

**OBSAH**

	Úvod
I	Teplota tání/teplota tuhnutí
II	Teplota varu
III	Relativní hustota
IV	Tenze par
V	Povrchové napětí
VI	Rozpustnost ve vodě
VII	Rozdělovací koeficient

**ÚVOD**

Metody zkoušení fyzikálně-chemických vlastností látek a přípravků popsané v této příloze vyhlášky MŽP jsou shodné s obdobnými metodami stanovenými přílohou ke směrnici Komise ES č. 92/69/EHS. Souvztažnost metod je následující.

Označení metody podle přílohy k vyhlášce MŽP	Označení metody podle přílohy směrnice ES
I	A. 1
II	A. 2
III	A. 3
IV	A. 4
V	A. 5
VI	A. 6
VII	A. 7

Poznámka:

Pokud pro stanovení vlastností existuje platný český právní nebo technický předpis (např. ČSN) vyhovující obecným podmínkám provedení zkoušky podle vyhlášky MŽP, je možné postupovat při zkoušení podle tohoto předpisu. Tato skutečnost musí být uvedena do protokolu o zkoušce. Na vyžádání musí zkušební laboratoř doložit, že jí použitý postup měření poskytuje shodné výsledky s postupem podle vyhlášky MŽP.

**I TEPLOTA TÁNÍ / TEPLOTA TUHNUTÍ****1 POPIS METOD**

Většina děle popsaných metod je založena na doporučeních OECD (1). Jejich základní principy jsou uvedeny v literatuře (2), (3)

**1.1 ÚVOD**

Popsané metody a přístroje jsou určeny pro stanovení teploty tání látek, bez omezení z hlediska jejich čistoty.

Volba nejvhodnější metody závisí na charakteru zkoumané látky, zda danou látku je možné rozmělnit na prášek snadno, obtížně nebo vůbec ne.

Pro některé látky je vhodnější spíše stanovení teploty tuhnutí nebo krystalizace, do popisu metod byly zahrnuty i tyto postupy.

Pokud vzhledem k vlastnostem studované látky nelze dobře měřit žádný z uvedených parametrů, může být použita teplota tekutosti.

**1.2 DEFINICE A JEDNOTKY**

Teplotou tání se rozumí teplota při které za normálního atmosférického tlaku dochází k přechodu na tuhou a kapalnou fázi. Za ideálních podmínek odpovídá tato teplota teplotě tuhnutí.

Přepočet jednotek (K na °C):

$$t = T - 273,15$$

kde  $t$  = Celsiova teplota, stupně Celsia (°C)  
 $T$  = termodynamická teplota, kelvin (K),

### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY

Pokud se studuje nová látka, není nutné vždy používat referenční látky. Referenční látky by měly sloužit především k občasné kontrole měřicí metody a k vzájemnému porovnávání výsledků získaných různými metodami.

Některé kalibrační látky jsou uvedeny v literatuře (4).

### 1.4 PRINCIP ZKUŠEBNÍ METODY

Stanovuje se teplota nebo teplotní rozmezí fázové přeměny z tuhého do kapalného skupenství nebo z kapalného do tuhého skupenství. Při zahřívání/ochlazování vzorku studované látky za atmosférického tlaku se stanoví teploty počátku tání/tuhnutí a konce tání/tuhnutí. Je popsáno pět typů metod: kapilární metody, metody používající zahřívací bloky, stanovení teploty tuhnutí, metody termické analýzy a stanovení bodu tekutostičení (jak byl zaveden pro minerální oleje). V některých případech může být vhodné měřit místo teploty tání teplotu tuhnutí.

#### 1.4.1 Kapilární metoda

##### 1.4.1.1 *Zařízení pro stanovení teploty tání s kapalinovou lázní*

Malé množství jemně rozmělněné látky se vpraví do kapiláry a zhutní se poklepem. Kapilára se zahřívá spolu s teploměrem, přičemž rychlost nárůstu teploty během tání by měla být menší než  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Určí se teploty počátku a konce tání.

##### 1.4.1.2 *Zařízení pro stanovení teploty tání s kovovým blokem*

Provádí se podobně jako v bodě 1.4.1.1, s tím rozdílem, že kapilára a teploměr jsou umístěny v kovovém bloku, kde se pozorují otvory v bloku.

##### 1.4.1.3 *Detekce fotočlánekem*

Vzorek látky v kapiláře se automaticky zahřívá v kovovém válci. Otvorem ve válci a vzorkem látky umístěným v tomto otvoru se vede zaostřený světelný paprsek na přesně okalibrovaný fotočlánek. Při tání mění většina látek optické vlastnosti a z neprůhledných se mění na průhledné. V tomto okamžiku vzroste intenzita světla dopadajícího na fotočlánek a do měnicího zalezení je vyslán signál k zaznamenání teploty platinového odporového teploměru umístěného v topné komůrce. Tato metoda se nehodí pro některé silně zbarvené látky.

#### 1.4.2 Zahřívací bloky

##### 1.4.2.1 *Koflerův zahřívací stolek*

Koflerův zahřívací stolek je tvořen dvěma kovovými částmi s různou teplotní vodivostí. Konstruován je tak, že po délce stolku je vytvořen lineární teplotní gradient. Teplota stolku se může měnit od 283 do 573 K. Stolek je vybaven zvláštním zařízením pro odečítání teploty, tvořeným jezdcem s ukazatelem a zvláště dimenzovanou stupnicí. Pro stanovení teploty tání se příslušná látka nanese v tenké vrstvě přímo na povrch stolku. Během několika sekund se objeví ostrá dělicí čára mezi kapalnou a tuhou fází. Teplota se odečte po nastavení ukazatele na tuto dělicí čáru.

##### 1.4.2.2 *Tavicí mikroskop*

Pro stanovení teploty tání velmi malých množství látek se používají různé typy mikroskopů s ohřívacím stolcem. Většina ohřívacích stolků využívá k měření teploty citlivé termočlánek, používají se ale i rtuťové teploměry. Typický přístroj pro stanovení teploty tání mikroskopem s ohřívacím

stolkem má ohřívací komoru s kovovou deskou, na kterou se umístí vzorek na podložním sklíčku. Ve středu kovové desky je otvor, kterým může procházet světelný paprsek odražený osvětlovacím zrcátkem mikroskopu. Při měřeních se ohřívací komora přikryje skleněnou destičkou, aby se omezilo ochlazování vzorku vzduchem.

Ohřev vzorku se kontroluje regulačním odporem. Pro velmi přesná měření opticky anizotropních látek je možné používat polarizované světlo.

#### 1. 4. 2. 3 *Menisková metoda*

Tato metoda se používá především pro polyamidy.

Vizuálně se stanoví teplota, při které se zřetelně posune meniskus silikonového oleje, uzavřeného mezi ohřívacím blokem a skleněnou krycí destičkou umístěnou na vzorku zkoušeného polyamidu.

#### 1. 4. 3 **Metoda stanovení teploty tuhnutí**

Vzorek se vloží do speciální zkumavky, která se umístí do přístroje pro stanovení teploty tuhnutí. Během ochlazování se vzorek nepřetržitě pomalu míchá a ve vhodných intervalech se odečítá teplota. Teplota, při které se další pokles teploty náhle zastaví (tj. zůstává po několik odečtů konstantní), je (po odpovídající korekci teploměru) zaznamenána jako teplota tuhnutí.

Při udržování rovnováhy mezi tuhou a kapalnou fází je nutné zabránit podchlazení.

#### 1. 4. 4 **Termická analýza**

##### 1. 4. 4. 1 *Diferenční termická analýza (DTA)*

Na studovanou a referenční látku se působí stejným (řízeným) teplotním programem a zaznamenává se teplotní rozdíl mezi oběma vzorky jako funkce teploty. Jestliže u studované látky dojde k fázovému přechodu, který je spojen se změnou entalpie, je tato změna indikována jako endotermická (tání) nebo exotermická (tuhnutí) odchylka od základní linie záznamu.

##### 1.4. 4. 2 *Diferenční skanovací kalorimetrie (DSC.)*

Na studovanou a referenční látku se působí stejným (řízeným) teplotním programem a zaznamenává se rozdíl energetického příkonu mezi oběma vzorky jako funkce teploty. Měřená energie je energie potřebná k zachování nulového teplotního rozdílu mezi studovanou a referenční látkou. Jestliže u studované látky dojde k fázovému přechodu, který je spojen se změnou entalpie, je tato změna indikována jako endotermická (tání) nebo exotermická (tuhnutí) odchylka od základní linie záznamu.

#### 1. 4. 5 **Teplota tekutosti**

Metoda byla vyvinuta pro minerální oleje a je vhodná pro měření olejovitých látek s nízkou teplotou tání.

Po počátečním zahřátí se vzorek ochlazuje a v intervalech po 3 K se stanovuje jeho tekutost. Nejnižší teplota při níž je ještě pozorován pohyb látky, je zaznamenána jako teplota tekutosti.

#### 1. 5 **KRITÉRIA KVALITY**

Oblast použití a přesnost metod stanovení teploty / teplotního rozmezí tání jsou uvedeny v následující tabulce:

TABULKA: POUŽITELNOST METOD  
A. Kapilární metody

Metoda měření	Látky, které lze rozmělnit na prášek	Látky, které nelze rozmělnit na prášek	Rozsah teplot	Odhadnutá přesnost <sup>a)</sup>	Existující norma
1.4.1.1	ano	jen málo látek	273 až 573 K	± 0,3 K	JIS K 0064
1.4.1.2	ano	jen málo látek	293 až 593 K	± 0,5 K	ISO 1218 (E)
1.4.1.3	ano	některé látky s použitím	273 až 573 K	± 0,5 K	

		přídavných zařízení			
a) Závisí na použitém typu zařízení a stupni čistoty látky					

#### B: Zahřívací bloky a stanovení bodu tuhnutí

Metoda měření	Látky, které lze rozmělnit na prášek	Látky, které nelze rozmělnit na prášek	Rozsah teplot	Odhadnutá přesnost <sup>a)</sup>	Existující norma
1.4.2.1	ano	ne	273 až 573 K	± 1,0 K	ANSI/AS TM D
1.4.2.2	ano	jen málo látek	293 až 593 K	± 0,5 K	DIN 53736
1.4.2.3	ne	speciálně pro polyamidy	293 až 593 K	± 0,5 K	ISO 1218 (E)
1.4.3	ne	ano	273 až 573 K	± 0,5 K	např. BS 4695
a) Závisí na použitém typu zařízení a stupni čistoty látky					

#### C. Termická analýza

Metoda měření	Látky, které lze rozmělnit na prášek	Látky, které nelze rozmělnit na prášek	Rozsah teplot	Odhadnutá přesnost <sup>a)</sup>	Existující norma
1.4.4.1	ano	ano	173 až 1273 K	do 600 K ± 0,3 K do 1273 K ± 2,0	ASTM E 537 - 76
1.4.4.2	ano	ano	173 až 1273 K	do 600 K ± 0,3 K do 1273 K ± 2,0	ASTM E 537 - 76
a) Závisí na použitém typu zařízení a stupni čistoty látky					

#### D. Bod tečení

Metoda měření	Ropné produkty a olejovité látky	Rozsah teplot	Odhadnutá přesnost <sup>a)</sup>	Existující norma
1.4.5	ano	223 až 323 K	± 3,0 K	ASTM D - 97 - 66
a) Závisí na použitém typu zařízení a stupni čistoty látky				

### 1. 6

#### POPIS METOD

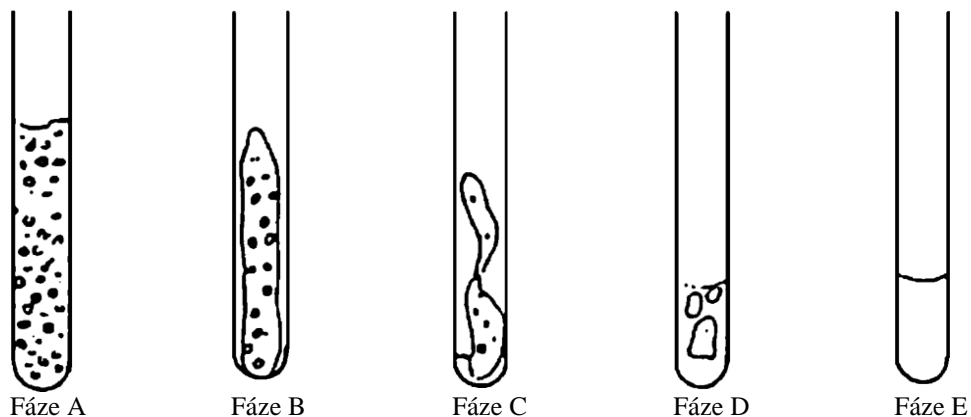
Postupy téměř všech zde uvedených zkušebních metod jsou popsány v národních a mezinárodních normách (viz Příloha 1).

#### 1. 6. 1

##### Metody s kapilárou

Při pomalém vzestupu teploty lze u jemně práškovitých látek obvykle rozlišit stupně tání znázorněné na obrázku 1.

Obrázek 1

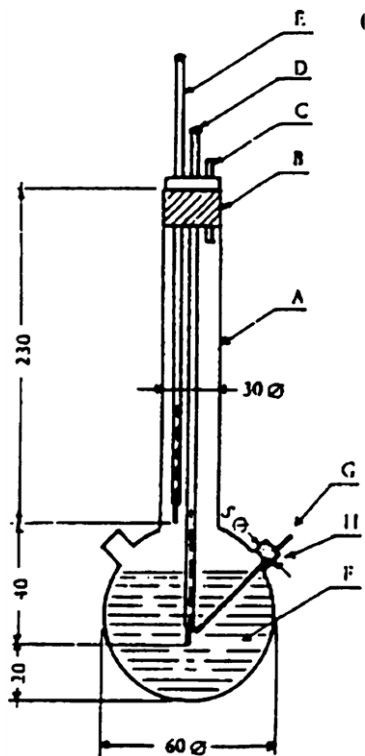


- Fáze A: (Počátek tání): na vnitřní straně trubičky stejnoměrně lpějí jemné kapičky  
 Fáze B: V důsledku smrštění vzorku se mezi vnitřní stěnou a vzorkem tvoří mezera  
 Fáze C: Smrštěný vzorek se začíná hroutit směrem dolů a ztekucuje se  
 Fáze D: Na povrchu se tvoří úplný meniskus, ale značná část vzorku je dosud tuhá.  
 Fáze E: (Konec tání): Vzorek již neobsahuje žádné tuhé částice  
 Při stanovení teploty tání se zaznamenají teploty začátku a konce procesu tání

#### 1. 6. 1. 1 Zařízení pro stanovení teploty tání s kapalinovou lázní

Na obrázku 2 je znázorněna normalizovaná skleněná aparatura pro stanovení bodu tání ( JIS K 0064 ). Všechny rozměry jsou uvedeny v milimetrech.

Obrázek 2



A. Měřicí baňka B. Korková zátka C. Vyrovnání tlaku D. Teploměr E. Pomocný teploměr F. Kapalinová lázeň G. Skleněná kapilární trubička dlouhá 80 - 100 mm, o vnitřním průměru 1,0 mm  $\pm$  0,2 mm a síle stěny 0,2 až 0,3 mm H. Boční hrdlo

#### Kapalinová lázeň

Volba vhodné kapaliny závisí na předpokládané hodnotě teploty tání, např. kapalným parafínem pro teploty tání ne vyšší než 473 K, silikonovým olejem pro teploty tání ne vyšší než 573 K

Pro teploty tání vyšší než 523 K se může použít směs tří hmotnostních dílů kyseliny sírové a dvou hmotnostních dílů síranu draselného. Při práci s tímto typem média je třeba zvláštní opatrnosti.

#### *Teploměr*

Měly by se používat pouze teploměry, které odpovídají požadavkům norem ASTM E 1-71, DIN 12770, JIS K 5001 nebo jiných norem stejné úrovně.

#### *Postup*

Vysušená látka se jemně rozetře v třecí misce a vpraví se do kapilární trubičky na jednom konci zatavené. Po ztuhnutí poklepáním by měla být kapilára naplněna do výšky asi 3 mm. Pro dosažení standardního ztuhnutí se nechá kapilára dopadnout z výšky asi 700 mm skleněnou trubicí na hodinové sklíčko.

Naplněná kapilára se vloží do lázně tak, že střední část rtuťové baňky teploměru se dotýká kapilární trubičky v místě, kde se nachází vzorek. Kapilára se vkládá do lázně při teplotě asi o 10 K nižší než je předpokládaný bod tání.

Kapalinová lázeň se zahřívá tak, že vzestup teploty činí asi 3 K za minutu. Přitom se lázeň musí míchat. Asi 10 K před dosažením očekávané teploty tání se růst teploty sníží na nejvýše 1 K za minutu.

#### *Výpočet*

Teplota tání se vypočte podle vzorce:

$$T = T_D + 0.00016 (T_D - T_E) \cdot n$$

kde

T = korigovaný bod tání v K

T<sub>D</sub> = odečet teploty na teploměru D v K

T<sub>E</sub> = odečet teploty na teploměru E v K

n = počet stupňů, o které rtuťový sloupec teploměru D vyčnívá z kapaliny.

### 1. 6. 1. 2 *Zařízení s kovovým blokem pro stanovení teploty tání*

#### *Přístroj:*

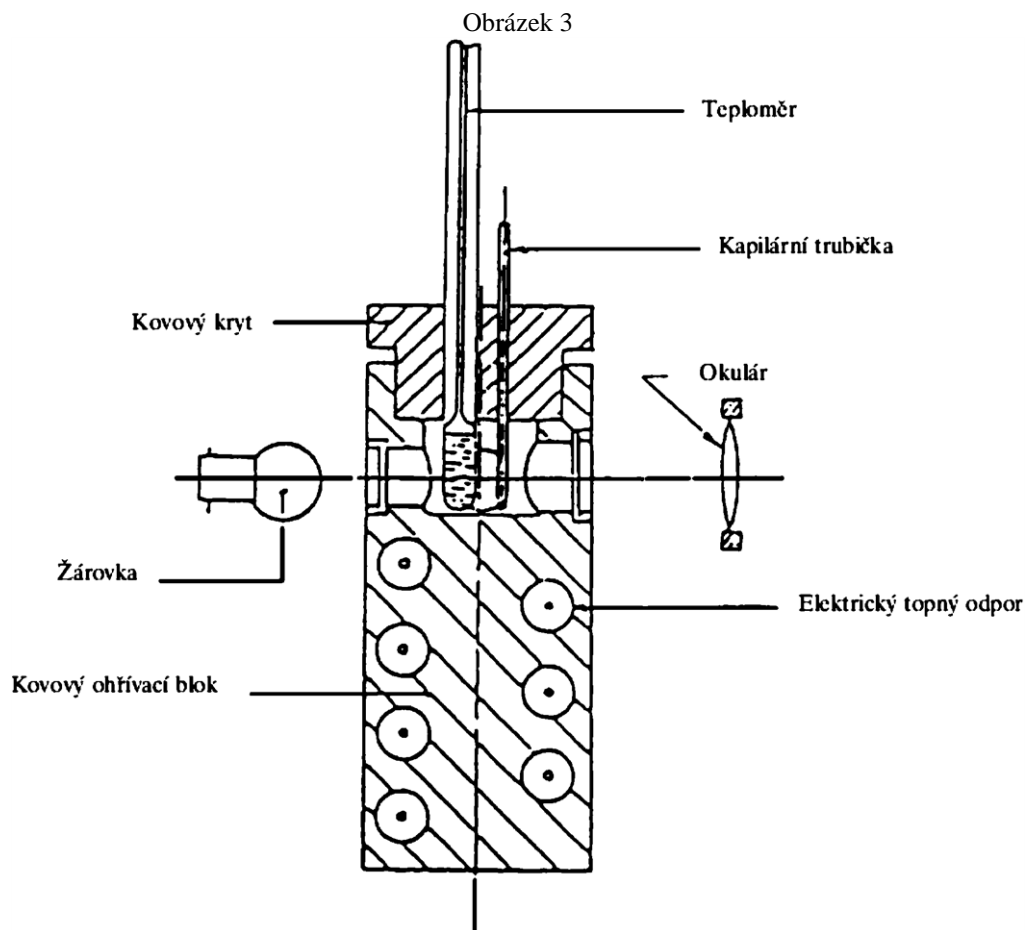
Je tvořen:

- válcovým kovovým blokem, jehož horní část je dutá a tvoří ohřívací komoru (viz obrázek 3)
- kovovou krycí deskou s dvěma nebo více otvory, kterými je možno do kovového bloku zavést trubičky,
- ohřívacím systémem kovového bloku, například elektrickým topným odporem uzavřeným v kovovém bloku,
- regulačním odporem pro regulaci příkonu, je-li použit elektrický ohřev,
- čtyřmi okénky ze žáruvzdorného skla v bočních stěnách ohřívací komory pod pravým úhlem vůči sobě navzájem (před jedním z těchto okének je umístěn okulár pro pozorování kapilární trubičky, ostatní tři okénka slouží k osvětlení vnitřního prostoru žárovkami).
- kapilární trubičkou z tepelně odolného skla zatavenou na jednom konci (viz 1. 6. 1. 1).

#### *Teploměr:*

Podle norem uvedených v 1. 6. 1. 1.

Je rovněž možno použít elektrické měřicí přístroje srovnatelné přesnosti.



### 1.6. 1. 3 *Detekce fotočlánkem*

*Přístroj a postup:*

Přístroj sestává z kovové komory s automatickým ohřívacím zařízením. Tři kapilární trubičky se naplní podle 1. 6. 1. 1 a umístí se do ohřívací komory.

Pro kalibraci přístroje je k dispozici několik lineárních režimů růstu teploty, přičemž vhodný režim lze zvolit předem. Zaznamenává se teplota v ohřívací komoře a teplota vzorku v kapiláře.

### 1. 6. 2 **Zahřívací bloky**

1. 6. 2. 1 *Koflerův zahřívací stolek*  
(viz příloha)

1. 6. 2. 2 *Tavicí mikroskop*  
(viz příloha)

1. 6. 2. 3 *Menisková metoda (pro polyamidy)*  
(viz příloha)

V oblasti bodu tání by měla být rychlost ohřevu menší než  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

1. 6. 3 **Metody stanovení bodu tuhnutí**  
(viz příloha)

1. 6. 4 **Termická analýza**

- 1.6. 4. 1 *Diferenční termická analýza*  
(viz příloha)
1. 6. 4. 2 *Diferenční skanovací kalorimetrie*  
(viz příloha)
1. 6. 5 **Stanovení teploty tekutosti (pour point)**  
(viz příloha)

## 2. **VÝSLEDKY**

V některých případech je nutno provést korekci teploměru.

## 3 **PROTOKOL O ZKOUŠCE**

Protokol o zkoušce by měl obsahovat následující údaje :

- použitou metodu,
- přesnou specifikaci vzorku ( hlavní složka, nečistoty) a informaci o provedeném čištění ( bylo-li provedeno),
- odhad přesnosti.

Jako bod tání se udává střední hodnota z nejméně dvou měření, jejichž výsledky leží v rozmezí přibližné přesnosti (viz tabulky). Leží-li rozdíl teplot počáteční a koncové fáze tání v mezích přesnosti metody, uvede se jako bod tání koncová teplota, jinak je třeba uvést obě teploty,

Některé látky se dříve než je dosaženo bodu tání rozkládají nebo sublimují. Pak je nutné uvést teplotu, při které dochází k pozorovanému jevu.

Je třeba uvést všechny informace a poznámky nutné pro vyhodnocení výsledků, zejména pokud se týkají nečistot a fyzikálního stavu látky.

## 4 **LITERATURA**

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 102, Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, eds. Experimental thermodynamics, Butterworth, London 1975, val. II, 803 - 834
- (3) R. Weissberger ed.: Technique of organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ. New York, 1959, vol. I, part I, Chapter VII.
- (4) I U P A C, Physicochemical measurements: Catalogue of reference materials from national laboratories, Pure and applied chemistry, 1976, Vol. 48, 505 - 515.

