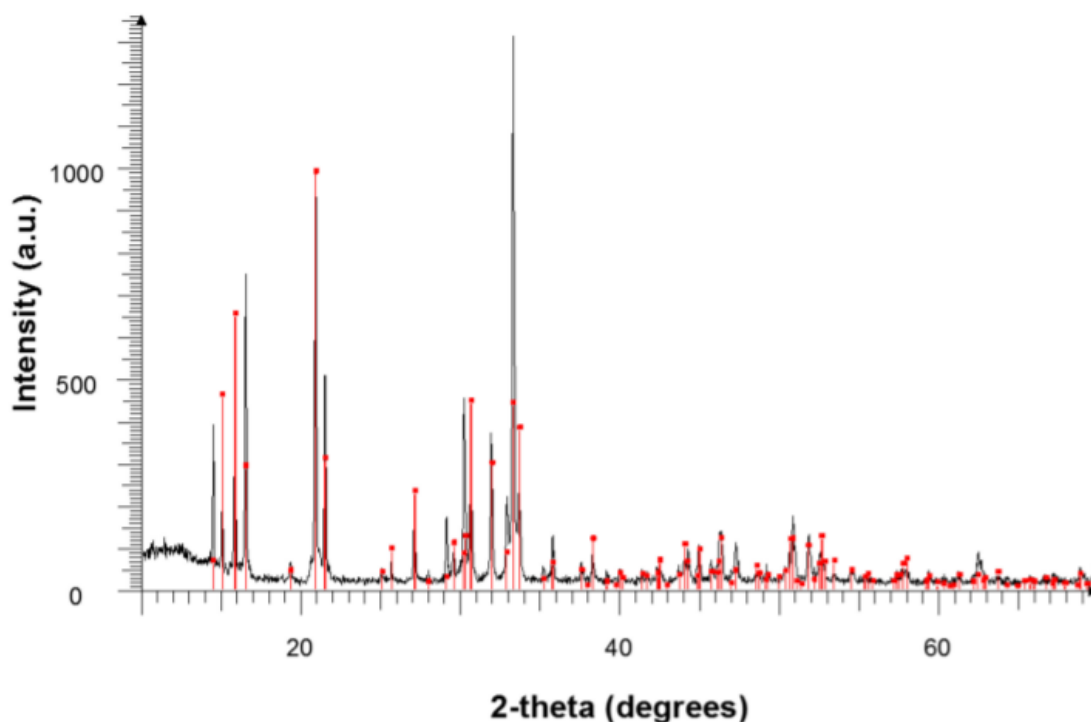
Rentgenové záření lze považovat za vlny elektromagnetického záření. Krystaly jsou pravidelná pole atomů, které rozptylují rentgenové vlny, a to primárně pomocí atomových elektronů. Rentgenové záření vykazuje vlnovou délku, která je v řádu obvyklého meziatomového rozestupu, který existuje v krystalických pevných látkách, a proto se používá k určení velikosti krystalové domény a struktury materiálů i nanomateriálů [30, 31].

Rentgenové záření je generováno pomocí katodové trubice, filtrováno za účelem vytvoření monochromatického záření, kolimováno za účelem koncentrace záření a směřováno směrem ke vzorku. Interakce dopadajících paprsků se vzorkem vytváří konstruktivní interferenci (a difraktovaný paprsek), pokud podmínky splňují Braggův zákon:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Ve skutečnosti je Braggův zákon jedním ze základních kamenů k pochopení rentgenové difrakce. V rovnici pro Braggův zákon je n celé číslo, λ je charakteristická vlnová délka rentgenových paprsků dopadajících na krystalický vzorek, d je mezivinná vzdálenost mezi řadami atomů a θ je úhel rentgenových paprsků vzhledem k těmto rovinám. Tento zákon dává do souvislosti vlnovou délku elektromagnetického záření s difrakčním úhlem a vzdáleností mřížky v krystalickém vzorku. Tento difrakční obrazec si lze představit jako chemický otisk prstu, a právě proto jde chemickou identifikaci provést porovnáním difrakčního vzoru (difraktogramu) měřeného vzorku s databází těch již známých [31].

Výsledkem z difraktometru je poté difraktogram. Typický difraktogram pro struvitový kámen je vidět na obrázku 4.



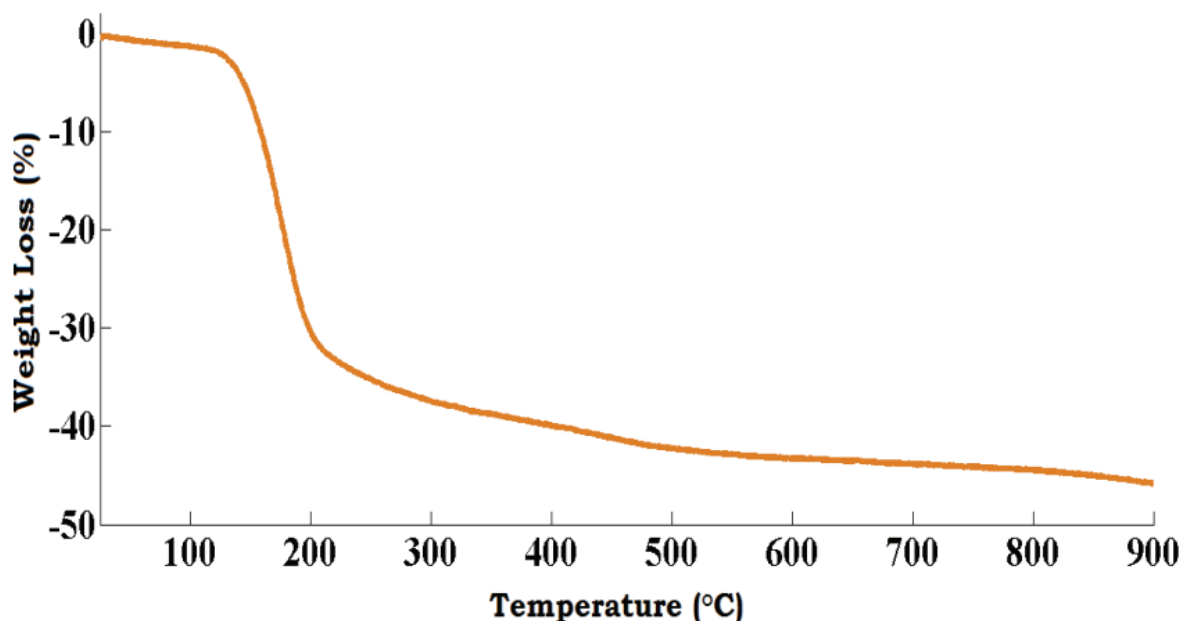
Obrázek 4: XRD analýza syntetického struvitu. Černá linie představuje difraktogram vzorku ze studie Daneshgar et al. a červené linie s tečkami označují struvitové difrakční linie databázové karty [32].

1.4.2 Termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie

Termogravimetrická analýza (TGA) je typ termoanalytické metody, který se používá k určení změny hmotnosti dané látky v závislosti na teplotě nebo na čase. Tento typ měření se často používá ke stanovení tepelné stability materiálu a podílu jeho těkavých složek. Měření se provádí obvykle jako funkce nárůstu teploty s konstantní rychlostí ohřevu, nebo jako funkce času, kde se v obou případech hodnotí ztráta (nárůst) hmoty v daném rozmezí teplot. Prostřednictvím TGA analýzy lze tedy studovat fyzikální jevy jako fázové přechody, absorpce či adsorpce, a dále chemické jevy jako je rozklad či dehydratace. TGA je nízkonákladová technika, je potřeba pouze malého množství vzorku a umožňuje kvantitativní nebo kvalitativní analýzu. Jedná se však o destruktivní analýzu, která navíc nemusí být kvůli přítomnosti těkavých složek ve vzorku přesná [33, 34, 35].

Zařízení se skládá z vysoce citlivé váhy pro měření změn hmotnosti a programovatelné pece pro řízení tepla vzorku. Váha je umístěna nad nebo pod pecí a je tepelně izolována od tepla. Z váhy dolů do pece je zavěšen vysoce přesný závěsný drát (z pozice pod pecí je nahoru postavena lehká nosná tyčinka). Na konci závěsného

drátu je miska na vzorek, jejíž poloha musí být reprodukovatelná. Váha musí být izolována od tepelných vlivů (např. použitím termostatické komory), aby se maximalizovala citlivost, přesnost a přesnost vážení. Přidání infračerveného, hmotnostního nebo Ramanova spektrometru k TGA umožňuje analýzu a identifikaci plynů generovaných degradací vzorku. Topné těleso je vyrobeno z platiny (spolehlivé do 1 000 °C) nebo ze slitiny platiny a 30 % rhodia dokáže rozšířit teplotní rozsah až na 1 500 °C, pec je keramická (materiál dle požadovaného teplotního rozsahu přístroje). TGA přístroje jsou obvykle vybaveny počítačem se softwarem, který vypočítává zlomek nebo procento úbytku hmotnosti původní navážky vzorku. Typickou TGA křivku pro struvitový kámen je vidět na obrázku 5 [36].

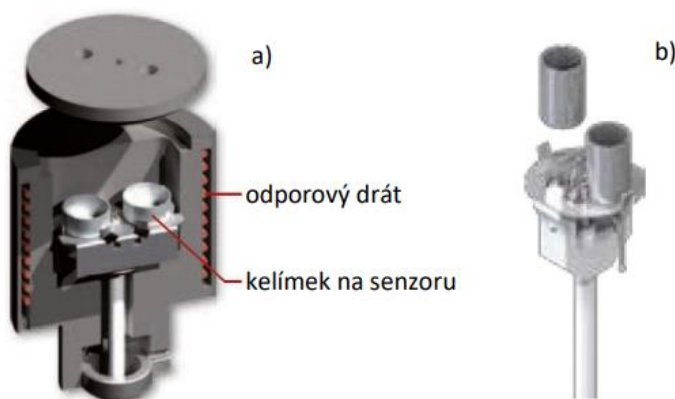


Obrázek 5: TGA křivka pro struvitový kámen [37].

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je, podobně jako TGA, typ termoanalytické metody, ale obvykle se řadí do samostatné skupiny jako kalorimetrická metoda. Výstupním signálem DSC je tepelný tok jako funkce času a teploty a jeho pozorované změny souvisí s přechody ve studovaných materiálech. Jakákoli událost ve vzorku, jako je ztráta rozpouštědla, fázové přechody (krystalizace, tání, ...) a degradace vzorku, má za následek změnu jeho teploty. DSC také umožňuje stanovení teploty skelného přechodu (T_g), což je teplota, která udává reverzibilní přechod v amorfních materiálech z křehkého stavu do viskózního stavu [35, 36].

Měření DSC poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o fyzikálních a chemických změnách, které zahrnují endotermní nebo exotermní procesy nebo změny tepelné kapacity. Jedná se však o destruktivní metodu a je tudíž těžší analyzovat heterogenní materiály. Výhoda DSC je stejně jako u TGA použití malého množství vzorku a relativně nízká cena [35, 36].

U DSC metody vzniká tepelný tok díky tomu, že se porovnává chování vzorku s referencí. Vzorky jsou umisťovány do přístroje pouze ve speciálních kelímcích (podle teplotního rozsahu měření je materiál kelímku obvykle hliník, platina nebo keramika) a obvykle se jako reference volí prázdný kelímek. Podle konstrukce přístroje může mít DSC jednu nebo dvě pece. Na obrázku 6 je ukázka uspořádání přístroje s jednou pecí, kde jsou vzorek a reference propojeny kovovým diskem, který funguje jako nízkoodporová dráha tepelného toku [36].



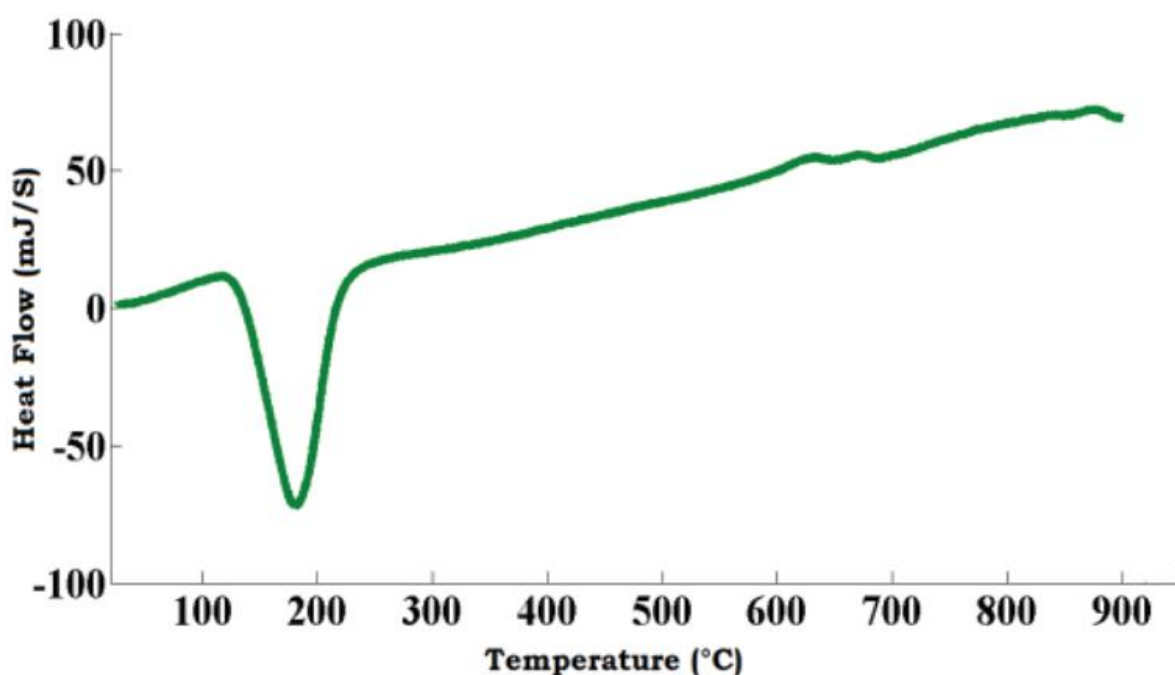
Obrázek 6: a) Schéma senzoru pro DSC přístroje Labsys (Setaram); b) schéma senzoru pro DSC, který je rozšířen o TGA [38].

DSC analýza sestává z výpočtu energie potřebné ke zvýšení teploty vzorku ve srovnání s referenčním materiálem. Teploty vzorku a referenčního materiálu jsou udržovány téměř stejné, kompenzovány tepelným tokem během analýzy. Endotermické vzorky budou potřebovat větší tepelný tok, aby se teplota zvýšila stejnou rychlostí jako referenční materiál. V opačném případě budou exotermické materiály vyžadovat menší tepelný tok ke zvýšení teploty neizotermních měření [35, 36].

U přístroje je potřeba nakalibrovat teplotu a změnu entalpie. To se udělá tak, že se vezme přesně definovaná látka (čistý kov, např. indium), pro kterou se změří

právě změna entalpie tání a teplota tání a výsledné hodnoty se porovnají s hodnotou tabelovanou [38].

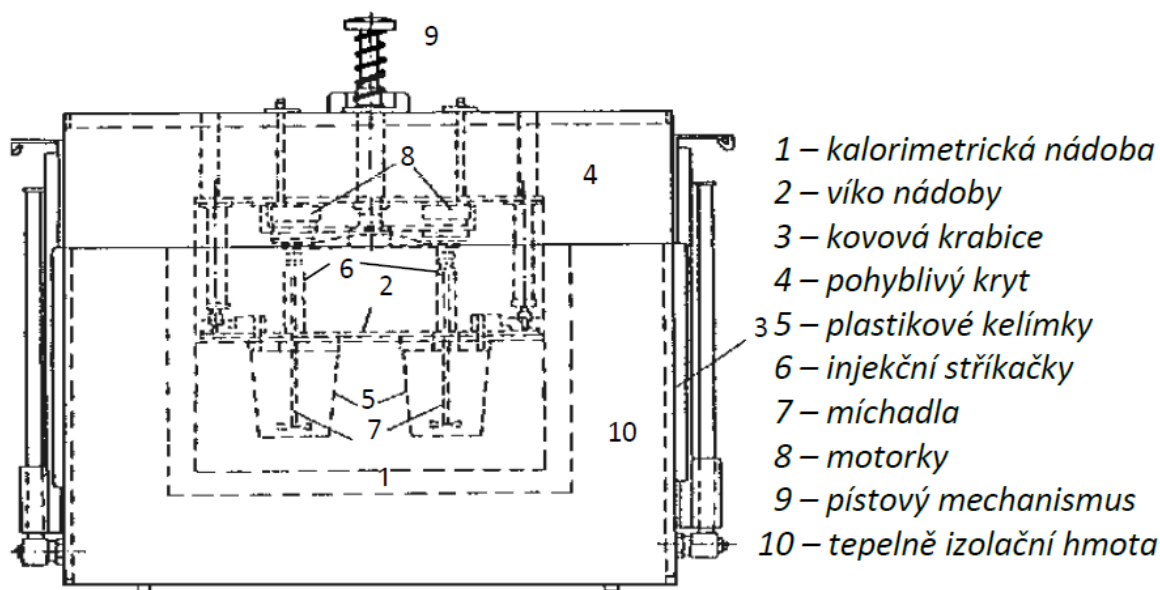
Pro vyhodnocení výsledných křivek je nejprve potřeba od vzorku odečíst základní linii (baseline). U obou křivek, jak TGA tak i DSC, je potřeba označit počátek a konec děje (tj. zvolit teplotní rozsah), který určí počítačovému programu odkud kam křivky vyhodnotit. U TGA křivky je výslednou hodnotou změna hmotnosti Δm , která je přepočítaná i na %. U DSC křivky je pak z plochy píku spočtena změna entalpie ΔH . Dále je charakteristickou hodnotou i teplota maxima píku. Typickou křivku DSC pro struvitový kámen je vidět na obrázku 7 [36, 38].



Obrázek 7: DSC křivka pro struvitový kámen [37].

1.4.3 Izoperibolická reakční kalorimetrie

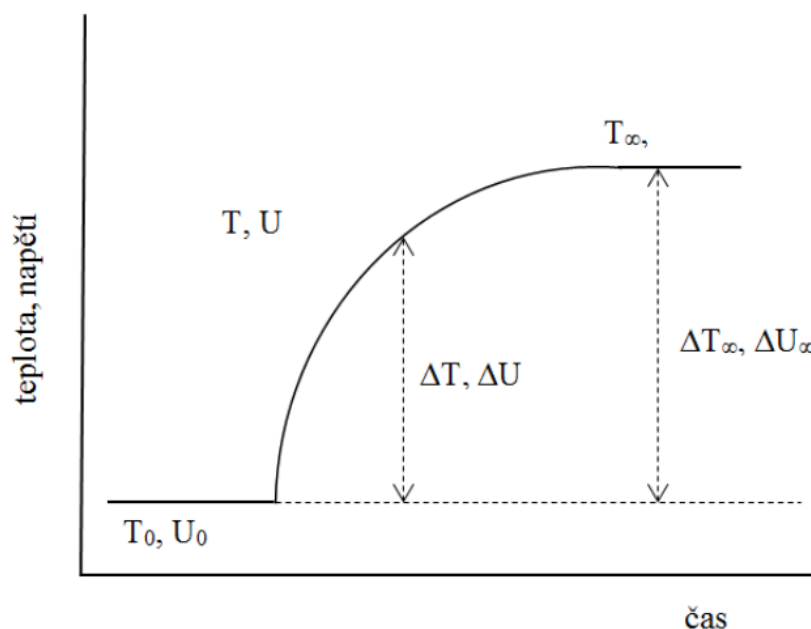
Pro praktickou část této diplomové práce byl převážně použit reakční zdvojený izoperibolický kalorimetr (RZIK), který zkonstruoval pan doc. Velich na Katedře anorganické chemie na konci 20. století. Dále bude tedy pro stanovení reakčních tepel popisován tento přístroj (obrázek 8). Zdvojený se mu říká proto, že uvnitř kalorimetru jsou dvě oddělené nádoby, kde každá má vlastní vstřikování. V jedné nádobce se sleduje příslušná reakce a druhá slouží jako referentní a je tedy bez reakční složky [38].



Obrázek 8: Čelní pohled na zdvojený izoperibolický reakční kalorimetr [38].

