

ISBN 80-7080-613-3

**Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 166 28 Praha 6
Uzávěrka: 11. 8. 2006**

www.vscht.cz





Program 20. letní školy	5
Servis VŠCHT Praha středním školám - hodina moderní chemie	6
Molekulární modelování a simulace (nejenom) v chemii	7
Ako efektívne využívať software Mathematica na stredných školách	12
Přehled evaluovaného výukového software	17
Teoretická chemie – jak daleko kulhá za experimentem?	22
Elektronický jazyk – chuťový orgán pro váš počítač	30
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	36
Samoorganizace a vznik struktur v chemických a biologických systémech	41
Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů	47
Termodynamika živých systémů	53
Mikrofluidní zařízení pro biochemické a biologické aplikace	60
Moderní metody měření průtoku	65
Obrazová analýza v praxi a její automatizace	76
Svět bublin	81
Moderní automatické řízení technologických procesů	85
Nové elektronické studijní opory pro výuku středoškolské chemie	92



Úvodní slovo

Vítejte na dvoukřížkovém setkání!

Nelekejte se, neocitli jste se omylem na setkání satanistů, ani vyznavačů díla Edgara Allana Poea, ani se nezměnilo zaměření Letní školy středoškolských učitelů. Prostě se scházíme po dvacáté.

20 let potvrdilo dynamiku chemických oborů, tedy i dostatek nových odborných témat k přednáškám a společným diskuzím. Těch 20 let je i vysvědčením Vašeho zájmu a šťastného nápadu, který se ujal právě na VŠCHT Praha. Za 20 let jsme od Vás načerpali nesmírné množství cenných impulzů pro výuku na VŠCHT Praha.

Vítám Vás na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Vítám Vás a děkuji, že jste tu.

Vlastimil Růžička
rektor

Vážené dámy, vážení pánové -

- účastníci 20. letní školy pro středoškolské profesory chemie, fyziky a matematiky,

pořadatelem tohoto tradičního setkání je v tomto roce opět Fakulta chemicko-inženýrská Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Vědecko-výzkumné a pedagogické zaměření fakulty bylo určující pro výběr témat přednášek, které v rámci 20. letní školy vyslechnete, a určilo též její název Aplikace inženýrských metod a přístupů v chemii a biochemii. Přednášky přednesou převážně pracovníci ústavů Fakulty chemicko-inženýrské, ale vyslechnete i přednášky odborníků z Akademie věd České republiky a ze Slovenské technické university v Bratislavě, které náplň letní školy rozšíří o témata, která nejsou v odborné práci ústavů Fakulty chemicko-inženýrské zahrnuta a o témata, která ukáží jiné stránky problémů na fakultě řešených.

Fakulta chemicko-inženýrská sdružuje sedm vysokoškolských ústavů, jejichž pedagogická a vědecko-výzkumná činnost zahrnuje široké spektrum oborů, které v některých případech na první pohled nevykazují zjevnou souvislost s chemií: od matematiky a fyziky - dvou pilířů kvalitního inženýrského vzdělání, přes analytickou a fyzikální chemii - základů exaktního kvantitativního popisu chemických dějů, chemické a procesní inženýrství - disciplin nepostradatelných při převodu chemických procesů do výrobní praxe, měřicí techniku, informatiku a řízení procesů - disciplin zprostředkujících získávání informací o procesech a jejich přenos a zpracování, až k problematice živých systémů. Při bližším pohledu však lze snadno nahlédnout, že chemie jako vědní disciplína je v práci ústavů Fakulty chemicko-inženýrské v nejrůznějších podobách vždy obsažena. Inženýrům bývá někdy přičítán úzce zaměřený, účelově pragmatický a téměř až přízemní pohled na problémy a jejich řešení. Věříme, že Vás program 20. letní školy přesvědčí, že inženýři z Fakulty chemicko-inženýrské VŠCHT Praha žádným z uvedených nedostatků netrpí a že jsou plně tvůrčími pracovníky s širokým obecným nadhledem a kreativním přístupem k řešení problémů.

Témata přednášek zahrnutých do programu letošní letní školy zahrnují popis hmoty a jejich vlastností na molekulární úrovni, velmi rychle se rozvíjející oblast tzv. mikrosystémů, moderní analytické metody, problematiku senzorových systémů, měřicí metody, nelineární dynamiku chemických a biologických procesů a používání moderních výukových prostředků.

Věříme, že tento sborník pro vás bude trvalým zdrojem informací, který využijete při práci se studenty vašich středních škol a že přispěje k obohacení a rozšíření vašeho i jejich náhledu na význam, rozsah a náplň chemicko-inženýrských oborů.

Daniel Turzík
děkan

Fakulty chemicko-inženýrské
Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Pavel Hasal
proděkan pro pedagogickou činnost
Fakulty chemicko-inženýrské

Vysoké školy chemicko-technologické v Praze





pro středoškolské učitele chemie, fyziky a matematiky, VŠCHT Praha, 23.8. - 25.8.2006

Středa 23.8.	VŠCHT Praha, budova A
12:00 - 14:00	Příjezd účastníků, registrace (posluchárna AII)
14:00 - 14:30	Zahájení Letní školy za účasti prorektora VŠCHT Praha, děkana FCHI a zástupců podniků (posluchárna AII)
14:30 - 15:10	Servis VŠCHT Praha středním školám - hodina moderní chemie
15:10 - 17:30	Prohlídka vybraných pracovišť VŠCHT Praha Workshop: Školní pokusy
18:00 - 21:00	Společná večeře účastníků Letní školy sponzorovaná partnery VŠCHT Praha (Masarykova kolej ČVUT Praha, Thákurova 1, Praha 6 - Dejvice)
Ubytování pro mimopražské účastníky na kolejích VŠCHT v Praze 4 - Kunraticích	

Čtvrtek 24.8.	Konferenční centrum VŠCHT Praha, areál kolejí VŠCHT Praha
9:00 - 9:30	J. Kolafa: Molekulární modelování a simulace (nejenom) v chemii
9:30 - 10:00	M. Kováčová: Jak efektivně využívat software Mathematica na středních školách?
10:00 - 10:30	P. Slaviček: Teoretická chemie: jak daleko kulhá za experimentem?
10:30 - 11:00	Přestávka
11:00 - 11:30	M. Krondřák: Elektronický jazyk - chuťový orgán pro váš počítač
11:30 - 12:00	O. Mestek: Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem - moderní metoda stopové prvkové analýzy
12:00 - 13:30	Oběd
13:30 - 14:00	I. Schreiber: Samoorganizace a vznik struktur v chemických a biologických systémech
14:00 - 14:30	J. Kosek: Utváření morfologie polymerů
14:30 - 15:00	Přestávka
15:00 - 15:30	H. Ševčíková: Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů
15:30 - 16:00	M. Šípek: Termodynamika živých systémů
16:00 - ∞	Diskuse účastníků letní školy s prorektorem pro pedagogiku VŠCHT Praha a zástupci fakult o studiu na VŠCHT Praha

Pátek 25.8.	Konferenční centrum VŠCHT Praha, areál kolejí VŠCHT Praha
9:00 - 9:30	M. Příbyl: Mikrofluidní zařízení a jejich modelování
9:30 - 10:00	K. Kadlec: Moderní metody měření průtoku
10:00 - 10:30	A. Husáková: Obrazová analýza v praxi a její automatizace
10:30 - 11:00	Přestávka
11:00 - 11:30	M. Růžička, J. Vejražka: Svět bublin
11:30 - 12:00	M. Kmínek: Moderní automatické řízení technologických procesů
12:00 - 12:30	B. Košata: Nové elektronické studijní opory pro výuku středoškolské chemie
12:30 - 13:00	Ukončení Letní školy



Servis VŠCHT Praha středním školám

Hodina moderní chemie

Srozumitelný výklad o chemii, jejích nejnovějších trendech a především praktických aplikacích, bez kterých se neobejde náš každodenní život – je projektem, který popularizuje moderní chemické disciplíny a inspiruje k jejich dalšímu studiu.

► **Vítejte ve světě moderní chemie**

- populárně-odborný výklad ■ soutěž ■ pokusy a ukázky ■
- interaktivní zapojení studentů ■ variabilita programů ■

► **Rádi budeme s projektem hosty i na Vaší škole**

- je uzpůsoben délce jakékoliv vyučovací hodiny
- lze jej uskutečnit v běžné učebně bez zvláštních nároků na přípravu
- vše co potřebujeme, si vezeme s sebou

www.vscht.cz

Mám zájem o uskutečnění projektu „Hodina moderní chemie“ na naší škole

škola:

kontaktní osoba:

tel.:

fax:

e-mail:

třída/třídy:

ve třídě je k dispozici zatemnění ANO NE (prosím, zaškrtněte)

Poznámky:

Datum:

Podpis:



Jiří Kolafa
VŠCHT, Ústav fyzikální chemie
Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: jiri.kolafa@vscht.cz
<http://www.vscht.cz/fch/cz/lide/Jiri.Kolafa.html>

1 Úvod

Pod pojmem „model“ si asi představíte nějaký přibližný popis reality, v dnešní době nejčastěji schovaný v počítači. *Molekulární modelování* je tedy modelování molekul a jejich interakcí

- metodami kvantové chemie,
- metodami klasické mechaniky.

Kvantová chemie (vč. kvantové elektrodynamiky) je velmi přesná teorie (až 12 desetinných míst). To není samozřejmé, např. podobná teorie pro rozpad jádra ^{235}U neexistuje! Bohužel je tato teorie složitá, a tak čím větší systém, tím méně přesné výsledky a u studia časového vývoje kratší dosažitelné časy (nyní max. 100 částic a 100 ps a přesnost nevalná...). Proto dochází k „dělbě práce“. Na základě výsledků kvantové chemie (případně kombinované s experimentem – hustoty kapalin, výparná tepla, vlastnosti zředěných plynů, ...) vytvoříme molekulární model. Jeho použití je mnohostranné:

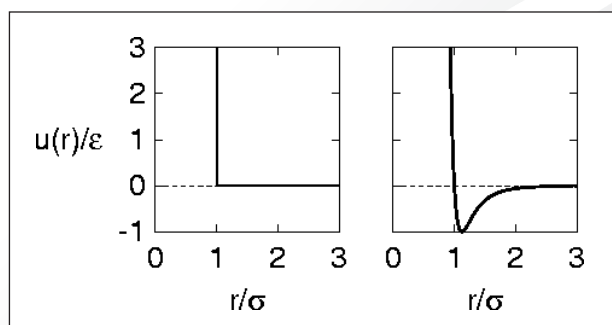
- Optimalizace struktury, tj. hledáme minimum energie (např. pro velké biomolekuly).
- Refinement, tj. zpřesnění struktury velkých molekul získané z rozptylových experimentů, NMR apod.
- V biochemii nás zajímá tvar molekul (např. model klíč–zámek pro interakci protein–ligand), sbalování bílkovin (protein folding) aj.
- V pevných látkách struktura krystalů, poruchy struktury, adsorpce na různých materiálech (např. zeolity) aj.
- V teorii kapalin fázové rovnováhy, rozpustnost (např. málo rozpustných polutantů), vliv struktury na vlastnosti kapalin (anomálie vody) aj.

Jestliže studujeme kolektivní vlastnosti mnoha atomů (jedné velké molekuly či mnoha malých) za určité teploty a/ nebo vývoj v čase, mluvíme o *simulacích*. Molekulární simulace v chemii a fyzice lze rozdělit na

- molekulární dynamiku (MD) – studuje časový vývoj a zároveň střední (průměrné) hodnoty veličin v čase (např. tlak),
- metody Monte Carlo (MC) – používají náhodná čísla pro výpočet středních hodnot,
- kinetické Monte Carlo – časový vývoj pro diskrétní systémy (růst krystalu),
- kvantové simulace – typu MD či MC pro simulaci atomových jader i elektronů (vlnových funkcí).

2 Klasické molekulární modely

Molekulární model je závislost potenciální energie systému částic na polohách jednotlivých atomů.



Jednoduché molekuly (klasický příklad, který mají teoretici pro jednoduchost rádi, je argon) se odpuzují na krátkých vzdálenostech, přitahují na středních vzdálenostech; se vzrůstající vzdáleností energie rychle ubývá k nule. Nejčastěji používanou funkcí s těmito vlastnostmi je *Lennardův-Jonesův potenciál* (na obr. vpravo). Ještě jednodušší model je model *tuhých koulí* (vlevo), tj. „molekul“, které se nemohou protínat a nepřitahují se. Tento model se hodí třeba na studium viskozity plynu (koule poletují prostorem a občas se srazí, což je podstatou tzv. kinetické teorie) či struktury tekutiny, ale neumí popsat kapalinu a její vypařování.

Máme-li plynný či kapalný argon, tedy systém složený z mnoha atomů, jednoduše sečteme energii všech párů (atomy, které jsou daleko od sebe, můžeme zanedbat).

Máme-li ionty, přidáme coulombickou interakci. U molekul používáme parciální náboje. Chemické vazby modelujeme buď jako pevné, nebo jako harmonický oscilátor, podobně úhly. Mnoho dalších členů pak zpřesňuje model, ale kvalitativně již nedá nic nového.

3. Molekulární dynamika

Metoda molekulární dynamiky (MD) je založena na integraci Newtonových pohybových rovnic; síly jsou dány gradientem potenciálu. Výsledkem je *trajektorie*, tedy časový vývoj poloh atomů.

Chápu, že toto je příliš vědecké, a pokusím se vás přesvědčit, že princip MD je dostupný středoškolskému studentovi i bez cizích slov jako „gradient“ či „pohybová rovnice“. Zkusme pro jednoduchost pohyb „jednoho atomu“ – planety okolo Slunce. Slunce si položíme do počátku souřadnic a polohu planety popíšeme v rovině vektorem $\mathbf{r} = (x, y)$. Víme, že síla působí směrem ke Slunci (je to tedy vektor) a její velikost je $-\text{konst}/r^2$, ($r = |\mathbf{r}| = (x^2 + y^2)^{1/2}$), kde konst je kladná konstanta a znaménko minus vyjadřuje, že síla působí opačným směrem než vektor \mathbf{r} . Zrychlení je úměrné síle (je to síla dělená hmotností), a proto je opět tvaru $-\text{konst}/r^2$. Abychom dostali vektor zrychlení, musíme tuto velikost znásobit jednotkovým vektorem ve směru \mathbf{r} , tedy vektorem \mathbf{r}/r . Zrychlení je tedy vektor

$$\mathbf{a} = (-\text{konst } x/r^3, -\text{konst } y/r^3)$$

O zrychlení vědí studenti z fyziky, že je rovno změně rychlosti za jednotku času. Přesněji je to průměrné zrychlení, vzdálenost i rychlost se totiž stále mění. Zvolíme si proto malý časový krok δt , aby se během něj vzdálenost i rychlost změnily jen málo. Necht' v nějakém čase t známe polohu $\mathbf{r} = (x, y)$. Z ní vypočteme zrychlení \mathbf{a} . Změna rychlosti je $\delta \mathbf{v} = \mathbf{a} \delta t$, což je přibližně rovno $\mathbf{v}(t + \delta t) - \mathbf{v}(t)$, tedy rozdílu rychlosti v budoucím čase $\mathbf{v}(t + \delta t)$ a rychlosti v daném čase $\mathbf{v}(t)$. To by ale nebylo příliš přesné, protože se zrychlení během intervalu $[t, t + \delta t]$ poněkud změnilo. Zkusme ale napsat

$$\delta \mathbf{v} = \mathbf{v}(t + \delta t/2) - \mathbf{v}(t - \delta t/2) = \mathbf{a} \delta t$$

Protože $\mathbf{a} = \mathbf{a}(t)$ je v čase t , který je uprostřed intervalu $[t - \delta t/2, t + \delta t/2]$, bude výsledek mnohem přesnější. Obdobně můžeme napsat $\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t) = \mathbf{v}(t + \delta t/2) \delta t$. Ale proč to všechno děláme? Proto, abychom rovnice napsali za sebe ve tvaru:

- (1) $\mathbf{v}(t + \delta t/2) = \mathbf{v}(t - \delta t/2) + \mathbf{a} \delta t = \mathbf{v}(t - \delta t/2) - \text{konst } \delta t \mathbf{r}/r^3$
- (2) $\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \delta t/2) \delta t$

Při výpočtu trajektorie si zvolíme na začátku polohu v čase $t = 0$ a počáteční rychlost (měla by to být rychlost v čase $-\delta t/2$, ale to pro jednoduchost zanedbáme). Pak opakujeme střídavě výpočet podle rovnic (1) a (2), v každé se přitom posuneme v čase o $\delta t/2$. Algoritmus najdete implementovaný pomocí JavaScriptu na <http://www.volny.cz/kolafa/planet.html>. Metoda se jmenuje *leap-frog* (angl. cvičení, při němž se dvě děti střídavě navzájem přeskakují) a (v různých variantách) se používá ve skutečných simulacích.

Systém tuhých koulí nelze počítat metodou *leap-frog*. Zde koule letí po přímce prázdným prostorem, dokud se nesrazí; potom se odrazí podle zákona pružného rázu (jako kulečnickové koule).

4 . Monte Carlo

Metoda Monte Carlo (MC) používá náhodná čísla. Nejjednodušší je její implementace pro systém bez přitažlivých sil – tuhé koule. Protože koule jsou tuhé, je nepřípustné, aby se protínaly; naopak každá konfigurace (rozmístění) neprotínajících se koulí v prostoru je stejně pravděpodobná. Kdybychom chtěli vygenerovat konfiguraci tak, že bychom rozmístili středy koulí (vektory (x, y, z)) náhodně do dané krabice (simulační buňky), asi bychom zaplakali nad výsledkem – většinou by se našly alespoň dvě koule, které by se protnuly, a museli bychom začít znovu.

Místo toho zkusme začít z nějaké přípustné (tj. bez protínání) konfigurace (např. z krystalu). V jednom MC kroku si vybereme (nejlépe náhodně) jednu kouli a posuneme ji v každém směru z bodu x, y, z o náhodnou vzdálenost z intervalu $[-d, d]$, kde d je jisté kladné číslo. Jestliže tato nová poloha protíná jakoukoliv kouli, novou polohu odmítneme a vrátíme se zpátky k poloze původní. Pokud neprotíná, přijmeme ji. Tím generujeme pouze přípustné konfigurace. Parametr d nutno nastavit: je-li d příliš dlouhé, je protínání pravděpodobné a málokdy získáme přípustnou konfiguraci; je-li příliš krátké, získáme přípustnou konfiguraci téměř vždy, ale nová konfigurace se bude jen málo lišit od staré a budeme muset provést mnoho kroků, abychom dostali „úplně novou“ (nekorelovanou) konfiguraci.

V případě, že máme realistický potenciál s přitažlivými a odpudivými silami, je nutno výše uvedený test modifikovat. Pro novou polohu vypočteme změnu energie ΔE a

- je-li $\Delta E \leq 0$ (nová konfigurace je energeticky výhodnější), změnu přijmeme vždy,
- je-li $\Delta E > 0$ (nová konfigurace je energeticky méně výhodná), změnu přijmeme pouze s pravděpodobností $\exp[-\Delta E / (kT)]$, kde $k = R/N_A$ je Boltzmannova konstanta.

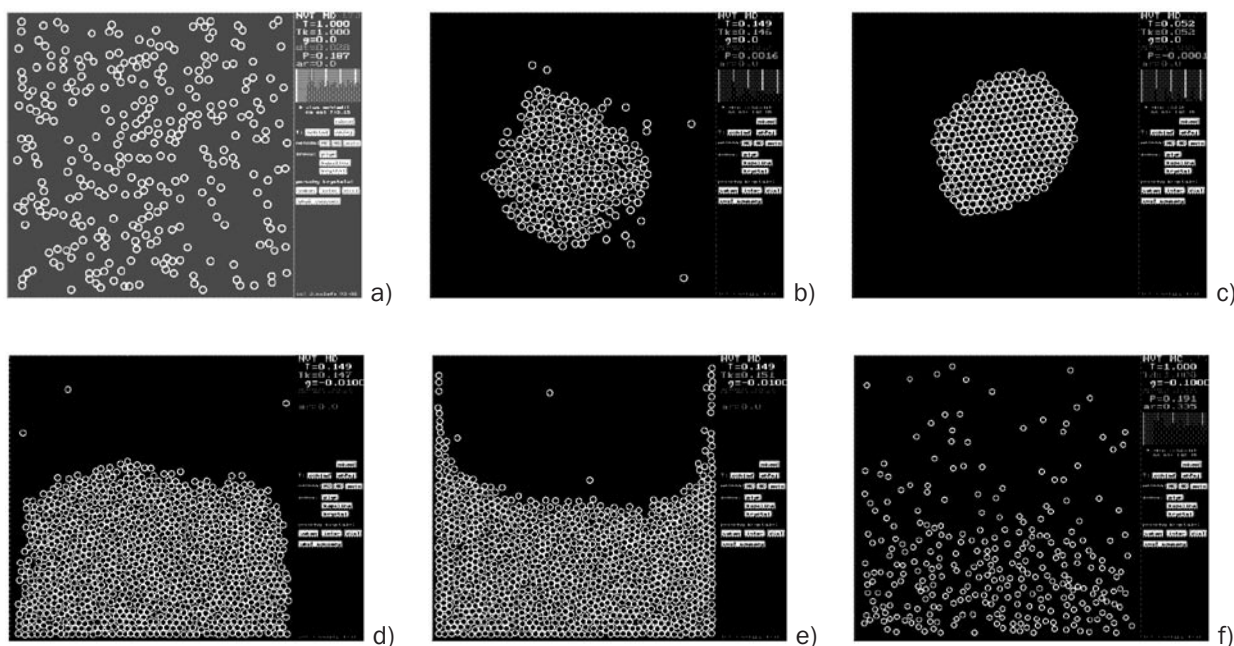
Tento algoritmus nese jméno *Metropolisova metoda*.

Výraz „změnu přijmeme s pravděpodobností p “ znamená, že vygenerujeme náhodné číslo u v intervalu $[0, 1]$ a pokud $u < p$, změnu přijmeme, pokud $u > p$, změnu odmítneme (polohu molekuly neměníme).

5. SIMOLANT

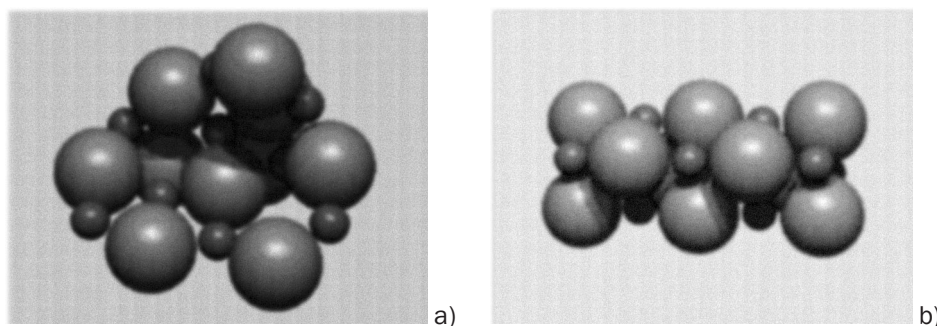
Výukový program SIMOLANT (<http://www.vscht.cz/fch/software/simolant-cz/>) implementuje obě metody pro modelové „dvoudimenzionální atomy“ interagující potenciálem Lennard-Jonesova typu. Jevy, které je možno simulovat, zahrnují:

- kondenzaci plynu (viz obr. a) do kapky kapaliny (b),
- zmrznutí kapky a vznik krystalu (c),
- poruchy krystalu (intersticiální poloha, vakance, dislokace) a jejich relaxaci,
- kapilární depresi (d) a elevaci (e),
- ubývání hustoty plynu v gravitačním poli s výškou (f).



6. Simulované žhání (simulated annealing)

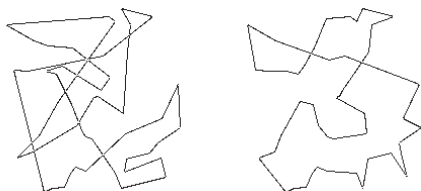
Často potřebujeme minimalizovat funkci mnoha proměnných. V chemii např. hledáme základní stav (minimum energie, tzv. optimalizace struktury) dané molekuly či klastru. Typickým problémem takových minimalizací je existence velkého množství lokálních minim energie. Při běžných metodách zůstane systém v lokálním minimu a nenajdeme celkové (globální) minimum. To je, jako kdybyste si v Tesku zjistili, že čokoláda Orion je levnější než Figaro, ale už nezkoumali cenu v Lidlu. Jednou z metod, která alespoň částečně řeší tento problém, je simulované žhání. Místo přímého postupu ve směru snižující se energie simulujeme systém za snižující se teploty libovolnou metodou (MD nebo MC). Trik je v tom, že tepelné fluktuace nám umožní vyskočit z lokálního minima, tj. překonat bariéru, která je dělí od jiného minima.



Na obrázku je výsledek minimalizace klastru $\text{Na}_{10}\text{Cl}_{10}$. Metoda největšího spádu (obr. a, částice se vždy se pohybují ve směru zmenšování energie) dává nepravidelnou „hroudu“ s vysokou energií, zatímco pomalé snižování teploty vede ve většině případů k pravidelné struktuře s patrnou krychlovou symetrií krystalu (b).

Co když minimalizujeme něco jiného než energii? Nevadí; funkci, kterou chceme minimalizovat, zkrátka prohlásíme za energii. Učebnicovým příkladem je tzv. problém obchodního cestujícího (traveling salesman problem). Obchodní cestující má za úkol objet daná města (každé má navštívit alespoň jednou), vrátit se zpátky a přitom urazit co nejkratší vzdálenost. Ve formulaci pro metodu simulovaného žhání prohlásíme délku výletu za energii a simulujeme

metodou MC; elementární MC krok je přitom výměna dvou náhodně zvolených měst (např. trasu A-B-C-D-E... změníme na A-E-C-D-B-...). Pak už jen stačí aplikovat výše uvedený Metropolisův test a v průběhu simulace postupně snižovat teplotu.