## **PŘÍLOHA**

Další technické podrobnosti je možné zjistit například v těchto normách:

### 1 **Kapilární metody**

#### 1.1 **Přístroje pro stanovení bodu tání s kapalinovou lázní**

- ASTM E 324 - 69 Standard Test Method for Relative Initial and Final Melting Points and the Melting Range of Organic Chemicals  
(Standardní metody pro stanovení počáteční a koncové teploty tání a teplotního intervalu tání organických látek)
- BS 4634 Method for the Determination of Melting Point and/or Melting Range  
(Metoda pro stanovení bodu tání a teplotního intervalu tání)
- DIN 53181 Bestimmung des Schmelzintervalles von Harzen nach Kapillarverfahren  
(Stanovení teplotního intervalu tání pevných látek kapilární zkouškou)
- TIS K 00-64 Testing Methods for Melting Point of Chemical Products  
(Metody stanovení bodu tání chemických produktů)



- 1.2 **Přístroje pro stanovení teplot tání s kovovým blokem**  
 DIN 53736 Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen  
 ISO 1218 (E) Plastics - polyamides - determination of „melting point“
- 2 **Zahřívací bloky**
- 2.1 **Koflerův zahřívací stolek**  
 ANSI/ASTM D 3451-76 Standard recommended practices for testing polymeric powder coatings
- 2.2 **Tavicí mikroskop**  
 DIN 53736 Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
- 2.3 **Menisková metoda**  
 ISO 1218 (E) Plastics - polyamides - determination of „melting point“  
 ANSI/ASTM D 3451-76 Standard recommended practices for testing polymeric powder coatings  
 NF T 51-050 Résines de polyamides. Détermination du „point de fusion“. Méthode du ménisque
- 3 **Metody stanovení bodu tuhnutí**  
 BS 4633 Method for the determination of crystallizing point  
 BS 4695 Method for Determination of Melting Point of petroleum wax (Cooling Curve)  
 DIN 51421 Bestimmung des Gefrierpunktes von Flugkraftstoffen, Ottokraftstoffen und Motorenbenzol  
 ISO 2207 Cires de pétrole: détermination de la température de figeage  
 DIN 53175 Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsauren NF T 60-114 Point de fusion des paraffines  
 NF T 20-051 Méthode de détermination du point de cristallisation (point de congélation)  
 ISO 1392 Method for determination of freezing point
- 4 **Termická analýza**
- 4.1 **Diferenční termická analýza**  
 ASTM E 537-76 Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis  
 ASTM E 473-85 Standard definitions of terms relating to thermal analysis  
 ASTM E 472-86 Standard practice for reporting thermoanalytical data  
 DIN 51005 Thermische Analyse, Begriffe
- 4.2 **Diferenční skanovací kalorimetrie**  
 ASTM E 537-76 Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis  
 ASTM E 473-85 Standard definitions of terms relating to thermal analysis  
 ASTM E 472-86 Standard practice for reporting thermoanalytical data  
 DIN 51005 Thermische Analyse, Begriffe
- 5 **Stanovení bodu tekutosti**  
 NBN 52014 Echantillonnage et analyse des produits du pétrole: Point de trouble et point d'écoulement limite - Monster-neming en ontleding van aardolieproducten: Troebelingspunt en vloeipunt  
 ASTM D 97-66 Standard test method for pour point of petroleum oil  
 ISO 3016 Petroleum oils - Determination of pour point.



## II TEPLOTA VARU

### 1 POPIS METOD

Většina dále popsaných metod je založena na doporučeních OECD (1).  
Jejich základní principy jsou uvedeny v literatuře (2), (3).

#### 1.1 ÚVOD

Metody a zařízení zde popsaná je možné použít pro kapaliny a látky s nízkou teplotou tání, pokud nepodléhají chemickým reakcím ještě pod teplotou varu (např. autooxidaci, přesmyku, rozkladu, atd.). Metody lze aplikovat na čisté i znečištěné kapaliny.

Přednost je třeba dát metodám s detekcí fotočlánkem a metodám termické analýzy, protože umožňují určení jak teplot tání, tak teplot varu. Navíc tato měření mohou být prováděna automaticky.

„Dynamická metoda“ má tu výhodu, že ji lze použít i ke stanovení tenze par. Přitom není třeba korigovat teplotu varu na normální tlak (101, 325 kPa), protože ten lze během měření nastavit manostatem.

#### *Poznámky*

Vliv nečistot na stanovení teploty varu závisí ve velké míře na jejich povaze. Jestliže vzorek obsahuje těkavé nečistoty, které mohou ovlivnit výsledky, může být látka přečištěna.

#### 1.2 DEFINICE A JEDNOTKY

Standardní teplota varu je definována jako teplota, při které tenze páry dané kapaliny činí 101,325 kPa.

Jestliže se měření teploty varu neprovádí za normálního tlaku, lze využít závislosti tenze páry na teplotě popsané Clausiusovou-Clapeyronovou rovnicí:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3RT} + \text{konst.}$$

kde

p = tenze par látky v Pa,

$\Delta H_v$  = výparné teplo v J mol<sup>-1</sup>,

R = univerzální molární plynová konstanta = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,

T = termodynamická teplota v K.

Teplota varu se uvádí s udáním okolního tlaku při měření.

*Přepočty:*

Tlak (jednotka: kPa )

100 kPa = 1 bar = 0,1 MPa

(jednotka „bar“ je nadále přípustná, její používání se však nedoporučuje).

133 Pa = 1 mm Hg = 1 torr

(jednotky „mm Hg“ a „torr“ nejsou povoleny).

1 atm = standardní atmosféra. = 101 325 Pa

(jednotka „atm“ není povolena).

Teplota (jednotka : K)

$$t = T - 273,15$$

t : Celsiova teplota, stupeň Celsia (°C)

T: termodynamická teplota, kelvin (K)

#### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY

Pokud se studuje nová látka, není nutné vždy používat referenční látky. Referenční látky by měly sloužit především k občasné kontrole měřicí metody a k vzájemnému porovnávání výsledků získaných různými metodami.

Některé kalibrační látky je možné nalézt u metod uvedených v příloze.

#### 1.4 PRINCIP METODY

Pět metod stanovení teploty varu (teplotního rozmezí varu) je založeno přímo na měření této teploty,

další dvě využívají termální analýzy.

#### 1. 4. 1 Stanovení ebulliometrem

Ebulliometry byly původně vyvinuty pro stanovení molekulové hmotnosti na základě zvýšení teploty varu. Jsou však vhodné i pro přesná měření teploty varu. Velmi jednoduchý přístroj je popsán v ASTM D 1120-72 (viz příloha). V tomto přístroji se kapalina zahřívá za rovnovážných podmínek při atmosférickém tlaku, dokud nezačne vřít.

#### 1. 4. 2 Dynamická metoda

Metoda zahrnuje měření teploty kondenzace páry termočlánkem nebo rtuťovým teploměrem ve zpětném toku (refluxu) za varu. U této metody je možné měnit tlak.

#### 1. 4. 3 Destilační metoda pro teplotu varu

Metoda zahrnuje destilaci kapaliny a měření teploty kondenzace páry, přičemž se současně stanovuje i množství destilátu.

#### 1. 4. 4 Postup podle Siwoloboffa

Vzorek se zahřívá ve zkumavce, která je ponořena do tepelné lázně. Do zkumavky se vzorkem je zasunuta zatavená kapilární trubička, v jejíž spodní části se nachází vzduchová bublinka.

#### 1. 4. 5 Detekce fotočlánkem

Při použití principu unikajících bublinek podle Siwoloboffa se provádí automatické fotoelektrické měření.

#### 1. 4. 6 Diferenční termická analýza

Studovaná a referenční látka se zahřívají tímtež teplotním programem a měří se teplotní rozdíl mezi studovanou a referenční látkou jako funkce teploty. Jestliže u studované látky dojde k fázovému přechodu, který je spojen se změnou entalpie, je tato změna indikována jako endotermická odchylka (var) od základní linie záznamu.

#### 1. 4. 7 Diferenční skanovací kalorimetrie

Na studovanou a referenční látku se působí stejným (řízeným) teplotním programem a zaznamenává se rozdíl elektrického příkonu mezi oběma vzorky jako funkce teploty. Měřená energie je energie potřebná k zachování nulového teplotního rozdílu mezi studovanou a referenční látkou. Jestliže u studované látky dojde k fázovému přechodu, který je spojen se změnou entalpie, je tato změna indikována jako endotermická odchylka (var) od základní linie záznamu.

#### 1. 5 KRITÉRIA KVALITY

Použitelnost a přesnost jednotlivých postupů stanovení teploty varu a teplotního rozmezí varu jsou patrné z tabulky 1.

TABULKA 1. POROVNÁNÍ METOD STANOVENÍ TEPLoty VARU

Metoda měření	Odhad přesnosti	Existující norma
1. 4. 1	$\pm 1,4 \text{ K (do } 373 \text{ K)}^{1)2)} \pm 2,5 \text{ K (do } 600 \text{ K)}^{1)2)}$	ASTM D 1120 - 72 <sup>1)</sup>
1. 4. 2	$\pm 0,5 \text{ K (do } 600 \text{ K)}^2)$	
1. 4. 3 (rozmezí varu )	$\pm 0,5 \text{ K (do } 600 \text{ K)}$	ISO/R 918, DIN 53171, BS 4591/71
1. 4. 4	$\pm 2 \text{ K (do } 600 \text{ K)}^2)$	
1. 4. 5	$\pm 0,3 \text{ K (při } 373)^2)$	
1. 4. 6	$\pm 0,5 \text{ K (do } 600 \text{ K)} \pm 2,0 \text{ K (do } 600 \text{ K)}$	ASTM E 537 - 76
1. 4. 7	$\pm 0,5 \text{ K (do } 600 \text{ K)} \pm 2,0 \text{ K (do } 600 \text{ K)}$	ASTM E 537 - 76

<sup>1)</sup> Tato přesnost platí pouze pro jednoduchý přístroj, popsáný např. ASTM D 1120 - 72; užitím dokonalejšího přístroje může být zlepšena <sup>2)</sup> Platí jen pro čisté látky. Užití metody za jiných okolností by mělo být zdůvodněno.

## 1. 6 POPIS METOD

V mezinárodních a národních normách bylo popsáno několik metod (viz příloha).

### 1. 6. 1 Ebulliometr

Viz příloha.

### 1. 6. 2 Dynamická metoda

Viz metoda IV pro stanovení tenze par.

Zaznamenaná se teplota varu naměřená při tlaku 101,325 kPa.

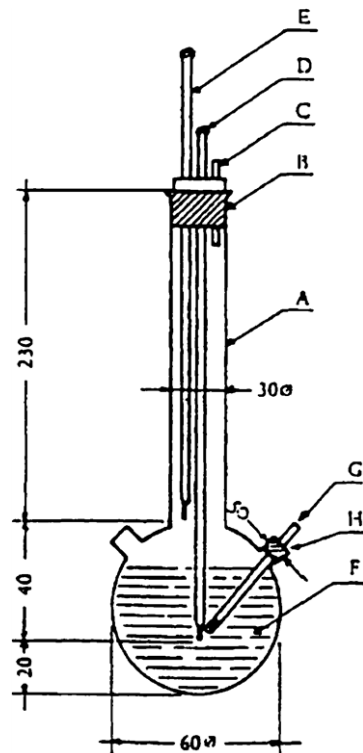
### 1. 6. 3 Destilační metoda (stanovení teplotního intervalu varu)

Viz příloha.

### 1. 6. 4 Postup podle Siwoloboffa

Vzorek se zahřívá ve zkumavce o průměru asi 5 mm v přístroji pro stanovení teploty tání (viz obrázek 1).

Obrázek 1 znázorňuje typ normované aparatury pro stanovení teploty tání a teploty varu ( JIS K 0064), (vyrobena ze skla, všechny rozměry v mm)

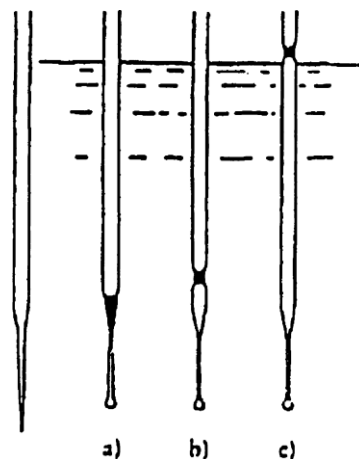


Obrázek 1

A. Měřicí nádoba B. Korková zátka C. Vyrovnání tlaku D. Teploměr E. Pomocný teploměr F. Kapalinová lázeň G. Zkumavka o vnějším průměru max. 5 mm, v níž je vložena kapilára délky asi 100 mm, o vnitřním průměru 1,0 mm a síle stěny 0,2 - 0,3 mm H. Boční hrdlo

Do zkumavky se vloží kapilární trubička zatavená asi 1 cm nad spodním koncem (varná kapilára), přičemž zatavená část kapiláry musí ležet pod hladinou zkoumaného vzorku. Zkumavka obsahující kapiláru se upevní buď pryžovou páskou nebo držákem z boku k teploměru (viz obrázek 2).

Obrázek 2 Princip podle Siwoloffa  
Obrázek 3  
Modifikovaný princip



Kapalina použitá jako lázeň se volí podle teploty varu. Pro teploty 573 K je možné použít silikonový olej. Parafinový olej lze používat pouze do 473 K. Ohřev lázně by měl zpočátku probíhat rychlostí 3 K.min<sup>-1</sup>. Topná lázeň musí být míchána. Přibližně 10 K před předpokládaným bodem varu se sníží rychlost ohřevu na méně než 1 K.min<sup>-1</sup>. Krátce před dosažením teploty varu začnou z varné kapiláry unikat bublinky.

Teploty varu je dosaženo, když při ochlazování řetízek bublinek náhle ustane a kapalina začne v kapiláře stoupat. Příslušný údaj teploměru je roven teplotě varu zkoumané látky.

Modifikovanou metodou (obrázek 3) se teplota varu stanovuje v kapiláře pro stanovení teploty tání. Ta se vytáhne do tenké špičky dlouhé asi 2 cm (a) a do ní se nasaje malé množství vzorku. Otevřený konec tenké části kapiláry se zataví tak, že na konci je malá vzduchová bublinka. Při zahřívání v aparatuře pro stanovení teploty tání se vzduchová bublinka rozpíná (b). Teplota varu odpovídá teplotě, při které sloupeček zkoumané látky dosáhne hladiny kapalinové lázně (c).

#### 1. 6. 5 **Detekce fotočlánekem**

Vzorek se zahřívá v kapilární trubičce v kovovém bloku.

Otvory v bloku se světelný paprsek usměrní tak, aby procházel látkou na přesně kalibrovaný fotočlánek.

Při zvyšování teploty vzorku stoupají z kapiláry jednotlivé vzduchové bublinky. Při dosažení teploty varu počet bublinek výrazně vzroste. To vede ke změně intenzity světla zaznamenané fotočlánekem a vyvolá signál v měřicím přístroji, který zaznamená teplotu změnou platinovým odporovým teploměrem umístěným v bloku.

Tento postup je zvláště vhodný, protože umožňuje stanovení teplot nižších než laboratorní teplota až do 253,15 K (-20 °C), bez jakékoli úpravy aparatury. Pouze je třeba umístit přístroj v chlazeném prostoru nebo v chladičí lázni .

#### 1. 6. 6 **Termická analýza**

##### 1. 6. 6. 1 *Diferenční termická analýza*

Viz příloha.

##### 1. 6. 6. 2 *Diferenční skanovací kalorimetrie*

Viz příloha

## 2 **VÝSLEDKY**

Při malých odchylkách od normálního tlaku (nejvýše  $\pm 5$  kPa) se zjištěné hodnoty teploty varu přepočítávají na  $T_n$  pomocí Sidneyovy - Youngovy rovnice:

$$T_n = T + (f_T \cdot \Delta p)$$

kde:

$\Delta p$  = (101,325 - p) [pozor na znaménko],

p = naměřený tlak v kPa,

$f_T$  = činitel charakterizující závislost teploty varu na tlaku v K.kPa<sup>-1</sup>,

T = změřená teplota varu v K,

$T_n$  = teplota varu korigovaná na normální tlak v K.

Korekční činitele pro teplotu  $f_T$  a rovnice pro jejich aproximaci jsou uvedeny pro řadu látek ve zmíněných mezinárodních a národních normách.

Například metoda podle DIN 53 171 uvádí přibližné korekce pro rozpouštědla obsažená v nátěrových hmotách takto:

TABULKA 2: TEPLOTNÍ KOREKČNÍ ČINITELE  $f_T$

Teplota T (K)	Korekční činitel $f_T$ (K.kPa <sup>-1</sup> )
323,15	0,26
348,15	0,28
373,15	0,31
398,15	0,33
423,15	0,35
448,15	0,37
473,15	0,39
498,15	0,41
523,15	0,44
548,15	0,45
573,15	0,47

3

### PROTOKOL O ZKOUŠCE

Protokol o zkoušce by měl obsahovat následující údaje:

- použitou metodu,
- přesnou specifikace vzorku (hlavní složka a nečistoty) a informaci o provedeném čištění (bylo-li provedeno),
- odhad přesnosti

Jako teplota varu se udává střední hodnota nejméně ze dvou měření, jejichž výsledky leží v rozmezí přesnosti podle tabulky 1.

Je třeba uvést naměřené teploty varu a jejich střední hodnotu, dále hodnotu tlaku v kPa, při kterém byla měření provedena. Tlak by měl ležet co nejbližší normálnímu tlaku. Dochází-li k varu zkoumané látky nad určitým teplotním rozmezím, mělo by toto rozmezí být uvedeno. Pro všechny výsledky by měly být uvedeny odhady přesnosti.

Je třeba uvést všechny informace a poznámky užitečné pro vyhodnocení výsledků, zejména pokud jde o nečistoty a skupenství látky.

4

### LITERATURA

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 103 - Decision of the Council C (81) 30 Final
- (2) IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, editors, Experimental thermodynamics, Butterworth, London 1975, volume II.
- (3) R. Weissberger, ed.: Technique of organic chemistry, Physical methods of Organic chemistry, Third Edition, Interscience Publications, New York, 1959, volume I, Part I, Chapter VIII.

## PŘÍLOHA

Další technické podrobnosti je možné nalézt například v těchto normách:

- 1           **Ebuliometr**  
ASTM D 1120 - 72 Standard Test Method for Boiling Point of Engine Antifreezes
- 2           **Destilační postupy (teplotní interval varu )**  
ISO/R 918           Method for Distillation (Distillation Yield and Distillation Range)  
BS 4349/68           Method for the Determination of Distillation of Petroleum Products  
BS 4591/71           Method for the Determination of Distillation Characteristics.  
DIN 53171           Lösungsmittel für Anstrichstoffe, Bestimmung des Siedeverlaufes.  
NF T 20 - 608       Distillation: determination du rendement et de l'intervalle de distillation
- 3           **Diferenční termická analýza a diferenční skanovací kalorimetrie**  
ASTM E 537 - 76   Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis.  
ASTM E 473 - 85   Standard definitions of terms relating to thermal analysis  
ASTM E 472 - 86   Standard practice for reporting thermoanalytical data.  
DIN 51005           Thermische Analyse: Begriffe.



### III RELATIVNÍ HUSTOTA

#### 1 POPIS METOD

Popsané metody vycházejí z doporučení OECD (1). Základní principy jsou uvedeny v literatuře (2).

##### 1.1 ÚVOD

Metody stanovení relativní hustoty, které jsou zde popsány, platí pro tuhé látky a kapaliny bez jakýchkoli požadavků na jejich čistotu. Jednotlivé metody, kterých je možno použít, jsou uvedeny v tabulce 1.

##### 1.2 DEFINICE A JEDNOTKY

Relativní hustota ( $D_4^{20}$ ) tuhých látek nebo kapalin je poměr mezi hmotností určitého objemu sledované látky, měřenou při 20 °C, a hmotnosti stejného objemu vody, stanovenou při 4 °C. Relativní hustota nemá žádný rozměr.

Hustota látky

$$\rho = \frac{m}{v} \left[ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \right]$$

kde:

$m$  = hmotnost látky v kg

$v$  = objem látky v  $\text{m}^3$ .

##### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY (1) (3)

Referenční látky není nutné používat ve všech případech, kdy se studuje nová látka. Referenční látky by měly sloužit zejména k občasné kalibraci měřicího uspořádání a k porovnání výsledků při použití jiných metod.

##### 1.4. PRINCIP METOD

Používají se čtyři skupiny metod.

###### 1.4.1 Vztlakové metody

###### 1.4.1.1 *Areometry (pro kapaliny)*

K dostatečně přesnému a rychlému stanovení hustoty je možno použít areometry, kterými se hustota dané kapaliny stanoví odečtem hloubky ponoření plovoucího areometru na kalibrované stupnici.

###### 1.4.1.2 *Hydrostatické váhy (pro kapaliny a tuhé látky)*

Ke stanovení hustoty vzorku je možné využít rozdíl mezi jeho hmotností stanovenou na vzduchu a ve vhodné kapalině (např. vodě).

U tuhých látek je změřená hustota reprezentativní jen pro daný vzorek. Při stanovení hustoty kapalin se zváží těleso známého objemu nejdříve na vzduchu a potom v kapalině.

###### 1.4.1.3 *Metoda ponořené kuličky (pro kapaliny) (4)*

Touto metodou se určí hustota kapaliny z rozdílu mezi výsledky vážení kuličky známého objemu před a po její ponoření do zkoumané kapaliny.

###### 1.4.2 Pyknetrické metody

Pro tuhé látky a kapaliny je možné použít pyknetrů různých tvarů. Hustota se vypočte z rozdílu výsledků vážení plného a prázdného pyknetru a z jeho známého objemu.

###### 1.4.3 Vzduchový srovnávací pyknetr (pro tuhé látky)

Hustotu tuhé látky v libovolné formě je možné měřit při laboratorní teplotě plynovým srovnávacím pyknetrem. Objem látky se změří ve vzduchu nebo inertním plynu v kalibrovaném válci vhodného objemu. Pro výpočet hustoty se po skončení měření objemu provede zvážení.

1. 4. 4 **Oscilační densitometr** (5) (6) (7)

Hustotu kapaliny je možné měřit oscilačním densitometrem. V mechanickém oscilátoru, zkonstruovaném ve tvaru trubice U, se vyvolávají kmity. Kmitočet, který se ustálí, závisí na hmotnosti oscilátoru. Po naplnění vzorkem se rezonanční kmitočet oscilátoru změní. Přístroj je nutné kalibrovat dvěma kapalinami o známé hustotě, které by měly být voleny pokud možno tak, aby hustota měřeného vzorku ležela mezi jejich hustotami.

1. 5 **KRITÉRIA KVALITY**

Použitelnost metod pro stanovení relativní hustoty je uvedena v tabulce.

1. 6 **POPIS METOD**

Technické podrobnosti mohou být nalezeny v normách, které jsou uvedeny v poloze. Zkoušky je třeba provádět při 20 °C, přičemž je třeba uskutečnit nejméně dvě měření.

2 **VÝSLEDKY**

Viz normy.

3 **PROTOKOL O ZKOUŠCE**

Protokol o zkoušce by měl obsahovat:

- použitou metodu,
- přesnou specifikaci vzorku ( hlavní složka a nečistoty) a informaci o provedeném čištění (bylo-li provedeno).

Relativní hustotu ( $D_4^{20}$ ) je třeba uvést podle odstavce 1.2 společně se skupenstvím měřené látky.

Je třeba uvést všechny informace a poznámky důležité pro vyhodnocení výsledků, zejména co se týká nečistot a skupenství látky.