Kalorimetr se skládá ze dvou hlavních částí, a to části reakční a části měřicí. Část reakční je tvořena termostatovou nádobou, která je umístěna v otevíratelné kovové krabici. Pro zabránění úniku tepla, jsou stěny vyplněny pěnovým polystyrenem. Uvnitř jsou vyříznuté dva otvory na dva plastické kelímky (reakční a referenční) o objemu 200 ml. Na víko kovové krabice je zevnitř připojena sada dvou míchadel (s otáčkami v rozmezí 300 až 1 500 za min.), dva otvory pro přídatné plastické injekční stříkačky o objemu 10 ml (pro kapalnou či pevnou látku), termistory a odporové tělísko (slouží pro elektrickou kalibraci kalorimetru). Seshora víka je připevněn pístový mechanismus, díky kterému se v požadovaném okamžiku uvolňuje obsah zmíněných injekčních stříkaček do roztoků v kelímcích pod nimi. Druhá část, část měřicí, je tvořena zesilovačem a počítačem, na který je napojena digitální voltmetrová karta (*LabJack U6-Pro*). Díky této kartě je do počítače v programu *MATLAB* čteno a zapisováno napětí ze zesilovače (ten je připojen na zmíněné termistory) v závislosti na čase. Plášť kalorimetru je udržován na konstantní teplotě díky připojenému termostatu, s kolísáním teplot maximálně $0 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ [38].

Výsledkem měření pomocí RZIKu je křivka, která je zobrazena na obrázku 9, obecně jako závislost teploty či napětí na čase, které je dáno rozdílem mezi nádobkou měrnou (reakční) a referentní. V našem případě je výstupným signálem pouze napětí. [38].



Obrázek 9: Ideální křivka analýzy ze zdvojeného izoperibolického reakčního kalorimetru [38].

Počátek děje, kdy je teplota či napětí na nulové hodnotě, je označen pomocí T_0 , U_0 . Teplota či napětí v určitém časovém okamžiku je označena jako T , U a konec děje pak jako ΔT_∞ , ΔU_∞ [38].

Kalibrace kalorimetru se provádí dvojím způsobem, kalibrací elektrickou a chemickou. Jedná se nedílnou součástí měření, jelikož se tím udává následná přesnost měření a obecně správné použití a nastavení přístroje. Kalibraci nebo jiný typ měření je však možné provést až minimálně po hodině od zapnutí temperačního přístroje pro vyhřátí kalorimetru [38].

1.4.3.1 Elektrická kalibrace přístroje

Elektrická kalibrace spočívá ve vložení topného tělíska s odporem R , v našem případě o hodnotě $46,83 \Omega$ do reakčního kelímku s napipetovanými 105 ml vytemperované destilované vody. Topné tělísko je uvnitř tvořeno drátem z manganinu namotaného na PVC trubičce a potaženého teflonem kvůli odolnosti vůči reakčním roztokům), a je navíc připojeno ke zdroji proudu I , kde jsme v další části používali

hodnoty 48,99 nebo 97,91 A. V kelímku referentním je, stejně jako v reakčním, také napipetováno 105 ml vytemperované destilované vody. Po ustálení přístroje (projeví se vodorovnou linií křivky měření), se pomocí spuštění elektrických stopek měří čas t [s], který udává, po jakou dobu procházel tělískem proud. Cílem měření je zjištění množství tepla reakce, které se získá pomocí následujícího vzorce:

$$Q_c = I \cdot U \cdot t = R \cdot I^2 \cdot t \quad (6)$$

Po zastavení elektrických stopek (a tím i průchodu proudem) je potřeba opět ustálení přístroje do původní vodorovné linie [38].

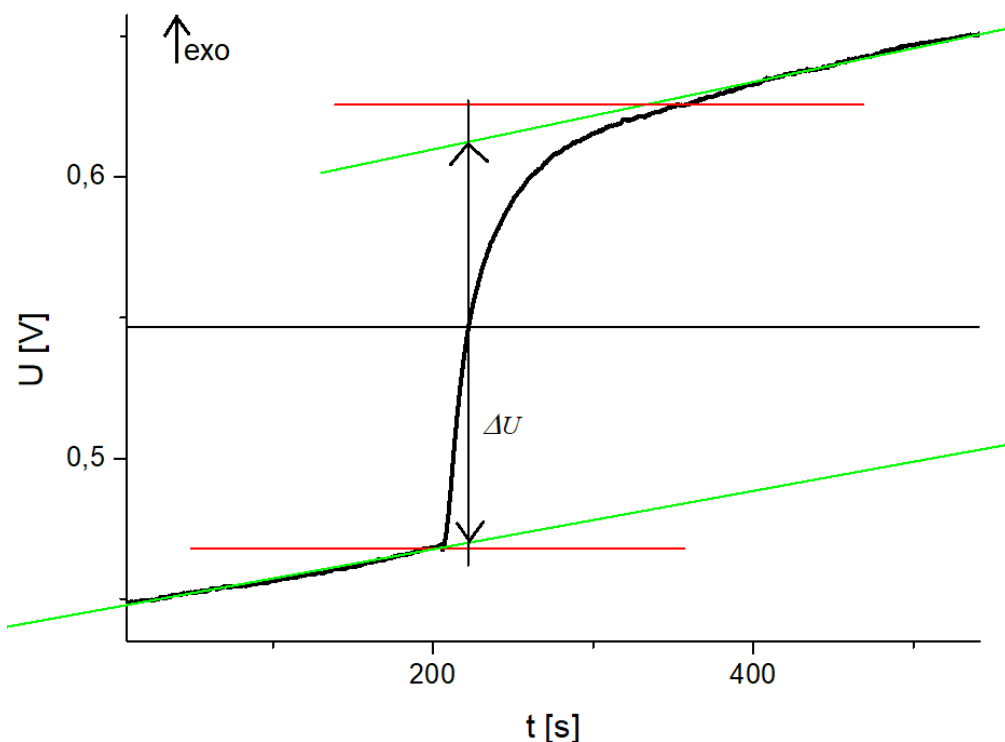
Dále je potřeba stanovit kalibrační konstantu K [J/V] podle rovnice:

$$K = \frac{Q_c}{\Delta U} \quad (7)$$

kde Q_c je teplo vypočtené z předcházejícího vztahu (6) a ΔU je rozdíl napětí získaný z vyhodnocení křivky měření. Pro stanovení kalibrační konstanty je celkem použito pět měření, ze kterých se použije průměrná hodnota této konstanty [38].

Vyhodnocení křivky lze vidět na obrázku 10, pro které je využit program *Origin*. Nejprve je potřeba určit rozdíl napětí sledované reakce mezi jejím počátkem a koncem, a to pomocí dvou přímk rovnooběžných s osou x, které jsou na obrázku 10 zobrazeny jako červené rovnooběžky. Poté je potřeba určit rozdíl napětí ustalovacích linií, a to opět dvěma přímkami, které jsou na obrázku 10 zobrazeny zelenými různoběžkami (v ideálním případě opět rovnooběžky). Ustalovací linie nám dávají skutečnou hodnotu změny napětí daného efektu. Hledaná změna napětí ΔU pak odpovídá odečtení zelených linií v čase, kdy je dosažena poloviční vzdálenosti mezi liniemi červenými. Body této změny napětí ΔU odpovídají průtnutí černé linie (rovnooběžné s osou y) s liniemi zelenými, jak je na obrázku 10 vyznačeno. Pro stanovení kalibrační konstanty je využito několika měření a výsledné hodnoty jednotlivých kalibračních konstant jsou

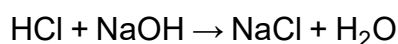
statisticky zpracovány. Změna napětí pozorovaná směrem nahoru se označuje jako reakce exotermní, směrem dolů pak endotermní [38, 39].



Obrázek 10: Způsob vyhodnocení křivky elektrické kalibrace.

1.4.3.2 Chemická kalibrace přístroje

Chemická kalibrace je oproti té elektrické méně přesná, avšak vůči vlastním měřením se počítá se stejnou chybou (a tudíž se nepřesnost snižuje). Pokud se uvažuje o tomto typu kalibrace, je potřeba vybrat reakci takovou, aby probíhala pouze jedním směrem. V tomto případě se využívá následující reakce [38]:

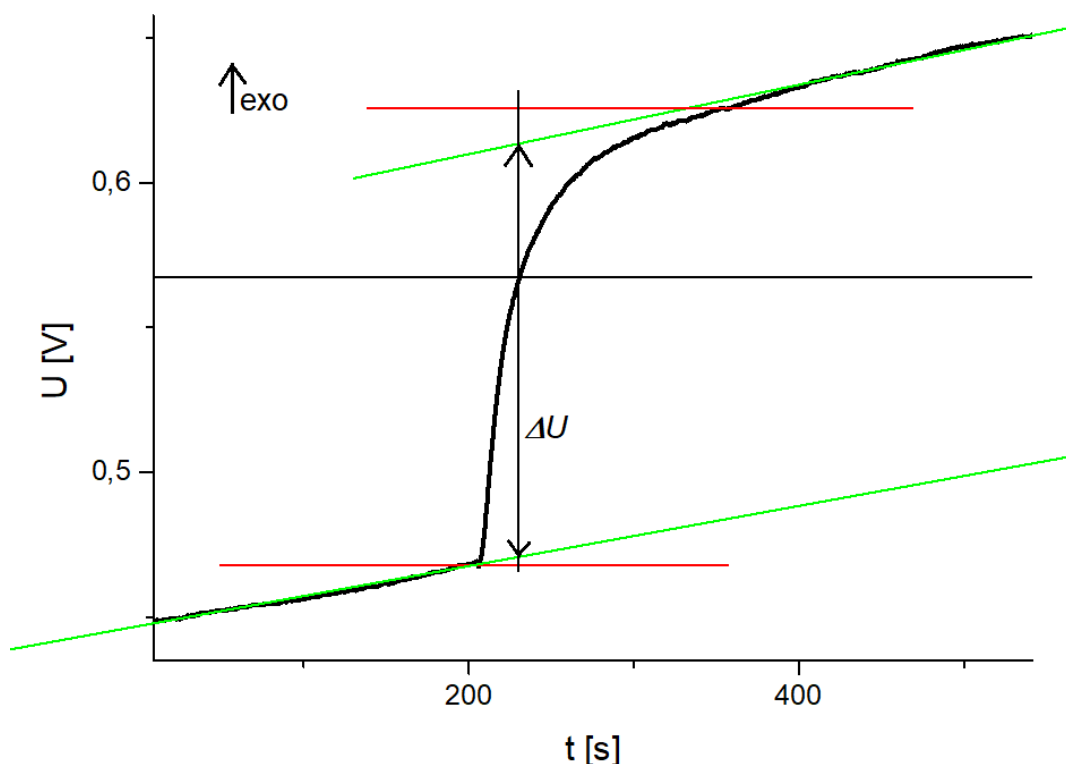


(8)

Opět je potřeba připravit dva kelímky, kde se do reakčního napipetuje 100 ml 0,01 M HCl a do referentního 100 ml destilované vody. Naopak roztok NaOH (v tomto případě 0,11 M) je určen pro naplnění obou injekčních stříkaček, a to v objemu 5 ml. Po vytemperování a ustálení přístroje se může spustit samotné měření reakce,

kdy ke smíchání obou roztoků slouží zmáčknutí pístu ve víku kalorimetru. V referentním kelímku pak dochází pouze ke zředování NaOH, kdežto v měrném kelímku kromě zředování probíhá i požadovaná reakce (proto i název reakční kelímek). Pro chemickou kalibraci přístroje je použito několika měření [38].

Pro vyhodnocení křivky je opět použit program *Origin*. Vyhodnocení, které lze vidět na obrázku 11, je téměř shodné s tím na obrázku 11. Jediným rozdílem je, že se změna napětí neodečítá v čase odpovídajícímu poloviční vzdálenosti mezi červenými liniemi, ale v čase odpovídajícím 0,63násobku výšky dané změny. Body této změny napětí ΔU opět odpovídají průtnutí černé linie (rovnoběžné s osou y) s liniemi zelenými, jak je na obrázku 11 vyznačeno. Pro uvedenou reakci je množství tepla v měrném kelímku stanoveno ze známé hodnoty změny entalpie reakce -56 kJ/mol [40] a pro každé měření je stanovena hodnota kalibrační konstanty. Získané hodnoty kalibrační konstanty jsou následně statisticky zpracovány. Změna napětí pozorovaná směrem nahoru se označuje jako reakce exotermní, směrem dolů pak endotermní [38, 39].



Obrázek 11: Způsob vyhodnocení křivky chemické kalibrace.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

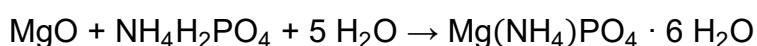
V tabulce 2 jsou uvedeny veškeré chemikálie použité v této diplomové práci, včetně jejich výrobce, čistoty a čísla CAS.

Tabulka 2: Přehled všech použitých chemikálií.

chemikálie	výrobce	čistota (obsah)	CAS
CaCl ₂	Lach-Ner, s. r. o.	99,98 %	017-013-00-2
HCl (0,1 M)	Lach-Ner, s. r. o.	normanal	017-002-01-X
KCl	Ing. Petr Švec – PENTA s. r. o.	99,5 %	7447-40-7
kreatinin	Sigma-Aldrich, Co.	98 %	60-27-5
kyselina citrónová	Ing. Petr Švec – PENTA s. r. o.	99,5 %	5949-29-1
kyselina hippurová	Sigma-Aldrich, Co.	98 %	459-69-2
MgO	Ing. Petr Švec – PENTA s. r. o.	98-100,5 %	1309-48-4
MgSO ₄	Lach-Ner, s. r. o.	100,5 %	10034-99-8
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	Lach-Ner, s. r. o.	100,5 %	10034-99-8
močovina	Sigma-Aldrich, Co.	98 %	57-13-6
Na ₂ C ₂ O ₄	Lachema N. P. Brno	čistý	62-76-0
Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	Lach-Ner, s. r. o.	99,2 %	10039-32-4
Na ₂ SO ₄	Lach-Ner, s. r. o.	99,5 %	7757-82-6
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Lachema N. P. Brno	p. a.	7664-93-9
Na ₃ PO ₄	Sigma-Aldrich, Co.	p. a.	10101-89-0
NaCl	Lach-Ner, s. r. o.	100,3 %	7647-14-5
NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	Lach-Ner, s. r. o.	99,4 %	13472-35-0
NaOH	Ing. Petr Švec – PENTA s. r. o.	98 %	1310-73-2
NH ₄ Cl	Lach-Ner, s. r. o.	100 %	12125-02-9
NH ₄ H ₂ PO ₄	Lach-Ner, s. r. o.	100 %	7722-76-1

2.1 Syntéza (srážení) struvitu

Syntéza struvitu probíhala smísením roztoků oxidu hořečnatého (MgO) a dihydrogenfosforečnanu amonného (NH₄H₂PO₄) ve vodném prostředí, podle následující rovnice:



(9)

Struvit byl syntetizován dvěma způsoby. První spočíval ve smíchání dvou předem připravených roztoků MgO a NH₄H₂PO₄ o celkové koncentraci následně vzniklého struvitu v roztoku 12 mmol/l. Roztok MgO byl připraven navážením 1,0157 g této látky (navážka byla počítána s 5 % nadbytkem) do 2 l odměrné baňky a následným

doplněním destilované vody po rysku. Roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ byl připraven navážením 2,7608 g této látky do 100 ml odměrné baňky a také doplněn destilovanou vodou po rysku. Poté byl roztok MgO přelit do velké kádinky o objemu 2,5 l a míchán magnetickým míchadlem rychlostí 400 otáček/min. Po 5 min byl do stále se míchajícího roztoku přidán roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a celkový roztok se nechal míchat po dalších 15 min. Po této době byl roztok filtrován tak, aby byl veškerý pevný produkt zachycen na filtračním papíře. Ten byl poté přemístěn na hodinové sklíčko a ponechán do druhého dne proschnut volně za pokojové teploty. Po proschnutí na hodinovém sklíčku byl bílý prášek struvitu přemístěn do čisté a řádně popsané lékovky a připraven pro následnou charakterizaci a další analýzy.

Takto vzniklý struvit označíme jako struvit srážený.

Druhý způsob srážení struvitu se odehrával přímo v RZIKu, postup je popsán dále v kapitole 2.4.1 a 2.4.2 o srážení struvitu. Struvit vzniklý tímto způsobem bude označen jako struvit z kalorimetru.

2.2 Charakterizace struvitu

Vzniklý struvit v podobě bílého prášku bylo dále potřeba charakterizovat a ověřit, zda vznikl opravdu tento močovinový kámen v čisté podobě. To bylo provedeno zejména pomocí rentgenové difrakční analýzy a termogravimetrie spojené s DSC. Dále byl pozorován vzhled částic struvitu pomocí optické mikroskopie a byla stanovena velikost částic. Také byly stanoveny další základní fyzikální parametry. Postupy stanovení všemi použitými metodami jsou podrobně popsány v dalších kapitolách.

2.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Pro rentgenovou difrakční analýzu vzorku struvitu byl použit difraktometr Rigaku MiniFlex 600. Nejprve byl vzorek struvitu v podobě jemného prášku přemístěn pomocí kovové špachtle z lékovky na skleněné sklíčko s jemným či hrubším vyhloubením (podle množství vzorku). Pro rovnoměrné rozmístění prášku bylo použito jeho stlačení do vyhloubeniny pomocí jiného, hladkého, podložního sklíčka. Dále byl takto připravený vzorek umístěn do difraktometru a spuštěna analýza. Měření v difraktometru probíhalo při teplotě 25 °C, v celkovém rozsahu úhlu 2θ 5-80°,

rychlostí 10 °/min, napětí 40 kV a proudu 15 mA. Výsledná difrakční spektra byla poté porovnána s databází difraktogramů PDF-2.

2.2.2 Velikost částic

Pro měření velikosti částic vzorku struvitu byl použit přístroj Mastersizer 2000/MU od výrobce Malvern Instruments. Nejprve bylo potřeba připravit vzorek, a to dispergací 0,1 g struvitu ve 40 ml ethanolu. Jelikož nedošlo k úplnému rozptýlení částic, byla kádinka dána do ultrazvukové lázně na 5 min, během kterých bylo s kádinkou neustále mícháno. Před použitím přístroje bylo potřeba jeho promytí. Nejprve se promylo dvakrát kohoutkovou vodou o objemu 800 ml, poté destilovanou vodou také o objemu 800 ml, a nakonec dvakrát ethanolem o objemu 200 ml. Následně se kádinka se vzorkem z ultrazvukové lázně přelila do větší kádinky s 300 ml ethanolu a spustilo se měření. Po měření vzorku bylo potřeba přístroj opět promýt, a to stejným způsobem jako před měřením.

Měření je provedeno difrakcí laserového paprsku, který na částice látky dopadá. Paprsek je tvořen červeným světlem o vlnové délce 633 nm a světlem modrým o vlnové délce 466 nm. Světlo je snímáno třemi způsoby, před, za a z boční strany měřící cely. Rozsah velikosti částic, který je přístroj schopen změřit, je díky tomuto způsobu snímání možný od 0,02 do 2 000 μm [38].

2.2.3 Hustota

Aby mohla být stanovena tepelná vodivost struvitu, byla potřeba zjistit i jeho hustotu, která je definovaná jako hmotnost na jednotku objemu. Jelikož je syntetizovaný struvit ve formě prášku, tak bylo měření hustoty vzorku provedeno dvěma způsoby, a sice byla stanovena hustota sypná a hustota setřesná. Byly připraveny tři suché odměrné válce o objemu 5 ml. Po jejich zvážení do nich byl volně nasypán vzorek do objemu 4,5 ml (bez jakéhokoli třepání válce, a jedná se tedy o sypný objem), a válec opět zvážen i s vsypaným vzorkem. Poté bylo s válci ťukáno o tvrdý povrch tak, aby se vzorek uvnitř nich setřepal a objem se již ťukáním neměnil, a daný objem byl zaznamenán jako objem setřesný. Z těchto dat byly poté dopočítány oba typy hustot.

2.2.4 Tepelná vodivost

Pro měření tepelné vodivosti vzorku struvitu byl použit přístroj TCi od firmy C-Therm. Nejprve bylo potřeba provést ověření kalibrace přístroje pomocí destilované

vody, která se nakapala na senzor. Poté byl senzor řádně osušen pomocí buničiny a speciálních bezvláknových kapesníčků a dán nástavec pro sypký vzorek. Následně byl vzorek struvitu nasypán do nástavce a přitlačen pomocí závaží, aby se z velké většiny vytlačil vzduch z naspaného vzorku. Pro spuštění analýzy bylo potřeba znát hodnotu setřesné hustoty, která byla zjištěna stanovením v kapitole 2.2.3, a hodnotu tepelné kapacity 720 J/kgK převzaté z literatury [37]. Celkem bylo provedeno 22 měření tepelné vodivosti vzorku.