Na levém obr. je výsledek přímé minimalizace (zaměňujeme města a vždy přijmeme kratší cestu). Na pravém je výsledek simulovaného žíhání; i když jsme ani tady nedostali globální minimum, dává simulované žíhání mnohem kratší cestu. Počítačový program je přitom velmi jednoduchý.

Literatura

- [1] Ivo Nezbeda, Jiří Kolafa a Miroslav Kotrla: *Úvod do počítačových simulací – metody Monte Carlo a molekulární dynamiky* (Karolinum, Praha 1998 a 2003).
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [3] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, (Academic Press, London, 2001).



Monika Kováčová

Strojnícka fakulta STU, Katedra matematiky

Námestie slobody 17, 812 31 Bratislava

Abstrakt. Úloha používať/nepoužívať počítače vo výuke na strednej škole je špecifická predovšetkým kvôli spôsobu výuky a preberanému učivu, a povedať s istotou či používať resp. nepoužívať počítače vo výuke nie je možné, na rozdiel od vysokej školy. Z tohto dôvodu nie je možné skúsenosti z vysokých škôl úplne aplikovať na počítačom podporovanú výuku na strednej škole. Tento článok formuluje hlavné otázky, ktoré je potrebné riešiť a ponúka možné odpovede, ale predovšetkým inšpiráciu pre učiteľov, ktorí s takouto formou výuky majú chuť začať.

Jednou z hlavných úloh súčasnosti, ktoré musí rieši učiteľ na každom stupni školy je otázka, či a do akej miery používať počítače pri výuke. Počítače sú samozrejmosťou pri výuke predmetov, ktoré je možné zaradiť do kategórie informatika. Začínajú sa objavovať ako aktívny prvok vo výuke v prírodovedných predmetoch a len veľmi sporadicky, predovšetkým ako nástroj získavania rozširujúcich informácií v spoločensko-vedných predmetoch. Otázku kedy začať používať počítače vo výuke teda rieši v dnešnej dobe mnoho učiteľov. V tomto príspevku sa pokúsime analyzovať niektoré klady a zápory, ktoré so sebou zavedenie počítačov do výuky prináša, ako aj nájsť odpoveď na otázku, či je vhodné začínať s počítačom podporovanou výučbou už na strednej škole, resp. akou formou a v akom rozsahu. Nebudeme si robiť nárok na úplnosť argumentov, pretože budeme prezentovať len jeden pohľad na danú problematiku. Pohľad cez optiku programového systému *Mathematica*, ktorý je síce veľmi komplexný, ale na niektoré otázky nedokáže dať odpoveď. Okrem toho to, čo môže byť výhodné práve vďaka použitiu programového systému *Mathematica*, môže byť chybou pri používaní iných programových systémov vo výuke. Každý takýto systém má svoje výhody, ale aj obmedzenia (predovšetkým z metodicko - pedagogického hľadiska).

Odpoveď na otázku, či zaviesť počítače do výuky už na strednej škole nie je jednoduchá a nie je možné dať na ňu jednoznačnú odpoveď. Skôr ako sa bezhlavo vrhneme do zavádzania programových systémov do vyučovania, musíme si najskôr zodpovedať na niekoľko základných otázok. Stručne by sme otázky mohli formulovať takto: - aká je to stredná škola, aké má počítačové vybavenie, aký učiteľ bude túto formu výuky zavádzať do vyučovania a čo týmto zavedením sleduje. Na väčšine stredných škôl je hodinová dotácia predmetu matematika tak veľmi nízka, že je problém zvládnuť učivo predpísané osnovami. Učiteľ nemá veľa možností, ako priamo do výučby zaviesť systémy počítačovej algebry. Kým teda učiteľ nebude mať istú vôľu pri výbere preberaných tém, nebude mať ani čas **využívať zmysluplne** počítače pri výuke. Na slovenských stredných školách umožňujú osnovy zahrnúť do výučby približne 30% voliteľného obsahu. Tento priestor učiteľia využívajú predovšetkým na to, aby precvičili so študentmi témy požadované pri maturite alebo pri prijímacích pohovoroch na vysoké školy. Na základe informácií od učiteľov stredných škôl, ktorí sa zúčastnili na školeniach organizovaných Centrom ďalšieho vzdelávania učiteľov matematiky (približne 260 učiteľov), ktoré pôsobí vďaka Európskemu sociálnemu fondu na Strojníckej fakulte STU (www.cediv-m.com), učiteľia ako voliteľnú súčasť používajú práve systémy počítačovej algebry ako istú formu overenia správnosti riešených príkladov. Na gymnáziách, kde je hodinová dotácia vyššia, a aj študenti obvykle prejavujú väčší záujem o preberanú látku a o doplnkové informácie, je situácia učiteľa omnoho lepšia. Slovenský učiteľ na gymnáziách môže totiž vyčleniť väčšiu časť vyučovacích hodín na to, aby umožnil študentom **získať novú zručnosť**. Radi by sme zdôraznili, že ak nepôjde o systematické zavedenie podpory vyučovania pomocou vhodných programových systémov, a to aj v prípade gymnázia aj v prípade strednej školy, budú takéto aktivity stratou času aj pre učiteľa aj pre študenta. Bez možnosti **pravidelného využívania výpočtovej techniky ako podporného prostriedku výuky**, bude táto aktivita učiteľa často chápaná len ako príjemné spestrenie vyučovacieho procesu, ktoré však nezanechá na kolektíve žiakov žiadne hlbšie stopy. Ďalším dôležitým faktorom je kvalita počítačového vybavenia školy. Napriek množstvu projektov

určených na zlepšenie vybavenia škôl, je skutočný stav veľmi rôznorodý. Ak učiteľ uvažuje o zavedení počítačov do výuky musí mať k dispozícii aspoň jednu učebňu vybavenú počítačmi primeranej technickej úrovne. Viac ako dvaja žiaci pri jednom počítači znemožňujú aktívne riešenie preberanej úlohy a hodina v počítačovej učebni stráca zmysel, pretože časť študentov pracuje a druhá časť sa nudí a vyrušuje. Okrem toho táto učebňa by mala byť k dispozícii žiakom aj mimo vyučovania (všetci po tom túžime, ale sme vďační aj za možnosť mať učebňu k dispozícii aspoň počas niektorých hodín na výuke). Ak tieto predpoklady škola nespĺňa, nie je vhodné podľa nášho názoru zavádzať počítačom podporovanú výuku. V tejto situácii by sme skôr odporúčali počítače, ako podporný prostriedok pre uľahčenie práce učiteľa s heslom pre budúcnosť „Šťastie praje pripraveným“.

Ďalšou skupinou otázok ktoré musí učiteľ zodpovedať je **otázka programového vybavenia**. Aké máme vlastne možnosti? Môžeme používať vlastný software, grafické a programovateľné kalkulačky, alebo môžeme úlohu riešiť komplexne. Komplexne znamená používať hotové softwarové produkty renomovaných firiem, ktoré má šancu využívať žiak strednej školy aj v ďalšom štúdiu na vysokej škole. Aj napriek argumentom, že ide o zbytočne silné nástroje, ktorých podstatnú časť možností a schopností nemôže študent strednej školy využiť, sa prihovárame za túto možnosť. Skúsime teraz predložiť argumenty podporujúce túto myšlienku. Každý zo série najznámejších softwarových programových systémov (Maple, *MATHEMATICA*, MatCAD, Derive) má vlastnú filozofiu zahrňujúcu spôsob komunikácie, spôsob ovládania, spôsob generovania výstupov. Ak sa študent oboznámi s týmto systémom práce už na strednej škole, na vysokej škole môže na získané vedomosti nadviazať. To, že na strednej škole bude využívať možno 10% možností, ktoré každý z týchto robustných systémov ponúka, nie je podľa nás argumentom proti ich použitiu. Filozofia používania zostáva rovnaká, na vysokej škole príde len ku rozšíreniu matematického aparátu. Naviac rovnaký programový systém môže používať aj učiteľ pri príprave výuky, a zároveň aj pri vyučovaní. Grafické a programovateľné kalkulačky, či vlastný software majú väčšinou obmedzený rozsah použitia a ich ďalšie následné použitie na vysokých školách je problematické. Ďalším argumentom podporujúcim túto myšlienku je aj finančné hľadisko. Každý programový systém ponúka výhodné licenčné podmienky, pokiaľ ide o nákup licencií pre počítačové učebne. V dnešnej dobe naviac väčšina ponúka pre stredné školy špeciálne podmienky (ktoré im obvykle vysoké školy len ticho závidia), takže programové systémy sa dostávajú cenovo na úroveň cien kvalitných kalkulačiek, pričom ich potenciál je neporovnateľne väčší.

Ak má učiteľ technické podmienky pre výuku a zároveň dokáže vyhradiť časť vyučovacieho procesu počítačom podporovanej výuke, zostáva nevyriešená len tretia otázka – otázka ochoty učiteľa venovať sa takýmto úlohám. Na základe našich skúseností musíme konštatovať, že aspoň v začiatkoch ide o časovo veľmi náročnú úlohu, pričom výsledky nie sú bezprostredne pozorovateľné. Ak existuje možnosť organizovať výučbu nepravidelne, aspoň niekoľko vyučovacích hodín na začiatku by malo nasledovať s čo najmenšími prestávkami za sebou, aby študenti získali istú úroveň operačnej zručnosti. Potom je už len potrebné túto úroveň udržiavať a zvyšovať.

Kľúčovým rozhodnutím je aj výber programového systému. Z hľadiska strednej školy sú predtým spomínané produkty porovnateľné. Z hľadiska ďalšej perspektívy by sme odporúčali výber zúžiť na programové systémy *MATHEMATICA* a *MAPLE*. Samozrejme okrem ceny by učiteľov výber mala ovplyvňovať predovšetkým podpora, ktorú poskytuje distribútor vybraného produktu. V prípade programu *MATHEMATICA* je napríklad samozrejmosťou organizácia školiacich kurzov, veľmi rozsiahla knižnica materiálov (www.library.wolfram.com), ktorá obsahuje aj materiály v národných jazykoch, telefonická podporná linka a predovšetkým ochota distribútora promptne riešiť konkrétne problémy súvisiace s inštaláciou, alebo prevádzkou tohto programového systému. Ponúka aj nadštandardnú starostlivosť vo forme služby Premier Servis. Byť v dnešnej dobe osamelým bežcom pri zavádzaní programových systémov do výuky je zbytočne časovo náročné, a to najmä v situácii, keď je možné získať dostatočné množstvo informácií, nelimitova-

ných jazykovou bariérou. Na už spomínanej adrese je k dispozícii viac ako 1000 pripravených učebných materiálov a notebookov (formát programového systému *MATHEMATICA*) určených a pripravených pre využitie v rámci stredných škôl. Dostupnosť materiálov nie je limitovaná zakúpením programového systému. K dispozícii sú aj časovo obmedzené licencie, ktoré umožňujú dostatočné vyskúšanie produktu.

Kým v Českej republike sa rozhodlo Ministerstvo školstva podporovať rôzne aktivity týkajúce sa systémov počítačovej algebry formou akreditácie, na Slovensku padlo kľúčové rozhodnutie o podpore len globálnych aktivít. V Česku má učiteľ možnosť vybrať si niektorý z akreditovaných kurzov (pre software *MATHEMATICA* napr. na stránke <http://www.mathematica.cz/akce.php>) a financovať ho z prostriedkov na to určených (zaslaných na jeho domovské pracovisko), na Slovensku sú podporované Centrá ďalšieho vzdelávania formou grantovej dotácie, pričom podpora je obmedzená len na niekoľko vybraných aktivít, ale na druhej strane je financovaná kompletná podpora učiteľa - vrátane cestovných, stravných náhrad a ubytovania. Dá sa polemizovať, ktorý z uvedených spôsobov je vhodnejší a efektívnejší. Dôvod prečo túto informáciu uvádzam v tomto článku je iný. Ako som spomenula v predchádzajúcej časti, na Strojníckej fakulte STU prevádzkujeme jedno z takýchto centier. Nájdete ho na adrese www.cediv-m.com. Pre prístup ku študijným materiálom je vyžadovaná registrácia, ale zas na druhej strane nepreverujeme správnosť registrácie na základe pôsobnosti školy. Ako učitelia z Českej Republiky nemáte možnosť získať materiály v tlačenej forme bezplatne tak, ako slovenskí učitelia, ktorým je táto podpora primárne určená, ale na stránkach Centra sú po registrácii všetky materiály v slovenčine prístupné v elektronickej verzii. Tieto materiály bude možné zakúpiť aj v tlačenej verzii prostredníctvom českého a slovenského distribútora softwaru *MATHEMATICA*. Momentálne je to okolo 750 strán textu, špeciálne napísaného pre učiteľov stredných škôl. V priestoroch centra prevádzkujeme aj diskusné fórum, kde umiestňujeme materiály pochádzajúce od učiteľov matematiky zo stredných škôl.

Skúsime sa teraz cez optiku programového systému *MATHEMATICA* pozrieť z pohľadu žiaka, aký je prínos použitia tohto programového systému do výuky. Tento programový systém ponúka (mne ako žiakovi) komfortný nástroj na kontrolu správnosti môjho výpočtu. Syntax je veľmi jednoduchá, základy sú zvládnuteľné na jednej vyučovacej hodine. Ďalšou výhodou je urýchlenie výpočtu, napr. pri časovo náročných výpočtoch (riešenie rovníc a sústav rovníc, úloh z analytickej geometrie, z postupností, z kombinatoriky ...), kde sa hlavný zmysel príkladu často stráca v záplave pomocných výpočtov. Vynikajúce grafické schopnosti systému a veľmi jednoduchá syntax grafických príkazov vedú ku zlepšeniu grafickej predstavivosti študentov. Najviac možnosť experimentovať napr. pri kreslení grafov funkcií (mne ako žiakovi) umožní samostatne skúmať napr. závislosť tvaru výsledného grafu funkcie od hodnôt jednotlivých parametrov. Posledný prínos, ktorý boli ochotní študenti mojej testovacej skupiny priznať bolo reálne zlepšenie programových zručností. Nemyslíme v tomto okamihu schopnosť ovládať počítač, ale schopnosť pochopiť programové konštrukcie vetvenia a cyklu. U niektorých študentov sa táto schopnosť prejavila aj v situáciách, keď to nie je pre učiteľa moc príjemné. Moji študenti mi jedného dňa začali odovzdávať domáce úlohy vytlačené, v úprave, ktorá zodpovedala slušnej sadzbe matematického textu. Šlo o témy súvisiace s riešením rovníc, sústav rovníc a úpravy mnohočlenov (1. roč. gymnázia). Uľahčili si prácu a riešenie týchto úloh naprogramovali v programovom systéme *MATHEMATICA*. Šlo približne o 15-20 riadkové programy, do ktorých stačilo zadať rovnicu a získali kompletný postup riešenia, vrátane skúšky správnosti. Grafickú úpravu výstupu bez problémov zabezpečil programový systém *MATHEMATICA*. Niektoré ukážky takýchto žiackych riešení môžete nájsť aj na stránkach českého distribútora *MATEMATICE* (www.elkan.cz). Pre mňa ako učiteľa bola táto situácia poučením, že nie je možné ani študentov strednej školy podceňovať. Keby som chcela glosovať túto situáciu – „študent využije všetky prostriedky (teda aj programový systém) k tomu, aby musel vynaložiť čo najmenšiu námahu na vyriešenie príkladu“. Samozrejme z pohľadu žiaka existujú aj negatíva (ktoré však väčšina študentov nie je ochotná priznať). Je to strata výpočtovej zručnosti, ktorá sa dá získať len ručným riešením príkladov. Je to aj strata motivácie, teda podobný problém ako predstavujú kalkulačky – „prečo to mám riešiť ručne, keď predsa *MATHEMA-*

TICA/kalkulačka to dokáže vyriešiť aj sama“. Úplne iný pohľad na počítačové algebraické systémy bude mať študent strednej odbornej školy a študent gymnázia. Myslím si však, že ani pohľad študenta v zmysle „lepšia kalkulačka“ nie je zlý, nakoľko mu pomáha vyriešiť príklad, ktorý by mu z technického hľadiska robil problémy.

Teraz skúsime otočiť optický prístroj a pozrieť sa na klady a zápory z hľadiska učiteľa. Kým u študenta sme mohli hovoriť o viacerých záporoch, z hľadiska učiteľa existuje len jediný – časová náročnosť. Aspoň v začiatkoch zavádzania takejto formy výuky je to časovo náročnejšia forma než klasická príprava na vyučovanie. Kladné stránky jednoznačne prevažujú. Uvedme aspoň niektoré z nich:

- Rýchla a efektívna kontrola správnosti učiteľových príprav na vyučovanie.
- Urýchlenie prípravy, v prípade, že učiteľ dostatočne pozná programový systém a používa ho ako luxusnú programovateľnú kalkulačku. Pre učiteľa teda nie je problém vyriešiť v krátkom časovom okamihu väčšiu množinu príkladov, aby mohol vybrať ten najvhodnejší.
- Jednoduchšia príprava písomných prác. Programový systém *MATHEMATICA* sa aj s minimálnou programátorskou zručnosťou učiteľa dá použiť ako nástroj na generovanie zadaní písomných prác. Nie je problém vygenerovať 10 rôznych sérií úloh rovnakej náročnosti a spolu so zadaním generovať aj správne riešenia príkladov pre jednotlivé série.
- Jednoduchšia oprava písomných prác.
- Širšia variabilita pri výbere príkladov. Pretože môžeme v krátkom čase vyriešiť veľké množstvo úloh s minimálnou námahou, môžeme ukázať študentom viaceré variácie toho istého príkladu.
- Lepšia grafická prezentácia preberaného učiva. *MATHEMATICA* mi umožňuje pomocou jedného príkazu vytvárať nielen grafy funkcií, či iné ilustratívne obrázky, ale aj animácie. Pretože jednoduchým pohybom 3D obrázka (pomocou myši – chytím a otočím) môže študent preskúmať aj ťažšie zobraziteľné situácie v stereometrii, alebo analytickej geometrii v priestore, ušetrim čas pri kreslení rôznych pohľadov (rezov) na tabuľu.
- Možnosť prezentovať animácie aj samostatne, možnosť vytvárať interaktívne testy pre študentov. Možnosť pripravovať výukové materiály distribuovateľné cez web.

Pretože tento článok bol venovaný predovšetkým teoretickej diskusii, kedy a za akých podmienok je vhodné zaviesť počítače do výuky na strednej škole a obmedzený rozsah článku ani nedovoľuje prezentovať všetky ukážky využitia, ktoré budú prezentované na 20. letnej škole, odporúčame čitateľovi nasledujúce web adresy, kde nájde podrobnejšie informácie, ako aj kompletnú prednášku, ktorá odznie na konferencii.

1. Distribútor *MATHEMATICE* pre Českú a Slovenskú republiku, www.elkan.cz
2. Programový systém *MATHEMATICA*, www.wolfram.com
3. Knižnica voľne šíriteľných materiálov (podpora výuky aj pre stredné školy, podpora národných jazykov), www.library.wolfram.com
4. Kompletný text prednášky prezentovanej na konferencii vrátane ukážok ako generovať zadania písomných prác, ako riešiť rovnice preberané v 1. roč. gymnázií, www.mathematica.cz/ alebo www.cediv-m.com
5. Centrum ďalšieho vzdelávania učiteľov matematiky www.cediv-m.com

Skriptá [1, 2] je možné získať na adrese Michal.Krasa@elkan.cz. Pán Krása poskytne všetkým záujemcom aj podrobnejšie informácie o špeciálnych produktoch, ktoré sú určené pre učiteľov stredných škôl (*MATHEMATICA* – TEACHER'S edition a *MATHEMATICA* Classroom pack určený pre vybavenie počítačových učební na stredných školách). Niektoré z týchto informácií nájdete aj v prehľade, ktoré autorom je Ing. Girg zo Západočeskej Univerzity z Plzne v tomto zborníku). *MATHEMATICA* ako jediná poskytuje špeciálne edície svojho produktu, ktoré sú určené pre učiteľov stredných škôl. Tieto edície obsahujú okrem iného možnosti generovať zadania písomných prác, resp. aj bez znalosti programového kódu vytvárať testové úlohy pre študentov. Zaujímavou je aj špeciálna edícia *MATHEMATICA* Explorer, ktorá je vlastne interaktívnou matematickou encyklopédiou a zároveň plnohodnotným výpočtovým CAS systémom. Do konca roku 2006 bude jej obsah (približne 1000 strán textu) lokalizovaný aj do češtiny. Podrobnejšie informácie o tomto produkte nájdete opäť na stránkach www.elkan.cz.

Literatúra:

- [1] Kolesárová A., Kováčová M., Záhonová V.: Matematika I, návody na cvičenia s podporou programového systému *MATHEMATICA*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2002.
- [2] Kolesárová A., Kováčová M., Záhonová V.: Matematika II, návody na cvičenia s podporou programového systému *MATHEMATICA*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2003.
- [3] Kováčová, M.: *Skúsenosti s využívaním systému MATHEMATICA pri výučbe základov matematickej analýzy na SJF STU*, In: Medzinárodná vedecko-odborná konferencia Trendy technického vzdelávania, Olomouc, Česká rep., 2000, s. 218-221.
- [4] Kováčová M.: *MATHEMATICA[®]*, symbolické možnosti systému a ϵ - δ definícia limity, In: XX. Medzinárodné kolokvium o řízení osvojovacího procesu, Vyškov, ISBN 80-7231-090-9, 2002, str.194-197.



Přehled evaluovaného výukového software distribuovaného firmou ELKAN, spol. s r.o.

Mathematica představuje programový systém pro provádění numerických i symbolických výpočtů a vizualizaci dat. Silnou stránkou tohoto systému je vlastní programovací jazyk na bázi jazyků umělé inteligence. Díky tomu *Mathematica* nachází široké uplatnění v praxi zejména v oblastech vědecko-technických výpočtů, statistickém zpracování dat, finančním managementu atd. Jednotná koncepce systému umožňuje studovat závislost matematických modelů reálných systémů na parametrech jak symbolicky (parametry jsou reprezentovány např. písmeny) tak numericky (pro konkrétní číselné hodnoty parametrů). Tím se *Mathematica* stává nejen mocným nástrojem pro výzkum a vývoj, ale též názornou pomůckou pro výuku matematiky a fyziky na všech stupních škol.

Z hlediska učitele střední školy dokáže poskytnout podporu pro výklad obtížnějších partií, jako je například diskuse řešení rovnic závislých na parametru, rovnice s absolutními hodnotami, stereometrie, analytická geometrie, úvod do diferenciálního a integrálního počtu, základy statistiky. Ve středoškolské fyzice lze například sledovat závislost trajektorie šikmého vrhu na úhlu a počáteční rychlosti, zobrazovat závislost rychlostí těles po srážce v závislosti na poměru jejich hmotností, prostřednictvím animace lze také lépe vysvětlit kmitavý pohyb a další jevy. V rámci samostatné práce studenti mohou snadno statisticky vyhodnocovat výsledky svých měření z fyzikálního praktika. Vzhledem k tomu, že systém *Mathematica* podporuje následující programovací techniky procedurální (jako např. C, FORTRAN, nebo Pascal), funkcionální (jako např. Lisp) a logické programování (jako např. Prolog), je také vhodný pro výuku programování. Úvodní kurz programování je veden v jazyce systému *Mathematica* např. na ETH v Curychu (Švýcarsko) a Illinoiské univerzitě v Champaign-Urbana (USA). Učitelé možnost programování ocení zejména při vytváření hromadných zadání domácích úkolů a písemných prací (lze například generovat individuální zadání každému studentovi, aby se zabránilo opisování, a zároveň pro učitele generovat řešení pro snadnou opravu).

Jazyk systému *Mathematica* je navržen tak, že umožňuje velmi snadnou manipulaci s grafickými objekty. Využití možností grafického programování vede k lepší prezentaci probraného učiva.

Nad systémem *Mathematica* existuje několik nadstaveb lišících se cílovou skupinou uživatelů a cenou. Každý z níže uvedených produktů zvyšuje efektivitu a pestrost výuky a je vhodný pro všechny typy škol. Vzhledem k tomu, že software *Mathematica* je přítomen na většině univerzit a vysokých škol v České republice (a samozřejmě též v řadě podniků a bankách), uplatní vaši studenti získané zkušenosti s používáním tohoto software i při dalším studiu a v práci.

Stručný popis jednotlivých produktů

Mathematica for the Classroom

Software je určen k výuce matematiky, fyziky, chemie, ekonomie, základů programování a teorie počítačů, základů kybernetiky a mnoha dalších předmětů. Zvládá symbolické i numerické výpočty, dvou a trojrozměrnou vizualizaci dat a skýtá kompletní programovací prostředí. Software *Mathematica* lze použít k vytváření strukturovaných dokumentů zvaných zápisníky (*The Mathematica Notebook*) obsahujících speciální matematické symboly a grafiku včetně animací. Protože systém *Mathematica* lze instalovat pod operačními systémy Windows, Linux, Unix, McIntosh atd., je struktura těchto dokumentů navržena tak, že tyto dokumenty jsou nezávislé na platformě a může je sdílet více studentů, učitelů či kolegů (např. dokument napsaný v *Mathematice* doma pod systémem Linux lze v práci otevřít a editovat v *Mathematice* pod systémem Windows a studenti si jej mohou doma otevřít a editovat třeba v *Mathematice* pod systémem McIntosh). Zápisníky se osvědčují při prezentaci seminářů, přednášek a ná-



Přehled evaluovaného výukového software

zorných ukázek (animace). Protože zobrazují tradiční matematický zápis, hodí se dobře k sestavování sylabů, testů a úloh, které se mohou buď tisknout, promítat dataprojektorem nebo rozesílat e-mailem. Dále se tyto úlohy dají řešit a sbírat elektronicky. Pokud studenti doma nedisponují sw *Mathematica*, mohou použít prohlížeč zápisníků *MathReader*, který lze volně získat z webových stránek firmy Wolfram; tento prohlížeč umožňuje editaci textu a příkazů, ale neumožňuje tyto příkazy zpracovávat.