TABULKA: POUŽITELNOST METOD PRO STANOVENÍ HUSTOTY

Metoda měření	Hustota		Nejvyšší možná hodnota dynamické viskozity	Existující normy
	tuhá látka	kapalina		
1. 4. 1. 1 Aerometr		ano	5 Pa s	ISO 387, ISO 649-2, NF T 20-050
1. 4. 1. 2 Hydrostatické váhy:				
a) tuhé látky b) kapaliny	ano	ano	5 Pa s	ISO 1183 (A) ISO 901 a 758
1. 4. 1. 3 Metoda ponořené kuličky		ano	20 Pa s	DIN 53217
1. 4. 2 Pyknometr:				ISO 3507 ISO 1183 ( B ) NF T 20-053 ISO 758
a) tuhé látky b) kapaliny	ano	ano	20 Pa s	
1. 4. 3 Vzduchový srovnávací pyknometr	ano			DIN 55990, část 3, DIN 53243
1. 4. 4 Oscilační densitometr		ano	5 Pa s	

4 **LITERATURA**

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 109, Decision of the Council C (81) 30 final.
- (2) R. Weissberger ed., Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3 rd ed., Chapter IV, Interscience Publ., New York, 1959, vol. I, Part I

- (3) IUYAC, Recommended reference materials for realization of physico-chemical properties - Pure and applied chemistry, 1976, vol. 48, 508.
- (4) Wagenbreth, H., Die Tauchkugel zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten, Technisches Messen tm, 1979, vol. II, 427 - 430
- (5) Leopold, H., Die digitale Messung von Flüssigkeiten, Elektronik, 1970, vol. 19, 297 - 302.
- (6) Baumgarten, D., Füllmengenkontrolle bei vorgepackten Erzeugnissen - Verfahren zur Dichtebestimmung bei flüssigen Produkten und ihre praktische Anwendung, Die Pharmazeutische Industrie. 1975, vol. 37, 717 - 726.
- (7) Riemann, I., Der Einsatz der digitalen Dichtemessung im Brauereilaboratorium, Brauwissenschaft, 1976, vol. 9, 253 - 255.

## PŘÍLOHA

Další technické podrobnosti je možné nalézt například v těchto normách:

### 1 **Metody založené na vztlaku**

#### 1.1 **Areometr**

- DIN 12790, ISO 3 87 Hydrometer, general instructions  
 DIN 12791 Part I: Density hydrometers, construction, adjustment and use  
 Part II: Density hydrometers, standardized sizes, designation.  
 Part III: Use and test.  
 ISO 649-2 Laboratory glassware: Density Hydrometers for general purpose.  
 NF T 20 - 050 Chemical products for industrial use - Determination of density of liquids - Areometric method.  
 DIN 12793 Laboratory glassware: range find hydrometers.

#### 1.2 **Hydrostatické váhy**

Pro tuhé látky:

- ISO 1183 Method A: Methods for determining the density and relative density of plastics including cellular plastics.  
 NF T 20 - 049 Chemical products for industrial use - Determination of the density of solids other than powders and cellular products - hydrostatic balance method.  
 ASTM - D - 792 Specific gravity and density of plastics by displacement.  
 DIN 53479 Testing of plastics and elastomers, determination of density.

Pro kapaliny

- DIN 51757 Testing of mineral oils and related materials, determination of density.  
 ASTM D 941-55, ASTM D 1296-67 a ASTM D1481-62  
 ASTM D 1298 Density, Specific gravity or API gravity of crude Petroleum and liquid Petroleum Products by Hydrometer Method  
 BS 4714 Density, Specific gravity or API gravity of crude Petroleum and liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

#### 1.3 **Metoda ponořené kuličky**

- DIN 53217 Testing of paints, varnishes and similar coating materials, determination of density, immersed body method

### 2 **Pyknometrické metody**

#### 2.1 Pro kapaliny:

- ISO 3507 Pyknometers.  
 ISO 758 Liquid chemical products, determination of density at 20 °C.

	DIN 12797	Gay - Lussac pycnometer (for non-volatile liquids which are not too viscous).
	DIN 12798	Lipkin pycnometer (for liquids with a kinematic viscosity of less than $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 15 °C).
	DIN 12800	Sprengel pycnometer (for liquids as DIN 12798).
	DIN 12801	Reischauer pycnometer (for liquids with a kinematic viscosity of less than $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 20 °C, applicable in particular also hydrocarbons and aqueous solutions as well as to liquids with higher vapour pressure, approximately 1 bar at 90 °C).
	DIN 12806	Hubbard pycnometer (for viscous liquids of all types - which do not have too high a vapour pressure, in particular also to paints, varnishes and bitumen).
	DIN 12807	Bingham pycnometer (for liquids, as in DIN 12801).
	DIN 12808	Jaulmes pycnometer (in particular for ethanol - water mixture).
	DIN 12809	Pycnometr with ground - in thermometer and capillary side tube (for liquids which are not too viscous).
	DIN 53217	Testing of paints, varnishes and similar products, determination of density by pycnometer.
	DIN 51757	Point 7: Testing of mineral oils and related materials, determination of density.
	ASTM D 297	Section 15, Rubber Products - Chemical Analysis. (Oddíl 15: Výrobky z gumy - chemická analýza)
	ASTM D 2111	Method C, Halogenated organic compounds.
	BS 4699	Method for Determination of Specific Gravity and Density of Petroleum Products (Graduated Bicapillary Pycnometer Method).
	BS 5903	Method for Determination of Relative Density and Density of Petroleum Products by the Capillary - Stopped Pycnometer Method.
	NF 20 - 053	Chemical products for industrial use - Determination of density of solids in powder and liquids - Pycnometric method.
2.2	Pro tuhé látky: ISO 1183	Method E: Methods for Determining the Density and Relative Density of Plastics excluding Cellular Plastics.
	NF T 20 - 053	Chemical products for industrial use - Determination of density of solids in powder and liquids - Pycnometric method.
	DIN 19583	Determination of the density of soils.
3	<b>Vzduchové srovnávací pycnometry</b>	
	DIN 55990	Part 3: Prüfung von Anstrichstoffen und ähnlichen Beschichtungsstoffen, Pulverlack, Bestimmung der Dichte.
	DIN 53243	Anstrichstoffe, Chlorhaltige Polymere, Prüfung.

## IV TENZE PAR

### 1 POPIS METOD

Většina zde popsaných metod vychází z doporučení OECD a). Základní principy jsou uvedeny v literatuře (2) a (3).

#### 1.1 ÚVOD

Pro provádění zkoušky je užitečné mít předběžné informace o struktuře a o teplotách tání a varu zkoumané látky.

Neexistuje žádná metoda vhodná pro celou oblast měření tenze par. Proto je pro měření tenze par v rozmezí od  $< 10^{-4}$  Pa do  $10^5$  Pa doporučeno několik metod.

Tenze par dané látky je ovlivněna nečistotami v ní obsaženými. Vliv nečistot na tenzi par závisí ve značné míře na jejich druhu.

Je-li ve vzorku přítomné snadno těkavé rozpouštědlo, které by mohlo ovlivnit výsledek, měla by být látka přečištěna. Je-li to požadováno, může být měřen tlak par i u vzorku technické kvality.

U některých zde popsaných metod jsou užívány aparatury s kovovými díly.

Tato skutečnost by měla být brána v úvahu při zkoušení korozivních látek.

#### 1.2 DEFINICE A JEDNOTKY

Tenze par dané látky je definována jako tlak nasycené páry nad tuhou nebo kapalnou látkou. Při termodynamické rovnováze je tenze par čisté látky výlučně funkcí teploty.

Jednotkou soustavy SI pro tlak je pascal (Pa).

Dále jsou uvedeny některé dříve používané jednotky s odpovídajícími přepočítacími faktory:

1 torr (1 mm Hg) =  $1,333 \cdot 10^2$  Pa

1 fyzikální atmosféra (atm) =  $1,013 \cdot 10^5$  Pa

1 bar =  $10^5$  Pa

Jednotkou teploty v soustavě SI je kelvin (K).

Univerzální molární plynová konstanta R má hodnotu  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Závislost tenze par na teplotě je popsána Clausiusovou - Clapeyronovou rovnicí

$$\log p = \frac{\Delta H_V}{2,3RT} + \text{konst.}$$

kde

p = tenze par látky v Pa

$\Delta H_V$  = výparné teplo v  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

R = univerzální plynová konstanta v  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = termodynamická teplota v K

#### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY

Referenční látky není nutné používat ve všech případech, ve kterých se zkoumá nová látka. Referenční látky by měly sloužit především k občasné kalibraci měřícího uspořádání a k porovnávání výsledků při použití různých metod.

#### 1.4 PRINCIP METOD

Pro stanovení tenze par je navrženo sedm metod, které je možné používat v různých oblastech hodnot tenze par. Každou z metod se stanovuje tenze par při různých teplotách. V omezeném rozsahu teplot je logaritmus tenze par čisté látky nepřímo úměrný teplotě.

##### 1.4.1 Dynamická metoda

Při dynamické metodě se měří teplota varu při určitém zadaném tlaku.

Doporučená oblast měření :  $10^3$  Pa až  $10^5$  Pa,

Tato metoda se rovněž doporučuje pro stanovení teploty varu, kde je vhodná až do teploty 600 K.

- 1.4. 2 **Statická metoda**  
 Při této metodě se měří tlak páry, který se ustaví při termodynamické rovnováze v uzavřeném systému při dané teplotě nad danou látkou.  
 Metoda se hodí pro jednosložkové i vícesložkové systémy  
 Doporučená oblast měření : 10 Pa až  $10^5$  Pa.  
 Při dodržování potřebné pečlivosti může být tato metoda použita též pro oblast od 1 do 10 Pa.
1. 4. 3 **Isoteniskop**  
 Tato normovaná metoda je rovněž založena na statickém postupu, všeobecně však není vhodná pro vícesložkové systémy. Bližší informace je možné získat v metodě ASTM D - 2879 - 86.  
 Doporučená oblast měření:  $10^2$  Pa až  $10^5$  Pa.
1. 4. 4 **Efusní metoda: Váhy pro měření tenze par**  
 Ve vakuu se stanoví množství látky, které opustí měřicí celu za časovou jednotku otvorem známé velikosti tak, že může být zanedbán návrat látky do měřicí cely (např. měřením impulsů generovaných citlivými vahami nebo stanovením ztráty hmotnosti).  
 Doporučená oblast měření:  $10^{-3}$  Pa až 1 Pa.
1. 4. 5 **Efusní metoda: Měření hmotnostního úbytku záchytem parní fáze**  
 Metoda je založena na stanovení hmotnosti zkoušené lhalý unikající ve formě par za jednotku času z Knudsenovy komůrky (4) mikrodýzou za podmínek vysokého vakua. Hmotnost difundujících par může být zjištěna buď stanovením úbytku hmotnosti komůrky, nebo kondenzací par při nízké teplotě a stanovením jejich množství chromatografickou analýzou. Tlak par se vypočte s použitím Herzovy-Knudsenovy rovnice.  
 Doporučená oblast měření :  $10^{-3}$  až 1 Pa
1. 4. 6 **Metoda sycení plynu**  
 Nad zkoumanou látkou se vede proud inertního plynu tak, že se sytí jejími parami. Tyto páry se zachycují ve vhodném lapači. Měří se množství látky, které se transportuje známým množstvím nosného plynu. Z něho se vypočte tenze par při zadané teplotě.  
 Doporučená oblast:  $10^{-4}$  až 1 Pa.  
 Při dodržování potřebné pečlivosti může být tato metoda použita též pro oblast od 1 do 10 Pa.
1. 4. 7 **Rotující tělísko**  
 V zařízení s rotujícím tělískem je měřicím prvkem malá ocelová kulička zavěšená v magnetickém poli, rotující vysokou rychlostí. Tenze plynu se odvozuje ze zpomalení ocelové kuličky, které je úměrné tlaku plynu.  
 Doporučená oblast měření:  $10^{-4}$  až 0,5 Pa.
1. 5 **KRITÉRIA JAKOSTI**  
 V tabulce je uvedeno srovnání jednotlivých metod stanovení tenze par z hlediska jejich použitelnosti, opakovatelnosti, reprodukovatelnosti, oblasti měření a existujících norem.

TABULKA: KRITÉRIA JAKOSTI

Metoda měření	Látka		Odhad opakovatelnosti <sup>1)</sup>	Odhad reprodukovatelnosti <sup>1)</sup>	Doporučená oblast	Existující normy
	tuhá	kapalná				
1. 4. 1 Dynamická metoda	s nízkou teplotou tání	ano	do 25%	do 25%	$10^3$ Pa až $2 \times 10^3$ Pa	
			1 až 5%	1 až 5%	$2 \times 10^3$ Pa až $10^5$ Pa <sup>2)</sup>	

1. 4. 2 Statická metoda	ano	ano	5 až 10%	5 až 10%	10 Pa až $10^5$ Pa	NFT 20-048(5)
1. 4. 3 Isoteniskop	ano	ano	5 až 10%	5 až 10%	$10^2$ Pa až $10^5$ Pa	ASTM - D 2879 - 86
1. 4. 4 Efusní metoda - váhy pro měření tenze par	ano	ano	5 až 20%	do 50%	$10^{-3}$ Pa až 1 Pa	NFT 20-047(6)
1. 4. 5 Efusní metoda - měření úbytku par	ano	ano	10 až 30%		$10^{-3}$ Pa až 1 Pa	
1. 4. 6 Metoda sycení plynu	ano	ano	10 až 30%	do 50%	$10^{-4}$ Pa až 1 Pa <sup>2)</sup>	
1. 4. 7 Metoda rotujícího tělíska	ano	ano	10% až 20%		$10^{-4}$ Pa až 0,5 Pa	
1) V závislosti na stupni čistoty látky 2) Metody mohou být při pečlivém provedení použity také pro rozmezí 1 až 10 Pa						

## 1. 6 POPIS METOD

### 1. 6. 1 Dynamická metoda

#### 1. 6. 1. 1 Aparatura

Aparatura je obecně tvořena varnou nádobou s nasazeným chladičem ze skla nebo kovu (obrázek 1) a odpovídajícím zařízením pro regulaci a měření teploty a tlaku. Typ aparatury znázorněný na obrázku je ze žáruvzdorného skla a skládá se z 5 součástí:

z velké, částečně opláštěné trubice se zábrusovým spojem, z chladiče, z chladicí baňky a ze vpusti.

Skleněný válec s Cottrellovou vývěvou je umístěn ve varné část trubice. Má uvnitř zdrsňený povrch ze slinutého skla, aby se zabránilo „skrytému“ varu.

Teplota se měří pomocí vhodného teplotního čidla (např. odporovým teploměrem, plášťovým termoelektrickým článkem) zasunutého do aparatury až k místu měření (obrázek 1) přes vhodnou spojku s vnějším zábrusem.

Nezbytné je vytvořit spojení k regulátoru tlaku a k měřicímu zařízení.

Přes kapiláru je s měřicí aparaturou spojena kulatá baňka, která slouží jako vyrovnávací objem.

Pro ohřev varné nádoby je do skleněné aparatury zespodu zevně zavedena topná vložka. Požadovaná intenzita proudu pro ohřev se nastavuje a reguluje s využitím termočlánku.

Potřebný podtlak mezi  $10^2$  Pa a přibližně  $10^5$  Pa se dosáhne pomocí vývěvy.

K měření a regulaci tlaku vzduchu nebo dusíku (měřicí rozsah přibližně  $10^2$  až  $10^5$  Pa) a k ventilaci se použije vhodný ventil,

Tlak je snímán manometrem.

#### 1. 6. 1. 2 Postup měření

Pro stanovení tenze par vzorku se měří jeho teploty varu při různých tlacích mezi asi  $10^3$  a  $10^5$  Pa. Teploty varu (nebo rovnováhy varu v případě směsí) je dosaženo, když se teplota při konstantním tlaku ustálí. Tato metoda se nehodí pro měření látek, které pění.

Látka se umístí do čisté suché vzorkovnice. Během plnění mohou u tuhých látek, které nejsou ve formě prášku, vznikat problémy, tyto se však dají obejít zahřátím chladicího pláště. Po naplnění se aparatura uzavře přírubou a látka se odplyní. Poté se nastaví nejnižší požadovaný tlak a zapne se ohřev. Současně se připojí teplotní čidlo k zapisovači.

Rovnováhy je dosaženo, když při konstantním tlaku je možné odečíst konstantní teplotu varu. Zvláštní pozornost se musí věnovat tomu, aby se zabránilo prudkému uvolňování par během varu. Navíc musí být zajištěna kompletní kondenzace na chladiči. Při stanovování tlaku par u nízkotajících pevných látek se musí dbát na to, aby se nezaplnil kondenzátor usazeninami.

Po zaznamenání naměřeného rovnovážného teplotního bodu se nastaví vyšší tlak. Takto se pokračuje až se dospěje k tlaku  $10^5$  Pa (celkem asi 5 až 10 měření). Pro kontrolu je potřebné stanovení opakovat

při klesajících hodnotách tlaku.

## 1.6.2 Statická metoda

### 1.6.2.1 Aparatura

Aparatura sestává ze zásobníku vzorku, z ohřívací a chladicí soustavy k regulaci teploty vzorku a z měření teploty. Aparatura též zahrnuje zařízení k nastavení a měření tlaku. Základní principy znázorňují obrázky 2a a 2b.

Baňka na vzorek (obrázek 2a) je uzavřena z jedné strany vhodným vysokovakuovým ventilem. Z druhé strany je připojena U-trubice obsahující vhodnou manometrickou kapalinu. Jeden konec U-trubice je napojen k vývěvě, k ventilu tlakové lahve s dusíkem nebo k ventilačnímu ventilu a k manometru.

Místo U-trubice se dá použít manometr s ukazatelem tlaku (obrázek 2b).

K regulaci teploty vzorku je baňka se vzorkem spolu s ventilem a U-trubicí či tlakoměrem umístěna v lázni s konstantní teplotou udržovanou s přesností  $\pm 0,2$  K. Teplota se měří na vnější straně baňky se vzorkem nebo v baňce samotné. K evakuaci aparatury se užije vývěva s protiproudým chlazeným lapačem.

U metody 2a se tenze par lávky měří nepřímo, za použití nulového indikátoru.

Přitom se zohledňuje, že se hustota kapaliny při velkých změnách teploty v U-trubicí mění.

Jako nulové indikátory pro U-trubicí jsou vhodné v závislosti na rozsahu tlaků a v závislosti na chemickém chování zkoušených látek silikonové oleje nebo ftaláty. Zkoušená látka se nesmí znatelně rozpouštět ani nesmí reagovat s kapalinou v U-trubicí.

V oblasti normálního tlaku vzduchu do  $10^2$  Pa je možné používat rtuť. Silikonové oleje a ftaláty je možné používat pro tlak od 10 Pa do  $10^2$  Pa. Membránové kapacitní manometry je možné používat pro tlak nižší než  $10^{-1}$  Pa

Existují též jiná měřidla tlaku, která mohou být užita pro tlaky pod  $10^2$  Pa

### 1.6.2.2 Postup měření

Před měřením se všechny části aparatury znázorněné na obrázku 2 důkladně očistí a vysuší.

Pro metodu 2a se naplní U-trubice zvolenou kapalinou, která musí být před použitím za zvýšené teploty odplyněna.

Zkoušená látka se vloží do aparatury, která se uzavře a sníží se v ní teplota, aby se mohla odplynit. Teplota musí být dostatečně nízká, aby se zaručilo, že bude vysát vzduch, aniž dojde u vícesložkových směsných materiálů ke změně jejich složení. Je-li to žádoucí, lze rovnováhu dosáhnout rychleji mícháním. Vzorek může být podchlazen buď kapalným dusíkem, (je nutno zabránit kondenzaci vzduchu nebo kapaliny z vývěvy) nebo směsí etylalkoholu a suchého ledu. Pro měření nízkých teplot se užije lázeň s teplotou regulovanou připojením k chladicímu systému (ultracryomatu).

Při otevřeném ventilu nádoby se vzorkem se připojí na několik minut odsávání, aby se odstranil vzduch. Ventil se poté uzavře a teplota vzorku se sníží na nejnižší žádanou úroveň. Je-li to nutné, odplyňovací postup se musí opakovat několikrát.

Při zahřívání vzorku roste tlak par. To mění rovnováhu kapaliny v U-trubicí. Aby se změna kompenzovala, připouští se ventilem dusík nebo vzduch až do té doby, kdy indikátor tlaku je opět na nule. Tlak potřebný k ustavení nulové hodnoty může být odečten přesným manometrem při laboratorní teplotě. Tento tlak odpovídá tenzi par látky při dané teplotě měření.

Metoda 2b je podobná, ale tenze par se odečítá přímo.

Závislost tenze par na teplotě se stanoví ve vhodných malých intervalech (úhřnem přibližně 5-10 bodů měření) až do požadovaného maxima. Odečty při nízkých teplotách se musí pro kontrolu opakovat.

Jestliže hodnoty zjištěné z opakovaných odečtů neleží na křivce zjištěné pro zvyšující se teplotu, může to být způsobeno jednou z těchto tří příčin:

1. vzorek stále ještě obsahuje vzduch (např. u vysoce viskózních materiálů) nebo obsahuje látky s nízkou teplotou varu, které jsou při zahřátí uvolňovány a mohou být odstraněny odsátím po předchozím podchlazení.
2. Teplota podchlazení není dostatečně nízká. V tomto případě se užije jako chladicí médium tekutý dusík.



Jde-li o případ ad 1 nebo ad 2, měření se musí opakovat.

3. Látka ve zkoumaném teplotním rozsahu podléhá chemické reakci (např. rozkladu nebo polymeraci).

### 1. 6. 3 **Isoteniskop**

Úplný popis této metody je uveden v literatuře (7). Princip měřícího zařízení je znázorněn na obrázku 3. Stejně jako statická metoda popsaná v bodě 1. 6. 2, hodí se isoteniskop ke studiu tuhých látek i kapalin.

Zkoušejí-li se kapaliny, používají se současně jako indikační sloupec v pomocném manometru. Do isoteniskopu se odměří množství kapaliny postačující k naplnění baňky a krátkého ramene manometru. Isoteniskop se připojí k vakuovému systému, evakuuje se a poté se naplní dusíkem. Evakuace a výplach systému se opakuje dvakrát, aby se odstranil veškerý zbytkový kyslík. Naplněný isoteniskop se umístí do horizontální polohy, aby se vzorek rozprostřel v baňce a v U-části manometru do tenké vrstvy. Tlak v systému se sníží na 133 Pa a vzorek se opatrně zahřeje právě k varu (odstranění rozpuštěných plynů). Poté se isoteniskop vrátí do původní polohy tak, aby se vzorek vrátil do baňky a krátkého ramene manometru, takže oba díly jsou zcela naplněny kapalinou. Tlak se udržuje jako při odplyňování, špička baňky se zahřívá malým plamenem, až uvolněná pára expanduje natolik, že přetlačí část vzorku z horní části baňky a ramene manometru do manometrické části isoteniskopu, přičemž se vytvoří prostor bez dusíku, naplněný výhradně parami.

Isoteniskop se pak vloží do lázně se stálou teplotou a tlak dusíku se upraví tak, aby se rovnal tlaku vzorku. Rovnovážný tlak je udáván manometrickou částí isoteniskopu. V rovnováze se rovná tlak dusíku tenzi par zkoušené látky.

U tuhých látek se používají v závislosti na oblasti tlaku a teploty manometrické kapaliny uvedené v bodě 1. 6. 2. 1. Odplyněná manometrická kapaliny se naplní do rozšířené části delšího ramene isoteniskopu. Poté se zkoumaná látka naplní do baňky a odplyní se při zvýšení teplotě. Potom se isoteniskop nakloní, aby manometrická kapalina natekla do U-trubice. Při měření závislosti tenze par na teplotě se postupuje jako v bodě 1. 6. 2

### 1. 6. 4 **Efusní metoda: Váhy pro měření tenze par**

#### 1 6 4. 1 *Aparatura*

V literatuře jsou popsána různá provedení aparatury (1). Aparatura popsaná zde slouží ke znázornění obecného funkčního principu (obrázek 4).