Detektorem a zároveň zdrojem tepla je zde senzor s přesně definovanou plochou. Měří se tedy odezva tohoto senzoru, který je pokryt vzorkem, a srovnává se s kalibračními čísly přístroje (nakalibrován výrobcem). Měřenou veličinou je zde hodnota efuzivity e , která udává, jaké množství energie je schopný daný materiál vyměnit se svým okolím (za určitý čas a teploty na jednotku plochy, která je daná velikostí aktivní plochy senzoru). Jelikož efuzivita nepatří mezi základní fyzikální jednotky, je nezbytné ji převést na koeficient tepelné vodivosti, a to přepočtem pomocí hustoty a tepelné kapacity [38].

2.2.5 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií

Pro termogravimetrickou analýzu s DSC byl použit přístroj TGA/DSC Labsys od firmy Setaram, u kterého kalibrace přístroje byla provedena vedoucím této práce. Nejprve byla potřeba změřit základní odezva přístroje (tzv. baselina), pro kterou se do přístroje dal prázdný korundový kelímek na pozici vzorku i reference a byl použit stejný teplotní program jako u vzorku. Poté se kelímek vyndal a na analytických vahách byl zvážen nejprve bez vzorku, kde jeho hmotnost byla 0,23762 g. Poté se do kelímku navážil vzorek struvitu o hmotnosti 0,01068 g a kelímek se vrátil zpět do přístroje na měrnou část senzoru. Mezi nastavené parametry přístroje patřil průtok plynu (v tomto případě argon) 50 ml/min., teplotní rozsah 25-800 °C a rychlost ohřevu 10 K/min.

Výsledkem měření je závislost tepelného toku na teplotě a hmotnost vzorku na teplotě, se kterými bylo nadále pracováno.

2.3 Příprava syntetické moči

Syntetická moč byla připravena celkem třemi způsoby.

První postup byl brán ze studie od Gutzov et al. (1991) [9]. Do 1 l odměrné baňky byly odváženy jednotlivé sloučeniny dle tabulky 3 a baňka doplněna

destilovanou vodou po rysku. Takto připravený roztok byl ponechán do druhého dne pro úplné rozpuštění jednotlivých složek. Bohužel k úplnému rozpuštění všech látek nedošlo a v uvedené literatuře nebyl bližší postup k přípravě, takže byla potřeba najít jiný způsob přípravy syntetické moči.

Tabulka 3: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu 1 l syntetické moči dle Gutzov et al. (1991) [9].

název sloučeniny	$m_{\text{vypočtená}} [\text{g}]$	$m_{\text{skutečná}} [\text{g}]$
močovina	30,0300	30,0299
NaCl	9,9348	9,9349
KCl	3,8767	3,8768
Na_2SO_4	2,3437	2,3439
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4930	0,4930
NH_4Cl	1,0698	1,0698
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,6775	5,6774
kreatinin (dihydrát)	1,9113	1,9114
kyselina citrónová (monohydrát)	0,3362	0,3364
CaCl_2	2,3306	2,3306
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,02412-0,2412	0,0242
kyselina hippurová	0,89585-5,3751	-

Druhý postup byl brán ze studie od Grases et al. (1994) [8]. Do 1 l odměrné baňky byly naváženy veškeré sloučeniny dle tabulky 4 dohromady a za sucha promíchány. Poté byla baňka doplněna destilovanou vodou po rysku a roztok ponechán do druhého dne pro úplné rozpuštění jednotlivých složek. Bohužel ani zde nedošlo k úplnému rozpuštění všech látek, takže bylo nutné použít jiný postup.

Tabulka 4: Vypočtené navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu 1 l syntetické moči dle Grases et al. (1994) [8], kde písmena A a B označují rozdělení pro přípravu pomocí dvou roztoků.

roztok	název sloučeniny	$m_{\text{vypočtená}} [\text{g}]$
A	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	6,2183
A	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,4592
A	NH_4Cl	4,6377
A	KCl	12,1519
B	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,4026
B	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5,5870
B	NaCl	13,0321

Třetí postup byl také brán ze studie od Grases et al. (1994) [8], avšak s jedním rozdílem. Oproti druhému postupu byly připraveny roztoky dva, roztok A a roztok B. Každý z těchto roztoků byl připraven do samostatné 0,5 l odměrné baňky, kde byly naváženy látky (uvedeno, co obsahoval roztok A a B) o hmotnosti uvedené v tabulce

4. Nejprve se opět směsi látek pro roztok A a B promíchaly za sucha v příslušné odměrné baňce a poté byly baňky doplněny destilovanou vodou zhruba do $\frac{3}{4}$ celkového objemu baněk. Oba roztoky se následně přelily do 2,5 l kádinky. Vzniklý roztok syntetické moči byl poté upraven tak, aby na pH metru byla hodnota pH ~ 2,007 a to přidáním 11,6 ml 5,5 M HCl. Po této úpravě se roztok přelil do 1 l odměrné baňky, byl doplněn destilovanou vodou po rysku a připraven na potřebné analýzy.

2.4 Izoperibolická reakční kalorimetrie

Srážení struvitu a následně i jeho rozpouštění bylo studováno pomocí RZIKu, který byl zkonstruován na Katedře anorganické technologie panem doc. Velichem na konci 20. století. Princip tohoto zařízení a jeho schéma již bylo uvedeno dříve v kapitole 1.4.3.

Předtím než byla studována požadovaná reakce, tak musel být přístroj kalibrován. V rámci této diplomové práce byla použita jak elektrická, tak i chemická kalibrace (změna entalpie -56 kJ/mol). Způsob kalibrace je popsán v kapitole 1.4.3.1 a 1.4.3.2, a byl proveden při 25 °C. V případě elektrické kalibrace bylo měření provedeno pětkrát, pro chemickou kalibraci devětkrát. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následujících tabulkách 5 a 6. Z obou postupů byla získána hodnota kalibrační konstanty pro elektrickou kalibraci 1 044,4 J/V a pro chemickou kalibraci 1 268,6 J/V. Pro experimenty byla k přepočtu rozdílu napětí na teplo použita hodnota $K = 1268,6 \text{ J/V}$.

Tabulka 5: Tabulka hodnot nezbytných pro stanovení kalibrační konstanty pro elektrickou kalibraci.

	ΔU [V]	R [Ω]	I [mA]	t [s]	Q [J]	K_{el} [J/V]
kalibrace 1	0,01053	46,96	48,99	100,24	11,30	1072,89
kalibrace 2	0,01023	46,96	48,99	94,96	10,70	1046,18
kalibrace 3	0,04335	46,96	97,91	100,50	45,24	1043,66
kalibrace 4	0,04288	46,96	97,91	100,18	45,10	1051,67
kalibrace 5	0,04355	46,96	97,91	100,23	45,12	1036,03
					průměr	1044,4

Tabulka 6: Tabulka hodnot pro stanovení kalibrační konstanty pro výpočet chemickou kalibrací.

	ΔU [V]	ΔH [kJ/mol]	K_{chem} [J/V]
kalibrace 1	0,0444	-56,00	1262,24
kalibrace 2	0,0455		1229,52
kalibrace 3	0,0439		1274,89
kalibrace 4	0,0436		1285,42
kalibrace 5	0,0438		1277,21
kalibrace 7	0,0437		1282,19
kalibrace 8	0,0424		1321,53
kalibrace 9	0,0428		1306,73
průměr			

Dále byla třeba zjistit zředovací tepla na základě kterých se při syntéze struvitu určovalo, jaký roztok se napipetuje do kelímku a jaký do injekční stříkačky, respektive jaká reakce (zředovací teplo) bude odečítána v referentním prostoru kalorimetru. Pro zjištění reakčního tepla MgO bylo připraveno čtyř sad, kde roztok MgO byl napipetován v množství 100 ml pouze do reakčního kelímku, kdežto do referentního kelímku (100 ml) a do obou injekčních stříkaček (5 ml) byla napipetována destilovaná voda. Pro zjištění reakčního tepla $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ byly opět připraveny čtyři sady, kde však roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ byl napipetován do injekční stříkačky o objemu 5 ml (injekční stříkačka do sady s reakčním kelímkem) a do obou kelímků (100 ml) a zbylé injekční stříkačky (5 ml) byla napipetována destilovaná voda. Výsledky měření a výsledných zředovacích tepel jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Tabulka hodnot pro stanovení zředovacích tepel.

		ΔU [V]	c [mol/l]	Q [J]	ΔH [J/mol]
MgO	měření 1	0,00043	0,026	0,45	-89,82
	měření 2	0,00068	0,026	0,71	-142,04
	měření 3	0,00141	0,026	1,47	-294,52
	měření 4	0,00104	0,026	1,08	-216,19
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	měření 1	0,00197	0,100	2,06	-411,49
	měření 2	0,02102	0,100	2,20	-439,06
	měření 3	0,00201	0,100	2,10	-419,84

Pro vlastní experimenty srážení struvitu bylo zvoleno napipetování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ do injekční stříkačky měrné i referentní, jelikož (jak vyplývá z tabulky 7) bylo výsledné zředovací teplo daleko vyšší než teplo ředění roztoku MgO. Dalším důvodem, proč se právě roztok MgO bude napipetovávat do kelímku a ne do injekční stříkačky je ten, že u roztoku MgO se jedná o suspenzi. Tím pádem by se do tak malého objemu,

jako je 5 ml, špatně napipetovala přesná koncentrace, resp. chyba v koncentraci by byla vyšší než u objemu 100 ml pipetování do kelímku.

2.4.1 Srážení struvitu ve vodě při 25 °C

Den dopředu byly připraveny roztoky MgO (do dvou 0,5 l odměrných baněk) a NH₄H₂PO₄ (do 100 ml odměrné baňky), popřípadě jejich dvojnásobné množství pro více analýz. Podle výsledné koncentrace struvitu v roztoku byly použity navážky obou sloučenin dle tabulky 8, kde c označuje právě zmíněnou výslednou koncentraci a následně byl každý roztok doplněn destilovanou vodou po rysku. Navážky MgO byly počítány s 5 % nadbytkem.

Tabulka 8: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu roztoků pro srážení struvitu ve vodě při teplotě 25 °C, kde c označuje výslednou koncentraci vzniklého struvitu.

c [mmol/l]	MgO		NH ₄ H ₂ PO ₄	
	m _{vypočtená} [g]	m _{skutečná} [g]	m _{vypočtená} [g]	m _{skutečná} [g]
4	0,0846	0,0846	0,9202	0,9202
5	0,1058	0,1058	1,1503	1,1517
7	0,1481	0,1480	1,6104	1,6103
8	0,1612	0,1612	1,7484	1,7482
12	0,2539	0,2540	2,7607	2,7607
30	0,6348	0,6348	6,9018	6,9017

Na druhý den probíhalo samotné srážení struvitu v kalorimetru, kdy bylo připraveno osm sad kelímků a injekčních stříkaček s roztoky. Do reakčního kelímku bylo napipetováno 100 ml roztoku MgO, do referentního kelímku 100 ml H₂O a oba kelímky byly zavíčkované. Do obou injekčních stříkaček bylo napipetováno 5 ml NH₄H₂PO₄ a jejich konce také zavíčkované. Takto připravená sada byla dána na teplotu na 25 °C, zhruba na 15-20 min. Teplota probíhala v lázni, která zároveň udržuje konstantní teplotu pláště kalorimetru na požadované hodnotě. Následně byla sada umístěna do kalorimetru na analýzu, kde byl pro podmínky měření spuštěn zesilovač zaznamenávající rozdíl napětí mezi referentním a měrným termočlánkem a signál je buď bez dalšího zesílení nebo zesílen 10x (podle použité koncentrace roztoků tak, aby byl signál dostatečně výrazný). Nejprve bylo potřeba ustálení, které trvalo po dobu 10 min. Po uběhnutí této doby bylo puštěno měření, kde za dobu 200-250 s byla stlačena páka pro uvolnění obsahu stříkaček do roztoku pod nimi a tím došlo k zahájení sledované reakce. Poté se opět čekalo na ustálení

záznamu křivky do nulové směrnice, aby se mohlo měření ukončit a sadu vyměnit za další.

Po provedeném měření a vyndání kelímku z kalorimetru byla suspenze struvitu, spolu se zbylým množstvím roztoků MgO a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, použit na stanovení pH pomocí pH metru (PHI 04) při pokojové teplotě.

Reakční kelímek se směsí (suspenze pevného struvitu a reakčního roztoku) byl po všech měřeních filtrován tak, aby byl veškerý produkt zachycen na filtračním papíře. Ten byl poté přemístěn na hodinové sklíčko a ponechán do druhého dne volně proschnut při pokojové teplotě. Po zaschnutí na hodinovém sklíčku byl bílý prášek struvitu přemístěn do čisté a řádně popsané lékovky a připraven pro následnou charakterizaci a další analýzy.

2.4.2 Srážení struvitu v umělé moči při 25 °C

Den dopředu byly připraveny roztoky MgO (do 0,5 l odměrné baňky) a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (do 100 ml odměrné baňky). Podle výsledné koncentrace struvitu v roztoku byly použity navážky obou sloučenin dle tabulky 9 a následně byla každá odměrná baňka doplněna syntetickou močí po rysku. Navážky MgO byly počítány s 5 % nadbytkem.

Tabulka 9: Navážky jednotlivých sloučenin pro přípravu roztoků pro srážení struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C.

c [mmol/l]	MgO		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
	$m_{\text{vypočtená}}$ [g]	$m_{\text{skutečná}}$ [g]	$m_{\text{vypočtená}}$ [g]	$m_{\text{skutečná}}$ [g]
5	0,1058	0,1057	1,1503	1,1501
12	0,2539	0,2539	2,7607	2,7605

Na druhý den probíhalo samotné srážení, kdy bylo připraveno pět sad kelímků a injekční stříkačky s roztoky. Do reakčního kelímku bylo napipetováno 100 ml roztoku MgO, do referentního kelímku 100 ml syntetické moči a oba kelímky byly zavíčkované. Do obou injekčních stříkaček bylo napipetováno 5 ml $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a jejich konce také zavíčkované. Takto připravená sada byla dána na temperaci na 25 °C, zhruba na 15-20 min. Následně byla sada umístěna do kalorimetru na analýzu a měření probíhalo stejně jak je popsáno v předchozí kapitole 2.4.1.

Po provedeném měření a vyjmutí kelímku z kalorimetru byl vzniklý roztok se vzniklým struvitem, spolu se zbylým množstvím roztoků MgO a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, použit na stanovení pH pomocí pH metru při pokojové teplotě.

Suspenze v reakčním kelímku byla po všech měřeních filtrována tak, aby byl veškerý produkt zachycen na filtračním papíře. Ten byl poté přemístěn na hodinové sklíčko a ponechán do druhého dne volně proschnut při pokojové teplotě. Po zaschnutí na hodinovém sklíčku byl bílý prášek struvitu přemístěn do čisté a řádně popsané lékovky a připraven pro následnou charakterizaci a další analýzy.

2.4.3 Rozpouštění struvitu v HCl

2.4.3.1 Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v HCl

Do malé lékovky bylo naváženo 0,01006 g struvitu a přidány 2 ml 0,1 M HCl. Po rozpuštění bylo postupně do tohoto roztoku přidáváno po 0,02 g struvitu a byla zkoumána rozpustnost po každém přidavku.

2.4.3.2 Rozpouštění struvitu v HCl při 25 °C

Nejprve bylo potřeba připravit roztok 0,01 M HCl. Ten se připravil vlitím normálu (0,1 M HCl) do 1 l odměrné baňky, která byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku.

Celkem bylo připraveno pět sad kelímků a stříkaček, kdy do reakčního i referentního kelímku bylo napipetováno po 100 ml 0,01 M HCl a následně byly kelímky zavíčkované a dány na teplotě na 25 °C po dobu 15-20 min. Do jedné injekční stříkačky na reakci byl navážen struvit a do druhé naváženo přibližné množství skleněných kuliček (popř. zůstala stříkačka prázdná) podle tabulky 10. Stříkačky byly poté zavíčkované a zajištěny parafínem nebo včelím voskem proti předčasnému vniknutí tekutiny.

Tabulka 10: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v HCl při teplotě 25 °C.

$m_{\text{teoretický struvit}} [\text{g}]$	$m_{\text{skutečný struvit}} [\text{g}]$	$m_{\text{skleněné kuličky}} [\text{g}]$
0,05	0,0501	-
	0,0501	-
	0,0502	-
	0,0501	-
	0,0500	-
0,1	0,1003	-
	0,1003	-
	0,1003	-
	0,1002	-
	0,1003	-
0,15	0,1504	-
	0,1501	-
	0,1503	-
	0,1502	-
	0,1503	-
0,2	0,2007	-
	0,2007	0,1851
	0,2005	0,1831
	0,2000	-
	0,2005	-
0,4	0,4001	0,3874
	0,4000	0,3985
	0,4002	0,3912
	0,4001	0,3912
	0,4003	0,3913
0,8	0,8000	0,7856
	0,8002	0,7797
	0,8001	0,7895
	0,8001	0,7774

Následně byla vytemperovaná sada přendána do kalorimetru na experiment, kde opět docházelo k ustalování, spuštění reakce vyprázdněním stříkaček a po dalším ustalování k ukončení reakce a spuštěním nového experimentu s další sadu kelímků a stříkaček.

Po proběhlé analýze a vyndání z kalorimetru byl vzniklý roztok s rozpouštěným struvitem charakterizován změřením výsledného pH.

2.4.4 Rozpouštění struvitu v syntetické moči

2.4.4.1 Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v syntetické moči

Do čtyřech malých lékovek bylo naváženo 0,005 g, 0,0075 g, 0,01 g a 0,015 g struvitu a následně přidány 4 ml syntetické moči připravené dle studie Grases et al. (1994) [8]. Poté byla sledována rozpustnost struvitu a následně změřeno pH na pH metru.

2.4.4.2 Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 25 °C

Rozpouštění struvitu v syntetické moči probíhalo v přístroji RZIK, kdy bylo na studium rozpuštění připraveno pět sad kelímku a injekční stříkačky (upravené pro rozpouštění). Do reakčního i referentního kelímku bylo napipetováno 100 ml syntetické moči dle Grases et al. (1994) [8], kelímky byly následně zavíčkované a dány na temperaturaci při teplotě 25 °C. Do jedné injekční stříkačky na reakci byl navážen struvit a do druhé naváženo přibližné množství skleněných kuliček (popř. zůstala stříkačka prázdná) podle tabulky 11. Stříkačky byly poté zavíčkované a zajištěny parafínem nebo včelím voskem proti vniknutí tekutiny.

Tabulka 11: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v syntetické moči při teplotě 25 °C.

$m_{\text{teoretický struvit}} [\text{g}]$	$m_{\text{skutečný struvit}} [\text{g}]$	$m_{\text{skleněné kuličky}} [\text{g}]$
0,08	0,0802	-
	0,0801	-
	0,0800	-
	0,0801	-
	0,0802	-
0,1	0,1002	-
	0,1001	-
	0,1002	-
	0,1000	-
	0,1001	-
0,15	0,1501	0,1446
	0,1501	0,1453
	0,1501	0,1489
	0,1502	0,1494
	0,1502	0,1498

Následně byla vytemperovaná sada předána do kalorimetru na analýzu, kde opět probíhalo měření tak jak již bylo popsáno v předchozích kapitolách.

Po proběhlé analýze a vyndání z kalorimetru byl vzniklý roztok s rozpuštěným struvitem dán na změření pH.

2.4.4.3 Rozpuštění struvitu v syntetické moči při 37 °C

Přiblížení biologickým podmínkám bylo při experimentech, kde byla jako kapalina použita syntetická moč a teplota byla udržována na hodnotě 37 °C.

Rozpuštění struvitu v syntetické moči probíhalo v přístroji RZIK stejným postupem jako u předchozích měření, kdy do jedné injekční stříkačky na reakci byl navážen struvit a do druhé naváženo přibližné množství skleněných kuliček (popř. zůstala stříkačka prázdná) podle tabulky 12.

Tabulka 12: Navážky struvitu a skleněných kuliček do injekčních stříkaček pro rozpouštění v syntetické moči při teplotě 37 °C.

$m_{\text{teoretický struvit [g]}}$	$m_{\text{skutečný struvit [g]}}$	$m_{\text{skleněné kuličky [g]}}$
0,08	0,0803	-
	0,0801	-
	0,0801	-
	0,0803	-
	0,0801	-
	0,0803	-
	0,0803	-
	0,0803	-
0,1	0,1003	-
	0,1003	-
	0,1002	-
	0,1003	-
	0,1002	-
0,15	0,1501	0,1520
	0,1500	0,1479
	0,1502	0,1499
	0,1502	0,1521
	0,1502	0,1515
	0,1500	0,1520
	0,1500	0,1520
	0,1501	0,1510
	0,1501	0,1498

Následně byla vytemperovaná sada předána do kalorimetru na analýzu, kde měření probíhalo tak, jak je popsáno výše a výsledný roztok s rozpuštěným struvitem byl charakterizován měřením pH.