S *Mathematica for the Classroom* lze vizuálně zvýraznit důležité pojmy za pomoci barevné grafiky a interaktivních cvičení vytvářených pomocí palet. Palety představují intuitivní způsob vytváření dokumentů a seminářů.

Vzhledem k tomu, že program je plně interaktivní, vede k aktivnímu přístupu ke studiu. Budete-li mít *Mathematica for the Classroom* k dispozici ve vaší počítačové laboratoři, vaši studenti získají prostředek zkoumání v oblasti matematiky, fyziky a také technických a ekonomických předmětů. *Mathematica for the Classroom* prohlubuje proces výuky způsobem, jakým učebnice nedisponují. Je to nejlépe obsáhlá verze software *Mathematica* určená středním školám.

Mathematica CalcCenter

Je samostatný produkt určený učitelům i žákům. Je jakousi zjednodušenou verzí softwaru *Mathematica* (dal by se nazvat jakousi „*Mathematicou Light*“). Slouží jako numerická a symbolická kalkulačka, jako soubor nástrojů pro provádění operací s vektory a maticemi, statistickou analýzu dat a grafického zobrazení průběhů funkcí a vizualizaci naměřených dat. Dále jej lze použít k psaní matematických a technických textů se speciálními matematickými symboly. Lze v něm omezeně programovat v rámci procedurálního a funkcionálního programování. Nejsilnější stránka sw *Mathematica*, což je logické programování a tzv. pattern-matching, je vzhledem k nízké ceně tohoto produktu zablokována. Grafické možnosti jsou vzhledem k nízké ceně produktu též omezeny.

Mathematica CalcCenter je velmi snadno ovladatelný prostřednictvím palet (uživatel se naučí software ovládat během 10 minut). Samozřejmě, že jisté matematické znalosti jsou podmínkou, nicméně znalost jazyka *Mathematica* podmínkou není. Celý produkt je dobře didakticky postaven.

Za zmínku stojí pěkně provedený převodník jednotek mezi systémem SI, britským a americkým systémem měř a různými historickými či exotickými měrovými systémy. Produkt je mimo jiné celkově vhodný pro výuku technických předmětů na učilištích a průmyslových školách.

The Mathematical Explorer

Je samostatný software pro ty, jimž je matematika koníčkem a zároveň fascinující vědou a výzvou.

Je to v podstatě interaktivní učebnice zabývající se do hloubky některými nejdůležitějšími matematickými pojmy a slučuje v sobě text, grafiku a vzorce ve formátu zápisník (*The Mathematica Notebook*, viz výše). Tato interaktivní učebnice je psána velmi poutavou formou a student v ní nalezne souvislosti mezi matematikou a běžným životem, jako například souvislost mezi teorií čísel a ochranou dat v internetu, čísla kreditních karet, ISBN (celosvětová identifikace knižních titulů) a VIN (celosvětová identifikace aut); mezi Hilbertovou křivkou beze zbytku vyplňující čtverec (na první pohled zcela neužitečná matematická konstrukce), problémem obchodního cestujícího a poštovní doručovací službou (nebo optimálním plánováním trasy na dovolenou); mezi matematikou a jinými vědami, jako například mezi diferenciálním počtem a archeologií.

Díky schopnostem jádra software *Mathematica*, *The Mathematical Explorer* umožňuje změnu parametrů v pre-

Přehled evaluovaného výukového software

zentovaných modelech a tím vede k aktivnímu studiu. Dále umožňuje práci se zvukem (tvorba, editace a přehrávání), animovanými sekvencemi (tvorba animovaných grafů apod.). Jednotlivé lekce pokrývají širokou škálu témat a obsahují podrobné informace, včetně velmi pěkně zpracovaného historického úvodu k jednotlivým oblastem matematiky a biografie významných matematiků. Vhodný pro samostatné studenty dobře ovládající angličtinu (jak již bylo řečeno, jedná se o učebnici matematiky, jenže v angličtině), ale i pro učitele a zájemce o netradiční pohled na matematiku.

Calculus WIZ

Je samostatný produkt určený pedagogům i studentům. Obsahuje materiál pro standardní vyučování matematiky, semináře a cvičení, zejména vzorové příklady pro přípravu i řešení, která pokrývají většinu středoškolských témat; mimo jiné například: kuželosečky, polární souřadnice, parametrické rovnice, posloupnosti a řady, funkce jedné reálné proměnné a jejich grafy, limity, diferenciální a integrální počet, větu o střední hodnotě a její aplikace, nevlastní integrály, diferenciální rovnice (a mnoho dalšího). Matematické koncepce oživuje trojrozměrnou grafikou a diagramy, které pomáhají lépe pochopit řešené problémy. Poskytuje pružná interaktivní řešení, která dovolují pouze zapsat problém a získat potřebnou odpověď po několika kliknutích, což umožňuje osvětlit i obtížnější problémy bez nutnosti provádět složité výpočty.

Student může program využívat jak pro opakování výkladu, tak i pro procvičování. Součástí programu je i sada úloh (dají se i editovat), které může student sám řešit a následně si nechat své řešení zkontrolovat počítačem. Obsahuje velice obsáhlou nápovědu, kde veškeré funkce jsou podrobně vysvětleny na řadě příkladů. Uživatel i s minimální jazykovou výbavou (angličtina) je schopen díky těmto ukázkám snadno pochopit ovládání programu. Celý produkt je dobře didakticky postaven.

Mathematica for Students

Je určen pouze studentům pro použití na jejich osobním počítači. Nová tlačítka a palety příkazů systému poskytují rychlý přístup k tisícům funkcí, vzorců a matematických symbolů pouhým najetím kurzoru a kliknutím. *Mathematica for Students* je ideální při studiu jakéhokoli oboru, který vyžaduje technické výpočty. Škola nemůže pořídit tento sw pro své studenty. Tento sw si mohou zakoupit studenti pouze ze svých prostředků.

Evaluace

Všechny výše uvedené sw produkty úspěšně prošly procesem evaluace a jsou zařazeny a **registrovány MŠMT ČR v Seznamu výukového a vzdělávacího software.**

Na evaluovaný výukový software lze **použít účelově vázané finanční prostředky MŠMT (SIPVZ).**

Ověření o evaluaci naleznete na stránkách MŠMT ČR web26.e-gram.cz.

Pro komplexnost naší nabídky evaluovaného software pořádáme v rámci DVPP akreditované vzdělávací kurzy pro učitele matematiky na středních školách, které jsou zaměřeny na využití software *Mathematica* s ohledem na obsah učiva v předmětu matematika na různých typech středních škol.

Přehled evaluovaného výukového software

Aktuální termíny kurzů se pravidelně zveřejňují na webové adrese www.mathematica.cz./akce.php, kde se lze přihlásit on-line. V současné době pořádáme tyto kurzy:

Mathematica – základy práce s programovým systémem

Úvodní kurz

Mathematica – programování v systému

Předpokládá absolvování úvodního kurzu nebo znalost programového systému *Mathematica*

Mathematica – grafické možnosti programového systému

Předpokládá absolvování kurzu programování nebo dobrou znalost programování v systému *Mathematica*

Využití sw Mathematica ve výuce

Tento kurz je věnován pouze software *Mathematica CalcCente*

Výrobce:

WOLFRAMRESEARCH

Wolfram Research Europe LTD. 10 Blenheim Office Park,
Kosher Road, Long Hanborough, Oxfordshire OX29 8RY,
United Kingdom
www.wolfram.com

Dodavatel:

ELKAN, spol. s r.o.
V Tůních 12, 120 00 Praha 2
Tel.: 221 999 100
Fax: 224 999 101
E-mail: vzak@elkan.cz
www.mathematica.cz

Přehled evaluovaného výukového software

Srovnání produktů firmy Wolfram

	<i>Mathematica</i>	<i>CalcCenter</i>	<i>CalculusWiz</i>	<i>Math. Explorer</i>
Procedurální progr.	Ano	Ano	Ano	Ano
Funkcionální progr.	Ano	Ano	Ano	Ano
Deklarativní progr.	Ano	Ne	Ano	Ano
Aritmetika	F, AP, Z, Q, Int	F, Z, Q (přichytávání)	F, AP, Z, Q, Int	F, AP, Z, Q, Int
Kontrola přesnosti	Ano	Ne	Ne	Ano
Řešení rovnic	Ano	Ano	Ano	Ano
Dif. Počet	Ano	Ano	Ano	Ano
Int. Počet	Ano	Ano	Ano	Ano
Dif. Rovnice	Ano	Ano	Ano	Ano
Lineární algebra	Ano	Ano	Ne	Ano
Num. kvadratura	Ano F, AP	Ano F	Ano F	Ano F, AP
Num. dif. Rovnice	Ano F, AP	Ano F	Ne	Ano F, AP
Num. lineární algebra	Ano	Ano F	Ne	Ano
Num. řeš rovnic	Ano	Ano F	Ano kromě AP	Ano
Num. optimalizace	Ano	Ano F	Ne	Ne
Diskrétní matematika	Ano	Ne	Ne	Ano – omezeně
Zpracování dat	Ano	Ano	m. nejm. čtverců	Ne
Statistika	Ano	Ano F	Ne	Ne

Vysvětlivky:

Procedurální programování je programovací styl jako v jazycích FORTRAN, Pascal, C.

Funkcionální programování je programovací styl jako v jazyce LISP.

Deklarativní programovací styl je styl v němž programátor nepíše program ve formě algoritmu, ale ve formě přepisovacích pravidel, která jsou aplikována na výrazy. Tento způsob programování je vhodný pro realizaci symbolických výpočtů na počítači.

Příklad: zapíšeme-li v programu *Mathematica* tento program

$f[x+y]+1 + \text{Sin}[x + 2 y] /. \text{Sin}[a_+b_]> \text{Sin}[a]\text{Cos}[b]+\text{Cos}[a] \text{Sin}[b]$ dostaneme jako výsledek $f[x+y]+1+\text{Sin}[x]\text{Cos}[2 y]+\text{Cos}[x]\text{Sin}[2 y]$. Použili jsme přepisovací pravidlo $\text{Sin}[a_+b_]> \text{Sin}[a] \text{Cos}[b]+\text{Cos}[a]\text{Sin}[b]$ na výraz $f[x+y]+1 + \text{Sin}[x + 2 y]$. Zde $\text{Sin}[a_+ b_]$ je tzv. vzorek (Pattern), jemuž ve výrazu vyhovuje podvýraz $\text{Sin}[x + 2 y]$, kde $a = x$, $b = 2 y$,

a dojde k přepisu tohoto podvýrazu výše uvedeným pravidlem. Tento způsob psaní programů je ideální prostředek pro provádění substitucí ve výrazech a úpravy výrazů. Shoda vzorku s podvýrazem je testována na základě syntaktické shody s přihlédnutím např. ke komutativitě sčítání. Kurz programování v systému *Mathematica* klade důraz na zvládnutí deklarativního programovacího stylu.

Pojmem “přichytávání” v programu *CalcCenter* rozumíme automatickou konverzi čísel dostatečně blízkých k nějaké matematické konstantě na symbol této konstanty, např. 3.141592653589793 se konvertuje na *Pi*. Totéž platí pro zlomky.

Aritmetika: F IEEE Floating Point Arithmetics, závisí na procesoru

AP ...sw ošetřená aritmetika nezávislá na hw

Z ...celá čísla

Qracionální čísla

Int ...intervalová aritmetika

Ano X ... Operace jsou podporovány, ale pouze v aritmetice X z {F, AP, Z, Q, Int}.



Petr Slaviček
VŠCHT, Ústav fyzikální chemie
Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: petr.slavicek@vscht.cz

1. Úvod

Chemie je a bude experimentální vědou, vědou, která bouchá, smrdí, svítí či lepí. Chemii lze ovšem dělat také s tužkou a papírem (dnes však spíše s počítačem a obrazovkou). Takovouto činnost provádí teoretičtí chemikové. V nejširším slova smyslu je teoretický chemik takový chemik, který sice neprovádí žádné experimenty, ale přesto něco dělá. V této stati ovšem pod pojmem teoretická chemie budeme mít na mysli tu oblast neexperimentální chemie, která vychází z molekulárního náhledu na svět.

Teoretická chemie v tomto užším smyslu si klade například tyto otázky:

- Co dělají elektrony ? (kvantová chemie)
- Co dělají atomová jádra ? (reakční dynamika)
- Co dělají částice, když je jich hodně ? (statistická termodynamika, molekulové simulace)
- Jak to všechno můžeme vidět ? (molekulová spektroskopie)

Tyto čtyři oblasti se samosebou nedají od sebe oddělit. V tomto příspěvku se zaměřím především na první dvě oblasti (molekulovými simulacemi se pak zabývá stař Jiřího Kolafy, k teoretické chemii by se pak daly zařadit i další oblasti, jako je vytváření strukturních databází apod.).

Stojí zato si připomenout, že teoretická chemie ve svých počátcích předběhla vývoj fyziky zavedením konceptu atomů. Chemie byla přitom v té době považována za vědu vysloveně empirickou. Tak Auguste Comte v roce 1830 napsal: „Každý pokus o zavedení matematických metod ke studiu chemických problémů musí být považován za hluboce iracionální a odporující duchu chemie. Jestliže by matematika měla někdy hrát významnou úlohu v chemii - úchylka naštěstí málo pravděpodobná - vedlo by to k rychlé degeneraci této vědy“. Ačkoliv Comtův názor zřejmě sdílí řada studentů chemie, v první polovině dvacátého století došlo ve fyzice k revoluci, která nevynechala ani chemii. Na konci dvacátých let tak mohl P. A. M. Dirac, jeden z nejvýznamnějších teoretických fyziků dvacátého století napsal „Fyzikální zákony, které jsou nezbytné pro matematickou teorii velké části fyziky a veškerou chemii jsou zcela známy. Jediná potíž tkví v tom, že přesné použití těchto zákonů vede k příliš složitým rovnicím než aby se daly řešit“. Tahle vizionářská věta vystihuje sílu i slabost kvantové chemie. Počáteční aplikace kvantové teorie na oblast teorie atomů a molekul se zaměřovaly především na kvalitativní diskuzi vlastností atomů a chemické vazby. S rozšířením samočinných počítačů a s vývojem nových přibližných metod se stala teoretická chemie a konkrétně kvantová chemie praktickým a užitečným přístupem ke studiu přírody. Z teoretické chemie se čím dále více stává počítačová chemie či molekulové modelování (u těchto tří termínů nejde o synonyma).

V této stati stručně popisuji minimum znalostí, které je potřeba k praxi výpočetní chemie na uživatelské úrovni. Text je rozdělen následujícím způsobem. Ve druhé kapitole nastíním koncepční základy kvantové chemie a reakční dynamiky, ve třetím oddíle stručně popíšu, co nám teoretická chemie může nabídnout a v závěrečné kapitole se stručně zamyslím nad užitečností teoretické chemie pro ostatní chemické obory. V rámci přednášky pak budou prezentovány některé konkrétní příklady.



2. Kvantová chemie a reakční dynamika: základní koncepty

Kvantová chemie patří ke spíše obávaným oborům. Souvisí to zřejmě s její formální komplikovaností a s poměrně masivním použitím pokročilých matematických metod. Tyto obavy ovšem nejsou zcela oprávněné. Podobně jako lze řídit auto bez detailní znalosti funkce karburátoru, je také možné používat kvantovou chemii ryze uživatelským způsobem. Současné kvantově-chemické programy takovýto přístup umožňují. Je ovšem třeba mít alespoň základní představu, co počítáme a jaká data nám výpočetní chemie může poskytnout. Základním předpokladem pro porozumění teoretické chemie je osvojení si pojmu **hyperplochy potenciální energie** (zkratka PES, z angl. potential energy surface). Hyperplocha potenciální energie je klíčem k pochopení chemické struktury, reaktivity i spektroskopie. Vše ostatní jsou jen technické detaily, které jsou užitečné, nikoliv však nezbytné detailně chápat.

Koncept atomů a molekul vznikl asi před 200 lety na poli chemie a pro současného chemika tyto částice představují základ jeho myšlení. Chemik potřebuje vědět, jak na sebe působí atomy v molekulách a jak na sebe působí molekuly mezi sebou. Pokud se fyzikálnímu chemikovi těchto informací dostane, bude také (alespoň v principu) schopen vypočítat makroskopické vlastnosti látek. O charakteru působení mezi částicemi se můžeme něco dozvědět experimentálně. Kupříkladu vliv jedné nabitě částice na druhou je formulován pomocí Coulombova zákona. Formulovat speciální zákon pro jednu každou molekulu by samozřejmě nebylo praktické a není to ani potřeba. Molekula totiž není nic jiného než chuchvalec kladně nabitých jader a záporně nabitých elektronů. A působení mezi těmito částicemi známe. Vlastnosti atomů a molekul můžeme proto získat ze znalosti pohybu elektronů a jader. Maličkou nepříjemností je, že atomy a molekuly jsou po čertech lehké částice. To by nás mohlo upozornit, že klasická mechanika nebude možná přiměřená pro popis elektronů a atomových jader. Mírou "kvantovosti" mechanického objektu může být například jemu příslušející de Broglieho vlnová délka

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

kde h je Planckova konstanta, m hmotnost objektu a E energie, se kterou se pohybuje. Pokud je vlnová délka našeho objektu výrazně menší než je jeho typický rozměr, můžeme s klidem použít rovnice klasické mechaniky. To, bohužel pro chemiky, není případ elektronů v molekulách (ale klasická mechanika může fungovat dobře třeba pro popis dráhy silně urychleného elektronu). Atomová jádra se nacházejí někde na hranici. Použít pro popis jejich pohybu klasickou mechaniku není úplně nesmysl, a proto je také třeba kinetická teorie plynů schopna poskytnout rozumné předpovědi. Na druhou stranu u celé řady experimentů se kvantový charakter atomových jader (a tedy atomů) projevuje, typickým příkladem jsou vibrační spektra molekul.

Než pokročíme dále, zopakujme si něco málo o tom, co jsme se v lekcích z fyziky dozvěděli o kvantové mechanice. V klasické mechanice je stav částice dán její polohou a hybností. Pokud známe tyto veličiny v určitém čase, jsme také schopni vypočítat stav soustavy v jakémkoliv pozdějším či dřívějším čase. V kvantové mechanice ale nemůžeme díky relacím neurčitosti změřit polohu a hybnost s libovolnou přesností. Místo toho se musíme spokojit toliko s pravděpodobnostním popisem. V kvantové mechanice je stav částice dán znalostí tzv. vlnové funkce Ψ . Čtverec absolutní hodnoty vlnové funkce je pak interpretován jako hustota pravděpodobnosti nalezení částice v daném bodu prostoru, takže pravděpodobnost nalezení částice v objemu V je dána vztahem

$$\pi_V = \int_V |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

Místo abychom "viděli" kvantovou částici ostře a jasně, jak jsme zvyklí z klasické mechaniky, pozorujeme jen rozostřený oblak, jako kdybychom si nasadili silné dioptrické brýle. Tento oblak popisujeme vlnovou funkcí. Vlnová funkce

se vyvíjí v čase a podobně jako v klasické mechanice se časový vývoj stavu (tedy polohy a hybností) řídí Newtonovými rovnicemi, tak v kvantové mechanice se časový vývoj stavu (tedy vlnové funkce) řídí tzv. Schrödingerovou rovnicí

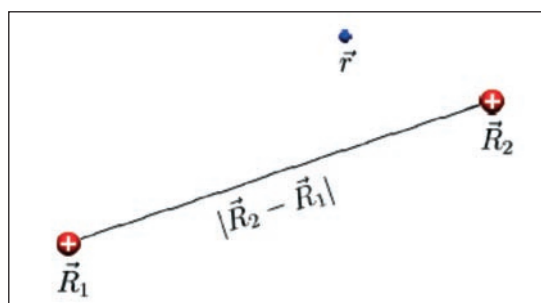
$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r}, t)$$

kde \hat{H} je tzv. Hamiltonův operátor. V něm schována informace, jak na sebe působí částice (elektrony a jádra) v soustavě, kterou popisujeme. Detaily této rovnice nejsou v tuto chvíli podstatné. Je pouze třeba si uvědomit, že pokud známe vlnovou funkci v určitém čase t , pak pomocí Schrödingerovy rovnice jsme schopni vypočítat vlnovou funkci v libovolném okamžiku budoucnosti i minulosti. V klasické mechanice jsme byli zvyklí, že částice může mít libovolnou energii. Takže třeba kosmonaut letící po oběžné dráze si může vybrat orbitu, po které se chce pohybovat. V kvantové mechanice jsou ale povoleny jenom určité energie, tj. budeme-li měřit energii soustavy, naměříme vždy jen jednu z možných energetických hladin. Tyto hladiny jsou dány stacionární (bezčasovou) Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

kde ε_i jsou povolené hodnoty energií a $\psi_i(\vec{r})$ příslušné vlnové funkce. Tahle rovnice asi působí zvláště, neboť nám zde vystupují dvě neznámé: energie a vlnová funkce. Vlnová funkce ale musí být "rozumná", musí například platit normalizační podmínka, která zajišťuje, že částice se nachází někde v prostoru. "Rozumné" vlnové funkce přitom nalezneme pouze pro určité energie, podobně jako struna upevněná na obou koncích může vibrovat jen s určitými frekvencemi (a tedy energiemi). Shrňme si výsledky kvantové mechaniky zajímavé pro chemiky: (i) částice popisujeme pomocí vlnové funkce, obsahují informaci o pravděpodobnosti nalezení částice v daném bodu prostoru a (ii) pohyb částice je v kvantové mechanice možný jen pro určité hodnoty energií, pohyb je tedy kvantován. Řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice pro molekulové systémy (přesněji pro elektrony) se zabývá kvantová chemie. Může vás napadnout otázka, kde se ztratil čas? Proč řešíme bezčasovou Schrödingerovu rovnici a na její časovou variantu chemik často ani nepomyslí. Záleží samozřejmě na typu otázky, který si klademe. Zajímá-li nás systém, který se s časem nevyvíjí event. vyvíjí periodickým způsobem, můžeme si dovolit o čase nemluvit. Je to podobné jako s již zmíněným kosmonautem. Pokud jste si vy nebo vaši rodiče chtěli vypočítat, v kolik hodin nad nimi přeletí major Gagarin, aby mu mohli zamávat, museli řešit (časově závislou) Newtonovu rovnici. Pokud vás ale zajímá, po jaké dráze se major pohyboval, stačí položit odstředivou sílu rovnou gravitační síle planety Země. Můžeme říct, že máme "stacionární Newtonovu rovnici" - což samozřejmě neřekneme.

Příběh kvantové mechaniky v oblasti molekulových věd je hodný hollywoodského zpracování; stručně: fenomenální a nezadržitelný úspěch. Kvantová mechanika objasnila stabilitu atomů a molekul, vysvětlila podstatu periodického systému prvků, byla schopna racionalizovat spektroskopická pozorování, učí nás, jak na sebe působí molekuly v kapalinách či pevné fázi a umožňuje nám porozumět podstatě chemických reakcí. My se teď podíváme, jak se

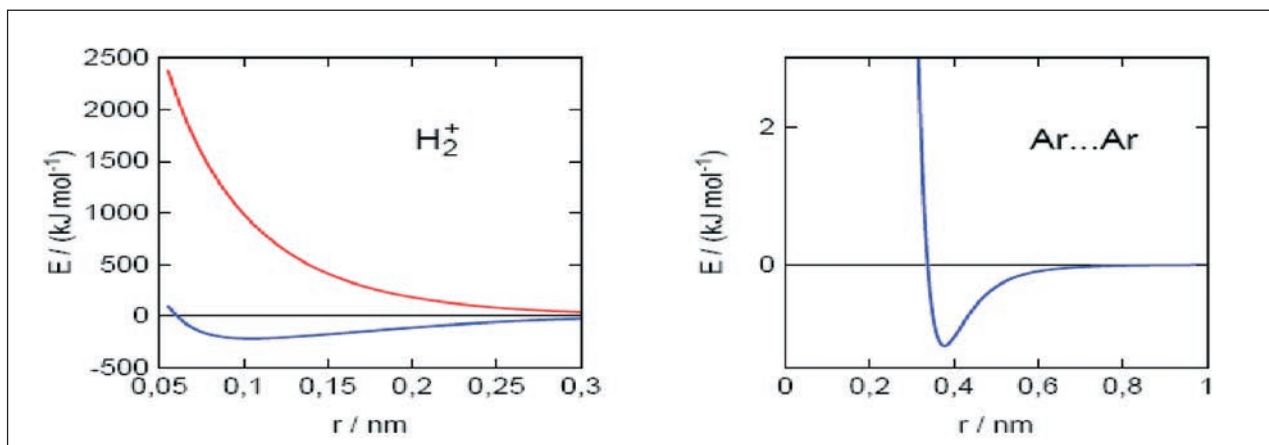


kvantová mechanika dívá na některé intuitivně zřejmé chemické pojmy jako je **geometrie molekuly, chemická reaktivita, síly mezi atomy či molekulami.**

Obr. 1 Geometrie molekulárního iontu H_2^+ .