Obrázek ukazuje hlavní díly zařízení, které se skládá z vakuové nádoby z nerezové oceli nebo ze skla vývěvy a měřiče vakua i vestavěného zařízení pro měření tenze par na vahách. Přístroj se skládá z následujících dílů :

- odpařovací pícka s přírubou a otočnou průchodkou. Odpařovací pícku tvoří válcová nádoba vyrobená z mědi nebo chemicky odolné slitiny s dobrou tepelnou vodivostí. Rovněž může být užitá skleněná nádoba opatřená měděným pláštěm.. Pícka má průměr přibližně 3 - 5 cm a výšku 2 - 5 cm. Je opatřena jedním až třemi otvory různé velikosti pro průchod par. Pícka je vyhřívána buď podstavenou vyhřívací destičkou nebo topnou spirálou v plášti. Aby nedošlo k rozptylování tepla z destičky směrem dolů, je dno destičky izolováno materiálem s nízkou tepelnou vodivostí (stříbrniklová nebo chromniklová ocel). Je-li užitá pícka s několika průchody, je izolace tvořena trubicemi připojenými k rotující ose pícky. Toto uspořádání je výhodné, neboť umožňuje zavedení měděné tyče, kterou je možné chladit z vnějšku chladicí lázně.
- jestliže je opatřeno měděné víko pícky třemi otvory různého průměru, které jsou vůči sobě navzájem pootočený o 90°, pokrývá měření široký rozsah tlaků par (otvory o průměru 0,3 až 4,5 mm). Širší otvory se použijí při nízkých tlacích par a opačně. Otáčením pícky se žádaný otvor nebo mezipoloha nastaví do směru toku páry (v ose se nachází otvor pícky - clona - miska vah). Proud molekul lze propustit na misku vah nebo odclonit. Pro měření teploty látky se na vhodné místo umístí termočlánek nebo odporový teploměr.
- nad clonou je maska velmi citlivých mikrovah. Miska vah má přibližně 30 mm v průměru. Vhodným materiálem je pozlacený hliník.
- miska vah je ponořena do válcovitého chladicího bloku z mosazi nebo mědi. Otvory v bloku musí

být přizpůsobeny typu raménka podle druhu vah. Otvor ve cloně musí umožnit průchod proudů molekul a současně musí zajišťovat úplné zkapalnění par na misce. Odvod tepla směrem ven je zajištěn kupříkladem měděnou tyčkou připojenou k chladicímu bloku. Tyčka prochází dnem a je od něj tepelně izolována např. trubicí z chromniklové oceli. Tyčka je ponořena do Dewarovy nádoby s kapalným dusíkem umístěné pod dnem anebo se zajistí cirkulace kapalného dusíku přímo provrtanou tyčkou. Chladicí blok je tak udržován při teplotě - 120 °C. Miska vah je chlazená výhradně vyzařováním, které pro vyšetřovanou oblast tlaku postačuje (zahájení chlazení přibližně 1 hodinu před měřením).

- váha je umístěna nad chladicím blokem. Vhodné váhy jsou např. vysoce citlivé dvojramenné mikrováhy nebo vysoce citlivý přístroj se svinutou spirálou (viz OECD Test Guideline 104, Vydání 12. 05. 81).
- ve dně jsou též elektrické zásuvky pro připojení termočlánků nebo odporových teploměrů a topných spirál.
- podtlak se vytváří v nádobě pomocí středněvakuové nebo vysokovakuové pumpy (žádané vakuum přibližně 1- 2.10<sup>-3</sup> Pa, kterého se dosáhne po 2 hodinovém odsávání). Tlak je sledován vhodným ionizačním manometrem.

#### 1. 6. 4. 2. *Postup měření*

Nádoba se naplní zkoumanou látkou a uzavře se víčkem. Clona a chladicí blok jsou vysunuty proti píce. Aparatura se uzavře a spustí se vývěva. Před zahájením měření by měl tlak činit asi 10<sup>-4</sup> Pa. Od 10<sup>-2</sup> Pa je třeba začít s chlazením chladicího bloku.

Po dosažení potřebného vakua se zahájí řada kalibračních měření při nejnižší požadované teplotě. Otevře se odpovídající otvor ve víku, proud páry projde clonou umístěnou nad ním a dopadne na ochlazenou misku vah. Miska vah musí být dostatečně velká, aby zajistila zachycení veškeré páry procházející clonou. Hybnost proudů par působí jako síla proti misce vah a molekuly se srážejí na jejím studeném povrchu.

Hybnost a současná kondenzace vytváří signál na zapisovači. Vyhodnocení signálu poskytuje dva druhy informací:

- a) V popsaném zařízení je tlak par určen přímo z působení na misku vah (k tomu není třeba znát molekulovou hmotnost (2)). Při vyhodnocení odečtu musí být vzaty v úvahu geometrické faktory, jako jsou otvor v píce a úhel molekulárního proudu.
- b) Současně může být měřeno množství kondenzátu, z čehož může být vypočtena rychlost vypařování. Tlak par může být také vypočítán z rychlosti vypařování a z molekulové hmotnosti při užití Hertzovy rovnice (2).

$$p = G \sqrt{\frac{2\pi RT \cdot 10^3}{M}}$$

kde

G = rychlost vypařování (kg . s<sup>-1</sup> . m<sup>-2</sup>),

M = molekulová hmotnost (g . mol<sup>-1</sup>),

T = termodynamická teplota (K),

R = univerzální molární plynová konstanta (J . mol<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup>),

p = tenze páry (Pa).

Poté co je dosažené potřebného vakua začíná série měření při nejnižší možné teplotě.

V dalším průběhu měření se zvyšuje v malých intervalech teplota, až se dosáhne její nejvyšší požadované hodnoty. Pak se vzorek znova ochladí a případně je možné zakreslit druhou křivku tenze par. Jestliže se při druhém opakování nepodaří potvrdit výsledek prvního pokusu, je možné, že se látka v dané teplotní oblasti měření rozkládá.

#### 1.6.5 **Efusní metoda: Měření hmotnostního úbytku záchytem parní fáze**

##### 1. 6. 5. 1 *Aparatura*

Zařízení se skládá z následujících dílů:

- blok , ve kterém jsou umístěny efusní komůrky s možností termostátování a evakuace,

- vysokovakuová pumpa (kupř. difusní pumpa nebo turbomolekulární vývěva) a podtlakové měřidlo,
- nádobka se zkapalněným dusíkem nebo suchým ledem

Hliníkový vakuový blok s elektrickým odporovým ohřevem a se čtyřmi ocelovými efusními komůrkami je znázorněn jako příklad na obrázku 5. Ocelová membrána tloušťky cca 0,3 mm s efusním otvorem o průměru 0,2 - 1 mm je připojena k efusní komůrce víčkem opatřeným závitem.

### 1. 6. 5. 2 *Postup měření*

Do každé efusní komůrky se umístí srovnávací a zkoušené látky, kovová membrána s otvorem se zajistí šroubovacím víčkem a každá komůrka se zváží s přesností na 0,1 mg. Měřicí komůrka se umístí do termostatovaného bloku, který se poté evakuuje na tlak nižší než je jedna desetina očekávaného tlaku par. Ve stanovených časových intervalech v rozmezí od 5 do 30 hodin se do zařízení vypouští vzduch a úbytek hmotnosti efusní komůrky se stanoví diferenčním vážením.

Aby se potvrdilo, že výsledky nejsou ovlivňovány těkavými nečistotami, váží se komůrka ve stanovených časových intervalech opakovaně. Musí být přitom potvrzeno, že odpařovací rychlost je konstantní nejméně ve dvou měřicích intervalech.

Tlak par je udán vztahem:

$$p = \frac{m}{KA t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

kde

$p$  = tenze par (Pa)

$m$  = hmotnost látky opouštějící komůrku za čas  $t$  (kg)

$t$  = čas (s)

$A$  = plocha kolmého řezu otvoru ( $m^2$ )

$K$  = korekční faktor

$R$  = univerzální plynová konstanta ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

$T$  = teplota (K)

$M$  = molekulární hmotnost ( $kg \cdot mol^{-1}$ )

Korekční faktor  $K$  závisí na poměru délky k poloměru kruhového otvoru:

poměr	0,1	0,2	0,6	1,0	2,0
$K$	0,952	0,909	0,771	0,672	0,514

Výše uvedená rovnice může být napsána ve tvaru:

$$p = E \frac{m}{t} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$E = \frac{1}{KA} \sqrt{2\pi R}$$

kde  $E$  je efusní konstanta komůrky.

Tato efusní konstanta může být určena s využitím referenčních látek (2, 9) pomocí následující rovnice:

$$E = \frac{p_r t}{m} \sqrt{\frac{M_r}{T}}$$

kde

$p_r$  = tlak par referenční látky (Pa)

$M_r$  = molekulární hmotnost referenční látky ( $kg \cdot mol^{-1}$ )

## 1. 6. 6. **Metoda sycení plynu**

### 1. 6. 6. 1 *Aparatura*

Aparatura používaná pro tato měření sestává z řady dále popsaných a na obrázku 6a vyobrazených částí (1).

#### *Nosný plyn:*

Nosný plyn nesmí se studovanou látkou chemicky reagovat. Obvykle je vhodný dusík, někdy je však nutné použít jiné plyny. Použité plyny musí být suché. (Viz obrázek 6a, číslo 4: měření relativní vlhkosti plynu.)

#### *Kontrola průtoku:*

Pro kontrolu průtoku plynu je nutný vhodný regulační systém, aby bylo možné zaručit konstantní a podle potřeby nastavitelný průtok plynu syticí kolonou

#### *Lapače pro kondenzaci par:*

Jejich výběr závisí na vlastnostech zkoumané látky a na použité analytické metodě. Páry by se měly odlučovat kvantitativně tak, aby byla možná následná analýza. Pro řadu studovaných látek mohou být vhodné lapače obsahující kapaliny jako hexan nebo etylenglykol. Pro jiné látky je naopak možno používat tuhé adsorbenty.

K zachycení páry a ke kvantitativnímu určení množství hmoty transportované známým množstvím nosného plynu mohou být použity analytické techniky jako je chromatografie. Navíc může být měřen úbytek hmotnosti vzorku.

#### *Výměníky tepla :*

Pro měření při různých teplotách může být potřebné zabudovat do aparatury výměník tepla.

#### *Syticí kolona:*

Studovaná látka se nanese v rozpuštěné formě na povrch vhodného inertního nosiče. Tento se vloží do syticí kolony. Kolona by měla být dimenzována a průtok plynu nastaven tak, aby bylo zaručeno úplné nasycení nosného plynu. Kolonu je nutno termostatovat. Má-li se měřit při teplotách nad 20 °C, musí být části aparatury mezi syticí kolonou a vymrazovačkami rovněž ohřívány, aby se zamezilo kondenzaci sledované látky.

Za syticí kolony může být umístěna kapilára (obrázek 6b), aby se snížil tok hmoty způsobený difúzí.

### 1. 6. 6. 2 *Postup měření*

#### *Příprava syticí kolony (syticích kolon):*

Studovaná látka se rozpustí ve vysoce těkavém rozpouštědle a přidá se k dostatečnému množství nosiče. Je nutno přidat dostatečné množství studované látky, aby bylo zaručeno nasycení po celou dobu měření. Rozpouštědlo se na vzduchu nebo v rotačním odpařovači úplně odpaří a pečlivě promísený materiál se naplní do syticí kolony. Po zahřátí vzorku se aparaturou vede suchý dusík.

#### *Měření:*

Lapače nebo průtokové detektory se připojí na výstup z kolony a měří se čas. Na počátku a v pravidelných intervalech během měření se kontroluje průtok počítačem bublinek (nebo kontinuálně průtokoměrem). Na výstupu ze syticí kolony je nutno měřit tlak. To lze provést:

- a) zapojením manometru mezi kolonu a lapače (to nemusí být zcela uspokojivé v důsledku rostoucího mrtvého objemu a zvětšené adsorbční plochy),
- b) stanovením tlakových úbytků ve směru použitého vzorkovacího zařízení jako funkce objemového průtoku v samostatném experimentu (toto nemusí přinášet uspokojivé výsledky pro lapače s absorpčními kapalinami),

Předběžnými pokusy nebo odhadem se určí doba potřebná pro odloučení množství látky nezbytného pro jednotlivé metody stanovení. Jako alternativa pro sběr látky pro další analýzu může být užitá průtoková kvantitativní analytická technika (např. chromatografie). Dříve než se provede výpočet tenze par při dané teplotě provedou se předběžné pokusy pro stanovení maximální průtokové rychlosti, při které je nosný plyn dokonale nasycen párou látky. Za tímto účelem se zavádí nosný plyn do syticí kolony (kolon) nízkým objemovým průtokem voleným tak, že dalším snižováním průtokové rychlosti vypočtená hodnota tenze par již neroste.

Specifická analytická metoda závisí na druhu studované látky (např. plynová chromatografie nebo

gravimetrie). Určí se množství látky, které je unášeno známým objemem nosného plynu.

### 1. 6. 6. 3 *Výpočet tenze par*

Tenze par se počítá z hustoty par, W/V, podle rovnice:

$$p = \frac{W}{V} \cdot \frac{RT}{M}$$

p = tenze par (Pa)

W = hmotnost absorbované látky (g)

V = objem nasyceného plynu (m<sup>3</sup>)

R = univerzální molární plynová konstanta (J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

T = termodynamická teplota (K)

M = molární hmotnost (g. mol<sup>-1</sup>)

Naměřené objemy je nutno korigovat v důsledku rozdílů tlaků a teplot mezi průtokoměrem a syticí kolonou vyhřívanou termostatem. Je-li průtokoměr zařazen za adsorpčními lapači, mohou být provedeny žádoucí korekce s ohledem na podíl složek stékajících z adsorpčního lapače (1).

### 1. 6. 7 **Rotující tělísko** (8), (11), (13)

#### 1. 6. 7. 1 *Aparatura*

Metoda rotujícího tělíska může být provedena s využitím zařízení znázorněného na obrázcích 8. Schematický náčrtek měřicí soustavy je znázorněn na obrázku 7.

Typické měřicí zařízení má měřicí hlavu, umístěnou v termostatované lázni (regulované s přesností na 0,1 °C). Nádobka se vzorkem je umístěna do termostatované lázně (regulované s přesností na 0,01 °C). Všechny ostatní díly zařízení jsou udržovány při vyšší teplotě, aby nedocházelo ke kondenzaci. K zařízení se připojí vakuovými ventily vysokovakuové čerpací zařízení.

Měřicí hlava se skládá z ocelové kuličky (4 - 5 mm v průměru) umístěné v trubici. Kulička je zavěšena a stabilizována v magnetickém poli obvykle s využitím kombinace trvalých magnetů a řídicích elektromagnetických cívek.

Kulička je uváděna do rotačního pohybu rotujícími magnetickými poli produkovanými cívkami. Zvedací cívky, měřicí nízkou, ale trvalou zbytkovou magnetizaci kuličky, zajišťují možnost měření rotační rychlosti.

#### 1. 6. 7. 2 *Postup měření*

Jakmile kulička dosáhne stanovenou rotační rychlost  $v_0$  (obvykle kolem 400 otáček za sekundu), zastaví se další napájení a zahájí se zpomalování vyvolané brzdícím účinkem plynu.

Pokles rotační rychlosti je měřen jako funkce času. Vzhledem k tomu, že brzdění způsobené magnetickým závěsem je zanedbatelné ve srovnání s brzděním způsobeným plynem, je tlak par dán vztahem:

$$p = \frac{\pi c_p r \rho}{\sigma 10 t} \cdot \ln \frac{v_t}{v_0}$$

kde

p = tenze par (Pa)

$c_p$  = průměrná rychlost molekul plynu

r = poloměr kuličky

$\rho$  = hustota kuličky

$\sigma$  = koeficient tečného přenosového impulsu ( $\sigma = 1$  pro ideálně kulatý povrch kuličky)

t = čas

$v_t$  = rotační rychlost po čase t

$v_0$  = počáteční rotační rychlost

Rovnice může být rovněž napsána ve tvaru:

$$p = \frac{\pi c_p r \rho}{10 \rho} \cdot \frac{t_n - t_{n-1}}{t_n \cdot t_{n-1}}$$

kde  $t_n$ ,  $t_{n-1}$  jsou časy potřebné pro stanovený počet rotací  $N$ . Časové intervaly  $t_n$ ,  $t_{n-1}$  následují za sebou a  $t_n > t_{n-1}$ .

Průměrná rychlost molekul plynu  $c_p$  je dána vztahem

$$c_p = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$T$  = teplota

$R$  = univerzální molární plynová konstanta

$M$  = molární hmotnost

2

## VÝSLEDKY

Stanovení tenze par kteroukoliv z výše popsaných metod by se mělo provést nejméně při dvou teplotách. Aby se ověřil lineární průběh křivky tenze par v oblasti teplot od 0 °C do 50 °C doporučuje se měření při třech nebo více teplotách.

3

## PROTOKOL O ZKOUŠCE

Protokol o zkoušce by měl obsahovat následující informace:

- použitá metoda,
- přesné údaje o sledované látce (identifikace a nečistoty),
- nejméně dvě hodnoty tenze par a teploty, přednostně v oblasti 0 °C až 50 °C,
- všechny výchozí údaje,
- křivku  $\log p$  proti  $1/T$ ,
- odhadnutou hodnotu tenze par při 20 °C nebo 25 °C.

Zjistí-li se změna stavu (fázový přechod, rozklad), měly by být uvedeny následující skutečnosti:

- druh změny,
- teplota při atmosférickém tlaku, při které ke změně dochází,
- hodnoty tenze par při 10 °C a 20 °C pod a nad bodem, ve kterém dochází ke změně (s výjimkou přechodů z tuhého do plynného skupenství).

Ve zprávě musí být zmíněny veškeré informace a poznámky, které mají význam pro hodnocení výsledků, zejména z pohledu znečištění a fyzikálního stavu látky.

4

## LITERATURA

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) Ambrose, D. in B. Le Neindre, B. Vodar, (Eds): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, 1975, Vol II.
- (3) R. Weissberger ed.: Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed. Chapter IX. Interscience Publ., New York, 1959, VOL I, Part I.
- (4) Knudsen, M. Ann. Phys. Lpz., 1909, vol 29, 1979, 1911, vol 34, 593.
- (5) NF T 20-048 LENOR (Sept. 85). Chemical products for industrial use - Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from  $10^{-1}$  to  $10^5$  Pa-Static method.
- (6) NF T 20-047 AUTOR (Sept 85). Chemical products for industrial use - Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from  $10^{-3}$  to 1 Pa-Vapour pressure balance method.
- (7) ASTM D 2879-86, Standard test method for vapour pressure - temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isothermometer.
- (8) G. Messe, P. Róhl, G. Crosse and W. Jitschin, J. Vac. Sci. Technol. (A), 1987, Vol. 5 (4), 2440
- (9) Ambrose, D., Lawrenson, I.J., Sprake, C.H.S.J. Chem. Thermodynamics 1975, Vol. 7, 1173,
- (10) B.F. Rordorf. Thermochimica Acta, 1985, Vol. 85, 435.
- (11) G. Comsa, J. K. Fremerey and B. Lindenau. J. Vac. Sci. Technol., 1980, vol. 17 (2), 642.
- (12) G. Reich, J. Vac. Sci. Technol., 1982, Vol. 20 (4), 1148.

## PŘÍLOHA 1

### VÝPOČETNÍ METODA

#### 1. Úvod

Vypočtené hodnoty tenze par mohou být použity:

- k rozhodnutí, která z experimentálních metod je vhodná (pro danou látku)
- k provedení odhadu nebo stanovení mezních hodnot v případech, kde experimentální metoda nemůže být aplikována z technických důvodů (včetně případů, kdy tlak par je neměřitelně nízký)
- jako pomoc při identifikaci případů, kdy neexistence experimentálních měření je odůvoditelná neboť tenze par je při pokojové teplotě pravděpodobně nižší než  $10^{-5}$  Pa.

#### 2. Princip metody

Tenze par kapalin a tuhých látek může být stanovena zápočtem podle modifikovaného Warsonova korelačního vztahu (a). Požaduje se pouze jeden experimentální údaj a to normální teplota varu. Metoda je vhodná pro tlaky zahrnující oblast od  $10^5$  do  $10^{-5}$  Pa. Podrobná informace o metodě je k dispozici v literatuře (b)

#### 3. Postup výpočtu

$$\ln P_{vp} \approx \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b} \left[ 1 - \frac{\left(3 - \frac{2T}{T_b}\right)^2}{\frac{T}{T_b}} - 2m \left(3 - \frac{2T}{T_b}\right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_b} \right]$$

kde

T = teplota, pro kterou je tenze par vypočítávána

$T_b$  = teplota varu při normálním tlaku

$T_{vp}$  = vypočtená tenze par při teplotě T

$\Delta H_{vb}$  = výparné teplo

$\Delta Z_b$  = komresibilitní součinitel (užije se hodnota 0,97)

m = empirický faktor, jehož hodnota závisí na skupenském stavu při teplotě T, pro niž je prováděn výpočet

Dále:

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F (8,75 + R \ln T_b)$$

kde  $K_F$  je empirický součinitel související s polaritou zkoušené látky. Pro různé skupiny látek jsou hodnoty  $K_F$  uvedeny v literatuře (b).

Velmi často jsou k dispozici údaje, kde je teplota varu udána při sníženém tlaku. V takovém případě je uváděn v literatuře (b) pro výpočet tenze par vztah:

$$\ln P_{vb} \approx \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1} \left[ 1 - \left(3 - \frac{2T}{T_1}\right)^2 \frac{T_1}{T} - 2m \left(3 - \frac{2T}{T_1}\right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_1} \right]$$

kde  $T_1$  je teplota varu při sníženém tlaku  $P_1$ .

#### 4. Uvádění výsledků

Je-li použita výpočtová metoda, zpráva musí obsahovat podrobné údaje o způsobu výpočtu.

5.

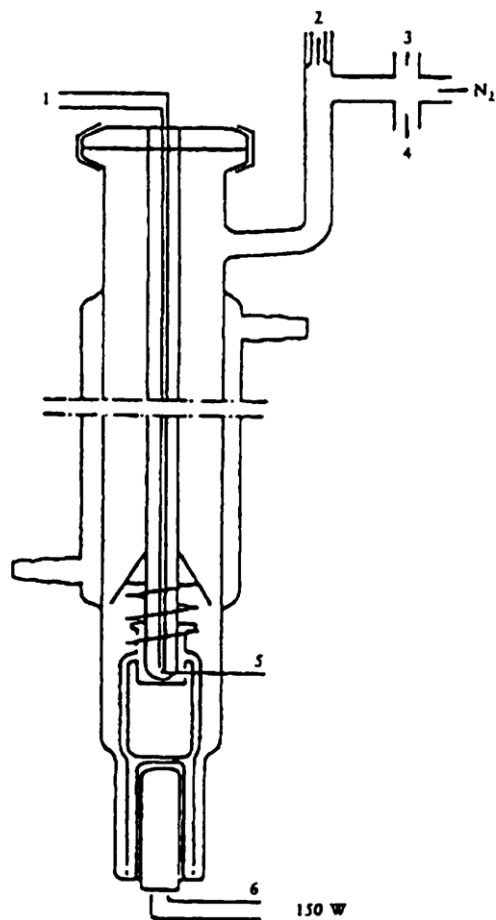
### Literatura

- (a) K. M. Watson, Ind. Eng. Chem., 1943, sv. 35, str. 398
- (b) W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt: Handbook of Chemical Estimation Methods, McGraw - Hill 1982.