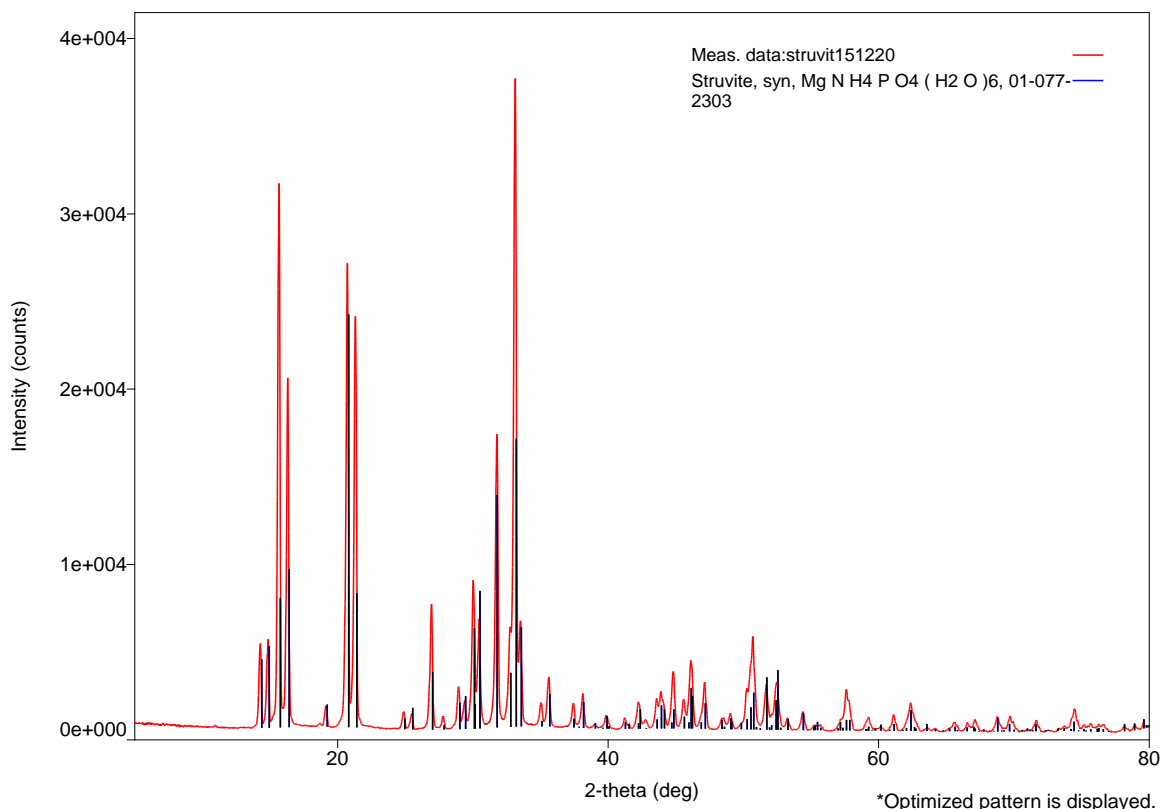
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace struvitu

Pro charakterizaci struvitu byly použity vzorky struvit srážený i struvit z kalorimetru. Bylo změřeno XRD spektrum, TGA a DSC křivky, velikost částic, tepelná vodivost a hustota struvitu. Vzorek struvitu byl poslán i na pozorování v optickém mikroskopu. Po charakterizaci byly vzorky dále použity na rozpouštění ve RZIKu.

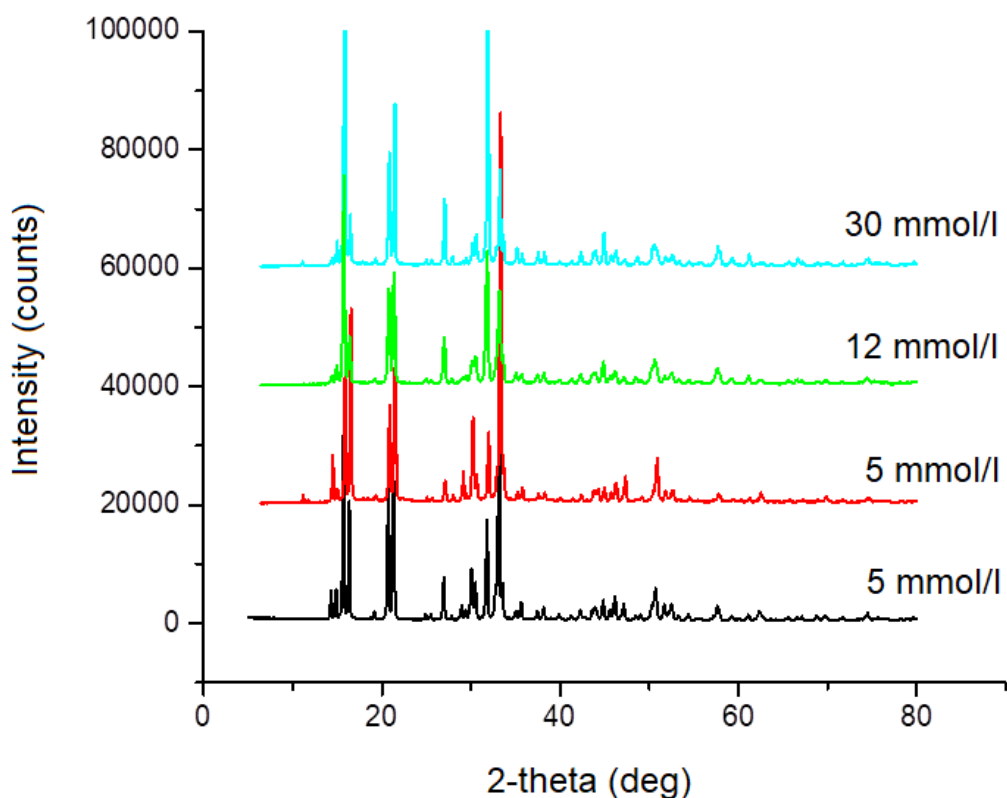
3.1.1 Rentgenová difrakční analýza

Jako první z charakterizujících metod byla na vzorku struvitu (struvit srážený) z předešlé syntézy provedena XRD analýza. Na obrázku 12 jsou vidět ostré difrakční linie, které byly porovnávány s širokou databází difraktogramů a které potvrzují krystalickou strukturu látky. Pozice difrakčních linií se v databázi shodovalo s kartou struvitu s označením PDF 01-077-2303. Srovnáním difraktogramu našeho vzorku s difraktogramem z literatury [32], uvedeným v teoretické části této diplomové práce (obrázek 4), je zřejmé, že se oba shodují.



Obrázek 12: XRD spektrum vyrobeného struvitu porovnaného s datovou kartou s označením 01-077-2303.

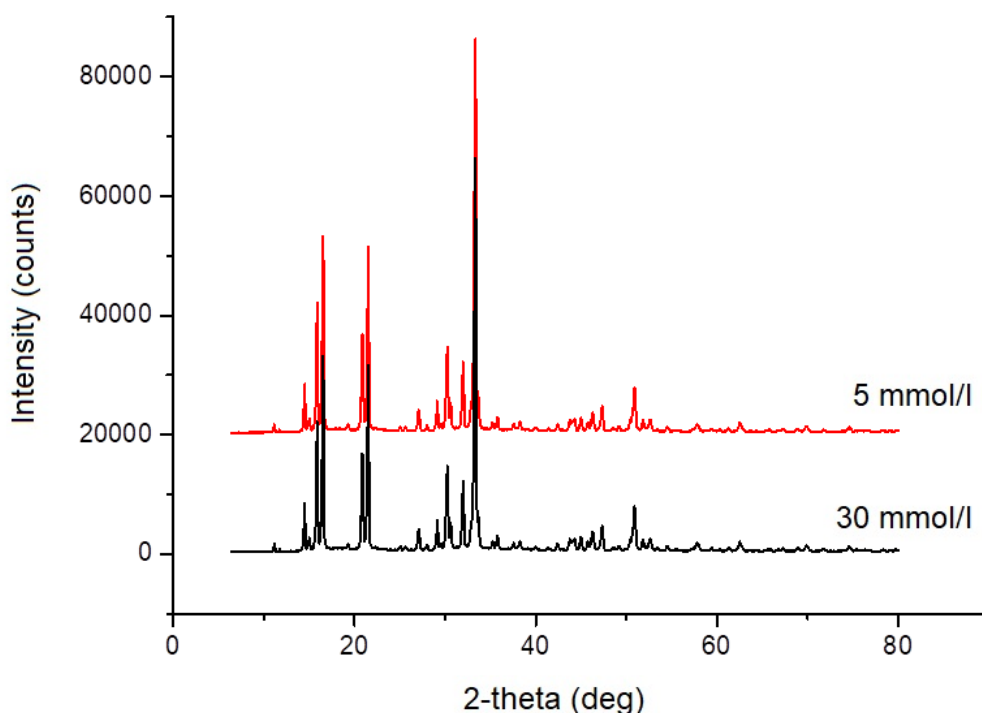
Na obrázku 13 jsou porovnané čtyři difraktogramy struvitů, které jsou záznamem XRD analýzy vzniklých pevných látek syntetizovaných pro různé výsledné koncentraci struvitu v roztoku a zároveň dvěma metodami. Černá linie označuje syntézu struvitu pouze v kádince, kdežto zbylé tři linie (červená, zelená a modrá) značí produkty vzniklé uvnitř RZIKu. Veškeré difrakční linie jsou na správných pozicích úhlu 2θ a shodují se navzájem. U vyšších koncentrací (12 a 30 mmol/l) jsou však píky v pozicích 32° úhlu 2θ velikostně (poměr intenzit) prohozené s píky na pozicích 33° úhlu 2θ . To je dané jinou velikostí krystalitů, rostoucích při vyšší koncentraci hlavně jedním směrem krystalové mřížky (tvar jehliček). I tak jde stále o stejný typ močového kamene.



Obrázek 13: Srovnání XRD spekter struvitu o různých koncentracích a různých typech syntézy, kde černá křivka odpovídá přípravě struvitu v kádince, kdežto ostatní charakterizují struvit vzniklý v RZIKu při různých koncentracích.

Na obrázku 14 jsou porovnány dva difraktogramy struvitů, které byly syntetizovány v RZIKu. Černá linie značí struvit o koncentraci 30 mmol/l a jednoduchý

typ reakce (sledován jednoduchý signál na RZIKu), zatímco červená linie značí struvit o koncentraci 5 mmol/l a dvojitý typ reakce (dvojitý efekt na signálu RZIKu) (viz. kapitola 3.3.1). Jak je z obrázku 14 patrné, oba difraktogramy se v ničem neliší a jde o čistý struvit (viz obrázek 12).



Obrázek 14: Srovnání XRD spekter struvitu získaného z RZIKu z roztoků o uvedených koncentracích.

3.1.2 Velikost částic

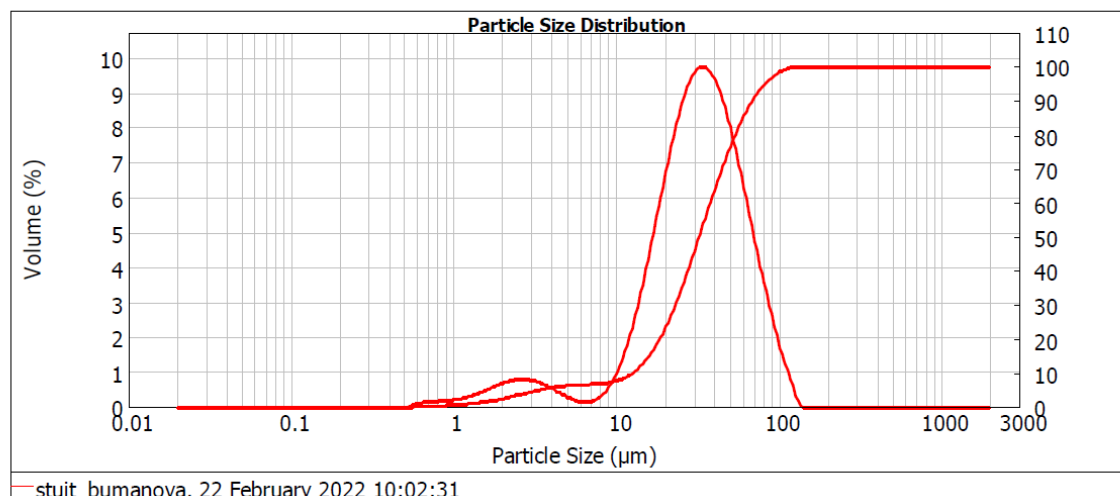
Jak již bylo zmíněno v experimentální části, měření velikosti částic struvitu (použit struvit srážený o koncentraci 12 mmol/l) probíhalo na přístroji Mastersizer 2000/MU od výrobce Malvern Instruments, a to za pomoci Fraunhoferova ohybu se zatemněním 11,90 % a rozsahu 0,02 až 2000 μm . Výsledkem tohoto měření byla distribuční křivka, která je zobrazena na obrázku 15. Samotnou velikost částic nám pak popisují tři hodnoty značené jako d_{10} , d_{50} a d_{90} , na obrázku pak jako $d(0,1)$, $d(0,5)$ a $d(0,9)$.

Pro studovaný vzorek nám hodnota d_{10} říká, že 10 % částic mělo velikost nižší než 12,674 μm . Hodnota d_{50} nám ukazuje průměrnou hodnotu velikosti částic, v tomto případě 32,439 μm . Hodnota d_{90} nám říká, že 90 % částic je opět menších než 68,844 μm . Jedná se tedy o relativně jemný práškový materiál.

d(0.1): 12.674 um

d(0.5): 32.439 um

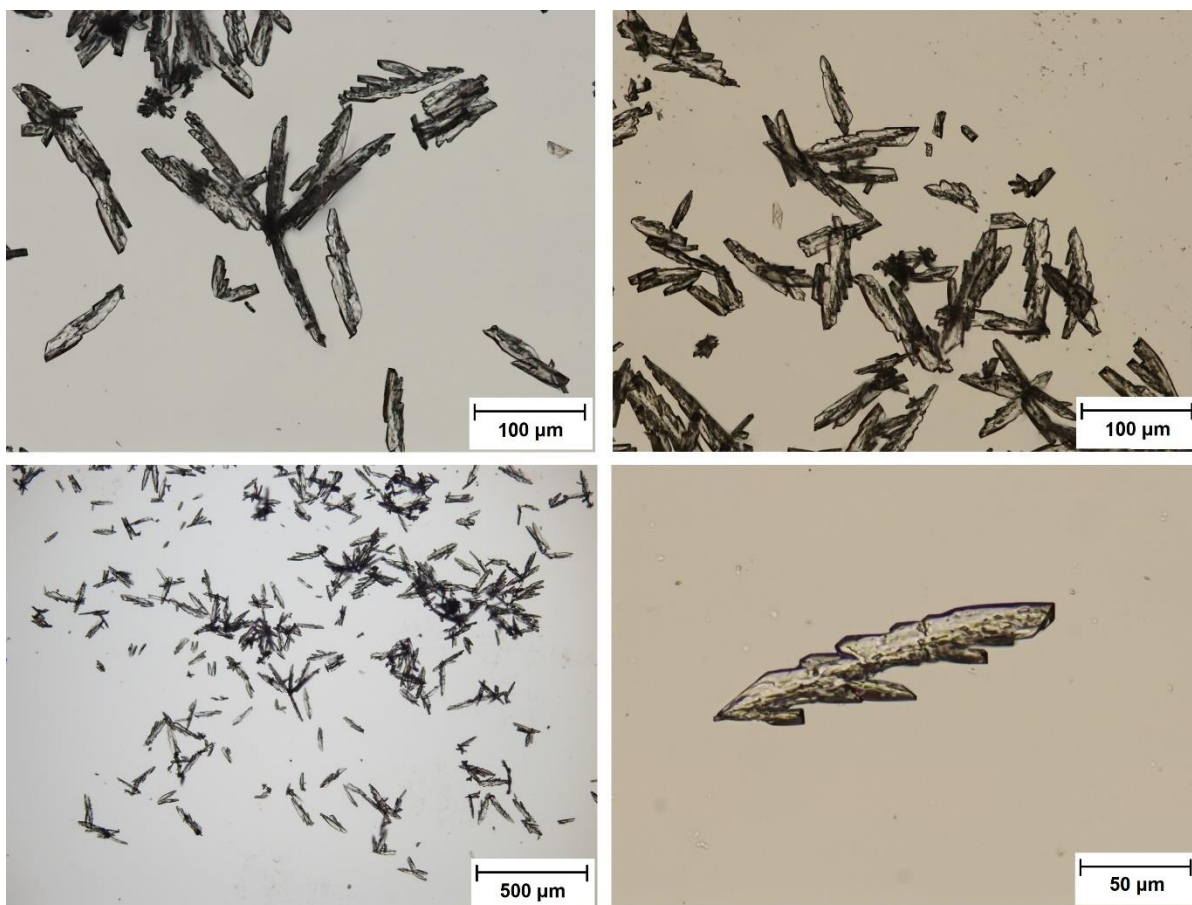
d(0.9): 68.844 um



Obrázek 15: Distribuční křivka velikosti částic struvitu.

3.1.3 Optická mikroskopie

Vzorek struvitu (struvit srážený o koncentraci 12 mmol/l) byl poslán i na pozorování pod optickým mikroskopem Olympus BX 51. Výsledné snímky jsou znázorněné na obrázku 16 (snímky pořízeny na světlém poli), na kterých je možné struvit pozorovat. Krystalky struvitu jsou ve velkých shlucích, ve formě srostlic jehliček, které způsobuje rychlé srážení. Krystaly nejsou uspořádaně vyvinuté, jen výjimečně lze identifikovat samostatné krystaly ve tvaru typického víka od rakve.



Obrázek 16: Snímky pozorování vzorku struvitu pod optickým mikroskopem.

3.1.4 Hustota

Jak je zřejmé z velikosti částic, získaný struvit je jemně krystalický materiál. Pokud chceme stanovit jeho hustotu, tak máme několik možností. Můžeme stanovit vlastní hustotu struvitu nebo hustoty obvyklé pro práškové materiály. V rámci této diplomové práce byly stanoveny dva typy hustot vzorku struvitu, sypaná a setřesná, a to pomocí třech stejných měření podle postupu uvedeného v experimentální části. V tabulce 13 je přehled hmotností, objemů a dopočtených hustot podle následujícího vzorce,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (10)$$

ve kterém m značí hmotnost vzorku, V jeho objem ve válci a ρ výslednou hustotu. Průměrná hustota sypaná odpovídala hodnotě 164 kg/m^3 a hustota setřesná

pak hodnotě 352 kg/m³. Průměrná hodnota hustoty setřesné byla poté dále použita pro určení tepelné vodivosti struvitu.

Tabulka 13: Získané hmotnosti a objemy pro zjištění sypné a setřesné hustoty struvitu.