Chemik má pod pojmem molekulová geometrie na mysli vzájemnou polohu atomových jader. Vezměme si jako nejjednodušší

příklad molekuly ion molekuly vodíku. Tato molekula je směsí dvou protonů a jednoho elektronu. Geometrii takové soustavy lze popsat pomocí tří souřadnic (viz obr. 1). Stav této molekuly je popsán vlnovou funkcí závislou na těchto třech souřadnicích. Čtverec vlnové funkce nám pak udává pravděpodobnost, že naměříme určitou vzdálenost mezi dvěma jádry R_{12} a zároveň určitou vzdálenost mezi jádrem A a elektronem a zároveň určitou vzdálenost mezi jádrem B a elektronem. Pod pojmem chemická struktura můžeme rozumět střední polohu atomových jader, v našem případě tedy průměrnou vzdálenost mezi atomovými jádry. Průměrujeme tedy polohu přes "rozmazaná" jádra a "rozmazané" elektrony. Počítat geometrii molekuly takovýmto způsobem by ovšem byl kvantově-mechanický fundamentalismus. Elektrony jsou totiž daleko "rozmazanější" než atomová jádra. Jsou podstatně lehčí než atomová jádra a jejich de Broglieho vlnová délka je tak o mnoho větší. I v případě nejlehčího jádra (tj. protonu) je rozdíl v hmotnosti dán faktorem skoro 2000. Pokud se za této situace atomové jádro pohne, elektrony se téměř okamžitě přizpůsobí. Můžeme si představit v analogii stádo skotu obtěžované rojem ovádů. Uspořádání stáda určuje, jak bude vypadat roj (tj. čtverec vlnové funkce) tohoto nepříjemného hmyzu. Pro každou geometrii molekuly (tj. pro každou polohu atomových jader) proto můžeme vyřešit Schrödingerovu rovnici pouze pro pohyb elektronů v poli nepohybujících se atomových jader. Tomuto pohybu elektronů přísluší určitá energie, kterou získáme řešením (stacionární) Schrödingerovy rovnice. Tato energie spolu s energií, kterou se odpuzují atomová jádra, dává dohromady potenciální energii molekuly pro danou geometrii. Když vzájemnou polohu jader změníme, změníme i potenciální energii molekuly.



Obr. 2: Závislost potenciální energie na vzdálenosti jader a) pro molekulu H_2^+ b) pro dimer argonu. U iontu molekuly vodíku je vyznačen také první excitovaný stav.

Na obrázku (obr. 2a) je vynesena závislost potenciální energie molekuly H_2^+ na vzdálenosti mezi dvěma vodíkovými jádry. Tato křivka se nazývá **křivkou potenciální energie**. Na obrázku je vynesena jednak energie elektronově základního stavu a také prvního elektronově excitovaného stavu. Křivka potenciální energie nám říká, jak na sebe dva atomy v molekule působí. V našem případě se (v elektronově základním stavu) dva atomy vodíku při velkých vzdálenostech přitahují, ale pokud se tlačí příliš blízko k sobě, začnou se odpuzovat. Atomová jádra se v tomto potenciálu pohybují periodickým pohybem, podobně jako skateboardista na U-rampě. Geometrie molekuly v základním stavu je určena minimem na křivce potenciální energie. Pokud molekulu H_2^+ elektronově excitujeme (třeba pomocí elektromagnetického záření), jádra vodíku od sebe odletí. Došlo k chemické reakci. V skateboardové analogii jsme našeho sportovce vyvezli na Petřín a pošťouchli jej na prkně ve směru k Vltavě. Pojem křivky potenciální energie je chemickému čtenáři do té míry důvěrně známý, že si většinou neuvědomuje jeho omezení. Proto připomeňme, že představa chemické reakce jako klouzání po křivkách (či plochách či nadplochách, viz dále) potenciální energie,

kdy předpokládáme, že elektronový oblak se nekonečně rychle přizpůsobí, je pouze přiblížením (Bornova-Oppenheimerova aproximace). Většinou toto zjednodušení funguje natolik dobře, že se mnoho nestane, pokud toto varování zapomenete.

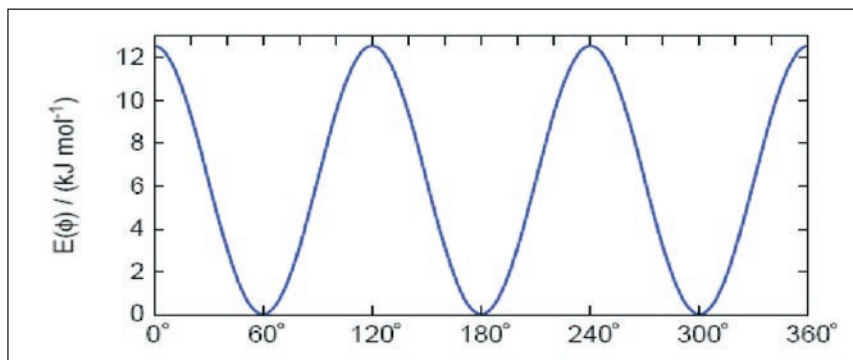
V této chvíli víme, co máme na mysli, když hovoříme o atomech v molekule, co máme na mysli geometrií molekuly a jak probíhá chemická reakce. Chtělo by se říct, že víme z chemie to nejpodstatnější. Neuškodí proto, když si uvedeme několik příkladů křivek potenciální energie u některých provařených systémů.

Křivka potenciální energie mezi dvěma atomy argonu

Atom argonu má na rozdíl od atomu vodíku uzavřenou elektronovou slupku a nevytváří proto chemickou vazbu. To ale neznamená, že by na sebe s druhým atomem argonu nepůsobí. Závislost potenciální energie atomu na jejich mezijaderné vzdálenosti je zobrazena na obr. 2. Atomy při velkých vzdálenostech přitahují, při krátkých vzdálenostech se pak odpuzují, podobně jako u iontu molekuly vodíku. Jsou zde ovšem rozdíly, vazebná délka je daleko větší a naopak vazebná energie řádově menší. Pokud tuto energii srovnáme s termální energií kT , zjistíme, že dimer argonu bude vázán při teplotách nižších než je 100 K. Energie dimeru argonu na obr. 2b byla vypočítána řešením stacionární Schrödingerovy rovnice.

Konformace ethanu

Na obrázku je vyznačena závislost potenciální energie molekuly ethanu na úhlu ϕ , který popisuje rotaci methylové skupiny kolem osy C-C. Tento obrázek je důvěrně známý z učebnic organické chemie z kapitoly o konformaci molekul. Je opět instruktivní si uvědomit, že energie vyznačené na grafu nejsou fantaziemi organických chemiků. Vyznačená energie je potenciální energií molekuly, jak je získáme z řešení Schrödingerovy rovnice pro různé geometrie molekuly ethanu. V případě rotace methylové skupiny kolem C-C osy už se nemění poloha tolika jediného atomu,



energie molekuly se samozřejmě mění i s jinými souřadnicemi, jako například s délkou vazby C-C, ostatní souřadnice jsou ale v průběhu výpočtu "zamrzlé".

Obr. 3: Závislost potenciální energie molekuly ethanu na vzájemném natočení methylových skupin v ethanu.

Reakční profil Sn2 reakce

Nukleofilní substituce je reakce, při které dochází k výměně nukleofilní skupiny dle schématu



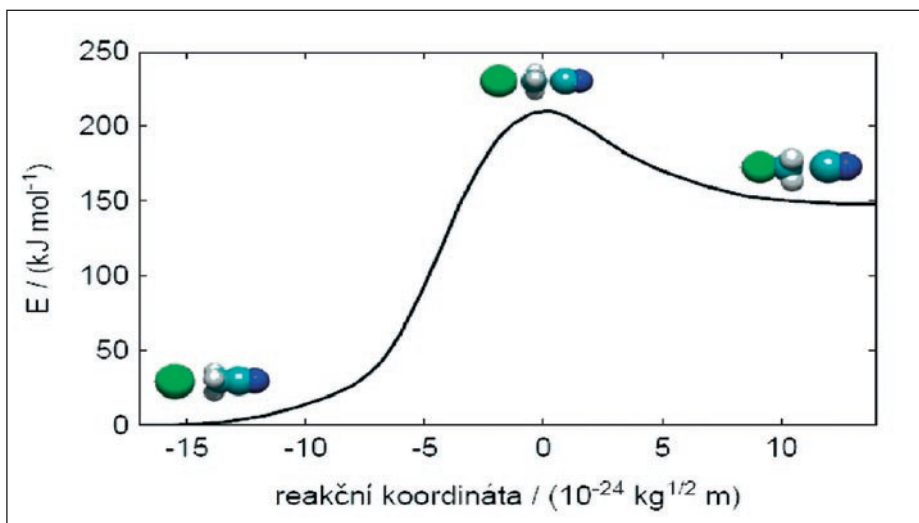
kde R, Nu_1 a Nu_2 značí uhlovodíkový zbytek, první a druhou nukleofilní skupinu. Z učebnic organické chemie víme, že nukleofilní substituce může probíhat dvěma mechanismy, které se označují zkratkami Sn1 a Sn2.

Teoretická chemie – jak daleko kulhá za experimentem?

Vezměme si příklad Sn2 mechanismu reakce



a podívejme se na její reakční profil. Mechanismus Sn2 předpokládá vznik aktivovaného komplexu o struktuře $[\text{Cl}\dots\text{CH}_3\dots\text{CN}]^-$, který se posléze rozpadne na produkt. V průběhu reakce se tedy mění geometrie tohoto komplexu, od reaktantu k produktu a úměrně tomu se mění také jeho potenciální energie. Pokud pro každý bod reakční cesty spočítáme potenciální energii tohoto komplexu a vyneseme tuto do grafu, dostaneme obr. 4. To je obrázek, který asi dobře znáte z učebnic organické chemie. Je dobré si uvědomit, že reakční koordináta nějak souvisí s geometrií molekul (a nemá tak nic společného s časem). Ale co přesně na x-ovou osu vynášíme? A jak reakce "ví", kterou cestou se má vydat?



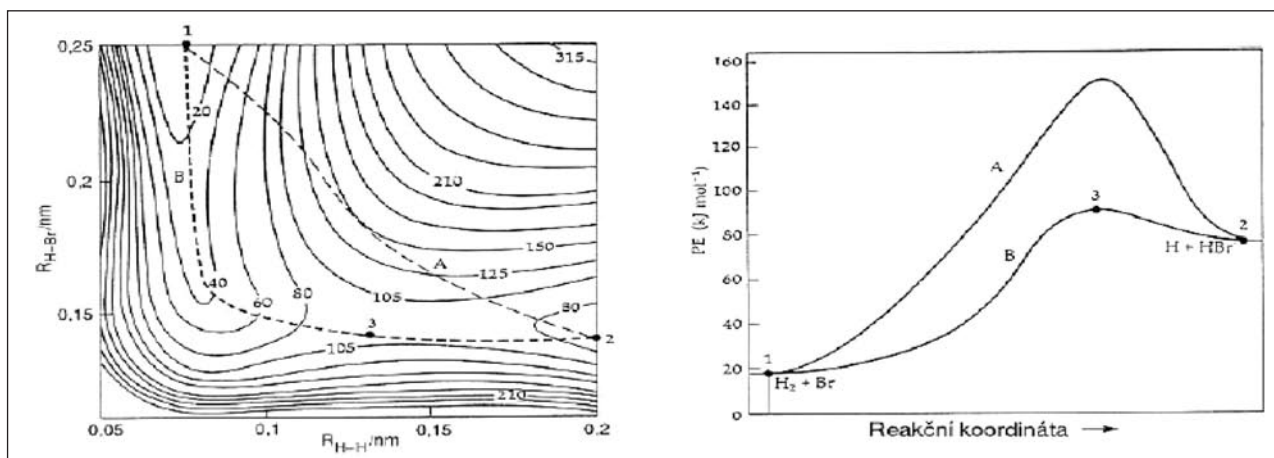
Obr. 4 Závislost potenciální energie soustavy $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{-CN}$ na reakční koordinátě v průběhu Sn2 mechanismu.

Potenciální energie molekuly závisí na vzájemné poloze atomových jader. V případě dvouatomové molekuly nebo molekulového komplexu tak postačuje pouze jedna souřadnice – mezijaderná vzdálenost. Ale už pro trojatomovou molekulu je potenciální

energie funkcí tří souřadnic a takovouto funkci už nejsme schopni v našem trojrozměrném světě graficky znázornit. Místo křivky potenciální energie pak mluvíme o **hyperploše potenciální energie**. Podívejme se na hyperplochu potenciální energie pro reakci, kdy z atomu bromu a molekuly vodíku vzniká molekula bromovodíku a atom vodíku:



Omezme se na situaci, kdy všechny tři atomy leží na jedné přímce. Za této podmínky lze geometrii tří našich částic vyjádřit pomocí dvou souřadnic, kupříkladu vzdálenosti mezi atomem bromu a prvním atomem vodíku $R_{\text{H-Br}}$ a vzdálenosti dvou atomů vodíku $R_{\text{H-H}}$. Vynesení závislosti potenciální energie coby funkce dvou souřadnic na dvourozměrný papír je úkol důvěrně známý každému turistovi. Potenciální energií je v tomto případě energie gravitační (tj. nadmořská výška) a její velikost turista odečítá pomocí vrstevnic – čar spojujících body o stejné potenciální energii. Na obr. 5 je sestrojena takováto mapa (vrstevnicový diagram) pro naši reakci. Údolí reaktantů směřuje nahoru, zde je vzdálenost $R_{\text{H-Br}}$ velká a vzdálenost $R_{\text{H-H}}$ naopak rovna mezijaderné vzdálenosti molekuly vodíku. Údolí směřující na grafu doprava naopak odpovídá produktům. Z údolí reaktantů do údolí produktů se můžeme dostat různým způsobem, například po dráze vyznačené křivkou A. Profil této trati je vyznačen na obr. 5. Je zjevné, že takováto cesta není nejvhodnější a tudíž to není ani cesta nejpravděpodobnější, jakkoliv je možná. Nejvhodnější cesta se nazývá **reakční koordináta**. Závislost energie na reakční koordinátě se pak nazývá **reakčním profilem**.



Obr. 5 Vrstevnicový diagram potenciální energie pro reakci $\text{Br} + \text{H}_2$.

Celá chemie tak není nic jiného než turistika po hyperploše potenciální energie. Tato hyperplocha může být neuvěřitelně složitá i pro jednoduše vypadající molekuly nebo molekulové komplexy, ale základní koncept je vcelku jednoduchý.

3. Co od teoretické chemie můžeme očekávat?

V principu platí, že všechno, co lze změřit, lze také vypočítat. Často ovšem ne dosti přesně. Výsledkem kvantově-chemických výpočtů je jednak soubor energie příslušející dané geometrii molekuly a jednak vlnová funkce popisující rozložení elektronů v molekule dané geometrie. Za molekulu můžeme považovat systém jakékoliv velikosti, třeba 10^{23} částic v kádince. V praxi je kvantová chemie omezena na malé a dnes už i středně velké systémy. Kvantová chemie je však základem pro další oblasti teoretické chemie, neboť nám dává poučení, jak na sebe působí „chemické částice“. Tuto informaci potřebujeme třeba při provádění molekulových simulací (viz stať Jiřího Kolafy) nebo pro výpočty průběhů chemických reakcí. Kvantová chemie nám přímo poskytne mimo jiné tyto informace:

- Struktura molekul: geometrie molekul odpovídají minimům na hyperploše potenciální energie
- Struktura a energetika nadmolekulárních útvarů: dimer argonu je jednoduchý příklad, dvojitá šroubovice DNA solvatovaná ve vodě naopak příklad extrémně komplexní
- Termodynamika reakce: energetické změny v důsledku reakce, změny entalpie či Gibbsovy energie, atomizační energie, konstanty pKa apod.
- Rychlost chemické reakce: Odhad aktivační energie a reakčních mechanismů, rychlostní konstanta (kupř. prostřednictvím teorie aktivovaného stavu)
- Spektroskopické vlastnosti molekul: spektra elektronová, vibrační, rotační, NMR, EPR či třeba optická aktivita.
- Elektrické a magnetické vlastnosti molekul: dipólový moment, polarizabilita
- „Neměřitelné“ veličiny: například náboje na atomech, aromaticita molekul, řád vazby

Je samozřejmé, že nejsme schopni vypočítat výše uvedené vlastnosti pro libovolný systém s libovolně velkou přesností. Čím více elektronů je obsaženo v námi studovaném systému, tím drastičtější aproximace musíme učinit, abychom byli schopni získat výsledek v rozumně krátkém čase i s použitím nejmodernějších počítačů. Dlužno dodat, že vývoj v oblasti počítačové techniky hodně pomáhá, ale nelze čekat se založenýma rukama až výpočetní technika umožní počítat hrubou silou molekuly, které nás zajímají. Výpočetní náročnost nejpřesnějších metod totiž roste s po-

čtem částic rychleji než výpočetní výkon počítačů s časem.

Metody kvantové chemie se dají rozdělit na dvě základní rodiny, semiempirické metody a metody *ab initio*. U semiempirických metod sice stále řešíme Schrödingerovu rovnici, ale při jejím řešení využíváme parametrů získaných z experimentů na zkusmé sadě molekul. Výhodou semiempirických metod je možnost studovat systémy o až několika tisících atomů. Výsledky je ovšem třeba přijímat kriticky, zejména u systému vzdálených těm, na kterých byla prováděna parametrizace. V rámci *ab initio* přístupu na druhou stranu není třeba znát dopředu nic než hmotnost elektronu, jeho náboj a Planckovu konstantu. Tyto metody jsou ovšem výpočetně značně náročnější. S nejméně přesnými *ab initio* metodami tak můžeme studovat systémy do tisíce atomů, přesnější metody nám neumožní výpočet systému o více než desítkách atomů. Pro ilustraci přesnosti *ab initio* výpočtů uvádíme následující tabulku typických chyb pro metodu tzv. vázaných klastrů (coupled clusters), jednu z náročnějších a nákladnějších výpočetních metod.

Vlastnost	Přesnost
Vazebná délka	0,004 Å
Vazebný úhel	0,003°
Vibrační frekvence	2%
Dipólový moment	0,005 D
Relativní energie	5 kJ/mol

Řešení Schrödingerovy rovnice je samozřejmě dosti komplikované. Běžný uživatel je ovšem schopen provádět kvantově-chemické výpočty relativně snadno pomocí příslušných kvantově-chemických programů. Těchto produktů existuje celá řada, liší se cenou, zaměřením, rychlostí či uživatelským komfortem. Řada kvantově-chemických produktů vysloveně vychází vstříc uživateli-neodborníkovi. K takovýmto programům patří například Hyperchem či Spartan. V součas-

nosti nejpoužívanějším kvantově-chemickým produktem je program Gaussian, který si získal oblibu svým relativně přímočarým ovládáním a velkým množstvím implementovaných metod. Existují také volně šířené kvantově-chemické programy, například GAMESS. Pro efektivní práci s kvantově-chemickými programy je zapotřebí také vizualizačních programů, pomocí kterých se „staví“ molekuly a analyzují výsledky. Podrobnější přehled uživatelského kvantově-mechanického software lze nalézt kupříkladu v [3].

4. Je to k něčemu a jak daleko tedy kulhá teorie za experimentem?

Jeden ze zakladatelů české kvantové chemie Rudolf Zahradník s oblibou cituje profesora organické chemie Rudolfa Lukeše, který na kvantovou chemii hleděl trochu s despektem a kvantové chemiky si dobíral s tím, ať se ozvou až spočítají vlastnosti nějakého alkaloidu. Takovéto výpočty jsou ovšem dnes rutinní záležitostí. Na začátku 21. století se však metody kvantové chemie stávají nepostradatelným nástrojem v laboratoři syntetického chemika. Teoretická chemie nalezla uplatnění v oblasti farmaceutického výzkumu, vědy o materiálech, biochemii, organické i anorganické chemii. Nezastupitelné jsou teoretické metody při výzkumu nestabilních, obtížně připravitelných molekul či v astrochemickém výzkumu při identifikaci nových interstelárních species. Některé aplikace výpočetní chemie budou demonstrovány v rámci semináře.

Titulek tohoto příspěvku naznačuje rivalitu mezi chemickou teorií a experimentem. Tak tomu ale není, oba přístupy se doplňují. Teoretická chemie se stává nejrychleji rostoucím odvětvím chemie a její metody nacházejí uplatnění v dříve nemyslitelných oblastech. Udělení Nobelovy ceny za chemii dvěma kvantovým chemikům bylo asi také formálním uznáním této skutečnosti.

Literatura

1. C. J. Cramer, Computational Chemistry. Wiley, 2004.
2. M. Remko, Molekulové modelovanie. Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.
3. P. Janderka, Chem. Listy. 28, 94 (2000).
4. W. J. Hehre in T. Engel, Physical Chemistry. Benjamin Cummings, 2005.



Martin Krondák
VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie
Technická 5, Praha 6 – Dejvice, 166 28
martin.krondak@vscht.cz

Zatímco klasická chemická analýza využívá co nejvíce selektivní metody, „chemické“ smysly živých organismů (čich a chuť) pracují odlišně. Existuje pouze několik elementárních chutí: slaná, kyselá, hořká, sladká a někdy se zavádí i pátá tzv. „umami“, což je pojem zavedený Japonci pro chuť látek typu glutamátu sodného. Výsledná chuť je vnímána jako proporcionální kombinace těchto elementů a uložena do paměti, což víceméně znamená, že je tato kombinace centrální nervovou soustavou klasifikována (příp. kvantifikována) a asociována - přiřazena dalším vjemům. Podobně jako jazyk funguje i čichový orgán a k rozpoznávání např. potravy slouží mozem zpracovaný signál od obou smyslů, případně doplněný zrakovým vjemem (analýzou obrazu). Tak zvané **elektronické nosy a jazyky** dnes patří mezi jedny z nejperspektivnějších kybernetických měřicích automatů, které nejenom že znásobují přirozené sensorické schopnosti lidí a zvířat, ale rozšiřují je i o jiné netušené možnosti, protože přístroj je, na rozdíl od živého degustátora, schopen pracovat nepřetržitě, není ovlivňován okamžitým stavem a může „ochutnávat“ i vzorky, které jsou pro člověka nepřijatelné, ať už pro svoji jedovatost, či z důvodů estetických.

1. Chuť

Chuťové pohárky, kterých je okolo 10 000, jsou především na jazyku, pouze malá část z nich je na měkkém patře, vnitřním povrchu tváří, hltanu a hrtanové příklopce. Chuť je klasifikována do pěti kategorií: sladká, hořká, slaná, kyselá a tzv. „umami“. V tabulce 1 jsou uvedeny jejich příklady.

Každá jednotlivá buňka obsahuje padesát až sto chuťových buněk a každá z těchto buněk je schopná vázat molekuly a ionty, což vede k odlišnému vnímání jednotlivých chutí. Každá ze základních chutí má jinou „mez detekce“ tedy intenzitu, při které je ještě vnímána, přičemž nejcitlivější jsou lidé na hořkou chuť. Pravděpodobně je to určitá forma obrany proti otravě, neboť mnoho z přírodních jedů je hořkých. Kyselost je chutí vnímána slaběji a nejméně intenzivně je vnímána sladká a slaná chuť. Chuťové buňky jsou schopny se adaptovat na příslušnou intenzitu chuti během 3 až 5 sekund a do 5 minut pak kompletně.

chuť	látky, které ji vyvolávají
sladká	cukry, aminokyseliny, alkoholy
kyselá	kyseliny, typicky octová, citrónová
slaná	kuchyňská sůl
hořká	chinin, kofein, aspirin, nikotin
umami	glutamát sodný inosinát sodný v masu a rybách guanylát sodný v houbách

Tabulka 1: Příklady látek vyvolávajících konkrétní chuť.

2. Elektronické jazyky z pohledu principu

2.1 Potenciometrické senzory a elektronické jazyky využívající potenciometrická měření

Snímače chemické veličiny založené na potenciometrickém principu jsou určeny ke stanovení koncentrace (přesněji aktivity) iontů. Většinou se jedná o iontově-selektivní elektrody (ISE), i když se tak vždy neoznačují (viz. např. nejpo-

pulárnější elektroda skleněná). ISE patří co do počtu prováděných analýz k nejdůležitějším a nejfrekventovanějším chemickým sensorům vůbec, a to s využitím cenově nenáročných měřících přístrojů (digitálních voltmetrů s vysokým vstupním odporem). Jejich princip je založen na bezproudovém měření napětí mezi dvěma elektrodami; jedné referentní, jejíž konstantní a přesně definovaný potenciál nezávisí na koncentraci analyzovaných iontů a indikační (měrné), jejíž potenciál závisí (v ideálním případě) na koncentraci analytu podle Nernstovy rovnice.

V prototypch elektronických jazyků byly aplikovány membránové elektrody, krystalové iontově-selektivní elektrody, iontově-selektivní elektrody (ISE) s „kapalnou“ membránou, elektrody typu „coated wire“ založené na filmech vodivých polymerů. Jinou kategorií potenciometrických sensorů aplikovaných v elektronických jazycích jsou senzory založené na tranzistorech FET. Jsou známé pod zkratkou IS-FET (Ion-Selective Field Effect Transistor), CHEMFET (citlivé nepřímo i na jiné sloučeniny než ionty), ENFET (Enzyme-layer FET, využívající biokatalyzátorů - enzymů), IMFET (Immuno-FET), BIOFET (s implantovaným bioreaktorem obsahujícím živé bakterie, buňky, tkáňové řezy - produkující např. enzymy či jiné látky reagující s analytem) apod. Jedná se o tranzistory řízené elektrickým polem vznikajícím přímo na izolantu řídicí elektrody, kde namísto kovového kontaktu je umístěna vrstvička látky reagující selektivně s analytem. Používají se v podstatě stejné vrstvy jako u iontově-selektivních elektrod a jejich vlastnosti jsou proto podobné.

2.2 Voltamperometrické senzory a elektronické jazyky využívající voltamperometrické techniky

Voltametrie (též voltamperometrie) je klasická elektrochemická analytická metodika, která má stejný princip a používá stejné instrumentace jako polarografie – na rozdíl od ní je však obecnější, především v tom smyslu, že se aplikují elektrody vyrobené z velké řady rozdílných materiálů, nejen ze rtuti. Amperometrie je jednodušší varianta, kde se aplikuje časově konstantní vstupní napětí, tj. konstantní vnucený potenciál pracovní elektrody. Jako příklady amperometrických sensorů je možné uvést typického zástupce, kterým je velmi rozšířené Clarkovo kyslíkové čidlo a z něho odvozené vysoce selektivní enzymové senzory organických látek.