### Příloha 2

Obrázek 1

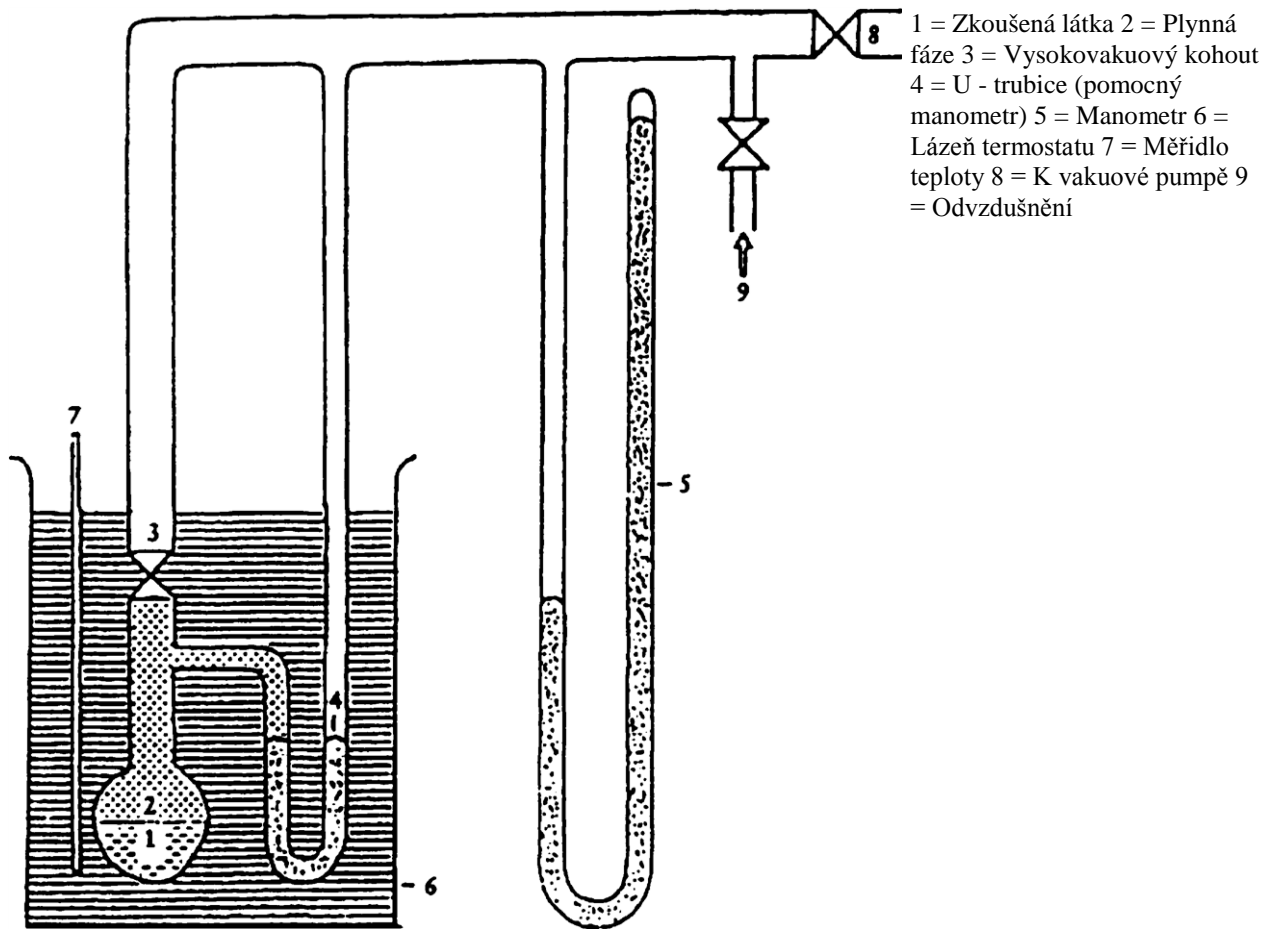
Přístroj ke stanovení křivky tenze par dynamickou metodou



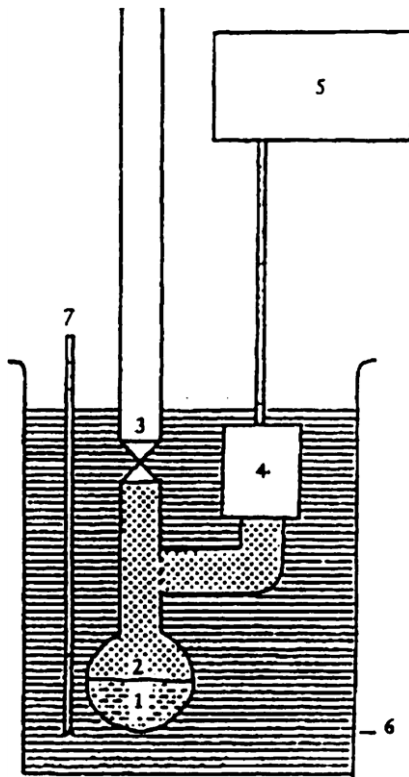
1 = termočlánek 2 = vyrovnávací prostor vakua 3 =  
manometr 4 = vakuum 5 = měřící bod 6 = topný  
článek asi 150 W



Obrázek 2a  
 Přístroj pro proměření křivky tenze par s využitím statické metody  
 ( s manometrickou trubicí „U“ )

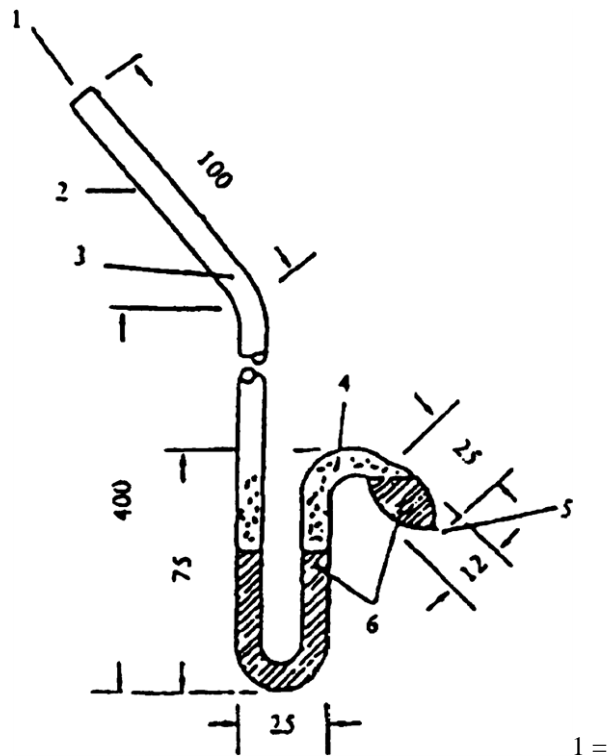


Obrázek 2b  
Přístroj ke stanovení křivky tenze par statickou metodou  
( s použitím ukazatele tlaku )



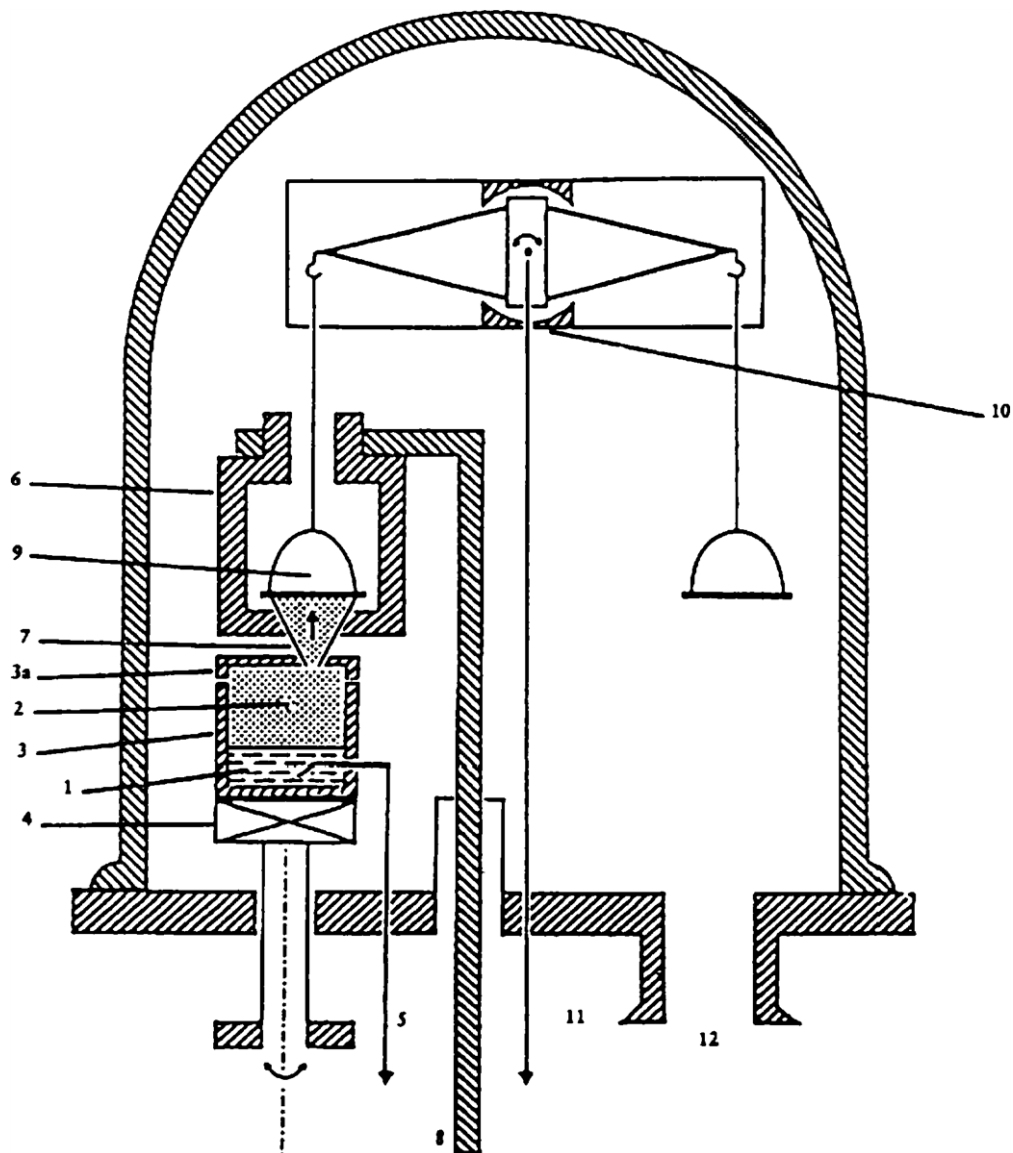
1 = Zkoušená látka 2 = Plynná fáze 3 = Vysokovakuový  
kohout 4 = Stupnice tlaku 5 = Ukazatel tlaku 6 =  
Temperační lázeň 7 = Měřidlo teploty

Obrázek 3  
Isoteniskop (viz literatura (7))



1 =  
K systému měření a kontroly tlaku 2 = Trubice s  
vnějším průměrem 8 mm 3 = Suchý dusík v tlakovém  
systému 4 = Páry vzorku 5 = Malá destička 6 = Kapalný  
vzorek

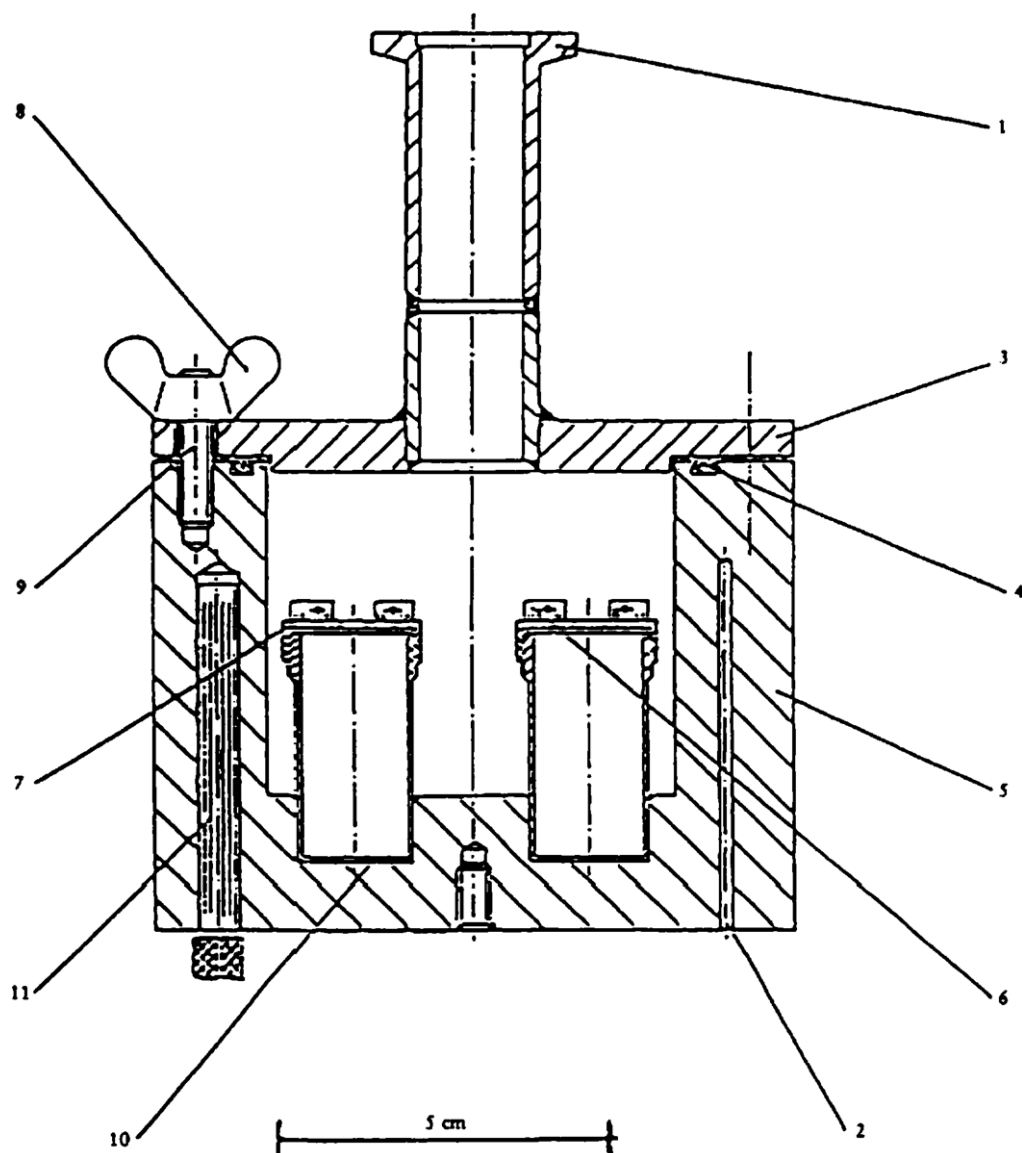
Obrázek 4  
 Přístroj ke stanovení křivky tenze par  
 pomocí vah pro stanovení tenze par



- |                                       |                               |                                |                                     |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 = Zkoušená látka                    | 2 = Plynná fáze s proudem par | 3 = Stínítko                   | 8 = Chladicí tyčka pro chladicí box |
| = Zplyňovací pícka s rotačním vstupem | 3a = Víko s otvory            | 4 = Vyhřívání pícky (chlazení) | 5 = Měření teploty vzorku           |
| 6 = Chladicí box                      | 7 = Stínítko                  | 9 = Miska vah                  | 10 = Mikrováhy                      |
|                                       |                               | 11 = K zapisovači              | 12 = K vysokovakuové pumpě          |

Obrázek 5

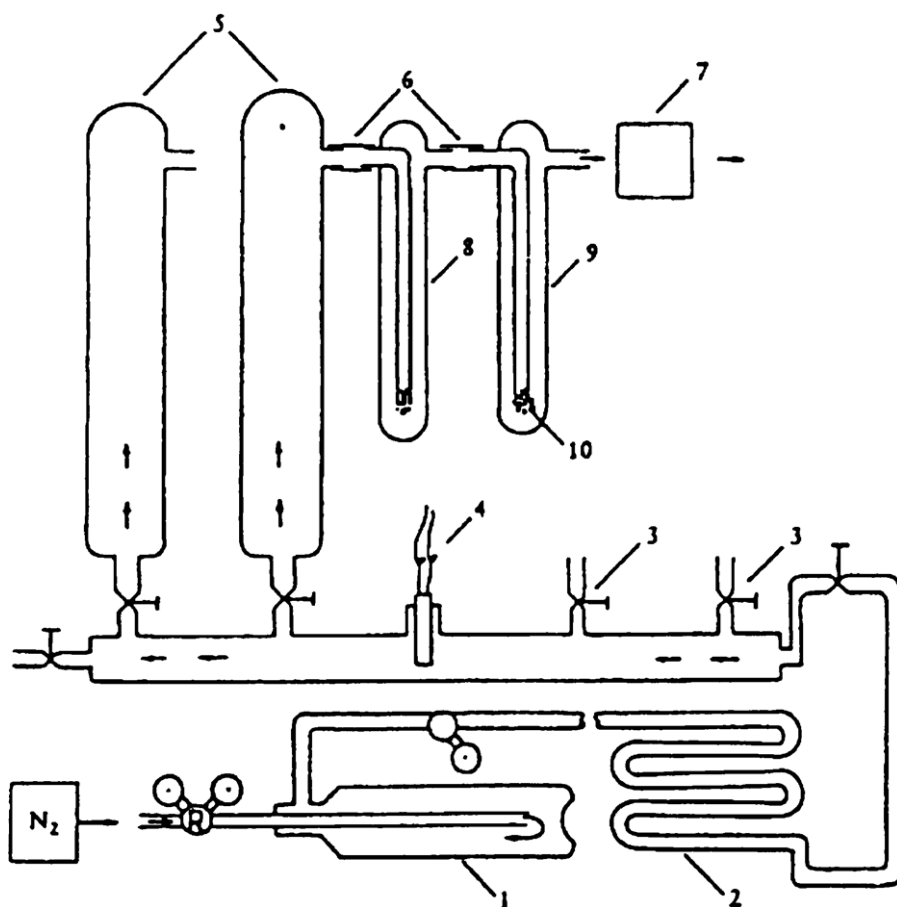
Příklad zařízení pro odpařování za nízkého tlaku efusní metodou  
vybaveného efusní komůrkou o objemu 8 cm<sup>3</sup>



1 = Připojka k vakuu 2 = Dutina pro platinový  
odporový teploměr 3 = Víko vakuového bloku 4 =  
Těsnění ve tvaru kroužku 5 = Hliníkový vakuový blok

6 = Přípravek pro zasouvání a vyjímání efusních  
komůrek 7 = Šroubovací víčko 8 = Křídlové matky  
(6) 9 = Čepy 10 = Ocelové efusní komůrky 11 =  
Topné patrony

Obrázek 6a  
Příklad průtokového systému ke stanovení tenze par metodou sycení plynu



1 = Regulátor průtoku 2 = Výměník tepla 3 =  
Jehlové ventily 4 = Přístroj pro měření  
relativní vlhkosti 5 = Saturační kolony

6 = Těsnění z PTFE 7 = Průtokoměr 8 =  
Absorpční lapač 9 = Olejový lapač 10 =  
Fritový počítáč bublinek

Obrázek 6b

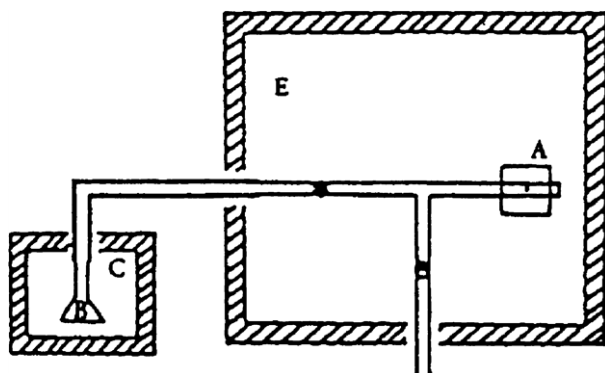
Příklad zařízení pro stanovení tenze par metodou sycení plynu  
s kapilárou zařazenou za sycící kolonu



- 1 = Průtokoměr s vyhřívanou spirálou
- 2 = Manometr
- 3 = Lázeň termostatu
- 4 = Spirála pro termostatování nosného plynu
- 5 = Teploměr (Pt 100)
- 6 = Sycící kolona
- 7 = Kapilára
- 8 = Absorbéry
- 9 = Plynoměr
- 10 = Chladicí lázeň

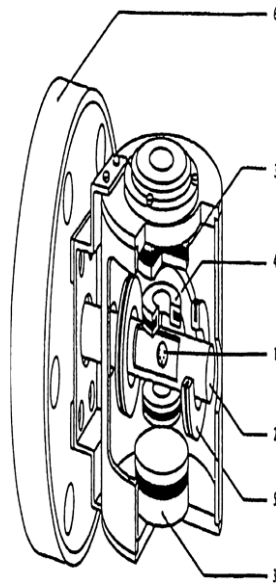
Obrázek 7

Příklad pokusného zařízení pro metodu rotujícího tělíska



- A = Hlava pro snímání otáček rotujícího tělíska
- B = Komůrka se vzorkem
- C = Termostat
- D = Zdroj vakua ( turbovývěva )
- E = Vzdušný termostat

Obrázek 8  
Příklad měřicí hlavy s rotujícím tělískem



- 1 = Kulička 2 = Evakuovaný trubkový nástavec k 6 4 = Cívky (2) pro svislou stabilizaci 5 = Hnací  
3 = Permanentní magnety cívky (4) 6 = Připojovací spojka



## V POVRCHOVÉ NAPĚTÍ

### 1 POPIS METOD

Popsané metody vycházejí z doporučení OECD (1). Základy metod jsou uvedeny v literatuře (2).

#### 1.1 ÚVOD

Metody, které jsou zde popsány, se používají k měření poruchového napětí vodných roztoků.

Před provedením těchto zkoušek je účelné mít k dispozici informace o rozpustnosti látky ve vodě, o její struktuře, o hydrolyze a o kritické koncentraci pro tvorbu micel.

Dále uvedené metody je možné používat pro všechny chemické látky bez omezení z hlediska stupně jejich čistoty.

Měření povrchového napětí prstencovou metodou je omezeno na vodné roztoky s dynamickou viskozitou nižší než cca 200 mPa. s.

#### 1.2 DEFINICE A JEDNOTKY

Povrchová volná entalpie vztažená na jednotku povrchu se nazývá povrchové napětí.

Vyjadřuje se v těchto jednotkách:

N.m<sup>-1</sup> jednotka v soustavě SI), nebo

mN.m<sup>-1</sup> (odvozená jednotka v soustavě SI),

1 N.m<sup>-1</sup> = 10<sup>3</sup> dyn.cm<sup>-1</sup>,

1 mN.m<sup>-1</sup> = 1 dyn.cm<sup>-1</sup> v zastaralé soustavě CGS.

#### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY

Referenční látky není nutné používat ve všech případech, ve kterých se studuje nová látka. Referenční látky by měly v první řadě sloužit k občasné kalibraci měřicího zařízení, a při použití jiné metody, k porovnání výsledků.

Referenční látky, které pokrývají široký obor hodnot povrchového napětí, jsou uvedeny v literatuře (1) a (3).

#### 1.4 PRINCIP METOD

Metody jsou založeny na měření největší síly, kterou je nutné působit ve svislém směru na třmínek nebo prstenek, který se dotýká sledované kapaliny naplněné v měřicí nádobě, aby se z této kapaliny vytáhl. Nebo se působí silou na destičku, která se svým okrajem dotýká povrchu, aby se vzniklý film vytáhl nahoru. Látky, jejichž rozpustnost ve vodě dosahuje koncentrace alespoň 1 mg.l<sup>-1</sup> se měří ve vodných roztocích jednotkové koncentrace.

#### 1.5 KRITÉRIA KVALITY

Přesnost těchto metod pravděpodobně překračuje veškeré požadavky kontroly v ochraně životního prostředí

#### 1.6 POPIS METOD

Připraví se roztok látky v destilované vodě. Koncentrace roztoku by měla být 90 % koncentrace nasyceného roztoku látky ve vodě.

Pokud tato koncentrace přesáhne 1 g.l<sup>-1</sup>, použije se k měření roztok o koncentraci 1 g.l<sup>-1</sup>. Látky, jejichž rozpustnost je menší než 1 mg.l<sup>-1</sup> je zbytečné zkoušet.