	$m_{\text{prázdný válec [g]}$	$m_{\text{plný válec [g]}$	$m_{\text{vzorku [g]}$	$V_{\text{sypný [ml]}$	$V_{\text{setřesný [ml]}$	$\rho_{\text{sypná [kg/m}^3]$	$\rho_{\text{setřesná [kg/m}^3]$
válec A1	37,1824	37,9277	0,7453	4,5	2,2	165,62	338,77
válec A2	36,7608	37,5079	0,7471	4,5	2,1	166,02	355,76
válec A3	36,6685	37,3908	0,7223	4,5	2,0	160,51	361,15

3.1.5 Tepelná vodivost

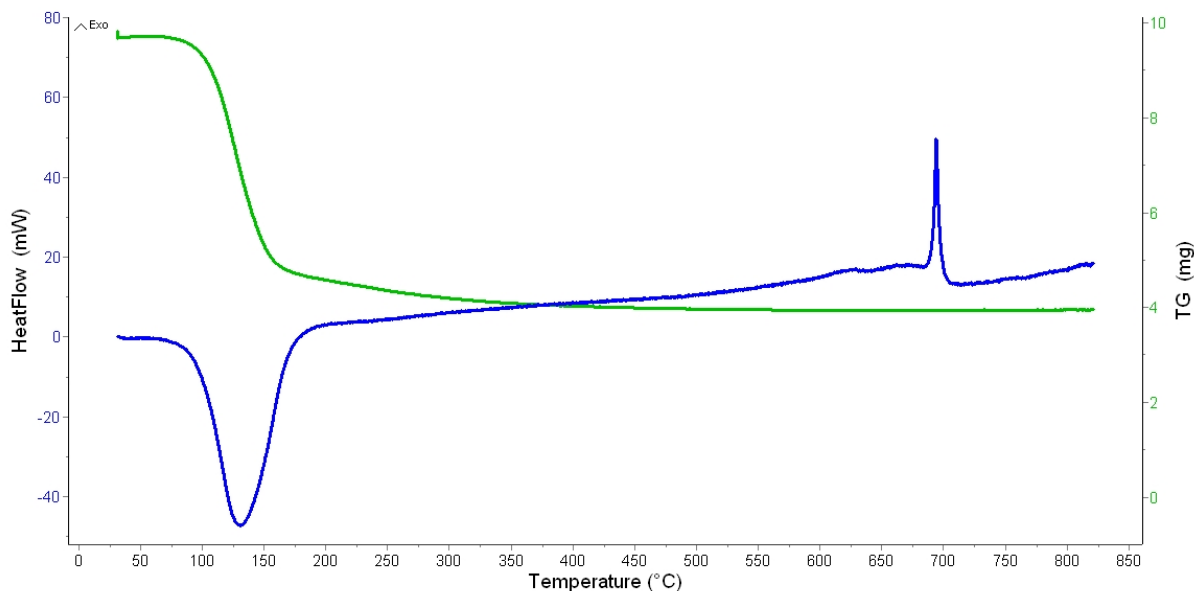
Dále byla zjišťována tepelná vodivost struvitu. Celkem bylo provedeno 21 měření, ze kterých bylo získáno stejný počet hodnot efuzivit. V tabulce 14 jsou zapsané hodnoty efuzivity e měřené za určité teploty T a přepočítané koeficienty tepelné vodivosti k . Průměrná hodnota efuzivity odpovídala hodnotě 142,20 W s^{1/2}/m² K a koeficientu tepelné vodivosti 0,060 W/m K. Prokázalo se, jak bylo očekáváno, že struvit je velmi málo tepelně vodivá látka. Je to dáno jeho formou jemného prášku a i přesto, že byl na senzoru zatížen závažím, tak mezi jednotlivými práškovými částicemi se držel vzduch zhoršující právě jeho vodivost.

Tabulka 14: Naměřené hodnoty efuzivity za uvedené teploty a přepočtené koeficienty tepelné vodivosti pro vzorek struvitu.

měření	$e [\text{Ws}^{1/2}/\text{m}^2 \text{K}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$k [\text{W}/\text{m K}]$
1	141,93	23,54	0,060
2	143,36	23,57	0,060
3	141,98	23,61	0,060
4	143,37	23,63	0,060
5	141,31	23,68	0,060
6	142,55	23,67	0,060
7	143,12	23,71	0,060
8	141,92	23,73	0,060
9	142,60	23,75	0,060
10	141,82	23,79	0,060
11	143,30	23,80	0,060
12	142,06	23,81	0,060
13	141,91	23,83	0,060
14	142,58	23,85	0,060
15	142,13	23,87	0,060
16	141,20	23,90	0,060
17	141,51	23,91	0,060
18	140,93	23,93	0,060
19	142,02	23,93	0,060
20	141,88	23,95	0,060
21	142,62	23,97	0,060

3.1.6 Termogravimetrie s diferenční skenovací kalorimetrií

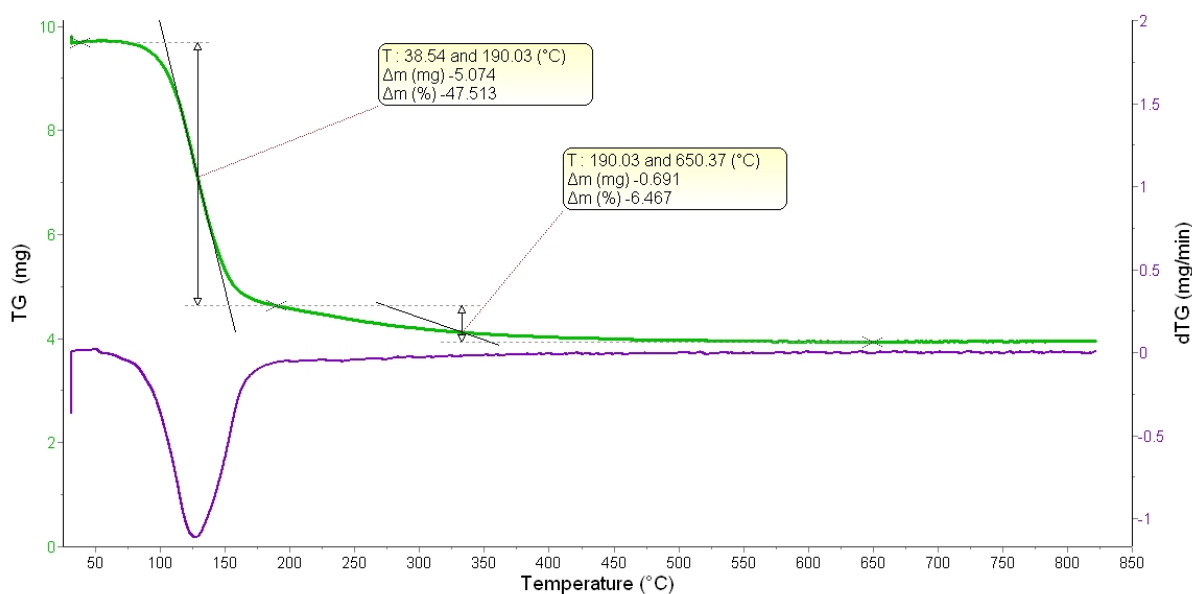
Vzorek struvitu byl charakterizován i pomocí termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie, jejichž výsledné křivky lze vidět na obrázku 17. Obě křivky byly vyhodnoceny pomocí příslušného softwaru dodaného výrobcem přístroje, na kterém analýza probíhala, a jsou podrobněji popsány níže.



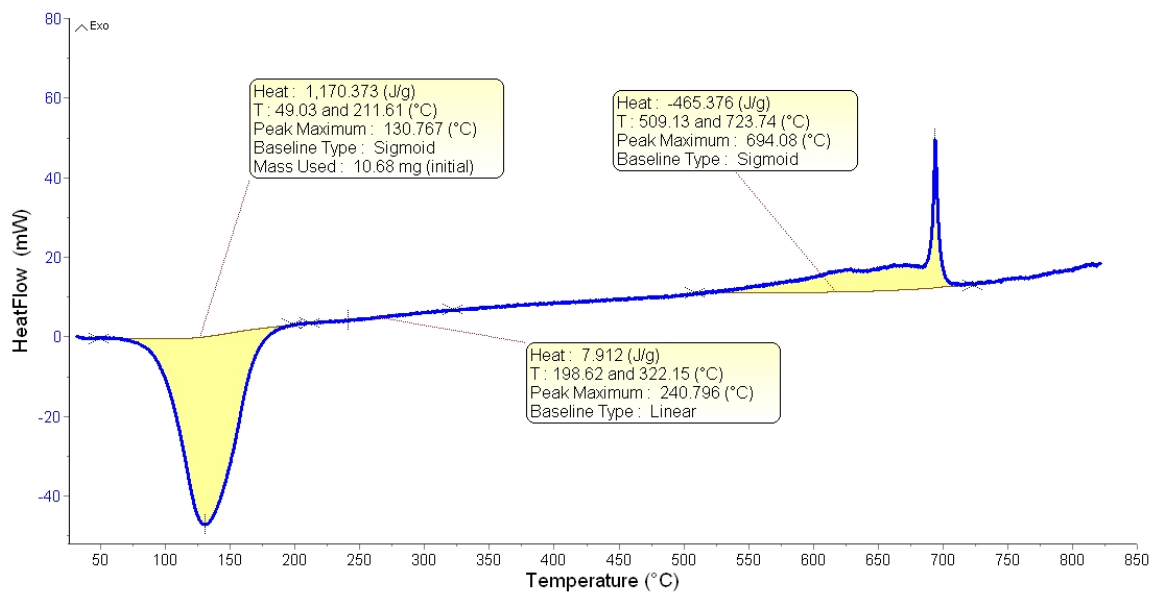
Obrázek 17: Výsledné křivky TGA/DSC analýzy pro vzorek struvitu; zelená křivka odpovídá TGA a modrá křivka DSC signálu.

U TGA křivky na obrázku 18 lze pozorovat dva hmotnostní úbytky. Jeden velký úbytek je v rozmezí 39 až 190 °C, který odpovídá úbytku hmotnosti 47,51 %. K druhému úbytku dochází pozvolna v rozmezí 190 až 650 °C, kde úbytek je roven dalším 6,47 %. Celkový hmotnostní úbytek je tedy 53,98 %. Podle literatury [41] je teoretický procentuální úbytek hmotnosti 51,42 %, který je tvořen z 44,08 % ztrátou molekul vody a 7,34 % ztrátou molekuly amoniaku. Naměřená hodnota je blízká té teoretické, a tudíž lze opět potvrdit, že se jedná o velmi čistý vzorek struvitu. Křivka odpovídá i výsledkům z literatury [37] znázorněným v obrázku 5 v kapitole 1.4.2. Pokud porovnáme rozmezí teplot celkové analýzy a úbytku se zmíněnou literaturou, hodnoty se také shodují.

U DSC křivky na obrázku 19 lze ve stejném teplotním rozmezí jako hmotnostní úbytek u TGA křivky pozorovat endotermní pík, kde změna entalpie odpovídá 1 170 J/g. Maximum píku se pak nachází při teplotě 131 °C a jak již bylo uvedeno, jedná se o uvolnění vody. Jak je z obrázku 16 patrné, ztráta amoniaku pozorovaná jako pozvolný úbytek hmotnosti není doprovázena výraznější tepelnou odezvou – pozorovaný endotermní pík odpovídá pouze 7,9 J/g, jak je vidět na obrázku 19. Ovšem byl pozorován další výrazný pík, který odpovídá exotermnímu ději v rozmezí teplot 509 až 724 °C, s maximem při 694 °C a změnou entalpie 465 J/g. Křivka se až na ostrý exotermní pík shoduje s grafem z literatury [37] na obrázku 7 (kde je vidět pouze mírná změna entalpie), který je také znázorněn v kapitole 1.4.2.



Obrázek 18: Vyhodnocení TGA křivky pro vzorek struvitu; fialová křivka značí derivaci křivky zelené.



Obrázek 19: Vyhodnocení DSC křivky pro vzorek struvitu.

3.2 Příprava syntetické moči

Pro získání ideální syntetické moči k syntéze a rozpouštění struvitu byly vyzkoušeny celkem tři postupy dle studií od Gutzov et al. (1991) [9] a Grases et al. (1994) [8].

U syntetické moči dle studie od Gutzov et al. (1991) [9] byla po smíchání všech chemikálií a doplnění destilovanou vodou po rýsku moč zakalená, ač by měla být čirá. Byla tedy ponechána do druhého dne pro dostatečné rozpuštění všech složek, avšak beze změny. Na druhý den byla dále dána do ultrazvukové lázně po dobu pár minut, ale ani to nepomohlo od zakalenosti. Poté byly na moči provedeny celkem tři pokusy, pro které bylo odlito po 100 ml moči do tří kádinek a označené jako moč 1, 2 a 3. Do moči 1 byla přidána kyselina hippurová o hmotnosti 0,0896 g. Do moči 2 bylo postupně přidáváno po 10 μ l 0,1 M HCl, kde ve výsledku bylo celkem přidáno 900 μ l. Moč 3 byla zahřívána na 40 °C. Žádný z těchto pokusů nezavál moč jejího zakalení, a tudíž byl tento návod prokázán za neúspěšný a moč byla připravena jiným způsobem. Nakonec bylo u všech močí 1, 2 a 3 změřeno pH, jehož hodnoty jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15: Přehled hodnot pH pro pokusy se syntetickou močí dle studie od Gutzov et al. (1991) [9].

syntetická moč	pH
1	6,54
2	7,19
3	8,63

Po smíchání všech chemikálií a doplnění destilovanou vodou na rysku u syntetické moči podle studie od Grases et al. (1994) [8] nastal stejný problém jako v případě syntetické moči v předešlém odstavci, a to zakalení. V tomto případě se jednalo o chybu ve smíchání nejdřív všech chemikálií dohromady a pak až zalití destilované vody po rysku. Když se tato moč připravovala způsobem, kdy byly připraveny dva roztoky A a B (chemikálie rozdělené podle tabulky 4), ty doplněny destilovanou vodou a až poté smíchány. Jelikož nedošlo k zakalení moči, upravilo se její pH z původních 6,599 na 2,007 přidáním 11,6 ml 5,5 M HCl. Výsledná čirá moč byla dále použita pro další experimenty se struvitem.

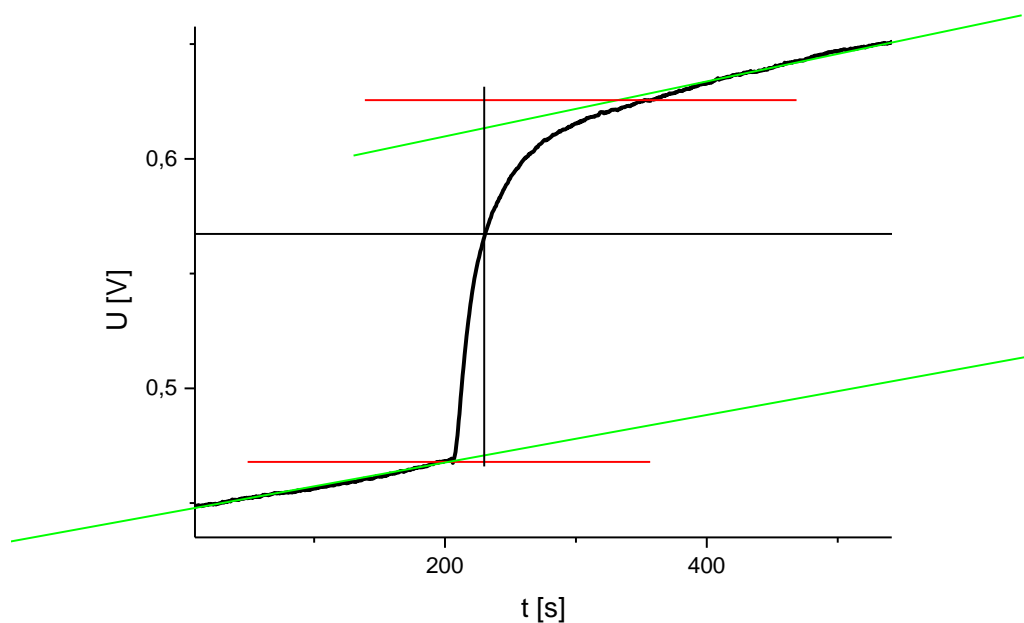
3.3 Izoperibolická reakční kalorimetrie

3.3.1 Srážení struvitu ve vodě při 25 °C

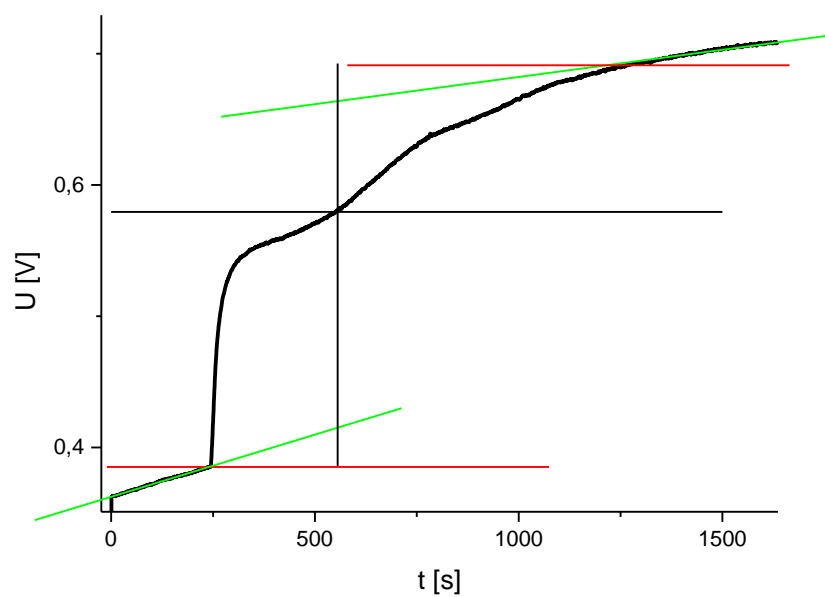
Pro srážení struvitu ve vodě při 25 °C bylo pro zjištění reakčního tepla zvoleno šest koncentrací roztoků tak, aby vznikl struvit o koncentraci 4, 5, 7, 8, 12 a 30 mmol/l v měrném kelímku, a bylo tedy provedeno šest sad měření. Pokud byla odezva kalorimetru příliš malá (změna kalorimetrického signálu způsobená reakcí byla příliš zatížená šumem dat), zvolilo se desetinásobné zesílení signálu (zesílení 10x), jinak bylo zesílení 1x. Na obrázku 20 a 21 je ukázka získaných kalorimetrických křivek, včetně způsobu jejich vyhodnocení. Jak je z obou obrázků patrné, po ustálení linie výstupního signálu kalorimetru byla spuštěna reakce srážení struvitu, která vedla ke zvýšení hodnoty výstupního napětí a po 200 s, resp. 800 s (obrázek 21) došlo opět k ustálení linie signálu kalorimetru. Z této orientace je v porovnání s kalibračními křivkami jasné, že během reakce je teplo do systému vyvinuto, jedná se tedy o exotermní děj a výsledná hodnota změny entalpie reakce má zápornou hodnotu.

Lze předpokládat, že s rostoucí koncentrací složek v roztoku, kdy vzniká větší množství struvitu (a vždy vznikl čistý struvit, jak již bylo popsáno v kapitole 3.1.1) bude pozorována větší změna kalorimetrického signálu, protože dojde k uvolnění většího množství tepla. Přehled hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel daných koncentrací je uveden v tabulkách 16 až 21. Z těchto tabulek je zřejmé,

že předpokládaný nárůst reakčního tepla s koncentrací je potvrzen (uvažujeme-li zvlášť reakce jednoduché a dvojitě). Rostoucí výška skoku výstupního signálu s rostoucí koncentrací struvitu je zřejmá také z porovnání křivek pro všechny studované koncentrace uvedené na obrázku 22.



Obrázek 20: Způsob vyhodnocení jednoduché reakce pro koncentraci 4 mmol/l.



Obrázek 21: Způsob vyhodnocení dvojitě reakce pro koncentraci 4 mmol/l.