Voltametrický jazyk není elektronickým jazykem v klasickém slova smyslu, tedy zařízení obsahující pole sensorů poskytující informaci o složení vzorku - co sensor, to jeden měřící kanál. Elektronický jazyk v níže popsaném pojetí je zařízení pro opakovanou voltametrii, kdy měřící kanál je prezentován krokem potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu. Nevýhodou tohoto pojetí je pouze pseudoreálná odezva, naopak výhodou je značné množství měřících kanálů.

2.3 Hmotnostní senzory a elektronické jazyky založené na hmotnostních senzorech

Hmotnostní senzory pro analýzu a detekci plynů produkují změnu elektrického signálu v důsledku přírůstku hmotnosti na aktivní ploše. Prvním typem jsou křemenné krystalové mikrováhy, QCM (Quartz Crystal Microbalances). Tyto senzory využívají piezoelektrického efektu na plochých tenkých destičkách připravených AT řezem z křemenného či jiného vhodného monokrystalu. Destičky vykazují v důsledku střídavého elektrického pole frekvenci blízkou přirozené rezonanční frekvenci krystalu a její hodnota je velmi citlivá na hmotnost případných nánosů na kmitajících ploškách (původně byly vyvinuty na monitorování „prašnosti“ kosmického prostoru). Pro chemicko-analytické účely je na povrchu piezokrystalu, nanášena aktivní vrstva s receptorem, který je schopen selektivně komplexovat analyt. Jiným druhem hmotnostních sensorů jsou snímače SAW (Surface Acoustic Wave, povrchová akustická vlna). Základem této techniky je vygenerování zvukové vlny, která se šíří po povrchu piezoelektrického krystalu modifikovaném selektivně reagujícím sorbentem. Její fázový posun je pak úměrný interakci analytu s takto modifikovaným povrchem.

2.4 Elektronické jazyky využívající jiné principy

Navzdory tomu, že neposkytuje signál v reálném čase, lze za určitou formu elektronického jazyku považovat i rozpoznávání nápojů izotachoforetickým dělením následovaným zpracováním metodikou rozpoznávání vzorů. Dalším je jazyk založený na QMB, či generování odezvy prostorovou modifikací planární optody, tedy vytvoření čipu, který má na různých místech imobilizované různé receptory, mapování povrchu takového čipu pak poskytuje dvourozměrnou mapu signálů, která může být zpracována metodou rozpoznávání vzorů. Jako receptory byla v tomto případě použita modifikovaná fluorescenční barviva.

3. Elektronické jazyky z pohledu aplikace

Elektronické jazyky se začínají jevit nejen jako užitečná zařízení pro kontrolu kvality v potravinářském průmyslu, ale rýsují se i další aplikace jako je procesní monitorování či klinická analýza. Avšak stále zůstávají některé nedostatky, které brání jejich snadnému komerčnímu využití.

Pomocí elektronických jazyků byly analyzovány nápoje jako jsou ovocné šťávy, džusy, mléko, minerální vody, káva, čaj a víno, z potravin pak masné výrobky a zelenina.

Prezentován byl jazyk založený na voltametrickém principu k analýze ovocných šťáv, nešumivých nápojů a mléka. Jako rozhodovací metodika byla použita analýza principiálních komponent (viz. dále) a systém byl schopen odlišit pomerančový džus a mléko, pokud džus neobsahoval vlákna dužiny, která se nalepovala na elektrody a měnila výsledky. Sledováno bylo rovněž stárnutí těchto vzorků.

Elektronický jazyk složený z 30 potenciometrických senzorů byl použit pro analýzu minerálních vod, kávy a nealkoholických nápojů. Zařízení bylo schopno rozlišovat mezi přírodní a umělou minerální vodou, mezi jednotlivými druhy kávy a různými nealkoholickými nápoji.

Hybridní elektronický jazyk založený na kombinaci potenciometrie, voltametrie a vodivostních senzorů byl použit pro rozlišení šesti druhů kyselých mlék. Potenciometricky měřeny parametry bylo pH, obsah CO₂ a chloridových iontů. Voltametrická část zahrnovala šest pracovních elektrod z odlišných kovů (Au, Ir, Pt, Pd, Re a Rh) s chloridostříbrnou elektrodou. Pro rozpoznání vzorů byla aplikována analýza principiálních komponent a analýza neuronovou sítí. Pole určené pro analýzu minerálních vod a vín bylo publikováno roku 1999. Skládalo se z 29 senzorů, nicméně pro vlastní analýzu byla použita pouze jeho část. Potenciometrická část zahrnovala různé skleněné elektrody a PVC membránové iontově-selektivní elektrody. Měření bylo provedeno na šesti druzích minerálních vod, pitné vodě z vodovodního řádu a dvaceti druzích vín.

Kvalita pitné vody závisí na původu (povrchová, podzemní) a kvalitě zdroje surové vody a na procesu jejího zpracování. Rozdíly v kvalitě vody mohou být monitorovány elektronickými jazyky.

Multielektrodový systém založený na voltametrické analýze vzorků je schopen celkového odhadu kvality vody založeného na zadaných omezeních. Monitorován byl celý proces počínaje surovou vodou z řeky a konče pitnou vodou odebranou z kohoutku.

Jiný elektronický jazyk založený na iontově-selektivních elektrodách byl použit na analýzu odpadních vod.

4. Vyhodnocení signálů

Rozpoznávání vzorů je postup použitý ke klasifikaci vzorku, založený na sérii jeho měření.

Jednou z nejdůležitějších metod jsou analýza principiálních komponent (PCA) či některé typy umělých neuronových sítí (ANN). PCA je lineární technika, která redukuje multidimenzionální, částečně korelovaná data do nejčastěji dvou či tří dimenzí. Vychází z předpokladu, že velké množství proměnných získané z více měření lze zredukovat do menšího počtu nových proměnných, bez výrazné ztráty informace. Vlastní PCA analýza je pak hledáním množiny těchto nových proměnných.

Neuronové sítě jsou modely používané k simulování biologických nervových systémů a jsou založeny na simulovaných neuronech, které po spojení dohromady, tvoří síť.

Analýza dat zahrnuje kalibraci, modelování a vlastní rozpoznávání vzorů. Předzpracování dat pak zahrnuje i) redukci množství dat a eliminaci dat, která jsou irelevantní pro finální analýzu, ii) potlačení množství dat, která nenesou informaci a tím zvýšení relativního množství informace v množině dat a iii) transformaci dat do formy vhodné pro analýzu. Nejčastější technikou předzpracování dat je standardizace. Ta se nejjednodušeji provádí tak, že nejintenzivnější signál či součet všech signálů se nastavuje na konstantní hodnotu, zpravidla 1 či 100.

Pokud se nevyžaduje kompletní chemické složení zkoumaného vzorku, ale pouze jeho identifikace či zařazení do určité kvalitativní kategorie, je možné zredukovat počet měření a celkovou analýzu doplnit aplikací některé z matematických metod rozpoznání vzoru (pattern recognition). I v tomto případě je třeba použít určité množství senzorů s rozličnou selektivitou k různým komponentám analyzovaného vzorku pro získání jedno- či dvojrozměrného pole multivariantních dat, ale analýza těchto dat má za úkol především rozeznat podobnost se vzorovým datovým polem, naměřeným stejným postupem se známým „standardním“ vzorkem (zde nazývaným vzorem). Pokud se naměřená data se vzorovými daty identifikují, je rozeznán vzor a podle něj určen neznámý analyzovaný vzorek. Identifikace může být i částečná, tj. vzorek může být situován mezi různé vzory (např. v určité proporcii ke čtyřem základním chuťovým prvkům). Pojem chemická analýza není v tomto případě zcela korektní, lépe by se hodil např. termín chemická identifikace, klasifikace, komparace apod. Tento v zásadě kvalitativní přístup může poskytnout i semikvantitativní výsledek.

V praxi se používají stejné matematické metody rozpoznání vzorových dat jako u jiných aplikací pattern recognition metod. Samotné rozpoznání chemického vzoru má stejnou logiku jako např. identifikace otisku palce, hlasového záznamu, určení diagnózy choroby, atd. a proto není divu, že využívá analogické metody zpracování dat.

5. Výhody a nedostatky elektronických nosů/jazyků

Obě techniky, jak elektronický nos tak jazyk, jsou stále ve vývoji, nicméně jejich výhody jsou zřetelné již teď. Hlavní výhodou elektronických nosů je v jejich vysoké citlivosti a schopnosti poskytovat výstup v pojmech lidského čichu. Elektronický jazyk je schopen pracovat jako „inteligentní senzor schopný reprodukovat chuť, která je složitým, komplexním smyslem“ a je tedy schopen transformovat molekulární informaci do pojmů chuti.

Kromě výhod jsou zde ovšem i nevýhody spjaté zejména s chováním senzorů a jejich technologií. U obou zařízení je hlavním problémem drift signálu senzorů, který zapříčiňuje nemožnost korektně provést kalibraci zařízení. To je také důvod, proč uvedené zařízení nejsou používána jako rutinní technika v laboratořích. V případě elektronického nosu je třeba uvést i ztrátu citlivosti v přítomnosti vodní páry či vysoké koncentraci jednoho z analytů.

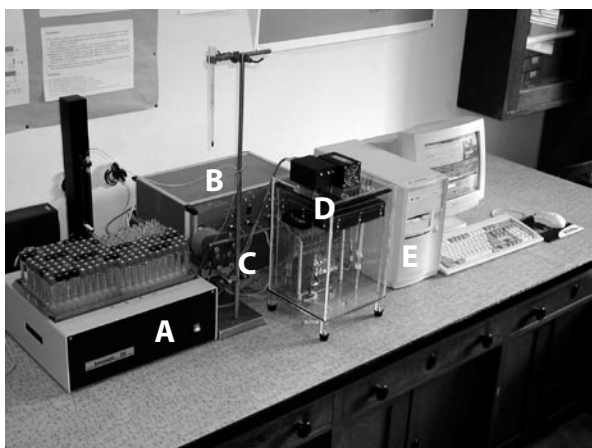
6. Komerčně dostupné jazyky

Elektronické jazyky dosud, navzdory marketingovým tvrzením konstruktérů a výrobců, nejsou běžně používanou technikou analytické chemie.

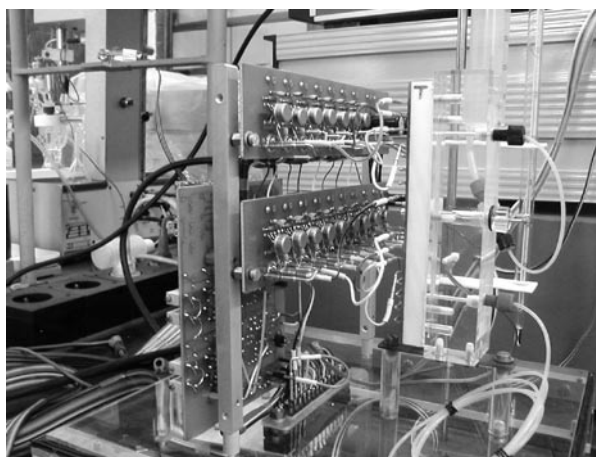
Francouzská firma AlphaMOS nabízí sedmikanálový potenciometrický systém vybavený podavačem vzorků nazvaný Astree. V obou případech praktického nasazení, uvedených na jejich internetových stránkách¹, se jedná o monitorování hořké chuti farmak a přístroj je nasazen u farmaceutické firmy. Druhý dostupný systém komerčně nabízí firma Anritsu, jedná se o přístroje SA401 a novější SA402², jejichž základní rozpoznávací jednotkou jsou čtyři membránové elektrody.

7. Elektronický jazyk vyvinutý na VŠCHT Praha

Přístroj vyvinutý na Ústavu analytické chemie (obr. 1) využívá jako rozpoznávací jednotku pole iontově selektivních elektrod založených na vodivých polymerech. Cyklováním potenciálu byl na platinové elektrodě vytvořen film a šestnáct takto připravených elektrod s různými polymery bylo sestaveno do elektrodového pole. Vzorek je čerpán peristaltickým čerpadlem (obr. 1 C) do prostoru teplovzdušného termostatu (obr. 1 D), ve kterém je umístěna měřící cela s elektrodami (obr. 2). Zároveň jsou v prostoru termostatu umístěny impedanční převodníky signálu, čímž je zajištěn jejich extrémně nízký teplotní drift. Chlazení je realizováno Peltierovým článkem umístěným na horní části termostatu. Napájecí zdroje a pomocná elektronika jsou umístěny v přístrojové krabici (obr. 1 B). Celý systém je řízen osobním počítačem (obr. 1 E) a volitelně může být vybaven podavačem vzorků (obr. 1 A).



Obrázek 1: Celkový pohled na elektronický jazyk vyvinutý na VŠCHT Praha. A ... podavač vzorků, B ... napájecí zdroje a řídicí elektronika, C ... peristaltické čerpadlo, D ... termostát s měřící celou, E ... řídicí počítač

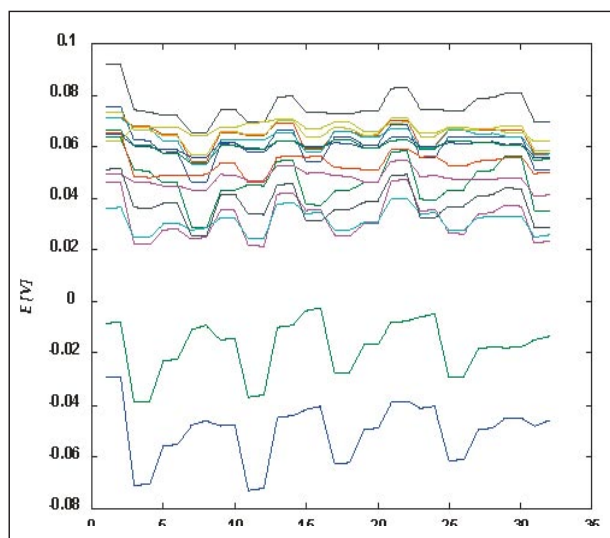


Obrázek 2: Detail měřící cely s impedančními převodníky

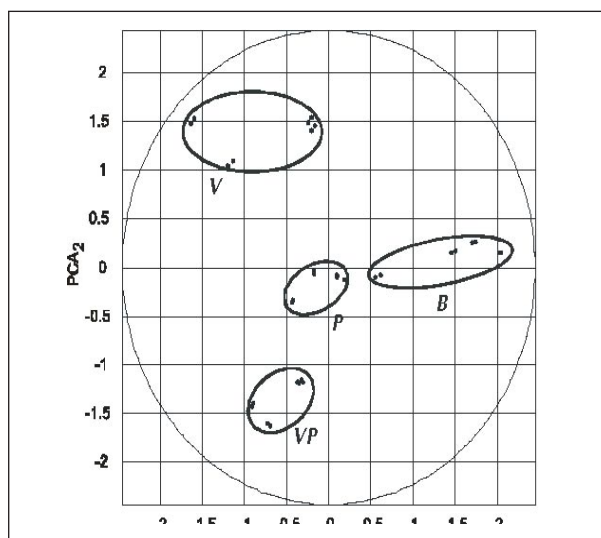
Během vlastního měření jsou zaznamenávány potenciály všech šestnácti elektrod vůči společné referenční elektrodě (obr. 3). Tato surová data jsou následně zpracována analýzou principiálních komponent (PCA), která z nich vyextrahuje maximální možné množství informací a výsledkem je pak seskupení jednotlivých vzorků na základě jejich podobnosti (obr. 4).

8. Přehledové texty o elektronických jazycích

V odborných časopisech vyšla v minulosti řada review o elektronických jazycích, kde lze také nalézt ucelený přehled o oboru či jeho částí³⁻¹⁰.



Obrázek 3: Průběh napětí poskytovaného jednotlivými senzory jako odezva na vzorky různých piv.



Obrázek 4: Rozlišení českých piv. VP ... Velkopopovický kozel 10°, B ... Bráník 10°, P ... Plzeň 12°, V ... vyplachovací roztok

Literatura

- [1] <http://www.alpha-mos.com>
- [2] <http://www.anritsu.co.jp>
- [3] Y. Vlasov, A. Legin a A. Rudnitskaya: Analytical and Bioanalytical Chemistry 373[3], 136-146. 2002.
- [4] A. Legin, A. Rudnitskaya a Y. Vlasov: Sensors Update 10, 143-188. 2002.
- [5] A. D'Amico, C. Di Natale a R. Paolesse: Sensors and Actuators, B: Chemical B68[1-3], 324-330. 2000.
- [6] A. K. Deisingh, D. C. Stone a M. Thompson: International Journal of Food Science and Technology 39[6], 587-604. 2004.
- [7] G. Roy a J. T. McDevitt: ACS Symposium Series 825[Chemistry of Taste], 262-275. 2002.
- [8] I. Lundstrom, M. Eriksson a M. Lofdahl: Proceedings - Electrochemical Society 2001-15[Artificial Chemical Sensing: Olfaction and the Electronic Nose (ISOEN 2001)], 14-19. 2001.
- [9] T. Tan, V. Schmitt a S. Isz: Food Technology (Chicago, IL, United States) 55[10], 44,46,48,50. 2001.
- [10] E. Kress-Rogers: Instrumentation and Sensors for the Food Industry (2nd Edition) , 553-622. 2001.



Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem - moderní metoda stopové prvkové analýzy

Oto Mestek
VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie
Technická 5, 166 28 Praha 6
Oto.Mestek@vscht.cz

1. Úvod

Využití hmotnostní spektrometrie (MS) pro anorganickou analýzu nabízí celou řadu výhod, především velice jednoduchá spektra, dostačující rozlišovací schopnost a nízké meze detekce. Jedním z prvních zdrojů iontů používaných ve spojení s hmotnostní spektrometrií byl jiskrový zdroj (SS-MS). Pracuje za vakua a k tvorbě iontů používá radiofrekvenční jiskru. Ideální iontový zdroj by měl zaručovat kompletní disociaci vzorku s vysokým výtěžkem jednonásobně nabitých iontů a nízkým podílem molekulárních fragmentů a vícenásobně nabitých iontů. Řízení přenosu energie ve vakuu, kde jiskrové zdroje běžně pracují, je však velice obtížné. Těžko se hledají takové podmínky, kdy dochází k plné disociaci žáruvzdorných oxidů a zároveň nedochází k ionizaci do vyšších stupňů u prvků s nízkým druhým případně dalším disociačním potenciálem. Z tohoto hlediska je výhodnější používání zdrojů iontů pracujících za nižšího stupně vakua anebo dokonce za atmosférického tlaku.

Již v sedmdesátých letech, poté, co byl vyřešen problém odběru iontů ze zdroje pracujícího za atmosférického tlaku a při vysoké teplotě a jejich extrakce do hmotnostního spektrometru pracujícího za vakua, byly prováděny pokusy s hmotnostní spektrometrií plamene a některých plazmových zdrojů (plazma stejnosměrného proudu a mikrovlnně indukované plazma), avšak tyto zdroje se ukázaly jako nevhodné pro svoji nízkou teplotu (3 000 - 5 000 K), která nezaručovala dostatečnou ionizaci. Použitím indukčně vázaného plazmatu (ICP), ve kterém je vzorek vnášen do oblasti s teplotou okolo 7 000 K, se dosáhlo rozšíření metodiky na analýzu širokého spektra prvků i s poměrně vysokým ionizačním potenciálem. Počáteční stadium vývoje vyvrcholilo v r. 1983, kdy byly na trh uvedeny první komerční přístroje, a v r. 1984 byly provedeny první instalace v zákaznických laboratořích.

Hlavní přednosti této analytické techniky lze shrnout do těchto bodů:

- velice nízké limity detekce, v řadě případů o dva i tři řády nižší než emisní spektrometrie, jsou dosažitelné pro téměř všechny prvky periodické tabulky,
- široký dynamický rozsah přesahuje šest řádů,
- hmotnostní spektra prvků jsou velice jednoduchá a jednoznačná; protože hmotnostní spektra prvků jsou nezaměnitelná, slouží metoda také k rychlé kvalitativní a semikvantitativní analýze,
- metoda je schopna měřit izotopové poměry a umožňuje rutinní aplikaci metody izotopového zředování a používání stálých izotopů jako značkovacích.

Metoda ICP-MS našla využití ve všech oblastech prvkové analýzy: od rozboru vod, přes metalurgii, geologii, jaderný i jiný průmysl, analýzu vzorků životního prostředí až po biologické aplikace včetně použití v medicíně. Kromě stanovení celkových obsahů kovů je také tato metoda často používána jako citlivý a selektivní detektor pro speciální analýzu, ve které je přístroj ICP-MS on-line spojen nejčastěji s HPLC chromatografem. Ve spojení s laserovou ablací může také ICP-MS sloužit k citlivé analýze povrchů.

2. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

2.1 Popis sledované techniky

Z konstrukčních prvků obsažených v přístrojích ICP-MS zasluhují zvláštní pozornost zejména tyto: systém zmlžování vzorků, hlavice ICP, odběr iontů z plazmatu, iontový filtr a iontový detektor.

Tvorba aerosolu je zajištěna často koncentrickým nebo pravoúhlým zmlžovačem. Vznik aerosolu je způsoben kinetickou energií pracovního plynu (argonu) vytékajícího z trysky rychlostí podstatně vyšší než je rychlost proudění kapaliny, která je k jejímu ústí transportována buď nuceně nebo přímo sacím efektem plynové trysky. Účinnost zmlžovacího procesu bývá 10 - 15 %.

Za zdroj iontů slouží v technice ICP-MS nízko výkonové argonové plazma. Vlastní plazmová hlavice je tvořena dvěma koncentrickými křemennými trubicemi, vnější o průměru 18 až 16 mm. Osou hořáku prochází korundový nebo křemenný injektor, do kterého je přiváděn aerosol vzorku. Vnější křemennou trubicí proudí argon o průtoku 10 - 20 l/min, jeho funkcí je chránit stěny trubice a je hlavním zdrojem argonu pro plazma. Průtok argonu vnitřní křemennou trubicí je 0,5 - 1,5 l/min a jeho úkolem je chránit špičku injektoru před horkým plazmatem. Energie je do plazmatu předávána prostřednictvím vysokofrekvenčního elektromagnetického pole 24 nebo 40 MHz vytvářeného závití indukční cívky. Příkon přenášený do plazmatu bývá v rozmezí 700 - 1 500 W. Plazmový útvar má tvar prstence vytvářeného tangenciálně přiváděným proudem argonu. Teplota v nejteplejší části prstence tzv. indukční zóně dosahuje až 10 000 K. Argon nesoucí zmlžený vzorek je přiváděn axiálně a středem prstence proráží tzv. analytický kanál. Teplota v analytickém kanálu dosahuje hodnoty 5 000 K a zde se také nalézá převážná část atomů a iontů vzorku.

Odběr iontů z plazmového výboje pracujícího za atmosférického tlaku do vakuové části hmotnostního spektrometru je tvořen dvojicí kónusů. Plazma expanduje z atmosféry skrz otvor prvního kónusu (sampleru) do oblasti s tlakem dosahujícím řádově stovek Pascalů. Tohoto stupně vakua je dosaženo pomocí mechanické pumpy. Centrální oblast toku iontů prochází otvorem druhého kónusu (skimmeru) do vlastního hmotnostního spektrometru a vytvoří iontový paprsek. Stupeň vakua uvnitř hmotnostního spektrometru dosahuje velikosti až 10^{-4} Pa, při tomto tlaku je střední volná dráha iontů delší než délka kvadrupólového analyzátoru. Tohoto tlaku je dosaženo kombinací mechanické a turbomolekulární pumpy. Po vstupu do vakuové části přístroje ICP-MS je iontový paprsek usměrněn pomocí iontové optiky do iontového filtru. Iontová optika se skládá z fotonové zarážky, která zabrání fotonům emitovaným z plazmatu vstup na detektor, který je na dopad fotonů také citlivý a z iontové čočky. Čočka je tvořena jednou nebo více (až devíti) elektrodami ve tvaru dutého válce. Elektrické pole elektrod vychyluje dráhu iontů a do iontového filtru přivádí ionty s úzkým rozdělením kinetické energie.

Ve většině přístrojů ICP-MS je jako iontový filtr zabudován kvadrupólový analyzátor. Jedná se o čtveřici kovových nebo pokovených tyčí hyperbolického průřezu. Tyče jsou umístěny rovnoběžně ve stejné vzdálenosti od osy analyzátoru. Délka analyzátoru je přibližně dvacet centimetrů. Proti sobě ležící páry tyčí jsou navzájem spojeny a je na ně přivedeno stejnosměrné a střídavé napětí. Kladný pól stejnosměrného napětí je přiveden na jeden pár a záporný pól je přiveden na druhý pár. Střídavé napětí přivedené na oba páry má shodnou amplitudu, ale je vzájemně fázově posunuto o 180° , čili má opačné znaménko. Ionty, které mají být navzájem separovány, jsou přiváděny v ose analyzátoru a jejich rychlost je dána jejich energií a hmotností. Střídavé napětí na tyčích odkloňuje ionty od rovné dráhy a ionty během svého průletu analyzátozem oscilují mezi tyčemi. Při vhodné volbě velikostí stejnosměrného a střídavého napětí projdou analyzátozem pouze ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje m/z . Ostatní ionty budou oscilovat do té míry, že se střetnou s některou tyčí a vybijí se. Závislost propouštěného m/z na vložném napětí

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

je lineární, profil naměřených píků (závislost iontového signálu na m/z) však není symetrický a je rozšířen směrem k nižším hmotnostem. Typická šířka píků je 0,7 jednotek m/z .

Detektory používané k detekci iontů pracují na stejném principu jako fotonásobiče v optické spektrometrii. Kation dopadající na citlivou vrstvu vyrazí jeden nebo více elektronů, jejichž počet je znásoben elektronovým násobičem. Výsledkem dopadu jednoho kationtu je diskrétní puls obsahující asi 10^8 elektronů. Tento puls je zachycen a zpracován rychlým předzesilovačem, digitalizován a postupuje dále do čítací obvodu.