##### 1.6.1 Destičková metoda

Viz ISO 304 a NF T 73-060 (Surface active agents - determination of surface tension by drawing up liquid films),

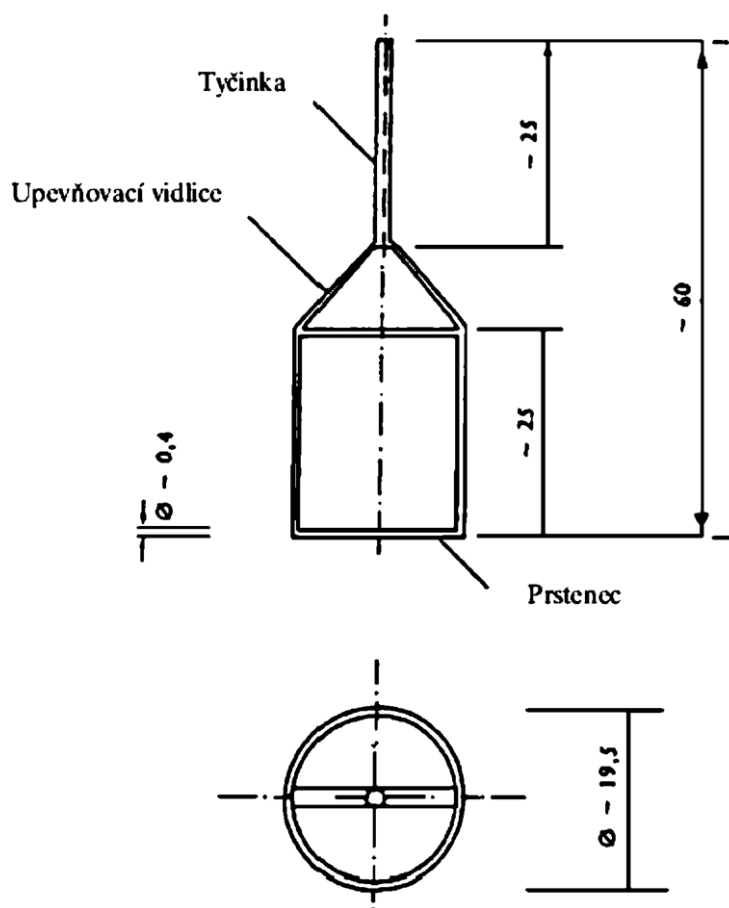
##### 1.6.2 Třmínková metoda

Viz ISO 304 a NF T 73-060 (Surface active agents - determination of surface tension by drawing up liquid films),

1. 6. 3 **Prstencová metoda**  
Viz ISO 304 a NF T 73-060 (Surface active agents - determination of Surface tension by drawing up liquid films).
1. 6. 4 **Prstencová metoda OECD**
1. 6. 4. 1 *Přístroj*  
Pro uvažovaná měření se hodí komerční tenziometr, sestávající z těchto částí:
- pohyblivý stolek pro vzorek,
  - systém měření síly,
  - měřicí tělíčko (prstenec),
  - měřicí nádoba.
- 1.6.4.1.1 **Pohyblivý stolek pro vzorek**  
Pohyblivý stolek pro vzorek slouží jako podložka pro termostatovanou měřicí nádobu, ve které je zkoumaná kapalina. Spolu se systémem měření síly je upevněn na stojanu.
- 1.6.4.1.2 **Systém měření síly**  
Nad stolem pro vzorek se nachází systém měření síly (viz obrázek). Chyba měření síly by neměla překročit hodnotu  $\pm 10^{-6}$  N, což odpovídá chybě  $\pm 0,1$  mg při stanovení hmotnosti. Ve většině případů je měřicí stupnice komerčních tenziometrů dělena v  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , takže povrchové napětí je možné odečítat přímo v  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  s přesností  $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .
- 1.6.4.1.3 **Měřicí tělíčko (prstenec)**  
Prstenec se obvykle zhotovuje z platinoiridového drátu o síle asi  $0,4$  mm. Střední obvod činí  $60$  mm. Prstenec z drátu je zavěšen vodorovně na upevňovací vidlici z drátu a na kovové tyčince, která tváří spojení k systému měření síly (viz obrázek).

## Obrázek

Měřicí tělísko (prstenec)  
(Všechny rozměry jsou v mm)



### 1.6.4.1.4

#### Měřicí nádoba

Pro zkoumaný roztok při měřeních by se měla používat skleněná nádoba umístěná v termostatu. Uspořádání by mělo být takové, aby teplota, jak zkoumané kapaliny, tak plynné fáze nad jejím povrchem, zůstala během měření konstantní a aby se vzorek nemohl odpařovat. K tomu je možné používat válcové skleněné nádoby o vnitřním průměru nejméně 45 mm.

### 1. 6. 4. 2

#### Příprava aparatury

#### 1.6.4.2.1

##### Čištění

Skleněné nádoby je nutné pečlivě čistit. Pokud je to nutné, měly by se vymýt horkou kyselinou chromsírovou a následně koncentrovanou kyselinou fosforečnou (53-98 % hm.  $H_3PO_4$ ), pečlivě vypláchnout pitnou vodou a nakonec ještě vymýt dvakrát destilovanou vodou, až se získá neutrální reakce. Potom se nádoba vysuší nebo se vypláchne zkoumaným roztokem vzorku.

Prstenec je třeba nejprve pečlivě umýt vodou, aby se odstranily všechny látky rozpustné ve vodě. Poté se krátce ponoří do kyseliny chromsírové, opláchne se dvakrát v destilované vodě až do neutrální reakce a nakonec se krátce ohřeje nad metanolovým plamenem.

##### Poznámka:

Znečištění látkami, které se nerozpouštějí ani nerozkládají kyselinou chromsírovou ani kyselinou fosforečnou, jako například silikony, je nutné odstraňovat vhodnými organickými rozpouštědly.

#### 1.6.4.2.2 Kalibrování aparatury

Kontrola aparatury spočívá v přezkoušení nuly. Měla by být nastavena tak, aby údaj přístroje dovoval spolehlivé stanovení v  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

a) Ustavení:

Přístroj je nutné umístit vodorovně, čehož je možné dosáhnout například pomocí vodováhy, která se položí na základovou desku tenziometru a odpovídajícím nastavením stavěcích šroubů, kterými je přístroj vybaven.

b) Nastavení nuly:

Po upevnění prstence na aparaturu a před ponořením do kapaliny je třeba nastavit nulu ukazatele tenziometrem a zkontrolovat rovnoběžnost prstence s hladinou kapaliny. K tomu je možné použít hladiny kapaliny jako zrcadla.

c) Kalibrace:

Vlastní kalibraci před měřením je možné provést dvojnásobem:

ca) Použitím závaží : při tomto postupu se použijí jezdcí o známé hmotnosti mezi 0,1 g a 1,0 g, kteří se umístí na prstenec. Kalibrační faktor  $\phi_a$ , kterým je třeba násobit všechny hodnoty odečtené na přístroji, je možné určit podle rovnice (1):

$$\phi_a = \frac{\sigma_r}{\sigma_a}, \text{ kde } \sigma = \frac{m \cdot g}{2b} \left( \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \right) \quad (1)$$

kde

$m$  = hmotnost jezdců (g),

$g$  = zemské zrychlení ( $981 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$  v úrovni hladiny moře),

$b$  = střední obvod prstence (cm),

$\phi_a$  = odečtená hodnota na tenziometru po umístění jezdců na prstenec ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

cb) Použitím vody: při tomto postupu se použije čistá voda, jejíž povrchové napětí má při  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  hodnotu  $72,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Tento postup je mnohem rychleji proveditelný než kalibrace se závažími. Existuje zde však vždy nebezpečí, že povrchové napětí vody je pozmeněno stopovým znečištěním povrchově aktivními látkami.

Kalibrační faktor  $\phi_b$ , kterým je třeba násobit všechny hodnoty odečtené na přístroji, je možné určit podle rovnice (2):

$$\phi_b = \frac{\sigma_o}{\sigma_g} \quad (2)$$

kde

$\sigma_o$  = udaná hodnota poruchového napětí vody v literatuře ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),

$\sigma_g$  = naměřená hodnota povrchového napětí vody ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),

obě při stejné teplotě.

#### 1. 6. 4. 3 Příprava vzorků

Je třeba připravit vodné roztoky zkoumaných látek v požadovaných koncentracích. Roztoky nesmějí obsahovat žádné nerozpuštěné složky.

Roztoky je třeba udržovat při konstantní teplotě ( $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Protože se povrchové napětí roztoku obsaženého v měřicí nádobě v průběhu času mění, měla by se měření provádět v různých okamžicích a měla by se vynést odpovídající křivka znázorňující povrchové napětí jako funkci času.

Rovnovážného stavu je dosaženo, jakmile již nedochází k dalším změnám  
Měření je ovlivňováno znečištěním prachem nebo plynnými látkami. Z tohoto důvodu by se mělo pracovat pod ochranných příklopem

#### 1. 6. 5 **Podmínky měření**

Měření je třeba provádět při + 20 °C, a měla by být dodržena konstantnost teploty na  $\pm 0,5$  °C.

#### 1. 6. 6 **Postup měření**

Měřené roztoky se naplní do pečlivě vyčištěné měřicí nádoby, přičemž je třeba dbát na to, aby se předešlo tvorbě pěny. Nádoba se pak postaví na stolek zkušební aparatury. Horní část stolku s měřicí nádobou se vyšroubuje tak vysoko, aby prstenec zasahoval pod hladinu měřeného roztoku. Horní část stolku se pak pomalu a rovnoměrně snižuje (rychlostí asi  $0,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ), aby se prstenec vytáhl z hladiny, až bude dosaženo maximální hodnoty síly. Film kapaliny lpící na prstenci se od něho nesmí odtrhnout. Po skončení měření se prstenec opět ponoří pod povrch a postup se opakuje, až se dosáhne konstantní hodnoty povrchového napětí. Při každém stanovení by měření času mělo začínat při plnění roztoku do měřicí nádoby. Odečtení se provede vždy v okamžiku, ve kterém je dosaženo maximální síly při vytažení prstence z hladiny kapaliny.

## 2 **VYHODNOCENÍ**

Při výpočtu povrchového napětí se nejprve hodnota v  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  odečtená na přístroji vynásobí cejchovacím faktorem  $\phi_a$  nebo  $\phi_b$  ( podle použité cejchovací metody). Získáme tak hodnotu, která však platí pouze přibližně a potřebuje proto korekci. Harkins a Jordan (4) určili empirické korekční faktory pro hodnoty povrchového napětí změřeného prstencovou metodou. Tyto faktory závisí na rozměrech prstence, hustotě kapaliny a jejím povrchovém napětí.

Protože je zdlouhavé určovat pro každé jednotlivé měření korekční faktor z tabulek Harkinse a Jordana pro výpočet povrchového napětí vodných roztoků, je možné použít zjednodušenou metodu, která spočívá v tom, že se korigované hodnoty povrchového napětí odečtou přímo z následující tabulky. (Pro odečtené hodnoty, které leží mezi hodnotami uvedenými v tabulce, je možné korigovanou hodnotu interpolovat.)

### TABULKA : KOREKCE NAMĚŘENÝCH HODNOT POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

(Pouze pro vodné roztoky,  $\rho \approx 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$R = 9,55 \text{ mm}$  (střední poloměr prstence)

$r = 0,185 \text{ mm}$  (poloměr drátu prstence)

Experimentální hodnota ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Korigovaná hodnota ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	
	Kalibrace závažími (viz 1.6.4.2 písm. bca))	Kalibrace vodou (viz 1.6.4.2 písm. bcb))
20	16,9	18,1
22	18,7	20,1
24	20,6	22,1
26	22,4	24,1
28	24,3	26,1
30	26,2	28,1
32	28,1	30,1
34	29,9	32,1
36	31,8	34,1
38	33,7	36,1
40	35,6	38,2
42	37,6	40,3
44	39,5	42,3
46	41,4	44,4
48	43,4	46,5

50	45,3	48,6
52	47,3	50,7
54	49,3	52,8
56	51,2	54,9
58	53,2	57,0
60	55,2	59,1
62	57,2	61,3
64	59,2	63,4
66	61,2	65,5
68	63,2	67,7
70	65,2	69,9
72	67,2	72,0
74	69,2	-
76	71,2	-
78	73,2	-

Tabulka byla sestavena na základě korekcí podle Harkinse a Jordana a podle normy DIN 53914 pro vodu a vodné roztoky (hustota  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ). Platí pro běžný komerční prstenec o rozměrech  $R = 9,55 \text{ mm}$  (střední poloměr prstence) a  $r = 0,185 \text{ mm}$  (poloměr drátu prstence). Tabulka obsahuje korigované hodnoty pro měření povrchového napětí s cejchováním buď závažími nebo vodou. Alternativně je možné vypočítat povrchové napětí bez předchozího cejchování podle rovnice:

$$\sigma = \frac{f \cdot F}{4\pi R}$$

kde

F = síla udaná měřicím systémem při odtržení filmu,

R = poloměr prstence,

f = korekční faktor (1)

### 3 ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA

#### 3.1 PROTOKOL O ZKOUŠCE

Protokol o zkoušce by měl obsahovat následující informace:

- použitá metoda,
- druh vody nebo použitého roztoku,
- přesná specifikace látky (identifikace a nečistoty),
- výsledky měření: jak odečtené hodnoty povrchového napětí s uvedením jednotlivých naměřených hodnot a jejich aritmetického průměru, tak korigované střední hodnoty (přičemž se bere v úvahu jak cejchovací faktor, tak tabulka korekcí),
- koncentrace roztoku,
- teplota při měření,
- stáří měřeného roztoku, zejména časový odstup mezi přípravou roztoku a měřením,
- znázornění časové závislosti poruchového napětí po nalití roztoku do měřicí nádoby,
- je třeba uvést veškeré informace a poznámky užitečné pro vyhodnocení výsledků, zejména co se týká nečistot a skupenství

#### 3.2 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Vzhledem k tomu, že povrchové napětí vody je  $72,75 \text{ mN.m}^{-1}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , látky u nichž bylo touto metodou naměřeno povrchové napětí menší než  $60 \text{ mN.m}^{-1}$  se chápou jako povrchově aktivní materiály.

### 4 LITERATURA

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115, Decision of the Council C(81) 30 final.

- (2) R. Weissberger ed. : Technique of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York, 1959, Vol. 1, Part I, Chapter XIV
- (3) Pure and Applied Chem., Vol. 48, 1976, s. 511,
- (4) Harkins, W. D., Jordan, H. F., J. Amer. Chem. Soc., Vol. 52, 1930, s. 1751,

## **VI ROZPUSTNOST VE VODĚ**

### **1 POPIS METODY**

Popsané metody vycházejí z doporučení OECD (1).

#### **1.1 ÚVOD**

Před provedením vlastního měření by měly být k dispozici informace o strukturním vzorci, tenzi par, disociační konstantě a chování látky při hydrolyze (jako funkce pH).

Pro celý rozsah rozpustnosti ve vodě neexistuje jedna jediná metoda.

Dvě níže popsané metody pokrývají celý obor rozpustnosti, avšak nejsou použitelné pro těkavé látky:

- první metoda, která je použitelná pro čisté látky s malou rozpustností ( $< 10^{-2}$  g.l<sup>-1</sup>) stálé ve vodě; tato metoda se označuje jako „sloupcová eluční metoda“;
- druhá metoda, která je použitelná pro čisté látky s vyšší rozpustností ( $> 10^{-2}$  g.l<sup>-1</sup>), stálé ve vodě; tento postup se označuje jako „baňková metoda“.

Rozpustnost zkoumané látky ve vodě může být značně ovlivněna nečistotami.

#### **1.2 DEFINICE A JEDNOTKY**

Rozpustnost dané látky ve vodě je definována hmotnostní koncentrací jejího nasyceného roztoku ve vodě při dané teplotě. Rozpustnost ve vodě se udává v jednotkách hmotnosti v objemu roztoku. Jednotka v soustavě SI je kg.m<sup>-3</sup> (může se také používat g.l<sup>-1</sup>).

#### **1.3 REFERENČNÍ LÁTKY**

Referenční látky není nutné používat ve všech případech, ve kterých se studuje nová látka. Referenční látky by měly sloužit v první řadě k občasně kontrole provádění metody a k porovnání s výsledky jiných metod.

#### **1.4 PRINCIP METODY**

Jednoduchými předběžným pokusem by se mělo stanovit přibližné potřebné množství vzorku a doba nutná pro dosažení nasycené koncentrace.

##### **1.4.1 Sloupcová eluční metoda**

Tato metoda je založena na eluci studované látky vodou z mikrokolony, naplněné inertním nosičem, jako např. skleněnými kuličkami nebo pískem, pokrytým přebytkem studované látky. Rozpustnost ve vodě je dosažena, když jsou koncentrace ve frakcích eluátu následujících po sobě konstantní. To se projeví plochou částí křivky, vyjadřující koncentraci jako funkci času .

##### **1.4.2 Baňková metoda**

Při této metodě se látka (tuhé látky musí být ve formě prášku) rozpustí ve vodě při teplotě, která je o něco vyšší než teplota měření. Když je dosaženo nasycení, roztok se ochladí a udržuje se při teplotě měření. Roztokem se míchá až je dosaženo rovnováhy.

Jinou možností je provádět měření přímo při požadované teplotě, pokud je vhodným vzorkováním prokázáno, že je dosaženo rovnováhy nasycení.

Koncentrace zkoumané látky ve vodném roztoku, který nesmí obsahovat žádné nerozpuštěné částice látky, se stanoví vhodnou analytickou metodou.

#### **1.5 KRITÉRIA KVALITY**

##### **1.5.1 Opakovatelnost**

Při sloupcové eluční metodě je dosažitelná hodnota  $< 30$  %. Při baňkové metodě by měla být  $< 15$  %.

##### **1.5.2 Citlivost**

Závisí na analytické metodě. Mohou však být stanoveny hmotnostní koncentrace až do  $10^{-6}$  g.l<sup>-1</sup>.

#### **1.6 POPIS METOD**



### 1. 6. 1 Podmínky měření

Měření se provádí pokud možno při  $20 \pm 0,5$  °C. Předpokládá-li se závislost rozpustnosti ve vodě na teplotě ( $>3$  % na 1 °C), měří se při dvou dalších teplotách, které leží nejméně 10 °C nad a pod původně zvolenou teplotou. V tomto případě by měla být teplota držena v rozmezí  $\pm 0,1$  °C. Zvolenou teplotu je třeba udržovat ve všech důležitých částech aparatury konstantní.

### 1. 6. 2 Předběžný pokus

Asi 0,1 g vzorku (tuhé látky musí být v práškové formě) se převede do 10 ml odměrného válce uzavíratelného skleněnou zátkou. Podle tabulky se přidává vzrůstající objem destilované vody o pokojové teplotě.

0,1 g rozpuštěno v „x“ ml vody	0,1	0,5	1	2	10	100	> 100
Přibližná rozpustnost (g.l <sup>-1</sup> )	> 1000	1000-200	200-100	100-50	50-10	10 <sup>-1</sup>	< 1

Po každém přidání množství vody uvedeného v tabulce se směs silně třepí 10 minut a vizuálně se zjistí obsah nerozpuštěných částic. Zůstane-li vzorek nebo jeho část po přidání 10 ml vody nerozpuštěný, musí být měření opakováno ve 100 ml odměrném válci s větším objemem vody. Při nízké rozpustnosti může být doba potřebná k rozpuštění látky podstatná delší (až 24 hodin). Přibližná rozpustnost je uvedena v tabulce, a to pod objemem vody potřebným k úplnému rozpuštění vzorku. Není-li látka ani pak úplně rozpuštěna, mělo by se vyčkat delší dobu než 24 hodin (maximum 96 hodin), nebo zředit dále, aby se zjistilo, zda je třeba použít sloupcovou eluční nebo baňkovou metodu.

### 1. 6. 3 Sloupcová eluční metoda

#### 1. 6. 3. 1 Nosič, rozpouštědlo a eluent

Nosič pro sloupcovou eluční metodu musí být inertní. Vhodnými materiály jsou skleněné kuličky a písek. K nanesení zkoumané látky na nosič by se mělo použít vhodné těkavé a analyticky čisté rozpouštědlo. Jako eluent se používá voda dvakrát destilovaná ve skleněné nebo křemenné aparatuře.

*Poznámka:*

Nesmí se používat voda získaná přímo z organického iontoměníče.

#### 1. 6. 3. 2 Zanesení na nosič

Odváží se asi 600 mg nosiče a převede se do 50 ml kulaté baňky.

Odváží se přiměřené množství studované látky a rozpustí se ve vybraném rozpouštědle. K nosiči se přidá dostatečný podíl roztoku. Rozpouštědlo musí být dokonale odstraněno, např. v rotační odparce. Pokud rozpouštědlo nebylo zcela odstraněno, nedosáhne se úplného nasycení nosiče vodou, díky rozdělovacím efektům na povrch nosiče.

Nanášení studované látky na nosič se může stát problematickým (chybné výsledky), pokud se látka na nosiči sráží jako olej nebo krystalická fáze. Problém je třeba řešit experimentálně a podrobnosti musí být zaznamenány.

Nosič s nanesenou látkou se nechá 2 hodiny botnat asi v 5 ml vody. Pak se suspenze naplní do mikrokolony. Je také možné naplnit suchým nosičem s nanesenou látkou mikrolonu, která byla předtím naplněna vodou. Také v tomto případě se nechá rovnováha ustalovat po dobu dvou hodin.

*Měření :*

Vymývání studované látky z nosiče lze provádět dvěma různými způsoby:

- oběhovým čerpadlem (viz obrázek 1),
- vyrovnávací nádobou (viz obrázek 4).

#### 1. 6. 3. 3 Vymývání s použitím oběhového čerpadla

*Aparatura:*

Typický systém je schématicky znázorněn na obrázku 1. Vhodná mikrokolona je znázorněna na obrázku 2. V zásadě je přijatelná i kterákoli jiná velikost za předpokladu, že budou splněna kritéria opakovatelnosti a citlivosti. Prostor hlavy kolony by měl mít obsah nejméně pěti objemů sloupce a měl by být schopný pojmout nejméně pět vzorků. Prostor hlavy kolony může být menší, pokud se počátečních pět objemů sloupce eluovaných s nečistotami nahradí čistým rozpouštědlem.

Kolona by se měla připojit k oběhovému čerpadlu, které zajišťuje konstantní průtok asi  $25 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ . Čerpadlo se připojí hadičkami z polytetrafluorethylenu (PTFE), resp. skleněnými trubičkami. U aparatury, složené z kolony a čerpadla, musí být možnost odběru eluátu a vyrovnávání tlaku v hlavě kolony s atmosférou. Nosič s naneseným vzorkem se fixuje v koloně malým (5 mm) smotkem skleněné vaty, který současně slouží k odfiltrování částic. Jako čerpadlo se může použít např. peristaltické nebo membránové čerpadlo (přitom je třeba dbát toho, aby nedošlo ke znečištění materiálem hadičky a/nebo aby nedošlo k adsorpci na něm).

*Postup měření:*

Zapojí se průtok kolonou. Doporučuje se průtok asi  $25 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$  (asi desetinásobek objemu sloupce za hodinu při popsané koloně). Nejméně prvních pět objemů sloupce obsahujících nečistoty rozpustné ve vodě se vylije. Pak se nechá čerpadlo běžet až do ustavení rovnováhy. Rovnováhy je dosaženo, když se v pěti po sobě následujících vzorcích koncentrace neliší náhodným způsobem o více než  $\pm 30 \%$ . Tyto vzorky by se měly odebírat v intervalech, během kterých kolonou projde objem eluentu rovný nejméně desetinásobku objemu sloupce.

#### 1 6. 3. 4 *Vymývání kolony pomocí vyrovnávací nádoby (viz obrázek 3 a 4)*

*Vyrovnávací nádoba:*

Vyrovnávací nádoba se připojí pomocí skleněné trubičky zasahující ke dnu a hadičky z PTFE. Doporučuje se rychlost průtoku asi  $25 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ . Frakce eluátu následující po sobě se shromažďují a jejich koncentrace se stanoví zvolenou analytickou metodou.

*Postup měření:*

Pro stanovení rozpustnosti ve vodě se použijí frakce ze středního oboru eluátu, ve kterých koncentrace nejméně v pěti po sobě následujících vzorcích zůstávají konstantní ( $\pm 30 \%$ ).

V obou případech (při použití oběhového čerpadla nebo vyrovnávací nádoby) se provede druhé promytí při poloviční průtokové rychlosti. Souhlasí-li výsledky obou pokusů, považuje se výsledek za uspokojivý. Je-li rozpustnost při nižší průtokové rychlosti zdánlivě vyšší, je nutné průtok snižovat vždy na polovinu tak dlouho, až dva po sobě následující pokusy poskytnou stejnou hodnotu rozpustnosti.