Tabulka 16: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 4 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 4 mmol/l	ΔU	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0170	21,54	-153,85	1x	jednoduchá
reakce 2	0,1557	19,75	-141,07	10x	jednoduchá
reakce 3	0,3036	38,52	-275,14	10x	dvojitá
reakce 4	0,2554	32,39	-231,36	10x	dvojitá
reakce 5	0,2382	30,21	-215,78	10x	dvojitá
reakce 7	0,2712	34,40	-245,71	10x	dvojitá
reakce 8	0,1424	18,06	-129,00	10x	jednoduchá
průměr (jednoduchá reakce)		19,78	-141,30		
průměr (dvojitá reakce)		33,88	-241,99		

Tabulka 17: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 5 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 5 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0207	21,61	-90,04	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0209	21,87	-91,12	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0189	19,73	-82,20	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0197	20,60	-85,83	1x	jednoduchá
reakce 6	0,0199	20,76	-86,50	1x	jednoduchá
reakce 7	0,0205	21,36	-89,00	1x	jednoduchá
reakce 8	0,0199	20,74	-86,41	1x	jednoduchá
průměr		20,95	-87,30		

Tabulka 18: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 7 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 7 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0450	57,05	-129,66	1x	dvojitá
reakce 2	0,0450	57,14	-129,86	1x	dvojitá
reakce 3	0,0478	60,63	-137,95	1x	dvojitá
reakce 4	0,0505	64,05	-145,56	1x	dvojitá
reakce 5	0,0455	57,76	-131,27	1x	dvojitá
reakce 7	0,0430	54,58	-124,04	1x	dvojitá
reakce 8	0,0444	56,26	-127,86	1x	dvojitá
průměr		58,21	-132,31		

Tabulka 19: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 8 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

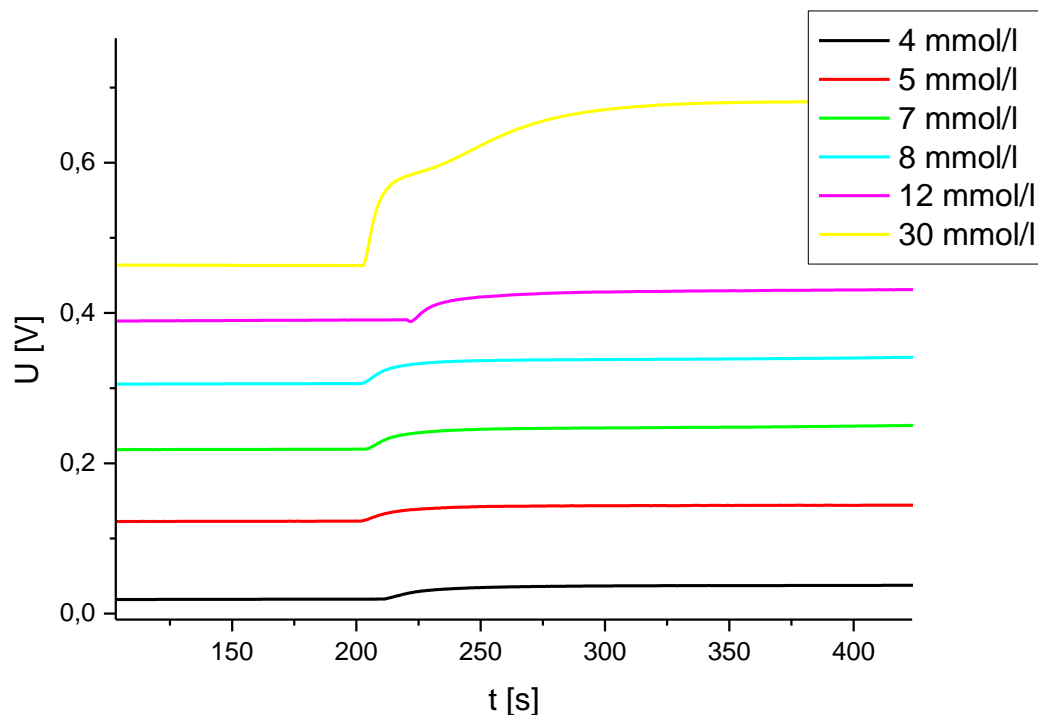
reakce pro 8 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0310	39,30	-72,77	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0301	38,22	-70,77	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0302	38,32	-70,96	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0285	36,12	-66,88	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0291	36,94	-68,40	1x	jednoduchá
reakce 6	0,0284	35,99	-66,64	1x	jednoduchá
reakce 7	0,0272	34,53	-63,94	1x	jednoduchá
reakce 8	0,0282	35,82	-66,38	1x	jednoduchá
průměr		36,91	-68,34		

Tabulka 20: Tabulka hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro koncentraci 12 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 12 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0823	104,46	-111,12	1x	dvojitá
reakce 2	0,0844	107,03	-113,86	1x	dvojitá
reakce 3	0,0396	50,20	-53,40	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0636	80,68	-85,83	1x	dvojitá
reakce 6	0,0790	100,17	-106,56	1x	dvojitá
reakce 7	0,0824	104,51	-111,18	1x	dvojitá
reakce 8	0,0739	93,77	-99,75	1x	dvojitá
průměr		104,04	-104,71		

Tabulka 21: Tabulka hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro koncentraci 30 mmol/l; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 30 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,2163	274,40	-100,14	1x	dvojitá
reakce 2	0,1204	152,68	-55,72	1x	jednoduchá
reakce 3	0,2459	311,92	-113,83	1x	dvojitá
reakce 4	0,2463	312,48	-114,04	1x	dvojitá
reakce 5	0,2187	277,44	-101,25	1x	dvojitá
reakce 6	0,2030	257,56	-94,00	1x	dvojitá
reakce 7	0,2205	279,74	-102,09	1x	dvojitá
reakce 8	0,2241	284,29	-103,75	1x	dvojitá
průměr		285,41	-104,15		



Obrázek 22: Přehled všech křivek srážení struvitu ve vodě v kalorimetru při 25 °C pro koncentrace 4, 5, 7, 8, 12 a 30 mmol/l; se zesílením 1x pro všechny koncentrace.

Při experimentech pro různé koncentrace roztoků byly pozorovány dva typy reakce, jednoduchá a dvojitá. Jejich způsob vyhodnocení lze vidět na obrázku 20 a 21. Z těchto obrázků a tabulek 16 až 21 je patrné, že dvojitá reakce má dvojnásobně vysoké reakční teplo oproti reakci jednoduché. Byl proveden i pokus vyhodnocení dvojitě reakce v její půlce, která by takto teoreticky odpovídala reakci jednoduché, což se při výpočtech potvrdilo. Důvod, proč se srážení jednou projeví jako reakce jednoduchá a jednou jako reakce dvojitá, není zřejmý. Jednoduchost nebo složitost děje nezávisí na použitých koncentracích, i když jak je uvedeno v tabulkách výše, dvojitá odezva kalorimetrického signálu je spíše pozorována pro vyšší koncentrace (kromě 8 mmol/l). Můžeme se pouze domnívat, že se jedná o rekrytalizaci vznikajícího struvitu, jelikož po jeho charakterizaci na XRD nám vyšel vždy čistý struvit.

Pro provedených měřeních bylo u výsledného roztoku se vzniklým struvitem měřeno pH, a to tak, že pevný struvit byl usazen na dně kelímku a pH elektroda byla

v roztoku nad ním. Výsledky z pH metru lze vidět v tabulce 22, ze které je zřejmé (až na pH pro koncentraci 5 mmol/l), že s rostoucí koncentrací se snižuje hodnota pH.

Tabulka 22: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při syntéze struvitu ve vodě při teplotě 25 °C v kalorimetru; vstupní roztoky označené MgO a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a výsledný po reakci $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

c [mmol/l]	pH		
	MgO	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	10,36	4,40	8,12
5	10,23	4,33	7,12
7	10,22	4,45	7,80
8	10,20	4,37	7,48
12	10,42	4,37	7,44
30	10,44	4,29	6,92

Průměrné hodnoty změny entalpie srážení všech měření uvedených v tabulkách výše pro všechny koncentrace jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce 23. Ze získaných hodnot, kde má výrazný vliv jednoduchá nebo dvojitá reakce je vidět, že se s koncentrací mění. Je ovšem potřeba zdůraznit, že tyto hodnoty byly vztaženy na celkový počet molů struvitu v měrném kelímku a nebyla zde zohledněna rozpustnost (a tedy entalpii vztáhnout pouze na struvit v pevné fázi). Sádovský (2002) [42] ve své práci uvádí rozpustnost struvitu jako koncentraci hořečnatých iontů $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ve vodě při teplotě 25 °C. Po přepočtu této koncentrace na objem roztoku v měrném kelímku kalorimetru nám vychází množství $2,6 \cdot 10^{-4}$ mol, které nám říká, že správně bychom měli v kelímku po syntéze struvitu nalézt pouze nepatrné množství struvitu v pevné fázi a téměř vše by mělo být v roztoku zcela rozpuštěno, což se v našem případě ani v jedné koncentraci nestalo a pozorovali jsme vznik poměrně velkého množství pevné fáze, zvláště pro vyšší koncentrace. Je tedy zřejmé, že přítomnost dalších iontů v roztoku při měření v kalorimetru výrazně snižuje rozpustnost struvitu oproti hodnotě uváděné Sádovským [42]. Z tohoto důvodu nebyla provedena korekce pro reakční tepla (jejich přehled v tabulce 23).

Tabulka 23: Přehled reakčních tepel ΔH pro různé koncentrace (c_{reakce}) s uvedenou rozpustností struvitu ve vodě při teplotě 25 °C ($c_{Mg^{2+}}$) [43].

T [°C]	$c_{Mg^{2+}}$ [mol/l]	c_{reakce} [mmol/l]	$\Delta H_{vypočtená}$ [kJ/mol]
25	0,0026	4	-
		5	-87,30
		7	-132,31
		8	-68,34
		12	-104,71
		30	-104,15
		průměr	-99,36

Dále můžeme porovnat námi vypočtené hodnoty molární entalpie a jejich průměr (tabulka 23) pro vznik struvitu s daty ze studie dle Biblík (2002) [43], kde hodnota odpovídá -60,28 kJ/mol. Hodnota v uvedené studii je o něco nižší než hodnota námi vypočtená, avšak krystalizace v uvedené studii probíhala při jiné iontové síle, a to 0,3 mol/l NaCl, což může hodnotu molární entalpie výrazně ovlivnit. Hodnota molární entalpie pro 4 mmol/l byla označena jako odlehlá z důvodu velmi nízké koncentrace, a tudíž byla při výpočtu zanedbána.

3.3.2 Srážení struvitu v syntetické moči při 25 °C

Pro srážení struvitu v syntetické moči při 25 °C byly pro zjištění reakčního tepla zvoleny tři koncentrace roztoků tak, aby vznikl struvit o koncentraci 5, 8 a 12 mmol/l, a pro každou koncentraci bylo provedeno čtyři až pět sad měření. Pouze u koncentrace 12 mmol/l se použilo zesílení 10x, jelikož se u prvního měření zjistilo, že odezva kalorimetru byla příliš malá.

Přehled hodnot potřebných pro vyhodnocení reakčních tepel jednotlivých koncentrací je uveden v tabulkách 24 až 26. Opět bylo předpokládáno (jako u v kapitole 3.3.1), že s rostoucí koncentrací složek v roztoku a množstvím vzniklého struvitu bude pozorována větší změna kalorimetrického signálu a uvolnění většího množství tepla. Avšak tento předpoklad, nárůst reakčního tepla s koncentrací, nebyl v tomto experimentu potvrzen. Naopak se teplo s rostoucí koncentrací spíše mírně snižovalo. U většiny měření (kromě reakce 4 pro koncentraci 5 mmol/l) probíhal děj opět exotermicky, teplo v systému vznikalo a výsledná změna entalpie byla záporná. U zmíněné reakce 4 pro koncentraci 5 mmol/l bylo teplo ze systému vzato a jev se projevil jako endotermní reakce a kladná změna entalpie. Můžeme zde mluvit o předpokladu, že zároveň se syntézou probíhala jiná reakce, která onu exotermní reakci potlačila na reakci endotermní.

Navíc u tohoto typu srážení struvitu nebyla ani u jedné z koncentrací, oproti srážení struvitu ve vodě, pozorována dvojitá reakce a všechny reakce probíhaly jako jednoduché (jak je vidět na obrázku 23).

Tabulka 24: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 5 mmol/l (pH syntetické moči 2); změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q, změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

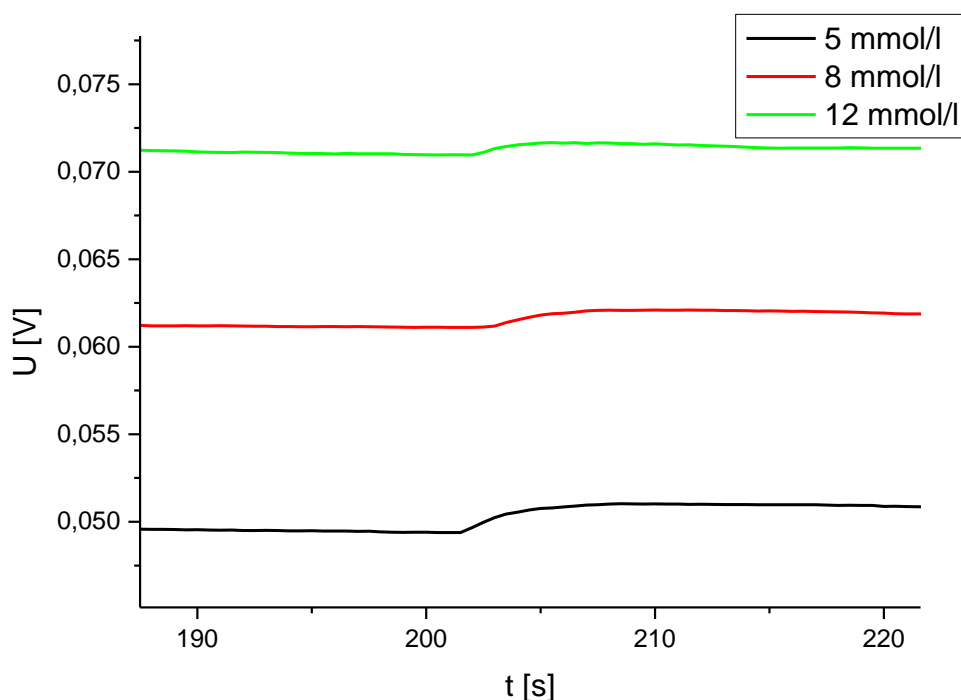
reakce pro 5 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0018	2,31	-4,60	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0013	1,71	-3,45	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0007	0,94	-1,88	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0020	-2,54	5,07	1x	jednoduchá
průměr		1,87	-3,74		

Tabulka 25: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 8 mmol/l (pH syntetické moči 6,5); změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q, změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 8 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0017	2,13	-2,66	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0008	1,01	-1,26	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0012	1,50	-1,87	1x	jednoduchá
průměr		1,55	-1,93		

Tabulka 26: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro koncentraci 12 mmol/l (pH syntetické moči 2); změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q, změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 12 mmol/l	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0009	1,10	-0,91	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0106	1,35	-1,12	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0167	2,11	-1,76	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0133	1,68	-1,40	10x	jednoduchá
průměr		1,56	-1,30		



Obrázek 23: Přehled všech křivek srážení struvitu v syntetické moči v kalorimetru při teplotě 25 °C pro koncentrace 5, 8 a 12 mmol/l; se zesílením 1x pro všechny koncentrace.

Pro srážení struvitu v umělé moči byla použita syntetická moč bez korekce pH a byla ponechána původní hodnota rovna 6,5. Vzniklý pevný produkt byl odfiltrován a jeho čistota potvrzena pomocí XRD charakterizace. I v tomto případě ovšem bylo pozorováno velmi malé reakční teplo na hranici citlivosti přístroje.

Pro provedených měřeních bylo u výsledného roztoku se vzniklým struvitem měřeno pH, a to tak, že pevný struvit byl usazen na dně kelímku a pH elektroda byla v roztoku nad ním. Výsledky z pH metru lze vidět v tabulce 27, kde se potvrdilo, že při použití syntetické moči o stejném pH, s rostoucí koncentrací roste i hodnota pH. Avšak hodnota pH se po vysrážení struvitu u všech koncentrací nijak zvlášť od hodnoty připravené syntetické moči nelišila, neboť došlo k vysrážení struvitu, především MgO, který pH zvyšoval.

Tabulka 27: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při syntéze struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C v kalorimetru; vstupní roztoky označené MgO a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a výsledný po reakci $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

c [mmol/l]	pH		
	MgO	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5	2,09	4,43	2,05
8	6,72	5,47	6,48
12	2,17	2,76	2,21

Z výsledků uvedených výše je zřejmé, že srážení struvitu v prostředí vody je doprovázeno dostatečně velkým uvolněním tepla, takže tuto reakci lze měřit pomocí RZIKu, ale byly pozorovány dva typy reakcí, jednoduchá a dvojitá, i když vždy vznikl čistý struvit. To mohlo být způsobeno nerovnoměrným rozpouštěním MgO, který je ve formě suspenze. Při srážení v prostředí syntetické moči pomocí RZIKu byl pozorován vždy jen jednoduchý děj, ale uvolněné množství tepla je velmi malé (protože je podstatná část struvitu rozpuštěna v moči). Z tohoto důvodu nelze s dostatečnou přesností sledovat srážení struvitu v syntetické moči, ale můžeme využít obecného principu, tedy sledovat opačný proces, a to rozpouštění struvitu. V další části této diplomové práce jsou tedy popsány a diskutovány výsledky spojené s rozpouštěním struvitu.

3.3.3 Rozpouštění struvitu v HCl

V literatuře [42] lze nalézt hodnotu rozpustnosti struvitu ve vodě, jak již bylo zmíněno výše. V rámci této diplomové práce bylo sledováno rozpouštění struvitu v HCl a syntetické moči a pro stanovení maximální navážky struvitu, který se dostatečně rychle a zcela rozpustí ve 100 ml kapaliny v kelímku kalorimetru byla rozpustnost pouze odhadnuta jednoduchým testem. Test rozpustnosti byl založen na navážení různého množství struvitu, ke kterému bylo přidáno definované množství kapaliny a pouze okem bylo pozorováno, zda došlo k rozpuštění nebo nikoliv.

3.3.3.1 Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v HCl

Do lékovky bylo nejprve naváženo 0,01006 g struvitu a přidány 2 ml 0,1 M HCl, ve kterých se vzorek dokonale rozpustil. Poté bylo postupně přidáváno po 0,02 g struvitu a celkem bylo v závěru přidáno 0,12 g, které se ještě rozpustily. Další přídavek se již nerozpustil úplně. Na základě tohoto zjištění bylo přepočítáno, že maximální navážka, která se ještě ve 100 ml 0,1 M HCl rozpustí, je 1,1 g struvitu.

3.3.3.2 Rozpouštění struvitu v HCl při 25 °C

Pro rozpouštění struvitu v 0,01 M HCl při 25 °C pomocí RZIKu bylo pro zjištění reakčního tepla zvoleno šest navážek struvitu, a to 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,4 a 0,8 g, a pro každou tuto navážku bylo provedeno pět sad měření. Jak je uvedeno v tabulkách 29 až 34, pro menší navážky bylo zvoleno zesílení 10x a pro vyšší zesílení 1x. To opět souvisí s množstvím tepla, které je sledováno během reakce. Při těchto reakcích byla pozorována pouze kalorimetrická křivka odpovídající jednoduché reakci, oproti syntéze struvitu, kde se daly pozorovat oba typy reakcí, jak jednoduchou, tak i dvojitou.

Po provedených měřeních bylo u výsledného roztoku s rozpouštěným struvitem měřeno pH. Výsledky z pH metru lze vidět v tabulce 28, ze které je zřejmé, že s rostoucí navážkou struvitu se hodnota pH mírně zvyšuje.

Tabulka 28: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v HCl při teplotě 25 °C v kalorimetru.

$m_{\text{struvitu}} [\text{g}]$	pH
0,05	1,67
0,10	1,65
0,15	1,68
0,20	1,74
0,40	1,77
0,80	2,08

Různá výška skoku výstupního signálu se zvyšujícími se navážkami struvitu je vidět na obrázku 24, kde jsou jednotlivé křivky porovnané. Z orientace křivek je zřejmé, že během reakce je teplo do systému dodáváno, a tudíž se jedná o endotermní děj a výsledná hodnota změny entalpie reakce má hodnotu kladnou.