2.2 Interference při měření metodou ICP - MS

Interference ICP-MS lze rozdělit do dvou širokých kategorií: spektrální interference (dělí se obvykle na izobarický překryv, vliv polyatomických iontů, oxidových iontů a dvojnásobně nabitých iontů) jsou obecně způsobené nedostačnou rozlišovací schopností analyzátoru iontů a nespektrální interference spočívající v posunu ionizačních a atomizačních rovnováh vlivem přítomnosti matricových prvků.

Izobarický překryv nastává v případě, kdy existují dva izotopy různých prvků, které mají téměř stejnou hmotnost. Obecně vzato, dva různé izotopy s naprosto shodnou hmotností neexistují, rozdíly, které jsou řádu 0,005 m/z , jsou však pomocí kvadrupólového analyzátoru nepostižitelné. Rozlišení takových rozdílů v hmotnostech iontů je možné dosáhnout jedině pomocí hmotnostních spektrometrů se sektorovými analyzátory. Izobarický překryv nepatří mezi závažné interference. Naprostá většina prvků má alespoň jeden izotop, jehož hmotnost se nepřekrývá s hmotností izotopu jiného prvku. Mnohem významnější interference bývají v praxi způsobeny vznikem polyatomických iontů. Jedná se adukty s vesměs krátkou dobou života vzniklé reakcí dvou nebo i více druhů atomů vzniklých rozkladem matrice vzorku. Mezi základní polyatomické ionty, které budou přítomny ve všech hmotnostních spektrech ICP-MS jsou sloučeniny argonu, vodíku a kyslíku. Patří mezi ně zejména O_2^+ , Ar_2^+ , ArO^+ , $ArOH^+$, ArH^+ a Ar_2H^+ . K těmto iontům je nutno připočítat ještě ionty obsahující atom dusíku, protože kyselina dusičná patří k základním činidlům pro přípravu vzorků pro ICP-MS. Patří mezi ně zejména: N_2^+ , N_2H^+ , ArN^+ , $ArNH^+$, ArN_2^+ a $ArNO^+$. Tvorba dalších molekulárních iontů je závislá na přítomnosti dalších prvků. Tak např. přítomnost chloridů ve vzorku vede k tvorbě iontů Cl_2^+ , CIN^+ , ClO^+ , $ClOH^+$, ClO_2^+ nebo $ArCl^+$. Přítomnost fosforu vyvolává vznik iontů PO^+ , POH^+ , POH_2^+ , PO_2^+ , PO_2H^+ , PO_3^+ nebo ArP^+ . Tímto způsobem by výčet polyatomických iontů mohl pokračovat dále. Jejich počet a tím i množství možných interferencí vzrůstá také tím, řada jmenovaných prvků existuje ve více izotopech.

K nejzávažnějšímu typu interferencí patří tvorba iontů žáruvzdorných oxidů kovů. Oxidy vznikají jednak nedokonalou atomizací vzorku, jednak rekombinací atomů kovů se vzdušným kyslíkem difundujícím do okrajových zón plazmatu a kyslíkem vzniklým disociací vody (voda je základní rozpouštědlo pro přípravu vzorků).

Podmínky, za kterých vzniká indukčně vázané plazma, jsou voleny tak, aby převážná část ionizačních procesů probíhala pouze do prvního stupně, částečně však vznikají i dvojnásobně nabití ionty. Kvadrupólový analyzátor iontů rozlišuje ionty podle velikosti poměru jejich hmotnosti a náboje m/z , dvojnásobně nabitý ion se tedy bude chovat jako jednonásobně nabitý ion o poloviční hmotnosti. Ion $^{138}Ba^{2+}$ bude tedy interferovat na linii iontu $^{69}Ge^+$ apod. Významná ionizace do druhého stupně nastává pouze u prvků s ionizačním potenciálem do druhého stupně nižším než 14 eV. Jedná se o kovy alkalických zemin, některé přechodné prvky (skandium, ytrium, titan a zirkonium) a všechny kovy vzácných zemin.

Vlivy, které se uplatňují ve skupině nespektrálních interferencí, se dělí do dvou kategorií. První kategorie zahrnuje vliv celkového množství rozpuštěných tuhých látek ve vzorku. Vysoké množství rozpuštěných látek ve vzorku způso-

buje blokaci otvorů vstupních kónusů a tím i významný posun signálu během krátkých časových úseků. Moderní generace spektrometrů bývá vybavena kónusy s průměrem otvorů 0,7-0,8 mm pro skimmer a 1,0-1,3 mm pro sampler a umožňuje analyzovat roztoky s obsahem rozpuštěných látek až do 2 g/l.

Druhá kategorie nespektrálních interferencí se souhrnně nazývá deprese nebo zvýšení signálu vlivem matričních prvků. Vlastní mechanismy působení těchto interferencí nejsou dosud zcela explicitně popsány, je však patrné, že roli zde nehrají pouze ionizační rovnováhy. K vysvětlení těchto jevů bylo navrženo několik mechanismů, např.: supersonická expanze, změny v toku a složení proudu iontů či rozložení prostorového náboje v iontové optice.

2.3 Základní aplikace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Kvalitativní analýza je sice pro použití ICP-MS méně typická, ale i zde se projeví jeho přednosti. Analýza je velice rychlá, proměření hmotnostní škály 4 - 240 m/z netrvá více než jednu minutu. Naměřené hmotnostní spektrum vzorku je možné vyhodnocovat vizuálně, některé komerční přístroje jsou však vybaveny i softwarem pro kvalitativní analýzu. Indikací přítomnosti prvku ve vzorku je přítomnost měřitelných píků v hmotnostním spektru odpovídajících hmotnostem známých izotopů hledaného prvku. Potvrzením přítomnosti daného prvku je pak ta skutečnost, že poměry intenzit píků odpovídají přibližně přírodnímu zastoupení jednotlivých izotopů.

Semikvantitativní analýza je velice užitečná pro rychlé vytvoření představy o složení neznámého vzorku. Využívá se toho, že závislost citlivosti odezvy (vezme-li se do úvahy zastoupení sledovaného izotopu) na atomové hmotnosti prvku tvoří poměrně hladkou křivku. Průběh této křivky je před vlastní analýzou vypočítán analýzou jednoho kalibračního roztoku, který obsahuje známé koncentrace šesti až osmi prvků s atomovými hmotnostmi pokrývajícími celou hmotnostní škálu, a většinou se aproximuje polynomem druhého stupně. Z průběhu této závislosti pak software přístroje odhaduje citlivosti i pro ostatní prvky. Analýza trvá řádově několik minut, během kterých je opakovaně proměřeno celé hmotnostní spektrum 4 - 240 m/z a výsledkem jsou údaje o přibližné koncentraci řady kovů a některých nekovů. Správnost stanovení je v rozsahu -60 % až + 120 %, jedná se tedy o výsledky správnější než pouhé řádové odhady.

Elementární **kvantitativní analýza** je oblast, ve které se naplno projeví přednosti metody ICP-MS, zejména nízké meze detekce a schopnost multielementární analýzy. Metodou ICP-MS je možné stanovovat kromě inertních plynů a některých nekovů, jako je uhlík, dusík, kyslík, fluor a chlor, prakticky všechny prvky periodické tabulky, meze detekce leží část na úrovni jednotek ng/l. Limitujícím faktorem při ultrastopových analýzách nebude tedy zřejmě citlivost vlastního přístroje, ale budou to zejména čistota prostředí, ve kterém je hmotnostní spektrometr umístěn, čistota prostředí, ve kterém se provádí příprava vzorků a čistota používaných chemikálií.

Další význačnou vlastností ICP-MS je linearita odezvy. Ta je zaručena pro rozsah minimálně šesti řádů koncentrací. Pro srovnání: atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací, která se svými detekčními limity se blíží k možnostem ICP-MS, pracuje v rozsahu koncentrací ne větším než dva řády.

3. Některé speciální aplikace metody ICP-MS

3.1 Izotopové zředování

Metoda izotopového zředování je velice důležitá technika elementární analýzy a v principu může být provedena s libovolným hmotnostním spektrometrem. Metoda je založena na měření změny poměru intenzit signálů dvou vybraných izotopů analytu po přidavku známého přídatku materiálu obohaceného jedním z měřených izotopů. Z naměřeného poměru lze vypočítat koncentraci analytu ve vzorku. V některých případech, pokud je k dispozici radioizotop s velmi dlouhým poločase rozpadu, lze metodu aplikovat i na monoizotopický prvek jako je např. mangan. Pokud se izotopový přídatek přidá pokud možno v co nejranějším stadiu přípravy vzorku (před rozkladem), dojde k ustálení chemických rovnováh mezi přídatkem a analytem ze vzorku. Výsledek analýzy pak nebude ovlivněn případnými následnými ztrátami analytu způsobenými např. chemickou separací apod.

Metoda izotopového zředování nabízí řadu výhod ve srovnání s ostatními kalibračními technikami používanými v ICP-MS. Je robustní vůči částečným ztrátám analytu během přípravy vzorku a je necitlivá i vůči řadě fyzikálních a chemických interferencí, o kterých se dá předpokládat, že budou mít na oba izotopy sledovaného prvku stejný vliv. A konečně, izotopové zředování může být považováno za ideální formu vnitřní standardizace: interním standardem pro každý analyt je jeho vlastní izotop. V důsledku toho jak správnost, tak přesnost výsledků izotopového zředování je obvykle lepší než u ostatních kalibračních technik.

3.2. Využití pro speciální analýzu prvků

Speciální analýza se zabývá stanovením koncentrace jednotlivých forem, v nichž se prvek ve vzorku vyskytuje. Rozlišované formy prvku mohou být různá chemická individua (např. ionty v různých oxidačních stupních, komplexy, organoprvkové a organokovové sloučeniny atd.). Většina postupů speciální analýzy prvků využívá pro dělení, detekci popř. stanovení jednotlivých sloučenin kombinace izolačních, separačních a prvkově selektivních detekčních metod. K chromatografickému dělení je možné využít rozličných separačních principů (molekulové vylučování, iontová výměna, adsorpce, rozdělování, tvorba iontových párů), pro detekci organických látek dělených kapalinovou chromatografií je k dispozici řada více či méně selektivních detektorů. U těch spektrometrických metod, které používají kontinuálního zmlžování roztoku vzorku pro zavádění do plamene nebo argonového plazmatu (F-AAS, ICP-AES, ICP-MS), je možné on-line spojení kapalinového chromatografu a spektrometru, který pak pracuje jako prvkově selektivní detektor. Použití metody ICP-MS je velice výhodné zejména proto, že měření je jednak velice citlivé a jednak běžné průtoky mobilní fáze používané v kapalinové chromatografii při požití konvenčních kolon odpovídají spotřebě vzorku ICP-MS spektrometru. K připojení kapalinového chromatografu se zmlžovačem spektrometru lze tedy použít velmi jednoduchou spojku např. teflonovou kapiláru. Jediným omezením spojení těchto dvou technik je volba vhodné mobilní fáze, která nesmí vyvolávat vznik spektrálních i nespektrálních interferencí. Při spojení HPLC/ICP-MS se také téměř výhradně používají ty chromatografické techniky, které pracují s polární mobilní fází. Možné je spojení s plynovým chromatografem (např. speciální analýza těkavých sloučenin Hg), výstup z chromatografické kolony je přímo přiváděn do injektoru plazmového hořáku.

Vznik této práce byl podpořen projektem MŠMT ČR č. MSM 6046137307.



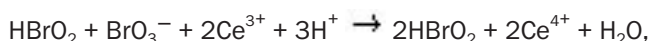
Igor Schreiber

VŠCHT Praha, Ústav chemického inženýrství

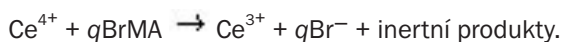
Technická 5, 166 28 Praha 6

1. Chemické reakce, autokatalýza, nestability a vznik struktur

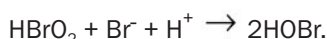
Některé chemické reakce mají zajímavou vlastnost – jsou *autokatalytické*. To znamená, že některá z výchozích složek (reaktantů) urychluje reakci nebo řetězec reakcí, které vedou ke tvorbě téže složky. Taková složka je tedy zároveň reaktant i produkt v uvažované reakční cestě. Dnes již učebnicovým příkladem takové reakce ve vodných roztocích za izotermních podmínek je známá reakce Bělousova a Žabotinského (BŽ) – oxidace kyseliny malonové bromičnanem v kyselém prostředí za přítomnosti ionů $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Autokatalytický proces lze souhrnně popsat následující chemickou rovnicí:



ze které vyplývá, že důležitý meziprodukt – kyselina bromitá HBrO_2 – vystupuje na obou stranách rovnice, tj. hraje roli reaktantu i produktu, a zároveň vzniká ve větší míře než zaniká. To však znamená, že celý proces se bude urychlovat a kyselina bromitá se bude hromadit. Samozřejmě, že takový autokatalytický proces nemůže pokračovat neomezeně, a nakonec zastaví v důsledku vyčerpání ostatních reaktantů. V případě reakce BŽ je situace ještě poněkud složitější. Některé z reaktantů jsou v přebytku (bromičnan, vodíkové ionty) a v průběhu reakce téměř neubývají. Ceritité ionty se po oxidaci na ceričité ionty regenerují v dalším reakčním kroku s kyselinou bromomalonovou:



Přitom kyselina bromomalonová BrMA vzniká spontánně bromací kyseliny malonové (potřebné molekuly brómu vznikají dalšími reakčními kroky, které zde pro jednoduchost neuvádíme). Zdálo by se tedy, že autokatalytické hromadění kyseliny bromité nemá omezení. Avšak vzniklé bromidové ionty jsou silným inhibitorem HBrO_2 :



Tento řetězec reakcí definuje *zápornou zpětnou vazbu*, která po autokatalytickém nahromadění HBrO_2 sníží její koncentraci na původní nízkou hodnotu. Je zřejmé, že v mechanismu je kompetice mezi autokatalýzou (*kladnou zpětnou vazbou*) a zápornou zpětnou vazbou. V závislosti na podmínkách reakce (počáteční složení reakční směsi) jsou oba typy zpětných vazeb buď vyrovnány – existuje *ustálený (stacionární) stav* – nebo se střídají v časové posloupnosti – nastávají *oscilace*. Podmínky reakce lze navíc nastavit tak, že sice existuje ustálený stav, ale pozitivní zpětná vazba je ve „vyšší pohotovosti“, takže pokud systém narušíme malým vnějším vzruchem (přidávkem některé reakční složky), pak prudce proběhne jedna oscilace a poté se systém opět ustálí – mluvíme o tzv. *excitabilitě*.

Zde je třeba zdůraznit, že popsané dynamické režimy včetně ustáleného stavu mohou trvale existovat pouze v otevřených systémech. Aby se daný režim udržel, musí být neustále dodávány výchozí reakční složky, které jsou v průběhu reakce spotřebovávány za vzniku koncových produktů, které již nejsou chemicky aktivní. Tedy u BŽ reakce lze očekávat pouze dočasnou existenci oscilací, pokud vydrží původní zásoba reaktantů, pro setrvalé oscilace je třeba použít např. průtočný reaktor, kde se reaktanty průběžně přivádí ze zásobníku.

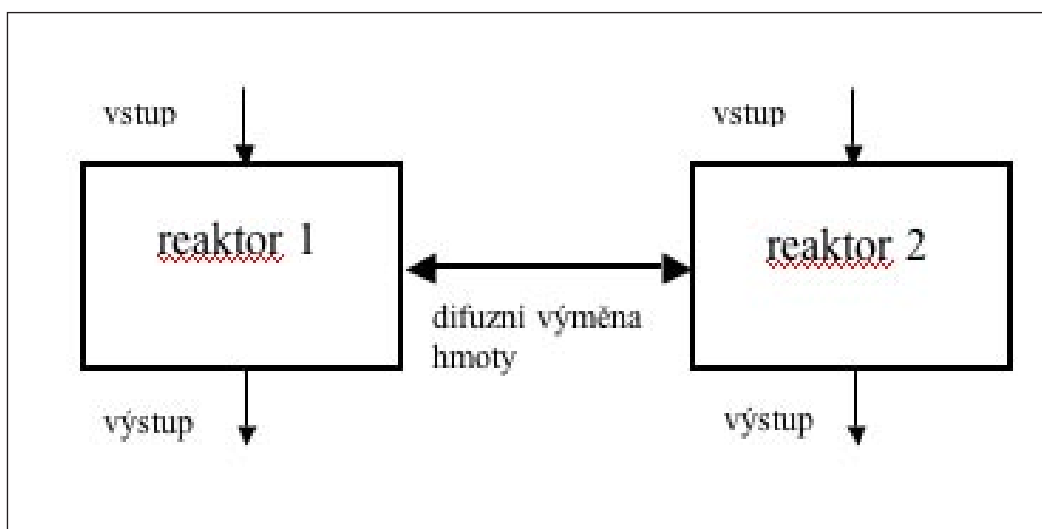


Uvedené vlastnosti jsou samy o sobě pozoruhodné, ale je tu další aspekt, který činí systémy jako je BŽ reakce ještě zajímavějšími. Reakci lze provádět v promíchávané nádobě, kde se uplatňují pouze chemické procesy. Avšak lze ji provádět také v tenké nemíchané vrstvě roztoku nebo v gelu (aby se zabránilo termálnímu promíchávání), např. na Petriho misce. V takovém případě se budou uplatňovat nejen chemické procesy, ale i transportní procesy, zejména difuze složek vrstvou ve směru od vyšší koncentrace k nižší. Ukazuje se, že interakce mezi autokatalytickou reakcí a difuzí může vést k celé řadě efektů, jejichž výsledkem je nehomogenní rozložení koncentrací reakčních složek ve vrstvě, a toto rozložení se navíc může měnit v čase. Vznikají tzv. *časoprostorové struktury*.

Nejjednodušší klasifikace těchto struktur je založena na tom, zda je proces ustálený (tj. neměnný v čase), nebo se mění v čase. V prvním případě jde o *stacionární* či *Turingovu strukturu* (podle matematika A. Turinga, který se v r. 1952 poprvé tímto problémem zabýval; mimochodem, Turing byl jedním z těch, kdo stáli u zrodu počítačů). Druhý případ obsahuje důležitý dílčí případ – pohybující se koncentrační vlny. Oba případy lze matematicky popsat jako vznik a růst nestabilit z původně prostorově homogenního koncentračního rozložení, tj. jako nestability homogenního ustáleného stavu. Hlavním momentem při vzniku nestabilit je ovšem míra interakce mezi chemickými procesy a difuzí. Bude-li difuzní transport příliš pomalý vzhledem k rychlosti reakce, pak chemická reakce bude probíhat v různých místech vrstvy na Petriho misce nezávisle a nekoordinovaně – Turingovy struktury ani vlny nevznikají. Při příliš rychlé difuzi se prostorové struktury budou rozmývat a nestability opět spontánně nevznikají. Pouze pokud je interakce mezi reakcí a difuzí přibližně vyrovnaná, vstupují do hry relativní rychlosti difuze různých reakčních složek. Z Turingovy analýzy plyne, že stacionární struktura bude spontánně vznikat pokud rychlost difuze autokatalytické složky je menší než rychlost difuze inhibiční složky. Pokud je rychlost difuze autokatalytické složky vyšší než rychlost difuze inhibiční složky, bude sklon k tvorbě pohybujících se vln, zejména pokud jsou podmínky reakce zvoleny tak, že systém je excitabilní. Oba případy mají dalekosáhlé důsledky pro samoorganizaci a tvorbu struktur v biologických systémech, jak bude popsáno později.

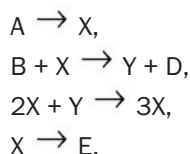
2. Jednoduchý příklad vzniku Turingových struktur

Uvažujme soustavu dvou průtočných chemických reaktorů, které jsou promíchávány, viz obr. 1:



Obr. 1: Schematický náčrt dvou promíchávaných reaktorů se vzájemnou difuzní výměnou hmoty.

Pro znázornění vzniku Turingovy struktury se omezíme na jednoduchý abstraktní model chemické reakce s autokatalýzou zavedený bruselskou školou nevratné termodynamiky (Lefever, Prigogine):



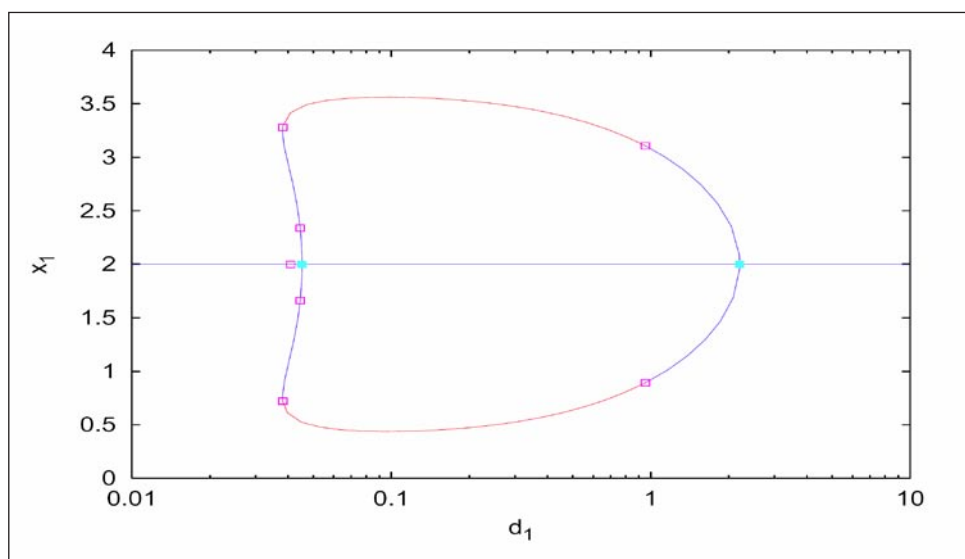
Zde X je autokatalytická složka, Y je inhibiční složka, A a B jsou reaktanty, jejichž koncentrace jsou udržovány na konstantní hladině (otevřený systém), D a E jsou koncové produkty. Rovnice popisující systém dvou reaktorů jsou založeny na bilancování množství složek X a Y a mají tvar diferenciálních rovnic:

rychlost hromadění složky = rychlost úbytku/přírůstku složky reakcemi + difuzní interakce

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= A - (B+1)x_1 + x_1^2 y_1 + d_1(x_2 - x_1), \\ dy_1/dt &= Bx_1 - x_1^2 y_1 + d_2(y_2 - y_1), \\ dx_2/dt &= A - (B+1)x_2 + x_2^2 y_2 + d_1(x_1 - x_2), \\ dy_2/dt &= Bx_2 - x_2^2 y_2 + d_2(y_1 - y_2). \end{aligned}$$

Zde x, y jsou koncentrace složek X, Y; A a B jsou konstantní koncentrace reaktantu A a B, indexy 1 a 2 značí oba reaktory a d_1, d_2 jsou transportní koeficienty obou složek.

Reaktory tedy pracují za stejných podmínek (stejně A a B), jsou však propojeny. Rovnice jsou nelineární, obsahují kubické členy, a proto jejich řešení analytickými metodami je obtížné i když možné (v obecném případě nelineárních rovnic je analytické řešení často nemožné a je třeba použít numerických metod řešení). Podle výše uvedeného nás zajímá vliv interakce mezi reakcí a difuzí na vznik Turingových struktur. Zvolme tedy poměr mezi transportním koeficientem autokatalytické složky d_1 a inhibiční složky d_2 menší než 1 a sledujme závislost stacionárního stavu systému na měnícím se d_1 , viz obr. 2.



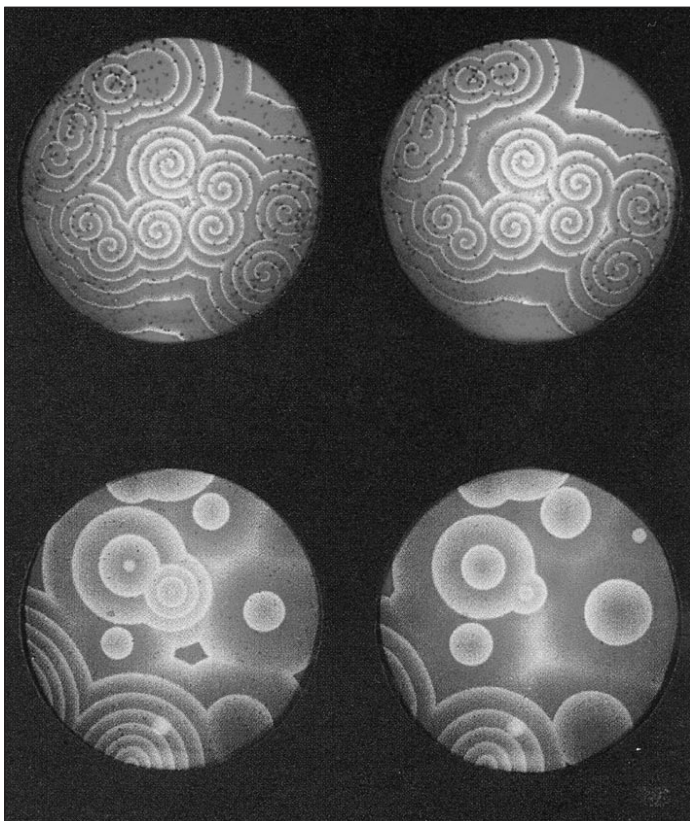
Obr. 2: Závislost stacionární hodnoty x_1 na transportním koeficientu d_1 ; hodnoty pevných parametrů jsou $A=2$, $B=5.9$, $d_1/d_2 = 0.1$

Stacionární stav je reprezentován koncentrací složky X v prvním reaktoru a je na první pohled zřejmé, že pro nízké a vysoké hodnoty d_1 existuje pouze jeden stacionární stav, a ten nezávisí na síle difuzní interakce. Zřejmě je to takový stav, který by existoval i v jednom reaktoru (a navíc platí $x_1=x_2=A=2$). Při střední síle difuzní interakce se však objevují další stacionární stavy, zjevně v symetrických párech (jeden pár v celém rozsahu existence a dodatečný pár v úzkém rozmezí hodnot kolem cca $d_1=0.04$). To jsou právě očekávané Turingovy struktury s asymetrickým rozložením koncentrací v obou reaktorech. Další analýza ukazuje, že když v jednom reaktoru je hodnota x menší než $A=2$, pak v druhém je větší. Tedy vznik Turingovy struktury vede k páru asymetrických stacionárních stavů, které spolu souvisí přes symetrickou operaci – záměnu pořadí reaktorů. Navíc se dá ukázat, že vzniklé Turingovy stacionární stavy jsou buď stabilní (tj. odolné vůči malým vzruchům), nebo nestabilní (kdy malé vzruchy se spontánně zvětšují a systém přejde na oscilace). Přechod mezi těmito stavy je v obr. 2 vyznačen čtverečky. Je zřejmé, že problém stability dále zesložituje možnosti dynamiky v reaktorech. Vznik nehomogenní struktury je samovolný, závisí jen na vhodné míře interakce mezi reakcí a transportem a poskytuje příklad elementární samoorganizace, která se možná široce uplatňuje při různých životních projevech organismů, jak bude uvedeno v následující kapitole.