V obou případech (jak v případě oběhového čerpadla, tak vyrovnávací nádoby) je nutné vzorky podrobit zkoušce na koloidní částice pomocí Tyndallova efektu (rozptylem světla). Jsou-li v roztoku takové částice přítomny, je výsledek pokusu nepoužitelný. Pokus je nutné opakovat po zlepšení filtrační funkce kolony.

Je nutné stanovit a zapsat hodnotu pH každého vzorku. Druhý pokus je třeba provést při stejné teplotě.

### 1.6.4 **Bañková metoda**

#### 1. 6. 4. 1 *Přístroje*

Při této metodě jsou třeba tyto přístroje:

- běžné laboratorní skleněné nádoby a zařízení,
- zařízení k třepání roztoku při konstantní teplotě,
- odstředivka (pokud možno termostátovaná), je-li ji třeba v případě emulzí,
- přístroje pro analytická stanovení.

#### 1 6. 4. 2 *Postup měření*

Množství studované látky potřebné pro nasycení daného objemu vody se odhadne na základě výsledků předběžného pokusu. Potřebný objem vody závisí na analytické metodě a na rozsahu rozpustnosti. Do tří skleněných nádobek opatřených skleněnými zátkami (např. zkumavek odstředivky nebo baněk) se naváží asi pětinašobek odhadnutého množství studované látky. Do každé z nádobek se přidá zvolené množství vody, načež se pevně uzavřou. Uzavřené nádoby se pak třepají při  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . (K tomu lze

použit třepačku nebo míchačku pracující při konstantní teplotě, např. magnetické míchání v termostátované vodní lázni.) Po jednom dni se vezme jedna z nádobek a nechá se za občasného míchání stát po 24 hodin, aby se ustálila rovnováha při teplotě měření. Poté se obsah nádoby zcentrifuguje při teplotě měření a v čiré vodné fázi se vhodným analytickým postupem stanoví koncentrace studované látky. S oběma dalšími baňkami se provede stejný postup po dvou až třech dnech, poté co se předtím ustavila rovnováha nasycení při 30 °C.

Odpovídají-li výsledky alespoň u posledních dvou baňek požadované reprodukovatelnosti, stanovení je uspokojivé. Pokud výsledky pro baňku 1, 2 a 3 vykazují stoupající tendenci, je třeba celé stanovení opakovat s prodloužením doby pro ustavení rovnováhy.

Měření může být provedeno i bez předběžné inkubace při 30 °C. Aby se zjistila rychlost ustavení saturační rovnováhy, odebírají se vzorky tak dlouho, až doba míchání již neovlivňuje koncentraci měřeného roztoku.

Pro každý vzorek je třeba zaznamenat hodnotu pH.

#### 1. 6. 5 **Analýza**

Při uvedených stanoveních je třeba dávat přednosti analytickým metodám specifickým pro dané látky, protože již malá množství rozpuštěných nečistot mohou způsobit velké chyby při stanovení rozpustnosti ve vodě. Příklady těchto analytických metod jsou: plynová nebo kapalinová chromatografie, titrační stanovení, fotometrické metody, voltametrické metody.

### 2 **VÝSLEDKY**

#### 2. 1 **Sloupcová eluční metoda**

Pro každý pokus se spočítá střední hodnota z nejméně pěti po sobě následujících odebraných vzorků, vybraných z oblasti po dosažení rovnovážného nasycení měřenou látkou. Výsledky se udávají ve hmotnostních jednotkách na jednotku objemu roztoku.

Porovnají se průměry dvou nezávislých pokusů provedených za různých rychlostí průtoku. Jejich opakovatelnost musí být menší než 30 %.

#### 2. 2 **Baňková metoda**

Pro každou ze tří baňek se zaznamenají samostatně výsledky, které pokud jsou ustálené (opakovatelnost je menší než 15 %) se zprůměrují a udá se rozpustnost ve hmotnostních jednotkách na jednotku objemu roztoku. Pokud je rozpustnost velmi vysoká (více než 100 g.l<sup>-1</sup>), vyžaduje to přepočítání hmotnostních jednotek na objemové jednotky s využitím hustoty roztoku.

### 3 **PROTOKOL O ZKOUŠCE**

#### 3. 1 **Sloupcová eluční metoda**

Protokol o zkoušce by měl pokud možno obsahovat následující informace:

- výsledky předběžného měření
- přesný popis studované látky (identifikace a nečistoty),
- koncentrace, hodnoty rychlosti průtoku a pH pro každý vzorek,
- průměrné hodnoty a směrodatné odchylky pro nejméně pět vzorků z oblasti ploché části křivky nasycení z každého pokusu,
- průměrné hodnoty ze dvou po sobě následujících přijatelných měření
- teplota vody během procesu rozpouštění,
- použitý analytický postup,
- druh použitého materiálu nosiče,
- způsob nanesení studované látky na nosič,
- použité rozpouštědlo,
- informace o jakékoli chemické nestálosti studované látky během zkoušky a při použité analytické metodě,
- všechny informace, které mají význam pro interpretaci výsledku, zvláště s ohledem na nečistoty a fyzikální stav látky.

3.2

### **Baňková metoda**

Protokol o zkoušce by měl pokud možno obsahovat tyto údaje:

- výsledky předběžného měření,
- přesný popis studované látky (identifikace a nečistoty),
- výsledky jednotlivých analýz a průměrné hodnoty, pokud byla pro jednu baňku stanovena více než jedna hodnota,
- hodnota pH každého vzorku,
- průměrná hodnota pro ty baňky, jejichž výsledky se shodují,
- teplota při stanovení,
- použitá analytická metoda,
- informace o jakékoli chemické nestálosti studované látky během zkoušky a při použité analytické metodě,
- všechny informace, které mají význam pro interpretaci výsledků, zvláště s ohledem na nečistoty a fyzikální stav látky.

4

### **LITERATURA**

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 105. Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) NF T 20-045 (AFNOR) (Sept. 85). Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solids and liquids with low solubility - Column elution method.
- (3) NF T 20-046 (AFNOR) (Sept. 85), Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solids and liquids with high solubility - Flask method.

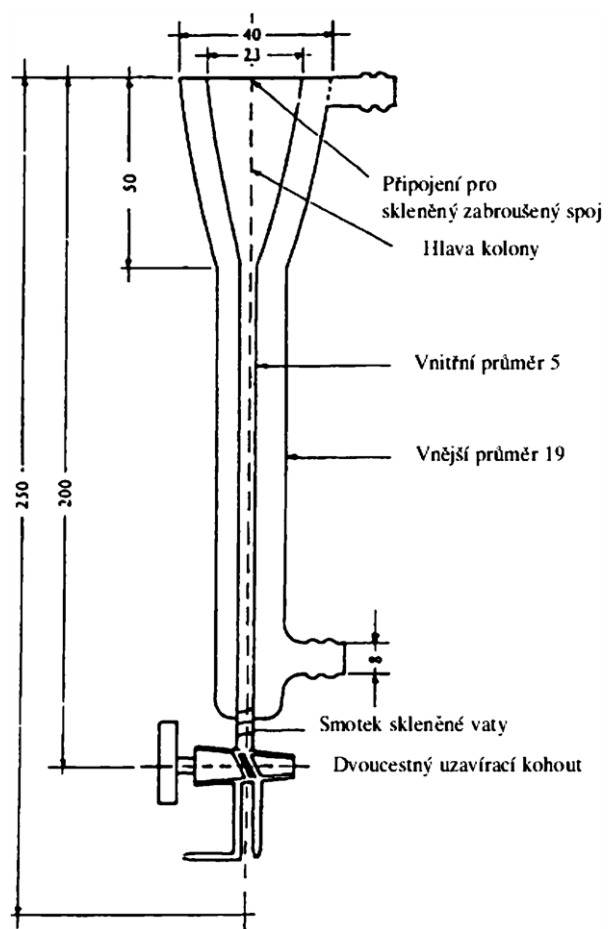
## **PŘÍLOHA**

Obrázek 1

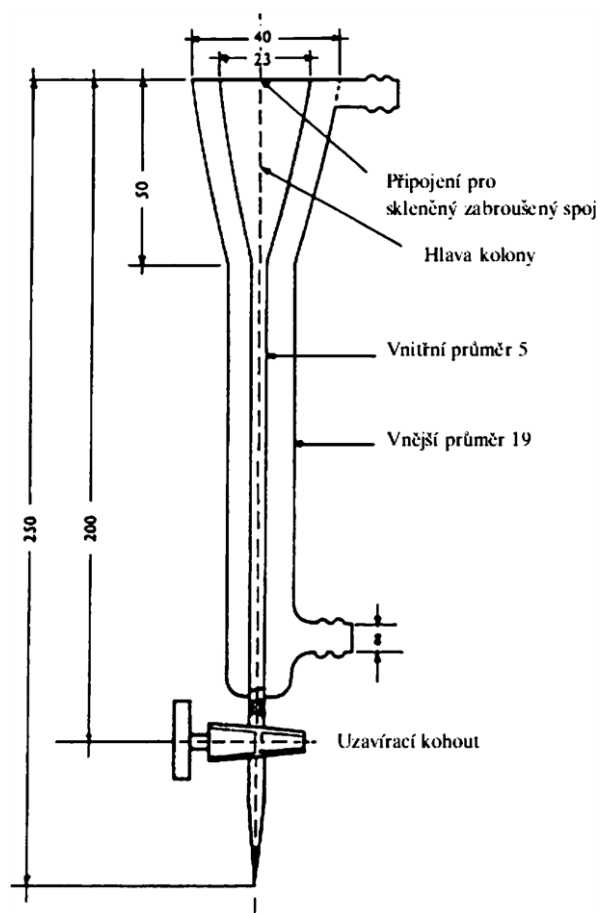
Sloupcová eluční metoda s oběhovým čerpadlem



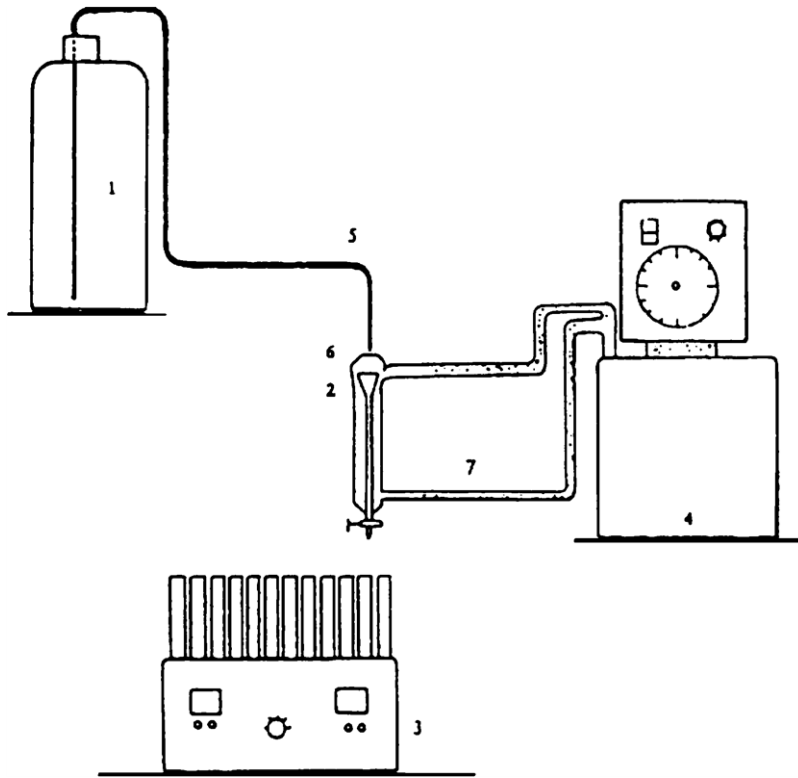
Obrázek 2  
Typická mikrokolona  
(všechny rozměry v mm)



Obrázek 3  
Typická mikrokolona  
(všechny rozměry v mm)



Obrázek 4  
Sloupcová eluční metoda s vyrovnávací nádobou



- 1 = vyrovnávací nádoba (např. baňka o obsahu 2,5 l)
- 2 = kolona ( viz obrázek 3 )
- 3 = sběrač frakcí
- 4 = termostat
- 5 = teflonová hadička
- 6 = skleněná zabroušená zátka
- 7 = hadice na vodu ( mezi termostatem a kolonou, vnitřní průměr asi 8 mm )

## VII ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENT

### 1 METODA

Popsaná metoda „třepací láhve“ je založena na doporučeních OECD (1).

#### 1.1 ÚVOD

Pro provedení této zkoušky je užitečné, jsou-li před vlastním stanovením k dispozici předběžné informace o strukturním vzorci, disociační konstantě, rozpustnosti ve vodě, hydrolýze, rozpustnosti v n-oktanolu a o povrchovém napětí látky.

U disociujících látek je nutné provádět měření pouze v jejich nedisociované formě (volná kyselina nebo volná báze), získané použitím vhodného tlumivého systému o pH nejméně o jednu jednotku nižším (volná kyselina) nebo vyšším (volná báze) než pK.

Tato zkušební metoda zahrnuje dva samostatné postupy: metodu třepací láhve a vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HPLC). První z metod lze použít, leží-li hodnota  $\log P_{ow}$  (definice viz dále) v oblasti -2 až 4, druhá, leží-li hodnota  $\log P_{ow}$  oblasti 0 až 6. Před provedením kteréhokoli ze zkušebních postupů je nutné nejdříve získat předběžný odhad rozdělovacího koeficientu.

Metoda třepací láhve je použitelná pouze pro čisté látky, které jsou rozpustné ve vodě a n-oktanolu. Nelze ji použít pro povrchově aktivní látky (pro které je nutné uvést hodnotu získanou výpočtem nebo odhad založený na příslušných rozpustnostech v n-oktanolu a vodě)

Metoda HPLC není použitelná pro silné kyseliny a zásady, komplexní kovové sloučeniny, povrchově aktivní látky a látky, které reagují s eluentem. Pro tyto látky je nutné uvést hodnotu získanou výpočtem nebo odhad založený na příslušných rozpustnostech v n-oktanolu a vodě.

Metoda HPLC je méně citlivá na přítomnost nečistot ve zkoušené látce, než metoda třepací láhve. Někdy však mohou nečistoty ztížit interpretaci výsledků, protože se stává nejistým určení píků. U směsí, které poskytují nerozlišitelný svazek, je nutné uvést spodní a horní mez  $\log P$ .

#### 1.2 DEFINICE A JEDNOTKY

Rozdělovací koeficient (P) je definován jako poměr rovnovážných koncentrací ( $C_i$ ) rozpuštěné látky v dvoufázovém systému tvořeném dvěma prakticky nemísitelnými rozpouštědly.

V případě n-oktanolu a vody platí:

$$P_{ow} = \frac{c_o}{c_w}$$

kde

$c_o$  = rovnovážná koncentrace látky v n-oktanolu,

$c_w$  = rovnovážná koncentrace látky ve vodě.

Rozdělovací koeficient (P) je tedy podíl dvou koncentrací a udává se obvykle ve formě svého dekadického logaritmu ( $\log P$ ).

#### 1.3 REFERENČNÍ LÁTKY

##### *Metoda třepací láhve*

Referenční látky není nutné používat ve všech případech, ve kterých se zkouší nová látka. Referenční látky musí v první řadě sloužit k občasné kontrole metody a umožnit porovnání výsledků při použití jiné metody.

##### *Metoda HPLC*

Za účelem korelace hodnot, naměřených pro danou látku metodou HPLC, s její hodnotou P, je nutné sestavit kalibrační graf závislost  $\log P$  na chromatografických údajích, tvořený nejméně 6 referenčními body. Volba vhodných referenčních látek se přenechává uživateli. Pokud je to možné, měla by mít alespoň jedna referenční látka  $P_{ow}$  vyšší než zkoušená látka a jiná referenční látka  $P_{ow}$  nižší než zkoušená látka. U hodnot  $\log P$  nižších než 4 může být kalibrace založena na údajích,



získaných metodou třepací láhve. U hodnot log P vyšších než 4 může být kalibrace založena na ověřených hodnotách z literatury, pokud jsou tyto v souladu s vypočtenými hodnotami. Za účelem dosažení vyšší přesnosti je nejlépe zvolit referenční látky, které jsou svou strukturou příbuzné se zkoušenou látkou.

Existují obsáhlé seznamy hodnot  $P_{ow}$  pro mnoho skupin chemických látek (2), (3). Pokud nejsou k dispozici údaje o rozdělovacích koeficientech strukturálně příbuzných látek, je možné použít obecnější kalibraci s jinými referenčními látkami. Seznam doporučených referenčních látek a jejich hodnot  $P_{ow}$  je uveden v dodatku.

## 1. 4 PRINCIP METODY

### 1. 4. 1 Metoda třepací láhve

Pro stanovení rozdělovacího koeficientu musí být dosaženo rovnováhy mezi všemi vzájemně působícími složkami systému a musí být stanoveny koncentrace látek, rozpuštěných v obou fázích. Studium literatury vztahující se k této otázce ukazuje, že k řešení problému je možné použít různých metod, spočívajících v důkladném promíchání obou fází, s jejich následných oddělením za účelem stanovení rovnovážných koncentrací zkoušené látky.

### 1. 4. 2 Metoda HPLC

HPLC se provádí na analytických kolonách, plněných komerčně dostupnou pevnou fází, obsahující dlouhé uhlovodíkové řetězce (např.  $C_8$ ,  $C_{18}$ ), chemicky vázané na oxid křemičitý. Chemické látky, nastříknuté do této kolony, se v ní pohybují různou rychlostí v důsledku různých stupňů rozdělení mezi mobilní fází a uhlovodíkovou stacionární fází. Směsi chemických látek se eluují v pořadí své hydrofóbnosti, přičemž látky rozpustné ve vodě se eluují jako první a látky rozpustné v olejích jako poslední, úměrně ke svému rozdělovacímu koeficientu uhlovodíky-voda. To umožňuje určit vztah mezi retenčním časem v této koloně (s. reverzními fázemi) a rozdělovacím koeficientem n-oktanol/voda. Rozdělovací koeficient se odvodí z *kapacitního faktoru* k, daného výrazem:

$$k = \frac{t_R - t_o}{t_o}$$

ve kterém

$t_R$  = retenční doba zkoušené látky,

$t_o$  = průměrná doba, kterou molekula rozpouštědla potřebuje k průchodu kolonou (mrtvá doba).

Nejsou zapotřebí kvantitativní analytické metody, je nutné pouze stanovení elučních dob.

## 1. 5 POŽADAVKY NA KVALITU

### 1. 5. 1 Přesnost

*Metoda třepací láhve*

Aby byla zaručena přesnost hodnoty rozdělovacího koeficientu, je nutné provést po dvou stanoveních při třech rozdílných zkušebních podmínkách, přičemž lze měnit jak množství specifikované látky, tak také poměr objemů obou rozpouštědel. Stanovené hodnoty rozdělovacího koeficientu, vyjádřené jako jeho dekadický logaritmus, musí ležet v rozmezí 0,3 logaritmických jednotek.

*Metoda HPLC*

Aby se zvýšila spolehlivost měření, je nutné provést opakovaná stanovení.

Hodnoty log P, získané z jednotlivých měření se nesmí lišit o více než 0,1 logarit-mických jednotek.

### 1. 5. 2 Citlivost

*Metoda třepací láhve*

Měřicí rozsah metody je určen mezi detekce analytické metody. Tato musí umožnit stanovení hodnot  $\log P_{ow}$  v oblasti od -2 do 4, (případně za příznivých podmínek lze tuto oblast rozšířit do  $\log P_{ow}$  až 5), není-li koncentrace rozpuštěné látky v žádné z fází vyšší než  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ .

#### *Metoda HPLC*

Metoda *HPLC* umožňuje stanovení rozdělovacích koeficientů v oblasti  $\log P_{ow}$  od 0 do 6.

Obvykle je možné rozdělovací koeficient dané látky určit s přesností na 1 logaritmickou jednotku hodnoty získané metodou třepací láhve. Typické korelace lze nalézt v literatuře (4), (5), (6), (7), (8). Vyšší přesnosti lze obvykle dosáhnout, je-li korelační závislost založena na referenčních látkách příbuzné struktury (9).

### 1. 5. 3 **Specifičnost**

#### *Metoda třepací láhve*

Nernstův rozdělovací zákon platí pro zředěné roztoky jen při konstantní teplotě, tlaku a pH. Platí přesně pro čistou látku, rozdělenou mezi dvě čistá rozpouštědla. Je-li současně v jedné nebo obou fázích přítomno více rozpuštěných látek, může tím být ovlivněn výsledek.

Disociace nebo asociace rozpuštěných molekul vede k odchylkám od Nernstova rozdělovacího zákona. Tyto odchylky se projevují tím, že rozdělovací koeficient se stává závislým na koncentraci roztoku.

V důsledku existujících mnohonásobných rozdělovacích rovnováh nelze tuto metodu použít bez korektur na disociovatelné sloučeniny. Pro tyto sloučeniny je nutné zvážit možnost použití tlumivých roztoků místo vody; pH tlumivého roztoku musí ležet nejméně 1 jednotku pH od pKa látky, zohledněn musí být vztah tohoto pH k životnímu prostředí.

### 1. 6 **POPIS METODY**

#### 1. 6. 1 **Předběžný odhad rozdělovacího koeficientu**

Hodnotu rozdělovacího koeficientu lze nejlépe odhadnout na základě výpočtu (viz příloha 1), nebo tam, kde je to vhodné, z poměru rozpustností zkoušené látky v čistých rozpouštědlech (10).

#### 1. 6. 2 **Metoda třepací láhve**

##### 1. 6. 2. 1 *Příprava*

n-Oktanol: Stanovení rozdělovacího koeficientu je nutné provést s velmi čistým n-oktanolem analytické čistoty.

Voda: Je nutné použít vodu destilovanou nebo dvakrát destilovanou ve skleněné nebo křemenné aparatuře. U disociovatelných látek je, kde je to opodstatněné, nutné použít místo vody tlumivé roztoky.

Poznámka:

Nelze používat vodu odebíranou přímo z iontoměniče.

##### 1.6.2.1.1 Počáteční nasycení rozpouštědel

Před stanovením rozdělovacího koeficientu se fáze rozpouštědlového systému vzájemně nasatí třepáním při teplotě zkoušky. K tomu je praktické třepat na mechanické třepače ve dvou velkých zásobních lahvích n-oktanol nebo vodu, každé rozpouštědlo s dostatečným množstvím druhého rozpouštědla, 24 hodin a pak nechat stát tak dlouho, až se obě fáze oddělí a je dosaženo stavu nasycení.

##### 1.6.2.1.2 Příprava zkoušky

Celkový objem dvoufázového systému musí téměř vyplňovat zkušební nádobu. Tím se zamezí ztrátám látek vypařováním. Poměry objemů a množství látky, kterých je nutné použít, jsou ovlivněny těmito faktory:

- předběžně určeným rozdělovacím koeficientem (viz výše),

- minimálním množstvím zkoušené látky, potřebným pro analytický postup a
- omezením maximální koncentrace v každé fázi na 0,01 mol.l<sup>-1</sup>.

Provedou se tři stanovení. Při prvním se použije vypočtený poměr objemů n-oktanolu a vody, při druhém se tento poměr dělí dvěma a při třetím se tento poměr násobí dvěma (např. 1:1, 1:2, 2:1).

#### 1.6.2.1.3 Zkoušená látka

Připraví se zásobní roztok v n-oktanolu, předělně nasycený vodou. Koncentraci tohoto zásobního roztoku je před jeho použitím ke stanovení rozdělovacího koeficientu nutné přesně stanovit. Tento roztok je nutné přechovávat za podmínek, které zaručují jeho stálost.

#### 1.6.2.2 *Experimentální podmínky*

Teplotu při stanovení je nutné udržován konstantní ( $\pm 1$  °C). Musí ležet v intervalu mezi 20 a 25 °C.