Tabulka 29: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,05 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,05 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0183	-2,32	11,35	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0157	-2,00	9,77	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0170	-2,16	10,56	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0168	-2,13	10,45	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0189	-2,40	11,76	10x	jednoduchá
průměr		-2,20	10,78		
směrodatná odchylka		0,14	0,70		

Tabulka 30: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,1 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,1 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0414	-5,25	12,85	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0418	-5,30	12,97	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0462	-5,86	14,33	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0400	-5,07	12,42	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0403	-5,11	12,49	10x	jednoduchá
průměr		-5,19	12,68		
směrodatná odchylka		0,28	0,69		

Tabulka 31: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,15 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,15 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0599	-7,60	12,39	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0592	-7,51	12,28	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0611	-7,75	12,65	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0648	-8,22	13,42	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0645	-8,18	13,34	10x	jednoduchá
průměr		-7,85	12,82		
směrodatná odchylka		0,29	0,47		

Tabulka 32: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,2 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

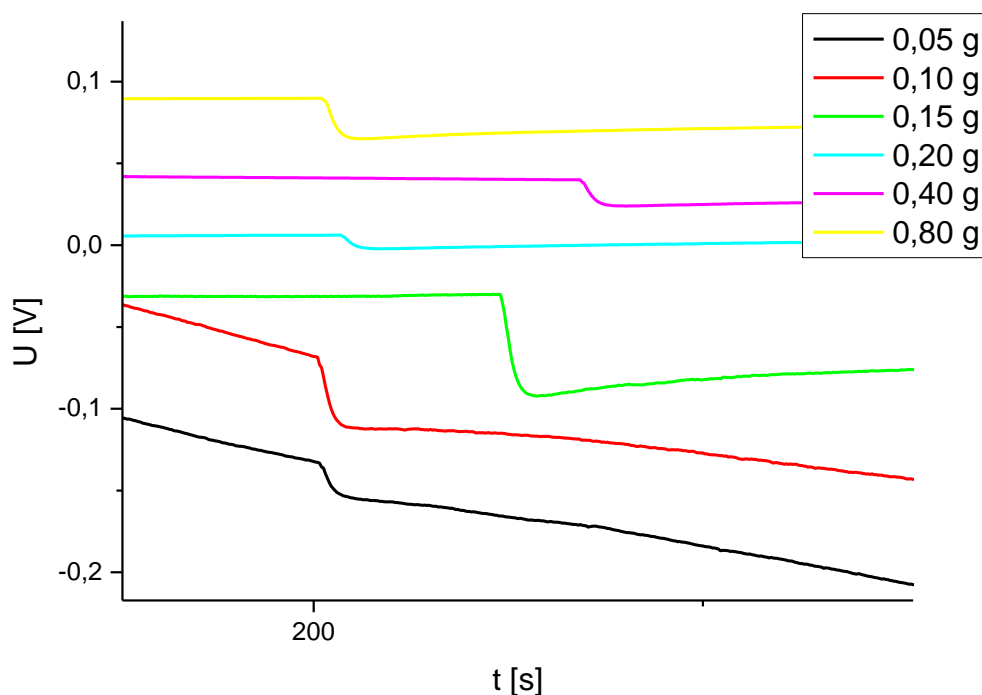
reakce pro 0,2 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0086	-10,86	13,27	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0083	-10,47	12,80	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0081	-10,24	12,53	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0079	-9,97	12,23	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0082	-10,45	12,79	1x	jednoduchá
průměr		-10,28	12,59		
směrodatná odchylka		0,29	0,34		

Tabulka 33: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,4 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,4 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,1502	-19,05	11,68	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0149	-18,93	11,61	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0145	-18,34	11,24	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0141	-17,89	10,97	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0131	-16,59	10,17	1x	jednoduchá
průměr		-18,16	11,13		
směrodatná odchylka		0,89	0,54		

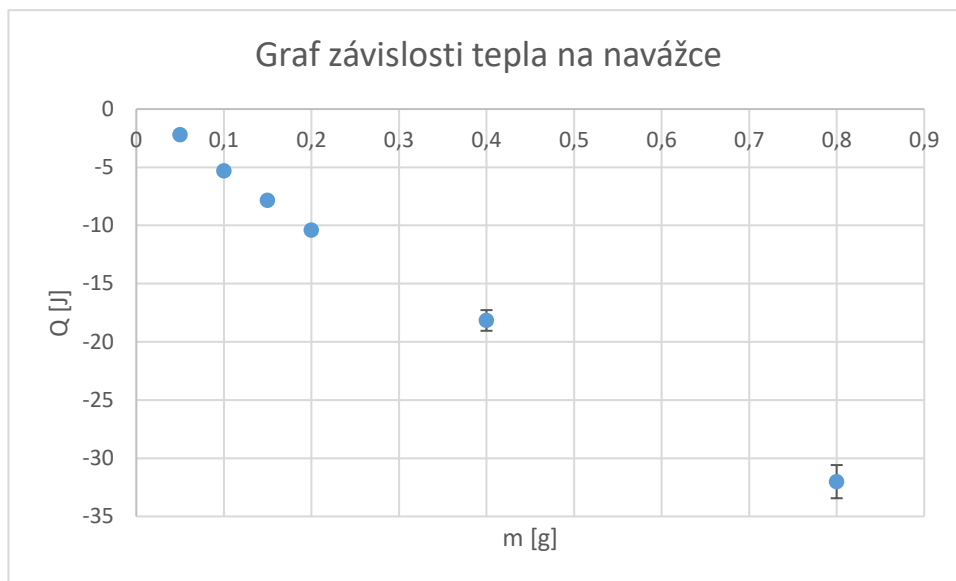
Tabulka 34: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro navážku 0,8 g struvitu v HCl při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,8 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0240	-30,40	9,32	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0243	-30,82	9,45	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0262	-33,20	10,18	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0265	-33,65	10,32	1x	jednoduchá
průměr		-32,02	9,82		
směrodatná odchylka		1,43	0,43		



Obrázek 24: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v HCl při teplotě 25 °C pro navážky 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,4 a 0,8 g; se zesílením 10x pro 0,05 až 0,15 g; se zesílením 1x pro 0,2 až 0,8 g.

Při rozpouštění struvitu lze předpokládat, že s rostoucím množstvím struvitu rozpouštějícího se v kyselině, bude narůstat i změna kalorimetrického signálu díky uvolňování většího množství tepla, jak je tomu i s rostoucí koncentrací u syntézy struvitu ve vodě. A to je zřetelné ze sloupce tepla Q . Přehled hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro dané navážky struvitu je uveden v již zmíněných tabulkách 29 až 34. Z tabulek vyplývá, že se zvyšující se navážkou rostla i velikost výsledného tepla reakce. Po vyjmutí měrného kelímku ze RZIKu bylo po každém měření zkontrolováno, zda se struvit rozpustil a u všech navážek tomu tak bylo.



Obrázek 25: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v HCl při teplotě 25 °C.

Na obrázku 25 můžeme vidět graf závislosti průměrných hodnot změny reakčních tepel vzhledem k množství naváženého struvitu pro rozpouštění. Na základě těchto dat byla určena průměrná hodnota rozpouštěcí entalpie struvitu při 25 °C, která je 11,64 kJ/mol pro roztok 0,1 M HCl.

Z rozpouštění struvitu v HCl tedy vyplývá, že hodnota změny entalpie při teplotě 25 °C je blízka 10 kJ/mol, což je srovnatelné s hodnotou stanovenou pro srážení struvitu (kolem -9,5 kJ/mol) pokud byl pozorován dvojitý skok na kalorimetrické křivce. To ovšem neodpovídá předpokladu, že při srážení byl jednoduchý typ reakce přiřazen vlastnímu srážení a dvojitý typ reakce měl být srážení a rekrystalizace – opět s důrazem na fakt, že vždy vznikl čistý struvit. Velkou roli tady bude hrát hodnota pH, která byla při srážecích reakcích bez syntetické moči v rozmezí 7-8, kdežto při rozpouštění to bylo kolem 2. Pro přímé porovnání hodnoty změny entalpie srážení a rozpouštění struvitu je tedy potřeba nalézt společné podmínky, které budou vyhovovat oběma procesům, což už není předmětem této diplomové práce.

Nicméně když tyto výsledky porovnáme s podobným typem měření pro jiné málo rozpustné fosforečnany, jako je brushit a newberyit [44, 45, 46], tak při srážení i rozpouštění popsaných výše pozorujeme opačný charakter tepla. Flégrová [44] studovala srážení brushitu pomocí RZIKu a pozorovala komplexní proces, ale charakter tepla byl endotermní. Vařeková a Kostková studovali rozpouštění newberyitu a brushitu pomocí kalorimetru s tepelným tokem v prostředí 0,1 M HCl

a získané hodnoty tepel byly exotermní. V našem případě jsou tepla srážecí reakce exotermní a rozpouštění v HCl je endotermní – srážecí reakce může probíhat složitějším mechanismem, ale rozpouštění bylo pozorováno jako zcela jednoduchý děj. Budou zde tedy ještě další parametry, které nebyly uvažovány, ale to již není předmětem této diplomové práce.

3.3.4 Rozpouštění struvitu v syntetické moči

3.3.4.1 Zkouška rozpustnosti pro rozpouštění struvitu v syntetické moči

Před vlastním kalorimetrickým měřením rozpouštění struvitu v syntetické moči byla opět odhadnuta rozpustnost při pokojové teplotě. V tabulce 36 jsou uvedeny hmotnosti struvitu, který byl rozpuštěn ve 4 ml syntetické moči. Z výsledků je vidět, že 0,0075 g struvitu ve 4 ml syntetické moči se ještě podařilo rozpustit, kdežto 0,01 g se již nerozpustilo. Na základě tohoto zjištění bylo přepočítána maximální navážka, která se ještě rozpustí ve 100 ml syntetické moči v měrném kelímku kalorimetru, což je 0,18 g struvitu. Pro doplnění informací byly slity roztoky, ve kterých došlo k úplnému rozpouštění struvitu a ty, ve kterých zůstala část struvitu nerozpuštěna a bylo změřeno jejich pH (tabulka 36). U roztoku, kde se struvit zcela nerozpustil je změna pH pouze nepatrná, jelikož původní pH moči bylo 2,007.

Tabulka 35: Přehled rozpustnosti struvitu v syntetické moči a pH roztoků.

$m_{\text{struvitu}} [\text{g}]$	rozpuštěno	pH
0,0050	ano	2,38
0,0075	ano	
0,0100	ne	2,14
0,0150	ne	

3.3.4.2 Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 25 °C

Pro rozpouštění struvitu v syntetické moči při 25 °C byly pro zjištění reakčního tepla zvoleny tři navážky struvitu, a to 0,08, 0,1 a 0,15 g, a pro každou tuto navážku bylo provedeno pět sad měření. Jak je uvedeno v tabulkách 37 až 39, bylo pro všechny navážky zvoleno zesílení 10x, jelikož sledované teplo reakce bylo poměrně malé. U navážek 0,08 a 0,15 g byla při rozpouštěcí reakci pozorována kalorimetrická křivka odpovídající pouze jednoduché reakci, jak je tomu i u rozpouštění v HCl. Avšak u navážky 0,1 je opět u dvou měření pozorovatelná reakce dvojitá (v ostatních je jednoduchá jak u zbylých dvou navážek). Toto je tedy potvrzení domněnky uvedené na konci kapitoly o rozpouštění v HCl, že nejenom proces srážení,

ale i rozpouštění je v případě struvitu komplikovanější proces a budou na něj mít vliv i další parametry, které nebyly v rámci této diplomové práce uvažovány.

Stejně jako u rozpouštění v HCl je zde původní předpoklad, že s rostoucím množstvím struvitu rozpouštějícího se v kyselině, bude narůstat i změna kalorimetrického signálu díky uvolňování většího množství tepla, jak je tomu i s rostoucí koncentrací u syntézy struvitu ve vodě.

Přehled hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro dané navážky struvitu je uveden v již zmíněných tabulkách 37 až 39. Z tabulek vyplývá, že největší teplo bylo změřeno při navážce 0,15 g a je zřejmé, že s narůstající navážkou roste i teplo reakce. Po vyndání měrného kelímku ze RZIKu bylo opět po každém měření zkontrolováno, zda se struvit rozpustil a u všech navážek tomu tak bylo.

Výška skoku výstupního signálu se zvyšujícími se navážkami struvitu je vidět na obrázku 26, kde jsou jednotlivé křivky porovnané. Z orientace křivek je zřejmé, že během reakce teplo v systému vzniká, a tudíž se jedná o exotermní děj a výsledná hodnota změny entalpie reakce má hodnotu zápornou (až na měření reakce 3 u 0,08 g a reakce 5 u 0,15 g, kde reakce probíhala endotermně a hodnota změny entalpie reakce má hodnotu kladnou). Při srovnání s rozpouštěním v HCl byl ovšem předpoklad, že sledovaná reakce bude endotermní. Ovšem ve srovnání s literaturou je očekáváno teplo exotermní, které také ve výsledcích převládalo a je vyhodnoceno jako výsledné. Ovšem přítomnost také opačných výsledků opět ukazuje na složitost děje, i když se projevuje pouze jednoduchým skokem na kalorimetrické křivce.

Tabulka 36: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,08 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

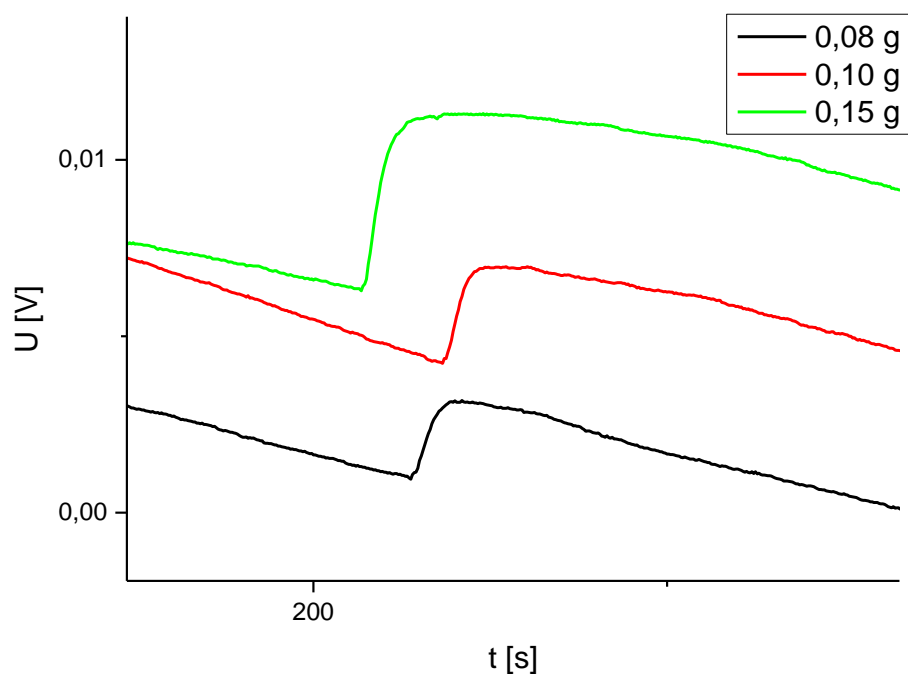
reakce pro 0,08 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0029	0,37	-1,13	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0027	0,34	-1,04	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0059	-0,74	2,27	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0037	0,47	-1,43	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0030	0,37	-1,14	10x	jednoduchá
průměr		0,39	-1,18		
směrodatná odchylka		0,15	0,45		

Tabulka 37: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,1 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztážená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,1 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0043	0,54	-1,32	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0031	0,39	-0,95	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0089	1,13	-2,76	10x	dvojitá
reakce 4	0,0047	0,60	-1,46	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0090	1,14	-2,79	10x	dvojitá
průměr		0,76	-1,30		
směrodatná odchylka		0,31	0,76		

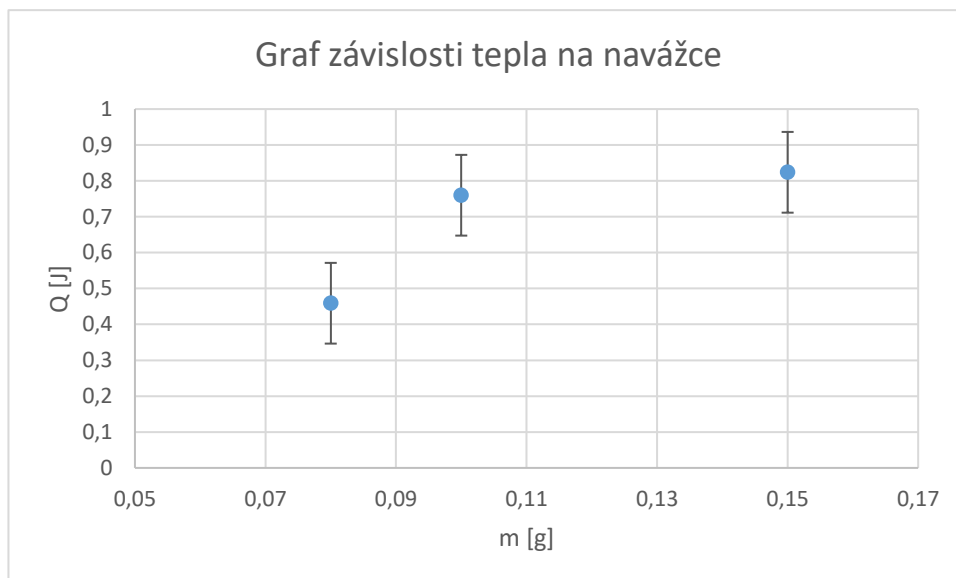
Tabulka 38: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,15 g struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztážená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,15 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0071	0,90	-1,46	10x	jednoduchá
reakce 2	0,0060	0,76	-1,24	10x	jednoduchá
reakce 3	0,0067	0,85	-1,38	10x	jednoduchá
reakce 4	0,0063	0,80	-1,30	10x	jednoduchá
reakce 5	0,0064	-0,81	1,32	10x	jednoduchá
průměr		0,82	-1,34		
směrodatná odchylka		0,05	0,07		



Obrázek 26: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C pro navážky 0,08, 0,1, 0,15 g; se zesílením 10x.

Na obrázku 27 můžeme vidět graf porovnání změny reakčních tepel vzhledem k množství naváženého struvitu pro rozpouštění, ze kterého je přehledně vidět, že právě nejvyšší teplo vzniklé při reakci je u navážky 0,15 g. Zároveň jsou v grafu vyznačeny chybové úsečky pro jednotlivé hodnoty tepla. Dá se tedy říct, že rozpouštění struvitu v syntetické moči je při teplotě 25 °C doprovázeno změnou entalpie kolem -1,6 kJ/mol.



Obrázek 27: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v syntetické moči při teplotě 25 °C.

Po provedených měřeních bylo u výsledného roztoku s rozpuštěným struvitem měřeno pH. Výsledky z pH metru lze vidět v tabulce 40, ze které je zřejmé, že rostoucí navážka struvitu nemá na hodnotu pH v tomto případě vliv a u všech třech měřeníh nedošlo k výrazné změně pH.

Tabulka 39: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 25 °C v kalorimetru.

m_{struvitu} [g]	pH
0,08	2,14
0,10	2,09
0,15	2,17

3.3.4.3 Rozpouštění struvitu v syntetické moči při 37 °C

Pro rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C byly pro zjištění reakčního tepla zvoleny opět tři navážky 0,08, 0,1 a 0,15 g struvitu, a pro každou tuto navážku bylo provedeno pět až devět sad měření. Jak je uvedeno v tabulkách 41 až 43, pro všechny měření bylo zvoleno zesílení 1x, což opět souvisí s pozorovaným množstvím tepla během reakce. Při těchto reakcích byla opět pozorována jak reakce jednoduchá, tak i reakce dvojitá.

Opět je zde předpoklad, jak je uvedeno v předchozích kapitolách o rozpouštění, že s rostoucím množstvím struvitu rozpouštějícího se v syntetické moči bude narůstat

i změna kalorimetrického signálu. Přehled hodnot pro vyhodnocení reakčních tepel pro dané navážky struvitu je uveden v již zmíněných tabulkách 41 až 43. Z nich vyplývá, že největší reakční teplo vzniklé při reakci bylo změřeno pro rozpouštění navážky 0,15 g, a naopak nejnižší pro 0,1 g. Předpoklad tudíž nebyl potvrzen. Po vyndání měrného kelímku ze RZIKu bylo po každém měření zkontrolováno, zda se struvit rozpustil a u všech navážek tomu tak bylo. Vlivem vyšší teploty (37 °C) se struvit rozpouštěl v syntetické moči daleko rychleji než při teplotě 25 °C.

Různá výška skoku výstupního signálu se zvyšujícími se navážkami struvitu je vidět na obrázku 28, kde jsou jednotlivé křivky porovnané. Z orientace křivek je zřejmé, že během reakce v systému teplo vzniká, výsledná hodnota změny entalpie je záporná a jedná se o exotermní reakci. Stejný proces děje se pozoroval i u rozpouštění struvitu v syntetické moči za 25 °C.