3. Turingovy struktury a vlny v laboratoři a v přírodě

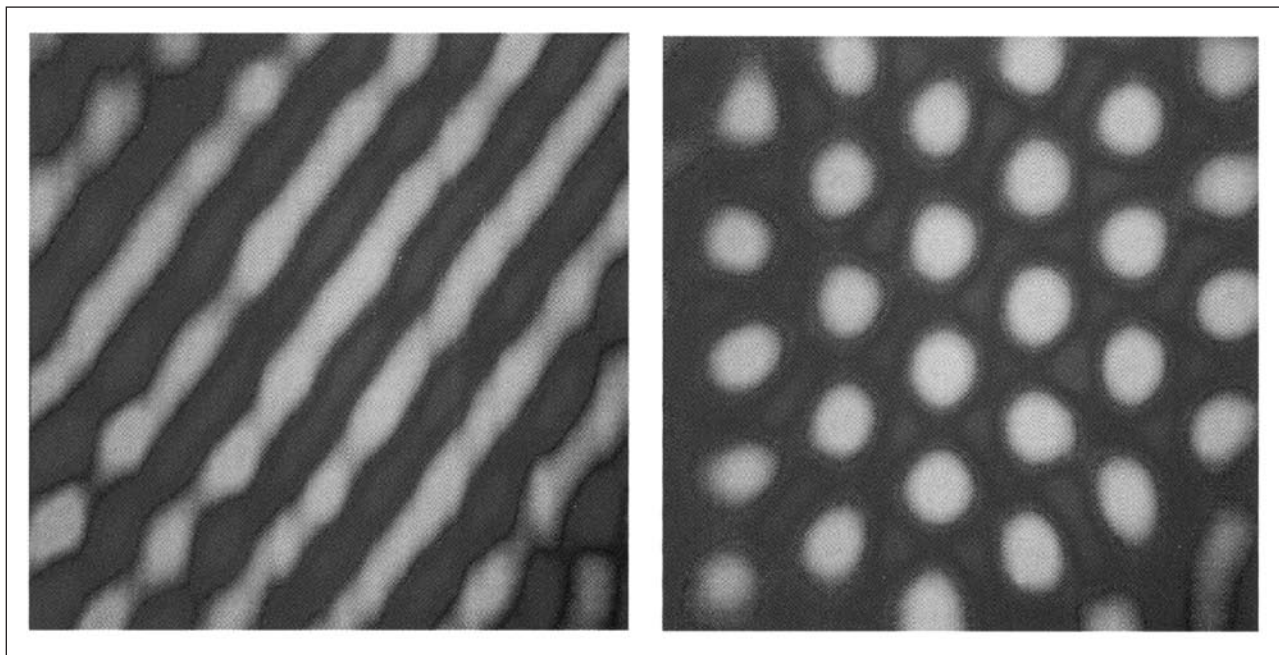
Vraťme se k reakci Bělousova a Žabotinského a jí podobným reakcím. Obr. 3 ukazuje experimenty na Petriho misce, při kterých vznikají vlny ve formě světlých reakčních zón na tmavším podkladu reprezentujícím ustálený stav, který je excitabilní. Vlny jsou vlastně excitace šířící se prostorem v důsledku difuzní interakce a mohou být spirálové, nebo soustředné kruhové. V první případě se spirála postupně otáčí a po době jednoho oběhu přibude jeden obvodový pás reakční zóny, v druhém případě se vlna šíří z aktivního centra, které dává periodicky vzniknout novým vlnám. Tyto vlny vznikají ochotně ve vrstvě roztoku. Zde totiž platí, že rychlost difuze autokatalytické složky (HBrO_2) je

srovnatelná s rychlostí difuze inhibitoru (Br^-), a tedy podle Turingovy teorie nestability mají sklon se šířit formou vln.



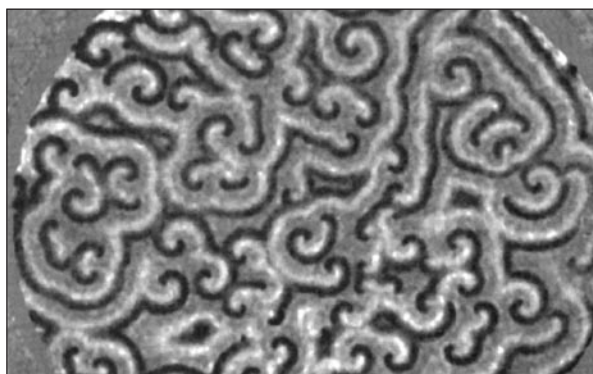
Obr. 3: Spirálové a kruhové vlny pozorované při průběhu reakce Bělousova a Žabotinského na Petriho misce (převzato).

Stacionární (Turingovu) strukturu bychom mohli pozorovat pouze v případě, že nějak ovlivníme rychlost difuze složek – nejlépe tak, že zpomalíme difuzi aktivátoru. Toho lze dosáhnout tím, že reakci provedeme ve vrstvě gelu, který bude aktivátor vázat a zamezí tak jeho difuzi. Experimenty tohoto druhu byly prováděny s reakcemi příbuznými BŽ reakci, příklad je uveden v obr. 4. Zde jsou patrné opět dva typy struktur – pruhy a hexagonální síť skvrn. Na rozdíl od vln se však tyto struktury nemění s časem.



Obr. 4 Turingovy struktury v chemickém médiu (reakce CIMA), podle počátečního složení směsi na Petriho misce mohou vzniknout buď pruhy nebo skvrny (převzato).

Na uvedených strukturách je pozoruhodná jejich podoba s některými strukturami vytvářenými organismy v jejich životních projevech. Šíření vln plošným médiem je, alespoň v prvním přiblížení, případ šíření vzruchů srdeční tkáně, respektive po povrchu srdce. Normální rytmus periodické kontrakce odpovídá soustředným kruhovým vlnám periodicky vysílaným z aktivního centra – pacemakeru. Toto šíření lze vysvětlit jako interakci mezi chemickými procesy



v nervosvalových srdečních buňkách a transportem, který je formálně podobný difuzi. Jiným příkladem jsou spirálové vlny pozorované v populaci buněk hlenky *Dictyostelium discoideum*, který je na pomezí mezi jedno- a vícebuněčnými organismy typu houba. Buňky žijí normálně solitárně, ale za určitých okolností se sdružují, a při tom si vypomáhají chemickými signály, které se šíří ve formě vln, nejčastěji spirálních, viz obr. 5 (toto téma je podrobněji vysvětleno v příspěvku H. Ševčíkové: Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů v tomto sborníku). Zde je zejména dobře patrný samoorganizační aspekt.

Obr. 5 Spirální vlny při shlukování populace buněk hlenky *Dictyostelium discoideum* (převzato).

Konečně poslední příklad biologického systému: interakce reakce a difuze je považována za příčinu vzniku kreseb na povrchu různých druhů živočichů – ulity měkkýšů, kresby a barevné skvrny na kůži ryb, na povrchu motýlích křídel a v neposlední řadě vzorky na kožšině savců, viz obr. 6.



Obr. 6 Skvrny na kožšině jaguára jsou vytvářeny epidermálními buňkami, které produkují pigment melatonin difundující po povrchu živočicha v zárodečné fázi vývoje (převzato).

Všeobecně se předpokládá, že interakce mezi reakcí a difuzí popř. jiným typem transportu může být jedním z faktorů vysvětlující morfogenezi, tj. vývoj složitěho organismu z původně jednoduchého zárodku. V tomto smyslu by Turingovy struktury představovaly jeden z principů samoorganizace živé hmoty.

4. Závěr

Z předloženého popisu vzniku struktur v důsledku interakce mezi chemickou reakcí a difuzí je patrné, že tato problematika je rozsáhlá a opírá se o poznatky a techniky teorie stability nelineárních dynamických systémů. Projevy různých typů nestabilit zahrnují šířící se vlny a stacionární Turingovy struktury. Tyto jevy byly pozorovány a podrobně studovány v laboratoři, a velmi podobné jevy jsou běžné v přírodních systémech, pro něž je Turingova analýza výchozím teoretickým rámcem.

Literatura:

Epstein, I. R., Pojman J. A., An introduction to chemical dynamics: Oscillations, Waves, Patterns and Chaos, Oxford University Press, New York, 1998.

Marek M., Schreiber I., Chaotic behaviour of deterministic dissipative systems, Academia and Cambridge University Press, 1991, 1995.

Ball P., The self-made tapestry, Oxford University press, Oxford, 1999.

Goodwin B., How the leopard changed its spots, Phoenix Giants, London, 1994.



Jitka Čejková, Hana Ševčíková

VŠCHT Praha, Centrum nelineární dynamiky chemických a biologických systémů, ÚCHI

Technická 5, 166 28 Praha 6

Jitka.Cejkova@vscht.cz

Hana.Sevcikova@vscht.cz

1. Úvod

Kolektivním chováním rozumíme takové chování, kdy velká skupina buněk se chová koordinovaným způsobem za účelem vykonání společného úkolu či dosažení společného cíle. Toto chování je nezbytné např. při vývoji embrya, kdy se zárodečné buňky musí rozdělit a diferencovat tak, aby mohly vytvořit různé typy budoucích tkání. Je také podmínkou evoluce mnohobuněčných organismů z organismů jednobuněčných.

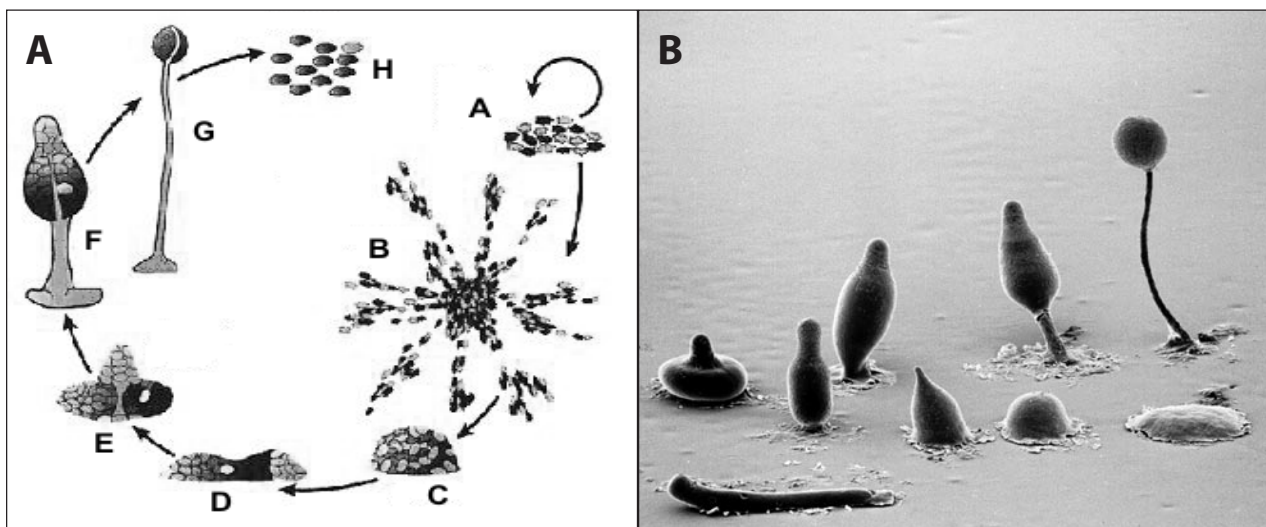
2. Hlenka *Dictyostelium discoideum*

Příkladem kolektivního chování nám bude chování hlenky *Dictyostelium discoideum*, která se běžně vyskytuje na vlhkých a stinných místech v půdách mírného pásu. Ve své vegetativní fázi je hlenka tvořena volně žijícími, samostatnými buňkami měňavkovitého typu, které se živí bakteriemi obsaženými v půdě, rostou a množí se dělením. Jejich měňavkovitá forma jim umožňuje pohyb pomocí panožek a vyhledávání bakterií. Když jsou bakterie spotřebovány a buňky začnou hladovět, nastupuje morfogenetická fáze (viz. obr. 1), během níž se statisíce buněk začnou chovat jako organizované společenství [1,2].

Nejprve se volně rozptýlené buňky začnou shlukovat (agregovat) do útvarů zvaných kupky, které obsahují 100–100 000 buněk. Kupka se po určité době přeskupí do podoby slimáčka, který se pohybuje půdou za světlem a teplem. Na vhodném místě se slimáček zastaví, změní v přisedlou formu, která posléze kulminuje v houbičku, skládající se ze stonku a hlavičky se spory. Celá morfogenetická fáze proběhne za 24 hodin. V podobě houbičky přečkává hlenka nepříznivé období. Když se v jejím okolí nashromáždí dostatek potravy (bakterií), spory se vysypou, vypučí a změní opět ve vegetativní buňky, které žijí nezávisle jedna na druhé až do doby, kdy je jejich život opět ohrožen nedostatkem potravy.

Z uvedeného vyplývá, že hlenku můžeme řadit jak mezi jednobuněčné tak mezi mnohobuněčné mikroorganismy. K vývoji složitějšího, mnohobuněčného organismu (houbičky) je zapotřebí, aby se populace původně samostatných, identických vegetativních buněk chovala jako spolupracující kolektiv, kde jsou jasně definované úkoly pro všechny členy populace. Při morfogenezi můžeme rozeznat dva typy kolektivního chování. Prvním je agregace – tj. shromáždění velkého počtu buněk na jednom místě, druhým je pak diferenciací, během níž skupiny buněk prochází změnami tvaru a funkcí a rozdělí si úlohy a umístění v budoucím mnohobuněčném útvaru – houbičce. Některé buňky zahynou a vytvoří stonku a hlavičku houbičky, jiné vytvoří spory a jsou naopak nositelkami života příštích generací hlenky.





Obr. 1: **A** – Životní cyklus hlenky *Dictyostelium discoideum*. A – vegetativní buňky, B – agregace, C – kupka, D – slímáček, E – přisedlá forma, F – kulminace, G – dospělá houbička, H – spóry. Tmavé a světlé buňky se liší stářím, které předurčuje jejich osud v dospělé houbičce [3]. **B** – Vzhled vývojových stadií v elektronovém mikroskopu. Vzrostlá houbička je přibližně 2 mm vysoká [3].

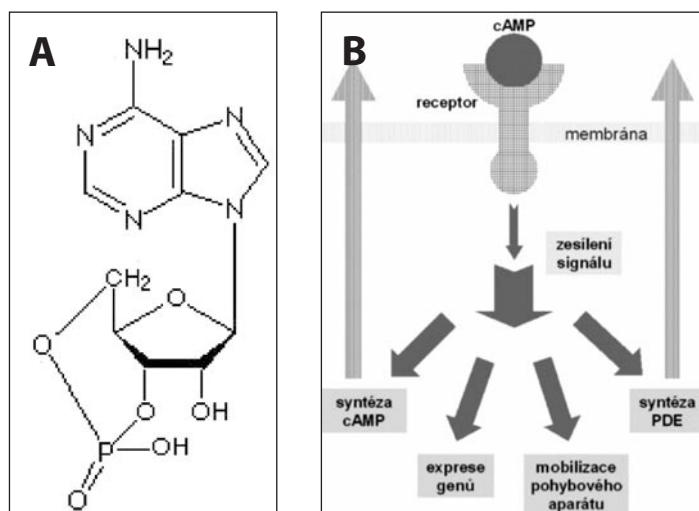
3. Agregace

Agregace buněk je způsobena následujícími procesy. V odpověď na nedostatek potravy začnou buňky po určité době syntetizovat cyklický adenosin 3',5'-monofosfát (viz. obr. 2A), který jednak v buňce řídí řadu biochemických procesů a jednak je buňkou vylučován do okolí. Vyloučený cyklický adenosin 3',5'-monofosfát (cAMP) ovlivňuje zpětně životní pochody v každé jednotlivé buňce a působí jako prostředek mezibuněčné komunikace při koordinovaném shromažďování buněk do kupek.

Odpověď buňky na cAMP v jejím okolí (viz. obr. 2B) je zahájena tím, že se cAMP naváže na receptory, zabudované v buněčné membráně. Po navázání se změní prostorová konfigurace receptoru, receptor je aktivován a iniciuje řadu dějů uvnitř buňky. Mezi hlavní děje patří syntéza dalšího cAMP a jeho vylučování do okolí, syntéza a vylučování enzymu fosfodiesterázy (PDE), mobilizace pohybového aparátu buňky a exprese genů, které řídí morfogenezi. Vylučovaný cAMP se v první fázi váže na další receptory buňky a vyvolává novou syntézu cAMP, takže se koncentrace cAMP v okolí buňky prudce zvyšuje až do okamžiku, kdy jsou všechny receptory obsazeny cAMP. Delší přítomnost cAMP na receptoru způsobuje jeho deaktivaci, čímž končí syntéza cAMP uvnitř buňky [5]. Poté začne působit buňkou vyloučená fosfodiesteráza, která odštěpuje a hydrolyzuje cAMP, čímž se receptory opět aktivují. Zbylý, nerozložený cAMP se na ně začne opět vázat a znovu se zahajuje jeho syntéza uvnitř buňky. Tímto způsobem je dosaženo periodické produkce cAMP buňkou.

Periodická produkce cAMP je buňka schopna přibližně po 4-6 hodinách od začátku hladovění, což závisí na stáří buňky v okamžiku odstranění potravy z jejího okolí. Buňky, které dosáhnou tohoto stavu nejdříve, vytváří v populaci centra, k nimž později směřují buňky z okolí. V těchto centrech je periodicky produkován cAMP, který se šíří vrstvou buněk mechanismem znázorněným na obr.3. Kolem aktivní buňky je vysoká koncentrace cAMP, který odsud difunduje k okolním „klidovým“ buňkám. Tam se váže na jejich receptory a vyvolá vnitrobuněčné pochody popsané na obr. 2. Tím se z klidových buněk stanou buňky aktivní, syntetizující cAMP. Prudká syntéza cAMP zajistí zvýšení koncentrace cAMP v okolí těchto buněk, čímž se podpoří jeho difúze k dalším klidovým buňkám, dále od centra.

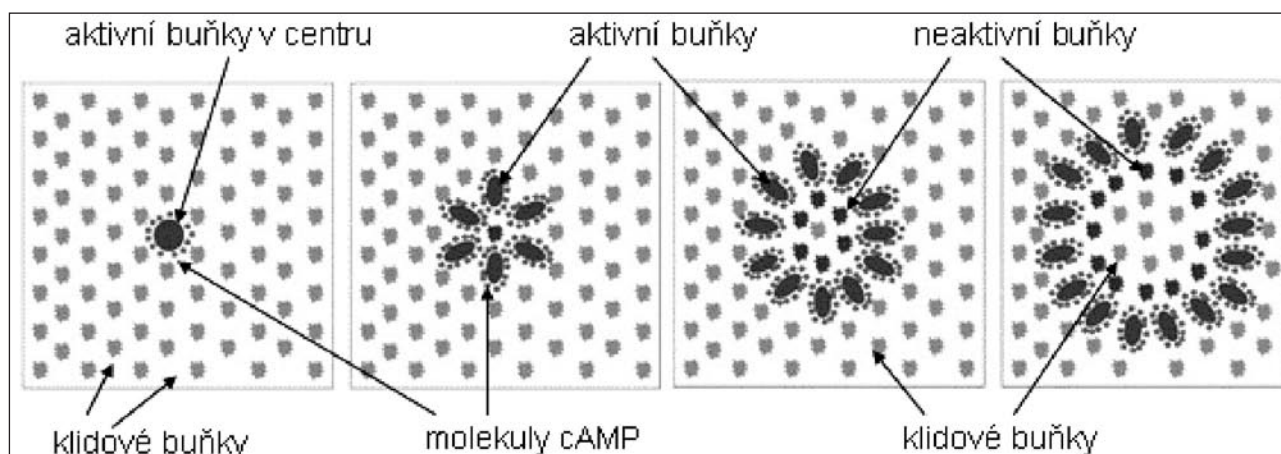
Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů



Obr. 2: A – struktura cyklického adenosin 3',5'-monofosfátu (cAMP)[4]. B – schéma buněčné odpovědi na přítomnost cAMP v okolí; PDE – fosfodiesteráza.

Mezitím je ukončena produkce cAMP v buňce v centru, její receptory jsou obsazeny cAMP a z aktivní buňky se stává buňka neaktivní, která nereaguje na přítomnost cAMP ve svém okolí. Naopak na zvýšenou koncentraci cAMP reagují klidové buňky dále od centra jeho další syntézou, čímž je zajištěno šíření cAMP směrem od centra. V okolí neaktivních buněk nastává odbourávání cAMP fosfodiesterázou, čímž je umožněn postupný návrat buněk do klidového stavu.

Periodická produkce cAMP v centru a cyklická aktivace, deaktivace a reaktivace buněčných receptorů zajišťují periodické šíření cAMP vrstvou buněk.

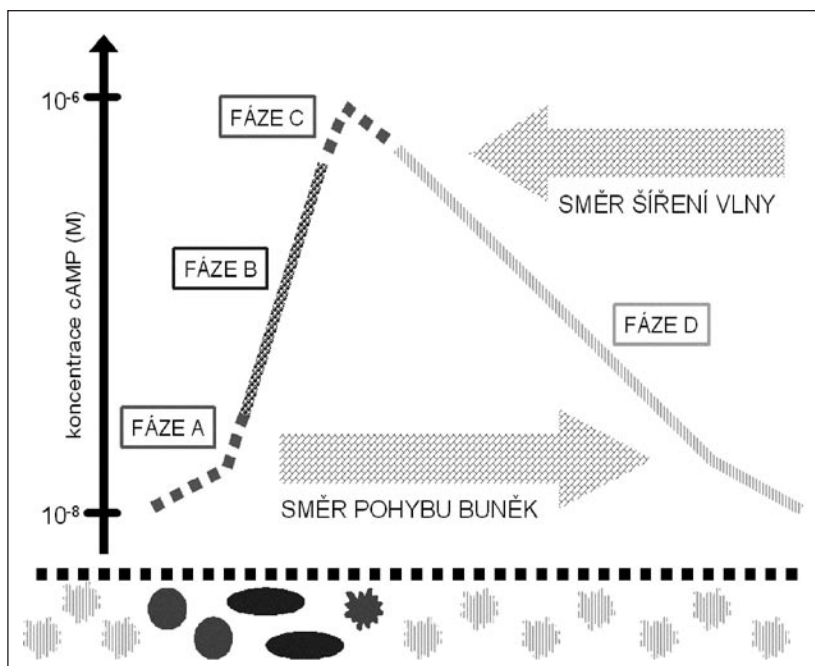


Obr 3: Schematické znázornění šíření cAMP vln.

Jak již bylo řečeno, v buňkách syntetizujících cAMP se zároveň mobilizuje pohybový aparát, který umožňuje jejich pohyb ve směru proti difundujícímu cAMP (viz. obr. 4), tj. směrem k buňce v centru. První molekuly cAMP, navázané na klidovou buňku, způsobí jakési „zmražení“ buňky, která se přestane pohybovat a zakulatí se (Fáze A). Další zvyšování cAMP v jejím okolí vyvolá signální kaskádu znázorněnou na obr. 2, buňka mobilizuje svůj pohybový aparát, prodlužuje se a pomocí panožek se začne pohybovat ve směru rostoucí koncentrace cAMP, tedy směrem k centru (Fáze B). Zároveň buňka sama produkuje cAMP. Pohyb buňky ustává, když je koncentrace cAMP v jejím okolí maximální a všechny její receptory jsou obsazeny cAMP a deaktivovány (Fáze C). Během Fáze D se postupně fosfodiesterázou odbourává cAMP a receptory se stávají opět aktivními. Buňky se vrací do klidového stavu, kdy pomocí panožek vykonávají pouze neorganizovaný migrační pohyb.