#### 1.6.2.3 *Postup měření*

##### 1.6.2.3.1 Ustavení rovnováhy rozdělení

Pro každou z podmínek stanovení je nutné připravit dvě zkušební nádoby, obsahující potřebná přesně odměřená množství obou rozpouštědel spolu s potřebným množstvím zásobního roztoku.

Fáze n-oktanolu je nutné měřit objemově. Zkušební nádoby je nutné buď umístit do vhodné třepačky, nebo třepat ručně. Používá-li se zkumavka odstředivky, spočívá doporučený postup v tom, že se zkumavka rychle otočí o 180 ° okolo své příčné osy, takže případný uzavřený vzduch stoupá vzhůru oběma fázemi. Zkušenost ukazuje, že k ustavení rovnovážného rozdělení obvykle stačí 50 těchto otočení. Pro dosažení jistoty se doporučuje 100 otočení během pěti minut.

##### 1.6.2.3.2 Oddělení fází

Pro oddělení fází je v případě potřeby nutné směs odstředit. To je možné provést na laboratorní odstředivce uchovávané při pokojové teplotě, nebo používá-li se odstředivka bez regulace teploty, je zkumavky nutné udržovat pro ustavení rovnováhy nejméně jednu hodinu před analýzou na teplotě stanovení.

#### 1.6.2.4 *Analýza*

Pro stanovení rozdělovacího koeficientu je nutné zjistit koncentrace zkoušené látky v obou fázích. To je možné provést tak, že se z každé z obou fází, z každé zkumavky a pro každou podmínku odebere alikvotní podíl, který se analyzuje zvoleným postupem. Celkové množství látky obsažené v obou fázích se vypočte a porovná s množstvím látky dodaným na začátku.

Odběr vzorku z vodné fáze je nutné provést postupem, minimalizujícím riziko kontaminace stopami n-oktanolu: k odběru vzorků z vodné fáze je možné použít skleněnou injekční stříkačku s výměnnou jehlou. Stříkačka se nejprve částečně naplní vzduchem. Tento vzduch se při průchodu jehly vrstvou n-oktanolu opatrně vytlačí. Do stříkačky se nasaje přiměřený objem vodné fáze. Stříkačka se rychle vyjme z roztoku a jehla se sejme. Obsah stříkačky je pak možné použít jako vzorek vodné fáze. Koncentrace v obou od sebe oddělených fázích se nejlépe stanoví metodou specifickou pro danou látku. Příklady možných vhodných analytických metod jsou:

- fotometrické metody,
- plynová chromatografie,
- vysokoúčinná kapalinová chromatografie.

### 1.6.3 **Metoda HPLC**

#### 1.6.3.1 *Příprava*

##### *Aparatura*

Je zapotřebí kapalinový chromatograf, vybavený bezpulzním čerpadlem a vhodným detekčním zařízením. Doporučuje se používat vstříkovací ventil se vstříkovacími smyčkami. Přítomnost polárních skupin ve stacionární fázi může závažně znehodnotit funkci kolony HPLC. Proto musí mít

stacionární fáze minimální podíl polárních skupin (11). Je možné používat komerční mikročasticové náplně s reverzními fázemi nebo hotové kolony s náplní. Mezi vstřikovacím systémem a analytickou kolonou musí být umístěna ochranná předkolona.

#### *Mobilní fáze*

K přípravě elučního rozpouštědla se používají metanol čistoty pro HPLC a voda čistoty pro HPLC. Rozpouštědlo se před použitím odplyní. Je nutné používat izokratickou eluci. Poměr metanol/voda je nutné používat s minimálním obsahem vody 25 %. V obvyklém případě je pro eluci sloučenin o log P 6 během jedné hodiny při průtokové rychlosti 1 ml.min<sup>-1</sup> vhodná směs metanol/voda 3:1 (obj.). U sloučenin s vysokým log P může být nutné zkrátit eluční čas (stejně tak u referenčních látek) snížením polarity mobilní fáze nebo délky kolony.

Látky s velmi nízkou rozpustností v n-oktanolu mají tendenci poskytovat metodou HPLC abnormálně nízké hodnoty log P<sub>ow</sub>; píky těchto sloučenin někdy doprovázejí čelo rozpouštědla. Je to pravděpodobně způsobeno skutečností, že proces rozdělení je příliš pomalý, než aby se dosáhlo rovnováhy za dobu, kterou obvykle trvá dělení metodou HPLC. Pro dosažení spolehlivé hodnoty pak může být účinné snížení průtokové rychlosti nebo snížení poměru metanol/voda (případně obojí).

Zkoušená i referenční látka musí být rozpustná v mobilní fázi v dostatečných koncentracích, umožňujících jejich detekci. Pouze ve výjimečných případech se smějí u směsi metanol/voda použít aditiva, protože aditiva mění vlastnosti kolony. V případě chromatografů s aditivou je povinné použití samostatné kolony téhož typu. Není-li vhodná směs metanol-voda, lze použít směsi jiných organických rozpouštědel s vodou, např. etanol-voda nebo acetonitril-voda.

Pro disociovatelné látky je kritické pH eluentu. Musí ležet v pracovní oblasti pH kolony, která je obvykle mezi 2 a 8. Doporučuje se použití tlumivých roztoků. Je nutné dbát toho, aby se zabránilo srážení solí a znehodnocení kolony, ke kterému dochází u některých směsí organické fáze s tlumivým roztokem. Měření pomocí HPLC se stacionárními fázemi na bázi oxidu křemičitého při pH vyšším než 8 se nedoporučuje, protože použití alkalické mobilní fáze může vyvolat rychlé narušení funkce kolony.

#### *Roztoky*

Referenční látky musí být nejvyšší dostupné čistoty. Sloučeniny, které se používají pro zkoušení nebo kalibraci, se pokud možno rozpustí v mobilní fázi.

#### *Zkušební podmínky*

Teplota během měření nesmí kolísat o více než 2 K.

### 1. 6. 3. 2 *Měření*

#### *Výpočet mrtvého času t<sub>0</sub>*

Mrtvý čas t<sub>0</sub> je možné stanovit buď pomocí homologické řady (např. n-alkylmethylketonů) nebo nezadržovaných organických sloučenin (např. thiomocoviny nebo formamidu). Pro výpočet mrtvého času t<sub>0</sub> s použitím homologické řady se nastříkne sada alespoň sedmi členů homologické řady a stanoví se příslušné retenční časy. Neupravené retenční časy t<sub>r(nc+1)</sub> se vynesou jako funkce t<sub>r(nc)</sub> a stanoví se absolutní člen a a směrnice b regresní rovnice:

$$t_{r(nc+1)} = a + b \cdot t_{r(nc)}$$

(n<sub>c</sub> - počet atomů uhlíku).

Mrtvý čas t<sub>0</sub> je pak dán vztahem:

$$t_0 = \frac{a}{1 - b}$$

#### *Kalibrační křivka*

Následujícím krokem je sestavení korelační závislosti log k na log P pro příslušné referenční

sloučeniny. V praxi se současně nastříkne soubor 5 až 10 standardních referenčních sloučenin, jejichž log P leží v očekávané oblasti, a stanoví se retenční časy, nejlépe zapisovacím integrátorem napojeným na detekční systém. Vypočtou se příslušné logaritmy kapacitních faktorů, log k, a vynesou se jako funkce log P, stanovených metodou třepací láhve. Kalibrace se provádí v pravidelných intervalech, nejméně jednou denně, aby bylo možné brát do úvahy případné změny ve funkci kolony.

*Stanovení kapacitního faktoru zkoušené látky.*

Zkoušená látka se nastříkne v co nejmenším množství mobilní fáze. Stanoví se retenční čas (dvakrát), umožňující výpočet kapacitního faktoru k. Z korelační křivky referenčních látek je možné interpolovat rozdělovací koeficient zkoušené látky. U velmi brzkých a velmi vysokých rozdělovacích koeficientů je nutná extrapolace. V těchto případech je nutno věnovat zvláštní pozornost intervalům spolehlivosti regresní přímky.

## 2 ÚDAJE

*Metoda třepací láhve*

Spolehlivost získaných hodnot P je možné prověřit srovnáním průměrných hodnot z dvojích stanovení s celkovou průměrnou hodnotou.

## 3 PROTOKOL O ZKOUŠCE

Protokol o zkoušce má obsahovat, pokud možno, tyto informace:

- přesnou specifikaci látky (identifikaci a nečistoty),
- nejsou-li metody použitelné (např. u povrchově aktivní látky), je nutné uvést vypočtenou hodnotu nebo odhad založený na rozpustnosti látky v n-oktanolu a vodě,
- všechny informace a poznámky, mající význam pro interpretaci výsledků, zejména týkající se nečistot a fyzikálního stavu látky.

*Pro metodu třepací láhve:*

- výsledek předběžného odhadu, pokud existuje,
- teplotu stanovení,
- údaje o analytických postupech, použitých ke stanovení koncentrací,
- dobu a rychlost odstřelování, pokud se použilo,
- koncentrace, naměřené při každém stanovení v obou fázích (tj. je nutné uvést celkem 12 koncentrací),
- hmotnost zkoušené látky, objem každé fáze v každé zkušební nádobě a vypočtené celkové množství zkoušené látky, obsažené v jednotlivých fázích po dosažení rovnováhy,
- vypočtené hodnoty rozdělovacího koeficientu (P) a průměrnou hodnotu je nutné uvést pro každý soubor experimentálních podmínek, dále je nutné uvést průměrnou hodnotu ze všech stanovení. Pokud existují náznaky závislosti rozdělovacího koeficientu na koncentraci, je to nutné ve zprávě uvést,
- musí být uvedena směrodatná odchylka jednotlivých hodnot P od průměrné hodnoty,
- je nutné uvést rovněž průměrnou hodnotu P ve tvaru dekadického logaritmu,
- vypočtenou teoretickou hodnotu  $P_{ow}$  byla-li stanovena nebo je-li neměřená hodnota  $> 10^4$ ,
- pH použité vody a vodné fáze během pokusu,
- pokud se použily tlumivé roztoky, zdůvodnění jejich použití místo vody; složení, koncentrace a pH tlumivých roztoků, pH vodné fáze před a po pokusu.

*Pro metodu HPLC:*

- výsledek předběžného odhadu; pokud existuje,
- zkoušená látka a referenční látka, jejich čistota,
- teplotní rozmezí při stanoveních,
- pH, při kterém se prováděla stanovení,
- podrobnosti o analytické a ochranné koloně, mobilní fázi a detekci,

- retenční údaje a hodnoty log P z literatury pro referenční sloučeniny, použité ke kalibraci,
- podrobnosti o proložené regresní přímce (log k v závislosti na log P),
- průměrné retenční údaje a interpolovaná hodnota log P pro zkoušenou sloučeninu,
- popis zařízení a pracovních podmínek,
- eluční křivky,
- množství zkoušené látky a referenčních látek, nanesených na kolonu,
- mrtvý čas a způsob jeho měření.

4

#### LITERATURA

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 107. Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) C. Hansch and A.J.Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley, New York 1979
- (3) Log P and Parameter Database, A tool for the quantitative prediction of bioactivity (C. Haasch, chairman, A. J. Leo, dir.) - Available from Pomona College Medical Chemistry Project 1982, Pomona College, Claremont, California 91711.
- (4) L. Renberg, G. Sundström and K. Sundh-Nygård, Chemosphere, 1980, vol. 80, 683.
- (5) H. Ellgehausen, C. D Hondt and R. Fuerer, Pestic. Sci., 1981, vol. 12, 219 (1981).
- (6) B. McDuffie, Chemosphere, 1981, vol 10, 73.
- (7) W.E. Hammers et al., J. Chromatogr., 1982, vol. 747, 1.
- (8) J.E. Haky and A.M. Young, J. Liq. Chromat. 1984, vol. 7. 675.
- (9) S. Fujisawa and E. Masuhara, J. Biomed. Mat. Res., 1981, vol 15, 787.
- (10) O. Jubermann, Verteilen und Extrahieren, in Metho den der Organischen Chemie (Houben Weyl), Allge meine Laboratoriumspraxis (edited by E.Muller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, Band I/1, 223-339.
- (11) R.F. Rekker and H.M. de Kort, Euro. J. Med. Chem., 1979, vol 14, 479.
- (12) A. Leo, C. Hansch and D. Elkins, Partition coefficients and their uses. Chem. Rev., 1971, vol.71, 525.
- (13) R.F. Rekker, The Hydrophobic Fragmental Constant, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- (14) NF T 20-043 AFNOR (1985). Chemical products for industrial use - Determination of partition coefficient - Flask shaking method.
- (15) C.V. Eadsforth and P. Moser, Chemosphere, 1983, vol. 12, 1459.
- (16) A. Leo, C. Hansch and D. Elkins, Chem. Rev., 1971, vol. 71, 525
- (17) C. Hansch, A. Leo, S.H. Unger, K.H. Kim, D. Nikai tani and E.J. Lien, J. Med Chem., 1973, vol. 16, 1207.
- (18) W.B. Neely, D.R. Branson and G E. Blau, Environ. Sci. Technol., 1974, vol. 8, 1113.
- (19) D.S. Brown and E.W. Flagg, J. Environ. Qual., 1981, vol. 10, 382.
- (20) J.K. Seydel and K.J. Schaper, Chemische Struktur und biologische Aktivität slon Wirkstoffen, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- (21) R.Franko, Theoretical Drug Design Methods, Elsevier, Amsterdam 1984
- (22) Y.C. Martin, Quantitative Drug Design, Marcel Dekker, New York, Basel 1978.
- (23) N.S. Nirrlees, S.J. Noulton, C.T. Murphy, P.J. Taylor; J. Med. Chem., 1976, vol. 19, 615.

### PŘÍLOHA 1 METODY VÝPOČTU NEBO ODHADU

#### ÚVOD

Obecný úvod do výpočtových metod, data a příklady jsou uvedeny v *Handbook of Chemical Property Estimation Methods* (a).

Vypočtené hodnoty  $P_{ow}$  lze použít:

- k rozhodnutí, která z experimentálních metod je vhodná (rozsah u třepací láhve: log  $P_{ow}$ : -2 až 4, rozsah u HPLC: log  $P_{ow}$ : 0 až 6),
- k volbě vhodných zkušebních podmínek (např. referenčních látek pro postupy HPLC, poměr objemů n-oktanol/voda pro metodu třepací láhve

- jako vnitřní laboratorní kontrola možných experimentálních chyb,
- k získání odhadu  $P_{ow}$  v případech, kdy zkušební metody nelze použít z technických důvodů.

## METODA ODHADU

### *Předběžný odhad rozdělovacího koeficientu*

Hodnotu rozdělovacího koeficientů je možné odhadnout s použitím rozpustnosti zkoušené látky v čistých rozpouštědlech:

Pro tento případ platí:

$$P_{odhad} = \frac{\text{nasycení } c_{n\text{-okanol}}}{\text{nasycení } c_{\text{voda}}}$$

## VÝPOČTOVÉ METODY

### *Princip metod výpočtu*

Všechny výpočtové metody jsou založeny na formálním dělení molekul do vhodných podstruktur, pro které jsou známy spolehlivé přírůstky  $\log P_{ow}$ .  $\log P_{ow}$  celé molekuly se pak vypočítá jako součet hodnot pro příslušné fragmenty plus součet korekčních členů pro intramolekulární interakce.

Existují seznamy konstant fragmentů a korekčních členů (b), (c), (d), (e). Některé se pravidelně aktualizují (b).

### **Kritéria kvality**

Spolehlivost výpočtové metody obecně klesá s rostoucí složitostí zkoušené sloučeniny. V případě jednoduchých molekul s nízkou molekulovou hmotností a jednou nebo dvěma funkčními skupinami je možné očekávat odchylku mezi výsledky různých fragmentačních metod a naměřenou hodnotou od 0,1 do 0,3 jednotek  $\log P_{ow}$ . U složitějších molekul může být rozpětí chyb větší. To závisí na spolehlivosti a dostupnosti konstant pro fragmenty a na schopnosti zjistit intramolekulární interakce (např. vodíkové vazby) a na správném používání korekčních členů (problém se částečně řeší použitím počítačového programu CLOGP-3) (b). V případě disociujících látek je důležité správně zohlednit náboj nebo stupeň disociace.

### **Výpočetní postupy**

#### *Hanschova $\pi$ -metoda*

Původní konstanta hydrofobnosti substituentu,  $\pi$ , zavedená Fujitou a kol. (f), je definována jako

$$\pi_x = \log P_{ow}(\text{PhX}) - \log P_{ow}(\text{PhH})$$

kde  $P_{ow}(\text{PhX})$  je rozdělovací koeficient aromatického derivátu a  $P_{ow}(\text{PhH})$  rozdělovací koeficient výchozí sloučeniny.

$$\text{(např. } \pi_{\text{Cl}} = \log P_{ow}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) - \log P_{ow}(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,84 - 2,13 = 0,71)$$

Podle své definice je metoda použitelná především u aromatických substituentů. Pro velký počet substituentů byly hodnoty tabelovány (b), (c), (d). Používají se k výpočtu  $\log P_{ow}$  aromatických molekul nebo substruktur.

#### *Rekkerova metoda*

Podle Rekkera (g) se hodnota  $\log P_{ow}$  vypočte takto:

$$\log P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j \quad (\text{interakční člen})$$

kde  $f_i$  představuje jednotlivé konstanty pro molekulární fragmenty a  $a_i$  četnost jejich výskytu ve studované molekule. Korekční členy je možné vyjádřit jako souhrnný násobek jedinou konstantou  $C_m$  (takzvaná „magická konstanta“). Konstanty pro  $f_i$  a  $c_m$  byly stanoveny ze seznamu 1054 experimentálních hodnot  $P_{ow}$  (pro 825 sloučenin) pomocí vícenásobné regresní analýzy (c), (h). Členy pro interakci se určí podle stanovených pravidel popsanych v literatuře (e), (h), (i).

#### *Hanschova-Leova metoda*

Podle Hansche a Lea (c) se hodnota  $\log P_{ow}$  vypočte z výrazu:

$$\log P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j b_j F_j$$

kde  $f_i$  představuje jednotlivé konstanty pro molekulární fragmenty,  $F_j$  korekční členy a  $a_i$ ,  $b_j$  odpovídající četnosti výskytů. Na základě experimentálních hodnot  $P_{ow}$  byl metodou pokusu a omylu sestaven seznam hodnot pro atomové a skupinové fragmenty a seznam korekčních členů  $F_j$ , takzvaných „faktorů“. Korekční členy byly seříděny do několika různých tříd (a), (c). Zohlednění všech pravidel a korekčních členů je poměrně složité a časově náročné. Byly zpracovány soubory programů (b).

#### *Kombinovaná metoda*

Výpočet  $\log P_{ow}$  složitých molekul je možné značně zdokonalit, rozdělí-li se molekula do větších podstruktur, pro které existují spolehlivé hodnoty buď z tabulek (b), (c), nebo z vlastních měření. Tyto fragmenty (např. heterocykly, antrachinon, azobenzen) se pak mohou kombinovat s Hanschovými hodnotami nebo s Rekkerovými nebo Leovými konstantami pro fragmenty.

#### **Poznámky**

- 1) Výpočetní metody lze používat pouze pro částečně nebo úplně disociované sloučeniny, pokud je možné vzít v úvahu nutné korekční faktory
- 2) Pokud lze předpokládat intramolekulární vodíkové vazby, je nutné přičíst odpovídající korekční členy (přibližně + 0,6 až + 1,0 jednotek  $\log P_{ow}$ ) (a). Indikace na existenci těchto vazeb lze získat z prostorových modelů nebo ze spektroskopických dat molekuly.
- 3) Je-li možných několik tautomerních forem, je nutné jako základ pro výpočet použít nejpravděpodobnější formu.
- 4) Je nutné pečlivě sledovat změny seznamů konstant fragmentů.

#### **Protokol o zkoušce**

Při použití výpočetní metody nebo metody odhadu se v protokolu o zkoušce uvedou pokud možno následující informace:

- popis látky (směs, nečistoty atd.),
- indikace možnosti intramolekulárních vodíkových vazeb, disociace, náboj a další, neobvyklé účinky (např. tautomerie),
- popis výpočetní metody,
- označení nebo uvedení databáze,
- charakteristiky při volbě fragmentů,
- vyčerpávající dokumentaci výpočtů.

#### **LITERATURA**

- (a) W.J. Lyman, W.F. Reehl a D.H. Rosenblatt (ed), Handbook of Chemical Property Estimation Methods. McGraw-Hill, New York, 1983
- (b) Pomona College, Medicinal Chemistry Project, Claremont, California 91711, USA, Log P Database and Med. Chem. Software (Program CLOGP-3)
- (c) C Hansch, A S. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley, New York, 1979
- (d) A. Leo, C. Hanáč, D Elkins, Chem Rev., 1971, vol. 71, 525



- (e) R.F. Rekker, H M. de Kort, Eur. S. Med Chem. - Chim Ther. 1979, vol. 14, 479
- (f) T. Fujita, J. Iwasa and C. Hansch, J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, 5175
- (g) R.F. Rekker, The Hydrofobic Fragmental Constant, Pharmacochimistry Library, Elsevier, New York, 1977, vol. 1
- (h) C.V. Eadsforth, P. Moser, Chemosphere, 1983, vol. 12, 1459
- (i) R.A. Scherrer, ACS, American Chemical Society, Washington D.C., 1984, Symposium Series 255, str. 225

## PŘÍLOHA 2

### Doporučené referenční látky pro metodu HPLC

Číslo	Referenční látka	log P <sub>ow</sub>	pK <sub>a</sub>
1	2 - butanon	0,3	
2	4 - acetylpyridin	0,5	
3	anilin	0,9	
4	acetanilid	1,0	
5	benzylalkohol	1,1	
6	p - methoxyfenol	1,3	10,26
7	fenyloctová kyselina	1,4	3,12
8	fenol	1,5	9,92
9	2,4 - dinitrofenol	1,5	3,96
10	benzonitril	1,6	
11	fenylacetonitril	1,6	
12	4 - methylbenzylalkohol	1,6	
13	acetofenon	1,7	
14	2 - nitrofenol	1,8	7,17
15	3 - nitrobenzoová kyselina	1,8	3,47
16	4 - chloranilin	1,8	4,15
17	nitrobenzen	1,9	
18	3 - fenyl - 2 - propanol	1,9	
19	benzoová kyselina	1,9	4,19
20	p - kresol	1,9	10,17
21	skořicová kyselina	2,1	3,89 cis 4,44 trans
22	anisol	2,1	
23	methylbenzoát	2,1	
24	benzen	2,1	
25	3 - methylbenzoová kyselina	2,4	
26	4 - chlorfenol	2,4	
27	trichlorethylen	2,4	
28	atrazin	2,6	
29	ethylbenzoát	2,6	
30	2,6 - dichlorbenzonitril	2,6	
31	3 - chlorbenzoová kyselina	2,7	3,82
32	toluen	2,7	
33	1 - naftol	2,7	9,34
34	2,3 - dichloranilin	2,8	
35	chlorbenzen	2,8	
36	allylfenylether	2,9	
37	brombenzen	3,0	
38	ethylbenzen	3,2	
39	benzofenon	3,2	

40	4 - fenylfenol	3,2	9,54
41	thymol	3,3	
42	1,4 - dichlorbenzen	3,4	
43	difenylamin	3,4	0,79
44	naftalen	3,6	
45	fenylbenzoát	3,6	
46	isopropylbenzen	3,7	
47	2,4,6 - trichlorfenol	3,7	6
48	bifenyl	4,0	
49	benzylbenzoát	4,0	
50	2,4 - dinitro - 6 sek. butylfenol	4,1	
51	1,2,4 - trichlorbenzen	4,2	
52	dodekanová kyselina	4,2	
53	difenylether	4,2	
54	n - butylbenzen	4,5	
55	fenantren	4,5	
56	fluorantren	4,7	
57	dibenzyl	4,8	
58	2,6 - difenylpyridin	4,9	
59	trifenylamin	5,7	
60	DDT	6,2	
další referenční látky pro log P <sub>ow</sub>			
1	nikotinová kyselina	- 0,07	