Tabulka 40: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,08 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztažená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

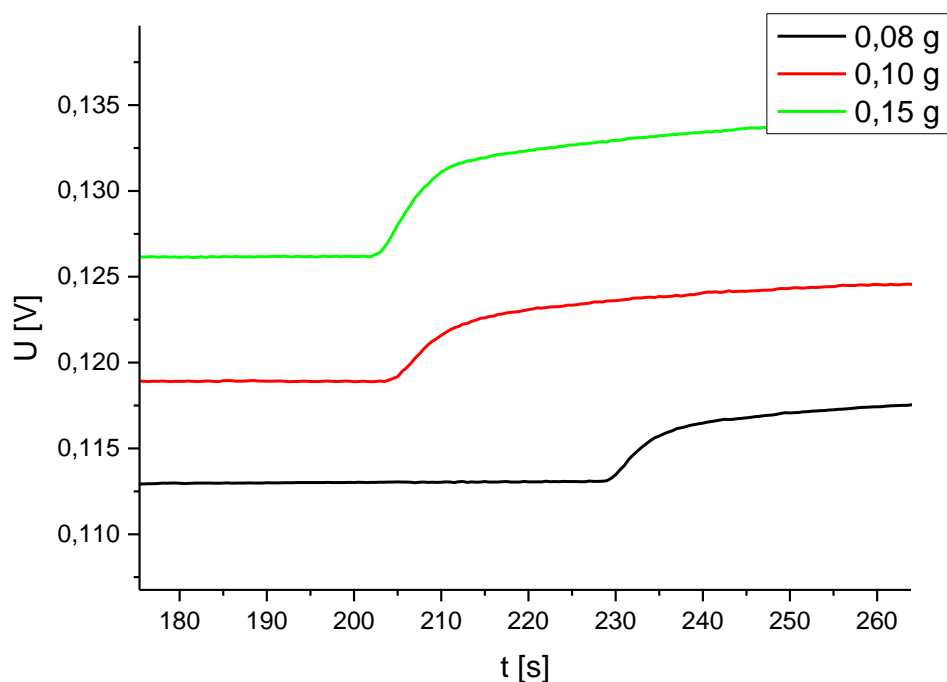
reakce pro 0,08 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0034	4,30	-13,14	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0133	16,91	-51,80	1x	dvojitá
reakce 3	0,0128	16,23	-49,71	1x	dvojitá
reakce 4	0,0052	6,58	-20,12	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0054	6,79	-20,79	1x	jednoduchá
reakce 6	0,0050	6,29	-19,22	1x	jednoduchá
reakce 7	0,0053	6,76	-20,66	1x	jednoduchá
reakce 8	0,0046	5,84	-17,83	1x	jednoduchá
reakce 9	0,0060	7,62	-23,30	1x	jednoduchá
průměr		6,45	-19,72		
směrodatná odchylka		0,35	1,09		

Tabulka 41: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,1 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztážená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,1 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0052	6,62	-16,20	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0048	6,15	-15,05	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0049	6,18	-15,13	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0039	4,93	-12,07	1x	jednoduchá
reakce 5	0,0019	2,47	-6,04	1x	jednoduchá
průměr		6,32	-15,46		
směrodatná odchylka		0,22	0,52		

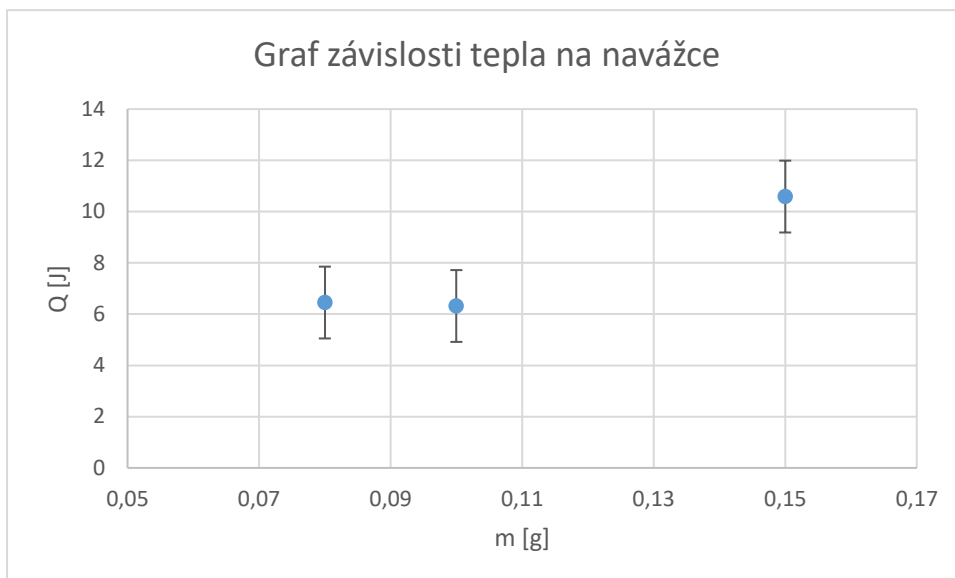
Tabulka 42: Tabulka hodnot pro výpočet reakčních tepel pro rozpouštění 0,15 g struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C; změna napětí kalorimetrického signálu ΔU , množství tepla v objemu měrného kelímku Q , změna entalpie vztážená na celkovou koncentraci struvitu ΔH , velikost zesílení kalorimetrického signálu a typ reakce.

reakce pro 0,15 g	ΔU [V]	Q [J]	ΔH [kJ/mol]	zesílení	typ reakce
reakce 1	0,0083	10,52	-17,19	1x	jednoduchá
reakce 2	0,0180	22,87	-37,42	1x	jednoduchá
reakce 3	0,0163	20,73	-33,86	1x	jednoduchá
reakce 4	0,0080	10,19	-16,64	1x	dvojitá
reakce 5	0,0169	21,41	-34,98	1x	dvojitá
reakce 6	0,0076	9,62	-15,73	1x	jednoduchá
reakce 7	0,0084	10,65	-17,42	1x	dvojitá
reakce 8	0,0080	10,15	-16,59	1x	jednoduchá
reakce 9	0,0098	12,40	-20,26	1x	jednoduchá
průměr		10,59	-17,31		
směrodatná odchylka		0,87	1,42		



Obrázek 28: Přehled všech křivek rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C pro navážky 0,08, 0,1, 0,15 g; se zesílením 1x.

Na obrázku 29 můžeme vidět graf porovnání změny reakčních tepel vzhledem k množství naváženého struvitu pro rozpouštění, ze kterého je přehledně vidět, že právě nejvyšší změna tepla vzniklého při reakci je u navážky 0,15 g. Zároveň jsou v grafu vyznačeny chybové úsečky pro jednotlivé změny reakčních tepel. Při zohlednění chyb stanovení hodnot entalpií lze říci, že rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C je okolo -17 kJ/mol.



Obrázek 29: Graf závislosti tepla na navážce struvitu při rozpouštění v syntetické moči při teplotě 37 °C.

Po provedených měřeních bylo u výsledného roztoku s rozpuštěným struvitem měřeno pH. Výsledky z pH metru lze vidět v tabulce 44, ze které je zřejmé, že rostoucí navážka struvitu nemá na hodnotu pH v tomto případě, jako tomu bylo i s rozpouštěním ve 25 °C, vliv a u všech třech měřeních nedošlo k výrazné změně pH.

Tabulka 43: Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé roztoky použité při rozpouštění struvitu v syntetické moči při teplotě 37 °C v kalorimetru.

m _{struvitu} [g]	pH
0,08	2,00
0,10	1,96
0,15	2,01

ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce byla zaměřena na uvedení do tématu ledvinných kamenů a podrobněji zaměřená na struvit, kde byla popsána jeho chemická stránka vzniku, základní vlastnosti a hlavní metody charakterizace. Dále byly porovnány různé typy syntetických močí, mezi kterými jsou zmíněné i ty následně použité v experimentální části práce.

Cílem diplomové práce bylo studium vzniku struvitového kamene v syntetické moči. Pro jeho syntézu bylo využito dvou postupů, kde oba vychází ze smíchání dvou roztoků, roztoku MgO a roztoku $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Prvním postupem bylo srážení v kádince. Druhým postupem pak bylo srážení v reakčním zdvojeném izoperibolickém kalorimetru, a to jak ve vodě při teplotě 25 °C, tak v syntetické moči při teplotě 25 °C. Při srážení v kalorimetru byla pozorována exotermní reakce.

Po syntéze struvitu byla provedena jeho charakterizace pomocí XRD, termogravimetrie spojené s DSC, velikostí částic, stanovením hustoty a pozorováním jeho typické struktury v optickém mikroskopu.

Během reakce se však vyskytlo několik problémů. Jednak byla překvapivě pozorována buď dvojitá nebo jednoduchá reakce, kvůli čemuž nešlo s přesností určit velikost výsledné změny reakčního tepla. Dále pak u reakce v syntetické moči byla změna tepla malá a vznik struvitu malý až nulový. Od stanovení entalpie vzniku struvitu se tedy muselo upustit a přejít na proces opačný, a to rozpouštění předem připraveného struvitu.

Rozpouštění struvitu probíhalo v 0,01 M HCl při teplotě 25 °C a pak v syntetické moči při teplotě 25 a 37 °C. Při rozpouštění v HCl byla vždy pozorována reakce endotermní a s tím spojená kladná hodnota změny entalpie, platí zde $\Delta H_{\text{srážení}} = - \Delta H_{\text{rozpouštění}}$. Při rozpouštění v syntetické moči (ať už při 25 nebo 37 °C) byla pozorována reakce exotermní, opět s malým tepelným efektem. Na základě odhadu rozpustnosti struvitu v umělé moči je zřejmé, že fyziologické koncentrace testované na kalorimetru jsou na hranici rozpustnosti struvitu. Reakce jsou i zde doprovázeny malými reakčními tepley, která jsou zatížena velkou chybou a nelze je považovat za průkazné.

V závěru můžeme říct, že syntéza struvitu ve vodě a syntetické moči a rozpouštění v HCl a syntetické moči, je i přes úskalí možné a lze oba děje sledovat pomocí reakčního zdvojeného izoperibolického kalorimetru. Avšak je potřeba dalšího

studia této látky a vlivu experimentálních podmínek na syntézu a rozpouštění, aby byl vysvětlen rozdíl v chování struvitu oproti jiným málo rozpustným fosforečnanům.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Hesse A.; Heimbach D.: Causes of phosphate stone formation and the importance of metaphylaxis by urinary acidification: a review. *World Journal of Urology* [online]. 1999, vol. 17, issue 5, p. 308-315. DOI: 10.1007/s003450050152. ISSN 0724-4983.
- [2] Khan S. R.; Pearle M. S.; Robertson W. G.; Gambaro G.; et al.: Kidney stones. *Nature Reviews Disease Primers* [online]. 2016, vol. 2, issue 1, p. 1-22. DOI:10.1038/nrdp.2016.8. ISSN 2056-676X.
- [3] Miano R.; Germani S.; Vespasiani G.: Stones and Urinary Tract Infections. *Urologia Internationalis* [online]. 2007, vol. 79, issue 1, p. 32-36. DOI: 10.1159/000104439. ISSN 1423-0399.
- [4] Daudon M.; Dor J. C.; Jungers P.; Lacour B.: Changes in stone composition according to age and gender of patients: a multivariate epidemiological approach. *Urological Research* [online]. 2004, vol. 32, issue 3, p. 241-247. DOI: 10.1007/s00240-004-0421-y. ISSN 0300-5623.
- [5] Frassetto L.; Kohlstadt I.: Treatment and prevention of kidney stones: an update. *Am Fam Physician* [online]. 2011, vol. 84, issue 11, p. 1234-42.
- [6] Sarigul N.; Korkmaz F.; Kurultak I.: A New Artificial Urine Protocol to Better Imitate Human Urine. *Scientific Reports* [online]. 2019, vol. 9, issue 1, p. 1-11. DOI:10.1038/s41598-019-56693-4. ISSN 2045-2322.
- [7] Chutipongtanate S.; Thongboonkerd V.: Systematic comparisons of artificial urine formulas for in vitro cellular study. *Analytical Biochemistry* [online]. 2010, vol. 402, issue 1, p. 110-112. DOI: 10.1016/j.ab.2010.03.031. ISSN 00032697.
- [8] Grases F.; Costa-Bauz A.; Kroupa M.: Studies on calcium oxalate monohydrate crystallization: influence of inhibitors. *Urological Research* [online]. 1994, vol. 22, issue 1, p. 39-43. DOI:10.1007/BF00431547. ISSN 0300-5623.
- [9] Gutzow I.; Atanassova S.; Budevsky G.: Kinetics of Dissolution of Calcium Oxalate Calculi in Physiological Solutions Containing Hippuric Acid. *Crystal*

- Research and Technology* [online]. 1991, vol. 26, issue 5, p. 533-554. DOI:10.1002/crat.2170260504. ISSN 02321300.
- [10] Evan A. P.: Physiopathology and etiology of stone formation in the kidney and the urinary tract. *Pediatric Nephrology* [online]. 2010, vol. 25, issue 5, p. 831-841. DOI: 10.1007/s00467-009-1116-y. ISSN 0931-041X.
- [11] Khan S. R.; Glenton P. A.; Backov R.; Talham D. R.: Presence of lipids in urine, crystals and stones: Implications for the formation of kidney stones. *Kidney International* [online]. 2002, vol. 62, issue 6, p. 2062-2072. DOI: 10.1046/j.1523-1755.2002.00676.x. ISSN 00852538.
- [12] Miller N. L.; Lingeman J. E.: Management of kidney stones. *BMJ* [online]. 2007, vol. 334, issue 7591, p. 468-472. DOI: 10.1136/bmj.39113.480185.80. ISSN 0959-8138.
- [13] Leusmann D. B.; Blaschke R.; Schmandt W.: Results of 5035 Stone Analyses: A Contribution to Epidemiology of Urinary Stone Disease. *Scandinavian Journal of Urology and Nephrology* [online]. 2010, vol. 24, issue 3, p. 205-210. DOI: 10.3109/00365599009180859. ISSN 0036-5599.
- [14] Xu H.; Zisman A. L.; Coe F. L.; Worcester E. M.: Kidney stones: an update on current pharmacological management and future directions. *Expert Opinion on Pharmacotherapy* [online]. 2013, vol. 14, issue 4, p. 435-447. DOI: 10.1517/14656566.2013.775250. ISSN 1465-6566.
- [15] Griffith D. P.: Struvite stones. *Kidney International* [online]. 1978, vol. 13, issue 5, p. 372-382. DOI: 10.1038/ki.1978.55. ISSN 00852538.
- [16] Das P.; Gupta G.; Velu V.; Awasthi R.; et al.: *Formation of struvite urinary stones and approaches towards the inhibition—A review* [online]. 2017, vol. 96, p. 361-370. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.10.015. ISSN 07533322.
- [17] Rodman J. S.: Struvite Stones. *Nephron* [online]. 1999, vol. 81, issue 1, p. 50-59. DOI: 10.1159/000046299. ISSN 1660-8151.
- [18] Pang J.; Borjeson T. M.; Parry N. M. A; Fox J. G.: Struvite Urolithiasis in Long-Evans Rats. *Comp-Med* [online]. 2015, vol. 65, issue 6, p. 486-491.

- [19] Zanetti G. G. R.; Paparella S.; Trinchieri A.; Prezioso D.; et al.: Infections and urolithiasis: Current clinical evidence in prophylaxis and antibiotic therapy. *Arch Ital Urol Androl* [online]. 2008, vol. 80, issue 1, p. 5-12.
- [20] Prywer J.; Sieroń L.; Czyłkowska A.: Struvite Grown in Gel, Its Crystal Structure at 90 K and Thermoanalytical Study. *Crystals* [online]. 2019, vol. 9, issue 2. DOI: 10.3390/cryst9020089. ISSN 2073-4352.
- [21] SciFinder, Chemical Abstracts Service: Struvit: CAS number. Columbus, OH. 2022.
- [22] Pedemonte D. C.; Frison N.; Tayà C.; Ponsa S.; Fatone F.: Chemical and Biological Processes for Nutrients Removal and Recovery. *Waste Management, IGI Global* [online]. 2020, p. 102-138. DOI: 10.4018/978-1-7998-1210-4.ch005. ISBN 9781799812104.
- [23] Rahman M. M.; Salleh M. A. M.; Rashid U.; Ahsan A.; et al.: Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2014, vol. 7, issue 1, p. 139-155. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.10.007. ISSN 18785352.
- [24] Robertson W. G.; Peacock M.; Nordin B. E.: Activity products in stone-forming and nonstone-forming urine. *Clin Sci* [online]. 1968, vol. 34, issue 3, p. 579-594.
- [25] Andrews R. K.; Blakeley R. L.; Zerner B.: Urea and urease. *Advances in Inorganic Biochemistry* [online]. 1984, vol. 6, p. 245-283.
- [26] Grenabo L.; Hedelin H.; Pettersson S.: The Inhibitory Effect of Human Urine on Urease-Induced Crystallization in Vitro. *Journal of Urology* [online]. 1986, vol. 135, issue 2, p. 416-419. DOI:10.1016/S0022-5347(17)45655-2. ISSN 0022-5347.
- [27] Mandel N. S.; Mandel G. S.: Physicochemistry of Urinary Stone Formation. *Renal Stone Disease* [online]. Boston, MA: Springer US. 1987, p. 1-24. DOI:10.1007/978-1-4613-2069-2_1. ISBN 978-1-4612-9228-9.
- [28] Preminger G. M.; Assimos D. G.; Lingeman J. E.; Nakada S. Y.; et al.: Chapter 1: AUA guideline on management of staghorn calculi. *Journal of*

- Urology* [online]. 2005, vol. 173, issue 6, p. 1991-2000. DOI: 10.1097/01.ju.0000161171.67806.2a. ISSN 0022-5347.
- [29] Uvarov V.; Popov I.; Shapur N.; Abdin T.; et al.: X-ray diffraction and SEM study of kidney stones in Israel: quantitative analysis, crystallite size determination, and statistical characterization. *Environmental Geochemistry and Health* [online]. 2011, vol. 33, issue 6, p. 613-622. DOI: 10.1007/s10653-011-9374-6. ISSN 0269-4042.
- [30] Bowen P.: Particle Size Distribution Measurement from Millimeters to Nanometers and from Rods to Platelets. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2002, vol. 23, issue 5, p. 631-662. DOI: 10.1081/DIS-120015368. ISSN 0193-2691.
- [31] Nasrollahzadeh M.; Atarod M.; Sajjadi M.; Sajadi S. M.; Issaabadi Z.: Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. An Introduction to Green Nanotechnology. *Interface Science and Technology* [online]. Elsevier. 2019, p. 199-322. DOI: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7. ISBN 9780128135860.
- [32] Daneshgar S.; Buttafava A.; Capsoni D.; Callegari A.; Capodaglio A.: Impact of pH and Ionic Molar Ratios on Phosphorous Forms Precipitation and Recovery from Different Wastewater Sludges. *Resources* [online]. 2018, vol. 7, issue 4, p. 1-22. DOI:10.3390/resources7040071. ISSN 2079-9276.
- [33] Coats A. W.; Redfern J. P.: Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst* [online]. 1963, vol. 88, issue 1053, p. 906-924. DOI: 10.1039/an9638800906. ISSN 0003-2654.
- [34] Parameshwaran R.; Sari A.; Jalaiah N.; Karunakaran R.: Applications of Thermal Analysis to the Study of Phase-Change Materials. *Recent Advances, Techniques and Applications* [online]. Elsevier, 2018, p. 519-572. DOI: 10.1016/B978-0-444-64062-8.00005-X. ISBN 9780444640628.
- [35] Tomoda B. T.; Yassue-Cordeiro P. H.; Ernesto J. V.; Lopes P. S.; et al.: Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties. *Biopolymer Membranes and*

- Films* [online]. Elsevier, 2020, p. 67-95. DOI: 10.1016/B978-0-12-818134-8.00003-1. ISBN 9780128181348.
- [36] Ebnesajjad S.: Surface and Material Characterization Techniques. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding* [online]. Elsevier, 2006, p. 43-75. DOI: 10.1016/B978-081551523-4.50006-7. ISBN 9780815515234.
- [37] Rathod K. R.; Jogiya B. V.; Chauhan C. K.; Joshi M. J.: Synthesis and characterization of struvite nano particles. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding* [online]. Elsevier, 2015. DOI: 10.1063/1.4917772. ISBN 9780815515234.
- [38] Bělina P.; Dohnalová Ž.; Drobná H.; Honcová P.; et al.: Návod y pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů. *Univerzita Pardubice*. Pardubice, 2020, p. 1-183. ISBN 978-7560-331-9.
- [39] Eatough D. J.; Christensen J. J.; Izatt R. M.: Experiments in thermometric titrimetry and titration calorimetry. Utah, 1974, p. 1-117. ISBN 0-8425-0145-2.
- [40] Fuangswasdi S.; Oscarson J. L.; Zhou L.; Izatt R. M.: Enthalpies of Dilution of NaOH, KOH, and HCl and Thermodynamic Quantities for the Formation of These Species from Their Constituent Ions in Aqueous Solution from 300 to 370 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.* [online]. 2000, vol. 39, issue 10, p. 3508-3515. DOI: 10.1021/ie0001016. ISSN 0888-5885.
- [41] Frost R. L.; Weier M. L.; Erickson K. L.: Thermal decomposition of struvite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2004, vol. 76, issue 3, p. 1025-1033. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000032287.08535.b3. ISSN 1388-6150.
- [42] Sádovský Z.: Studium rozpustnosti a podmínek krystalizace některých fosforečnanů přítomných v ledvinných kamenech. *Univerzita Pardubice*, 2002.
- [43] Birblík D.: Studium krystalizace struvitu v podmínkách simulujících fyziologické prostředí. *Univerzita Pardubice*, 2002.
- [44] Flégrová H.: Studium vzniku brushitu. *Univerzita Pardubice*, 2021.
- [45] Vařeková V.: Studium rozpouštění newberyitu. *Univerzita Pardubice*, 2021.

- [46] Kostková N.: Studium rozpustnosti brushitu ve fyziologickém prostředí.
Univerzita Pardubice, 2022.