Neorganizovaný migrační pohyb měňavkovitých buněk hlenky se děje náhodně všemi směry rychlostí přibližně 6 $\mu\text{m}/\text{min}$. Buňka si při něm podržuje svůj přibližně kulovitý tvar a v podstatě nemění svoji výchozí polohu. Pohyb buněk v přítomnosti gradientu cAMP je orientovaný, děje se ve směru rostoucí koncentrace cAMP. V jeho průběhu se buň-

Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů

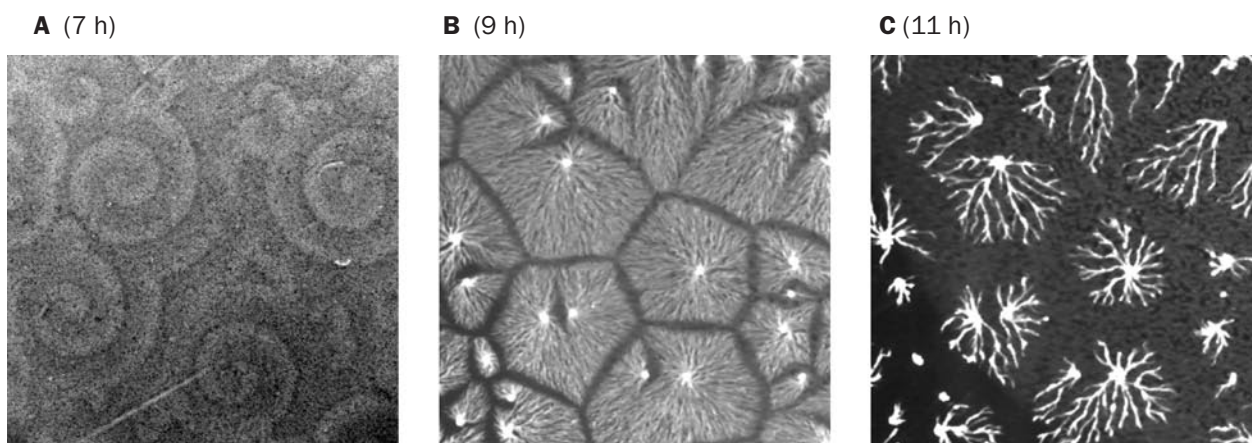


Obr. 4: – Schematické znázornění reakce buněk na přicházející vlnu cAMP.

ka prodlužuje, vytváří dlouhé panožky a pohybuje se řádově rychleji než při pohybu neorganizovaném – rychlostí přibližně 30 $\mu\text{m}/\text{min}$. Protože je tento pohyb vyvolán přítomností chemické látky v okolí buňky, nazývá se chemotaxí. Během agregace do kupky urazí buňky vzdálenost až 2 cm.

Morfogenetická fáze hlenky je v laboratoři studována v tenké vrstvě buněčné suspenze, která je nanášena na agarový podklad. K pozorování se využívá techniky temného pole, kdy

světlo prochází zespoda šikmo agarem s nanášenou buněčnou suspenzí. Buňky, které se pohybují chemotaktickým pohybem proti gradientu cAMP, lámou procházející paprsky do kamery umístěné nad agarem, zatímco ostatními buňkami světelné paprsky prochází v nezměněném směru a do kamery nedopadnou. Na snímku se proto oblasti s pohybujícími se buňkami jeví jako světlé oblasti, zatímco ostatní části suspenze jsou tmavé. Proces agregace, jak se jeví při pozorování technikou temného pole, je zachycen na obr. 5.



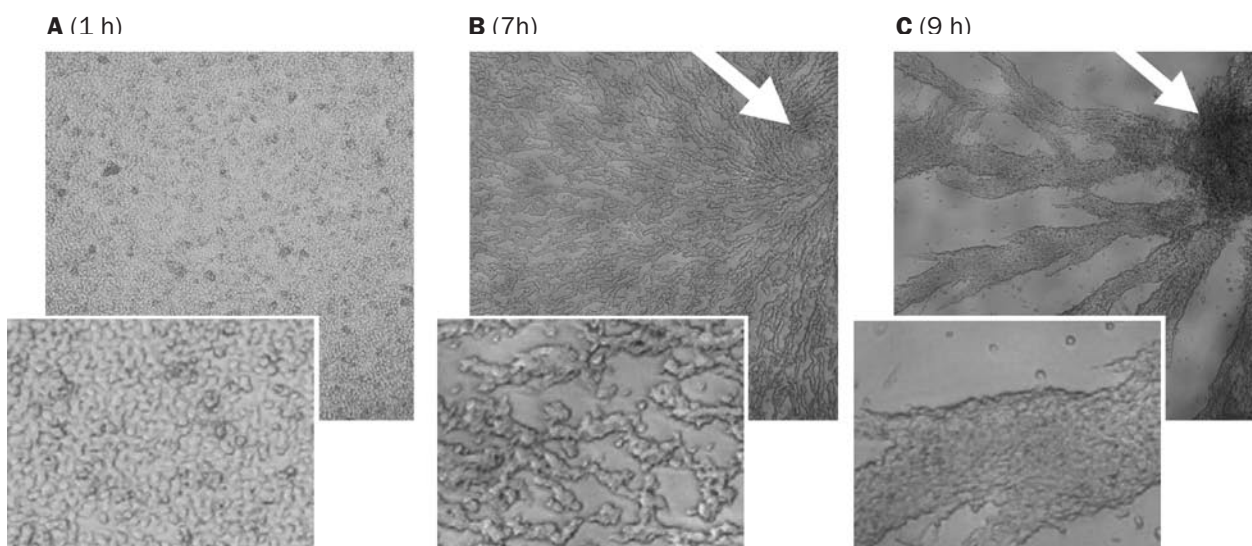
Obrázek 5: Agregace v „temném poli“. A – vlny cAMP; B – rozpad souvislé vrstvy buněk na agregační teritoria se jemnou strukturou „proudů“ buněk, svítící body = agregační centra; C – zesilování proudů buněk směřujících do center. Velikost snímků 1,9 x 1,9 cm.

Na prvním snímku je zachycena vrstva buněk v čase 7 h od začátku hladovění, kdy se již vrstvou šíří vlny cAMP. Tyto vlny jsou spirálového typu, který se vyvine z počátečních vln kruhového typu znázorněného na obr. 3. Ty se tvoří obvykle jen na počátku agregačního procesu, jsou nepravidelné, protože ne všechny buňky jsou stejně připravené k přijetí cAMP signálu. Vlny cAMP se pak šíří vrstvou nepravidelně, trhají se a postupně se zformují do spirál. Buň-

Chemické signály řídí kolektivní chování mikroorganismů

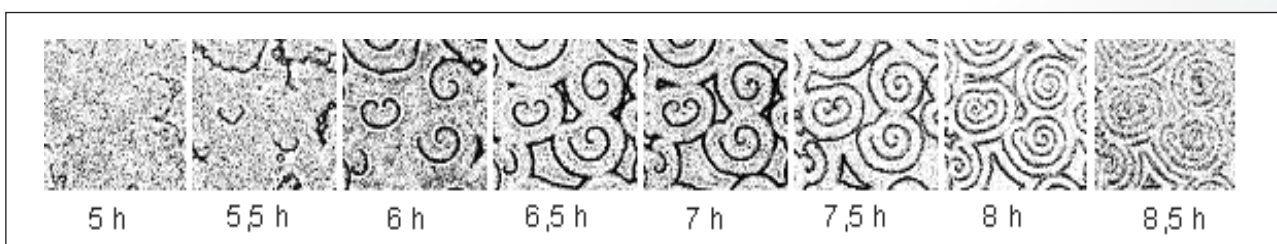
ky se pohybují směrem do středu spirál, kde se vytváří centra agregace (svítící body na obr. 5B) a buněčná vrstva se postupně rozdělí na agregační teritoria. Ta jsou na obr. 5B ohraničena rovnými černými čarami, což je vlastně podkladový agar „vyčištěný“ od buněk. Na obr. 5B je také patrná jemná větvičkovitá struktura, vycházející z center agregace. Tyto „větvičky“ jsou tvořeny nahlučenými buňkami, které mají tendenci se řetězit těsně jedna za druhou a slepovat do dvojic, trojic, takže vytváří tzv. proudy, kterými tečou do center agregace. Tyto proudy postupně sílí a zkracují se (jak se buňky vlévají do centra) a jejich počet se zmenšuje, což je ilustrováno na obr. 5C.

Vzhled vrstvy buněk na počátku procesu agregace a tvorba proudů buněk je zachycena také na snímcích z mikroskopu na obr. 6. V detailu k obr. 6A je vidět, že buňky na počátku agregace jsou víceméně kulaté a rovnoměrně rozvrstvené. Na obr. 6B je vidět, jak se buňky protahují a řetězí a objevují se prázdná místa bez buněk. Na obr. 6C jsou již zřetelné velké a silné proudy těsně nahlučených buněk, které směřují do centra agregace. I v proudech se pohyb buněk děje chemotaxí, proti směru cAMP vln šířících se z centra.



Obrázek 6: Průběh agregační fáze pod mikroskopem. Velikost snímků 1,6 x 1,6 mm; velikost detailů 0,3 x 0,41 mm. Šipka označuje centrum agregace, kde se později vytvoří kupka. Čas je měřen od počátku hladovění.

Charakteristiky vln signální látky cAMP se v průběhu agregace mění. Jak je patrné z obr. 7, mění se především vzdálenost mezi jednotlivými vlnami, a to od cca 4 mm na začátku agregace na 0,5 mm na jejím konci. Perioda, s níž jsou vlny vysílány z centra v průběhu agregace klesá (z 6 až 7 minut na 2 minuty) a stejně tak klesá i rychlost šíření vln z 600 $\mu\text{m}/\text{min}$ na 170 $\mu\text{m}/\text{min}$. Agregační stadium trvá zhruba 3-4 hodiny a ke shromáždění buněk z agregačního teritoria do kupky je zapotřebí asi 30-40 vln.



Obrázek 7: Vlny cAMP v průběhu agregačního stadia hlenky. Velikost snímků 1,5 x 1,5 cm, čas je měřen od počátku agregace. Snímky pořízené technikou fotografie v temném poli jsou počítačově zpracovány pro získání lepší viditelnost vln [6].

4. Závěr

Šíření signálu cAMP v podobě vln od buňky k buňce je důležitým dějem nejen při agregaci buněk, ale také ve všech dalších stádiích morfogenetického vývoje hlenky DD do houbičky se sporami. Vlny cAMP se šíří i po kupce, kde způsobují třídění buněk podle stadia jejich mitotického cyklu, na tzv. pre-spore (budoucí spory) a pre-stalk (budoucí stonek) buňky. Ve stadiu slimáčka umožňují cAMP vlny jeho pohyb po podložce a účastní se také kulminace houbičky, kde dále zprostředkovávají diferenciaci buněk a jejich konečnou úlohu a umístění v dospělé houbičce [7].

Studiem hlenky *Dictyostelium discoideum* s různých pohledů se zabývá řada vědců z různých oborů, např. molekulární a vývojové biologie, genetiky a biochemie. Hlenka slouží jako modelový systém pro studium chemotaxe, signálních transdukčních drah, které jsou stejné i u vyšších organismů, mezibuněčné komunikace, buněčné diferenciaci a vývoje vyšších organismů z organismů jednobuněčných. Chemotaktický pohyb je důležitý např. při cestování leukocytů k místům nákazy organismu, způsobuje také metastázování nádorových buněk z jejich primárního místa do jiných částí těla. Detailní pochopení vnitrobuněčných procesů, které se na chemotaxi a kolektivním chování buněk podílejí, má tak velký význam pro současný výzkum nejen v biologických, ale i medicínských oborech.

Poděkování: Tato práce vznikla za finanční podpory Výzkumného projektu MŠM ČR MSM 6046137306 a grantu GA ČR 104/03/H141.

Reference

- [1] Kessin, R.H.: *Dictyostelium: Evolution, Cell Biology, and the Development of Multicellularity* (Developmental and Cell Biology Series). Cambridge Univ. Pr. (2001).
- [2] Dormann, D., Vasiev, B., Weijer, C.J.: *Becoming multicellular by aggregation; The morphogenesis of the social amoebae Dictyostelium discoideum*. Journal of Biological Physics 28, 765-780 (2002).
- [3] www.dictybase.org
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_adenosine_monophosphate
- [5] Schaap, P.: *Survival by cAMP in social amoebae: an intersection between eukaryote and prokaryote signaling systems*. Microbiology Today 29, 136-138 (2002).
- [6] LUCIA – A System for Image Analysis, (www.lim.cz).
- [7] Dormann, D., Vasiev, B., Weijer, C.J.: *Propagating waves control Dictyostelium discoideum morphogenesis*. Biophysical Chemistry 72, 21-35 (1998).



Milan Šípek
VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie
Technická 5, 166 28 Praha 6
Milan.Sipek@vscht.cz

Předmětem zájmu klasické termodynamiky je termodynamický systém, tj. makroskopická část světa u něž studujeme vztahy mezi termodynamickými veličinami, např. teplotou, tlakem, objemem, vnitřní energií, entropií a podobně. Klasická termodynamika je založena na několika postulátech, které jsou obecně známy jako tzv. termodynamické věty - nultá, první, druhá a třetí.

Nultá věta postuluje teplotu jako veličinu charakterizující stav systému. Dva tepelně spojené systémy mají rozdílnou teplotu jestliže mezi nimi dochází k toku tepla.

K základním termodynamickým zákonům, vedle zmíněných termodynamických vět, patří i zákon zachování hmoty, který stanoví, že ke změně hmoty v systému může dojít pouze přítokem (odtokem) hmoty z (do) okolí.

I. věta termodynamická postuluje totéž pro energii. Její formulace je však širší, neboť uvažuje přenos energie ve formě práce. Podle 1. věty termodynamické je **vnitřní energie systému U**, jako stavová veličina

$$dU = dq + dw$$

kde q je teplo, w je práce (jako usměrněný přenos energie přes hranice systému)

II. věta termodynamická se zabývá změnami vnitřního uspořádání systému, pro jejich charakterizaci zavádí **ENTROPII S** jako stavovou termodynamickou veličinu, přičemž

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{při vratných dějích}$$

$$dS > \frac{dq}{T} \quad \text{při nevratných dějích.}$$

III. věta doplňuje II. větu termodynamickou tvrzením, že entropie ideálního krystalu se s klesající teplotou blíží nule

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

a postuluje nedosažitelnost absolutní nuly (0 Kelvinů).

Z hlediska výměny hmoty a energie rozeznáváme

- izolované systémy**, které s okolím nevyměňují ani hmotu ani energii,
- uzavřené systémy**, které s okolím vyměňují jen energii,
- otevřené systémy**, které s okolím vyměňují hmotu i energii.

Termodynamické veličiny jsou

- intenzivní**
- extenzivní**



Termodynamika živých systémů

příčemž intenzivní veličiny nezávisí na velikosti systému (teplota, tlak) a nelze je aditivně sčítat na rozdíl od veličin extenzivních (hmota, objem, entropie a podobně).

Studium vzájemných vztahů mezi intenzivními a extenzivními veličinami tvoří základní osnovu zmíněných termodynamických zákonů. Dříve než se budeme zabývat termodynamikou živých systémů je třeba říci, že živé systémy se výrazně liší od systémů neživé přírody zejména

- a) **nesmírnou složitostí**
- b) **schopností autoreprodukce.**

Živé systémy přejímají energii z vnějšího prostředí a přeměňují ji na jiné formy.

Z hlediska forem přejímané energie dělíme živé organismy na dvě základní skupiny.

- 1/ **Fototrofní** - absorbují světelnou energii, kterou ukládají do sloučeniny ATP adenosintrifosfát (fotosyntetická fosforylace)
- 2/ **Chemotrofní** - získávají potřebnou energii chemickými transformacemi látek přijímaných z vnějšího okolí.

Nejdůležitějším postulátem klasické termodynamiky je 2. věta termodynamická s axiomaticky definovanou entropií S . Entropie je mírou degradace energie a uspořádanosti systému. Čím je uspořádanost systému menší, tím je entropie větší a naopak. Pro studium dynamiky termodynamických systémů je důležitá změna entropie za časový okamžik

$$dS = d_i S + d_e S$$

$d_i S$ představuje příspěvek ke změně entropie vyvolaný procesy uvnitř systému,

$d_e S$ je příspěvek ke změně entropie vyvolaný přítokem (odtokem) entropie z (do) okolí systému.

II. věta termodynamická stanoví podmínku, že $d_i S \geq 0$, tzn. že změna entropie vyvolaná pochody uvnitř systému může být pouze kladná. Jinými slovy - chemické a fyzikální pochody uvnitř systému snižují jeho organizovanost. Vzniká otázka, jak se tato poučka srovnává se známým vzrůstem organizovanosti biologických systémů v průběhu genetického vývoje. Rozpor je jen zdánlivý - je nutno uvažovat rozdíly mezi otevřenými a izolovanými systémy.

U **izolovaných systémů** se nevyměňuje ani hmota ani energie. Člen **$d_e S$ je nulový** a platí, že

$$dS = d_i S > 0$$

Entropie izolovaných systémů tedy v průběhu časového vývoje roste do maxima, tj. izolované systémy zaujímají maximálně možný stupeň dezorganizovanosti, který připouštějí vnější podmínky.

U **otevřených systémů** je člen **$d_i S$ nenulový** a jeho velikost závisí na interakci systémů s okolím. Jsou-li pochody v systému takového rázu, že pro jejich interakci s okolím systému platí vztah $-d_e S > d_i S$ pak pro celkovou změnu entropie

$$dS = d_i S + d_e S < 0$$

Výsledná změna entropie je záporná, tzn. že organizovanost systému vzrůstá - to je případ živých systémů.

Přítok entropie do systému je tedy záporný. Jinými slovy jsou vnitřní pochody v systému a interakce systému s jeho okolím takového rázu, že se ze systému vyplavuje více entropie za časovou jednotku, než se jí v systému vyprodukuje. Pro popis vnitřních dějů v systému se v termodynamice zavádí klasifikace stavů systémů. V této klasifikaci mají základní význam pojmy

- a) **rovnovážný stav**
- b) **stacionární stav.**

Rovnovážný je takový stav, do kterého systém dospěje, izolujeme-li jej od okolí a necháme-li jej dostatečně dlouho vyvíjet. **Entropie systému v rovnovážném stavu je největší jakou připouští vnější podmínky.**

Pokud je **systém uzavřený**, musí dříve nebo později dospět do **stavu rovnováhy**. Mimo stav rovnováhy je možno systémem trvale udržovat pouze přítokem hmoty nebo energie (nebo obojího) přes hranice systému. **Nerovnovážné mohou být jen systémy otevřené.**

Stacionárním stavem systému je takový stav, při kterém se nemění žádná **termodynamická veličina s časem**. **Stacionární stav** může být jak **rovnovážný**, tak i **nerovnovážený**. **Rovnovážný stav je vždy stacionární.**

Organizovanost systému je charakterizována **velikostí produkce entropie**

$$\left[\sigma = \frac{d_i S}{d\tau} \right]$$

tzn. přírůstkem entropie za jednotku času. Čím je produkce entropie větší, tím se systém považuje za organizovanější.

V rovnovážném stavu je produkce entropie nulová.

Stacionární nerovnovážený stav nazýváme také **ustáleným stavem (steady state)**.

Probíhají v něm nevratné pochody a systém je schopen konat práci. Živé systémy jsou příkladem ustáleného stavu.

Stacionární nerovnovážený stav je charakterizován **nenulovou, pozitivní hodnotou produkce entropie** σ . Podle teoremu, který potvrdil I. Prigogine (1947), má **produkce entropie v ustáleném stavu nejnižší hodnotu** (teorém lineární nerovnovážné termodynamiky).

Živé systémy se vyskytují pro většinu života ve stacionárním stavu, který odpovídá optimálnímu chování v daných vnějších podmínkách. Živé systémy se vyskytují jen v nerovnovážných stavech (dosažení rovnovážného stavu se rovná jejich smrti).

Nerovnovážná termodynamika

Klasická termodynamika platí pro izolované a uzavřené systémy nacházející se v klidovém stavu rovnováhy nebo ve stavu blízkém rovnováze. Pro popis **otevřených systémů** je nutná tzv. **nerovnovážná termodynamika** nebo **termodynamika nevratných (ireverzibilních) dějů**.

Termodynamika živých systémů

Termodynamické věty mají přirozeně obecnou platnost - musí platit i pro systémy nerovnovážné. K popisu těchto systémů lze proto použít řadu stavových veličin klasické termodynamiky (objem, hmotnost, vnitřní energie). Některé stavové funkce jsou však v klasické termodynamice definovány jen pro systémy v rovnováze (např. tlak, teplota, entropie).

Proto nerovnovážná termodynamika zavádí k popisu nerovnovážných systémů nové parametry. Říká se jim **zobecněné (termodynamické) síly** a jimi vyvolané **zobecněné (termodynamické) toky**.

Tyto veličiny nazýváme "fenomenologické".

Poznámka: Každý druh energie je součinem dvou faktorů - **intenzivní vlastnosti**
- **extenzivní vlastnosti**.

Intenzivní faktory lze souborně nazývat **zobecněné síly nebo potenciály**, neboť naznačují směr působení jednotlivých druhů energie (P, T, E, μ).

$$[dw_{\text{obj}} = -pdV; dq = TdS; dw_{\text{el}} = EdQ; dw_{\text{chem}} = dG = \mu dn (T, p)]$$

Cílem termodynamiky nevratných dějů je hledat vztahy mezi termodynamickými veličinami a pomocí těchto vztahů popsat makrostav studovaného systému. Nejjednoduššími takovými vztahy, vystihujícími nevratné procesy, jsou pohybové (tokové) rovnice pro transportní jevy (difuze, tepelná vodivost, elektrická vodivost).

Tok entropie a produkce entropie

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{d_e S}{d\tau} + \frac{d_i S}{d\tau}$$

$$\frac{d_e S}{d\tau} = \mathbf{J}(s)$$

tok entropie - rychlost vzrůstu entropie v důsledku výměny tepla a hmoty s okolím

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sigma(s)$$

produkce entropie - rychlost vzrůstu entropie v důsledku vnitřních procesů v systému

$$\frac{dS}{d\tau} = \mathbf{J}(s) + \sigma(s)$$

Tok entropie $J(s)$ může být kladný, záporný nebo nulový. Produkce entropie $\sigma(s)$ může být kladná nebo nulová.

Disipativní funkce $\Psi = T \cdot \sigma$

$$\Psi = \sum_{i=1}^m J_i X_i \geq 0 \quad [i = 1, 2 \dots m]$$

J_i je zobecněný tok

X_i je zobecněná síla

V nevratných procesech > 0 , v rovnováze $= 0$, $J_i = 0$, $X_i = 0$.

Fenomenologické zákony

V první aproximaci lze odklon od rovnováhy a tomu odpovídající nevratné procesy popsat **lineárními pohybovými rovnicemi**, které tvoří základní formální aparát, tzv. **lineární nerovnovážné termodynamiky**.

Podle Onsagera lineární závislost zobecněných toků na zobecněných silách vyjadřuje vztah

$$J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j \quad [i = 1, 2 \dots m]$$

kde L_{ij} jsou tzv. **fenomenologické koeficienty**, které mohou být libovolnou funkcí stavových parametrů (p , T , složení), ale nezávisí na J_j a X_j .

Pro disipativní funkci lze obecně psát

$$\Psi = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m L_{ij} X_i X_j \geq 0 \quad [i, j = 1, 2 \dots m]$$

Např. pro $m = 2$

$$\Psi = J_1 X_1 + J_2 X_2$$

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$$

$$\Psi = (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 \geq 0$$

Pro fenomenologické koeficienty musí platit **Sylvestrovy podmínky**

$$L_{11} L_{22} - \frac{1}{4} (L_{12} + L_{21})^2 \geq 0 \quad ; \quad L_{11} \geq 0 \quad ; \quad L_{22} \geq 0$$

Termodynamika živých systémů

Onsager (1931) pomocí statistické mechaniky ukázal, že fenomenologické koeficienty L_{ij} nemohou nabývat zcela libovolných hodnot, ale že musí splňovat podmínku

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Je to druhý základní vztah nerovnovážné termodynamiky a nazývá se **Onsagerův teorém reciprocity**. Koeficienty typu L_{ij} nazýváme **vlastní**, typu L_{ik} ($i \neq k$) nazýváme vzájemné (interferenční).

Příklad lineárních fenomenologických zákonů

Lineární fenomenologické zákony, které vyjadřovaly lineární vztah mezi příčinou a důsledkem, byly známy již dávno. Jako příklad lze uvést **Fourierův zákon** pro přenos tepla vedením v důsledku gradientu teploty.

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \nabla T$$

kde

\mathbf{J}_q je hustota tepelného toku

L_{qq} je koeficient tepelné vodivosti

∇T je gradient teploty

Fickův zákon difuze – přenos hmoty v důsledku gradientu koncentrace

$$\mathbf{J}_D = -L_{DD} \nabla C$$

kde

\mathbf{J}_D je hustota difusního toku

L_{DD} je difusní koeficient

∇C je gradient koncentrace

Uvažujeme-li dva nevratné procesy - tepelnou vodivost a difuzi, které mohou probíhat současně a tedy se vzájemně ovlivňovat, pak můžeme psát

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \nabla T - L_{qD} \nabla C$$

$$\mathbf{J}_D = -L_{Dq} \nabla T - L_{DD} \nabla C$$

$L_{qD} = L_{Dq}$ je tzv. termodifusní koeficient

Důkaz, že změna entropie nevratného procesu v izolované soustavě je kladná

10 g hliníkového plíšku o teplotě 250 °C bylo ponořeno do 500 cm³ vody o teplotě 20 °C, která se ohřála na výslednou teplotu 21,017 °C. Vypočítejte změnu entropie tohoto pochodu, který proběhl v tepelně izolované nádobě. Data - tepelné kapacity: $c(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, $c(\text{Al}) = 0,928 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Termodynamika živých systémů

Řešení: $T_V(\text{Al}) = 523,15 \text{ K}$, $T_V(\text{H}_2\text{O}) = 293,15 \text{ K}$, $T_K = 294,167 \text{ K}$

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \ln(T_2/T_1) , \Delta S = \Delta S(\text{Al}) + \Delta S(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S(\text{Al}) = m(\text{Al}) \cdot c(\text{Al}) \cdot \ln [T_K/T_V(\text{Al})] = 10 \cdot 0,928 \cdot \ln(294,167/523,15) = -5,3427 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \ln [T_K/T_V(\text{H}_2\text{O})] = 500 \cdot 4,18 \cdot \ln(294,167/293,15) = 7,238 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{Al}) + \Delta S(\text{H}_2\text{O}) = -5,343 + 7,238 = \mathbf{1,895 \text{ J.K}^{-1}}$$

Za konstantní teploty a tlaku byly smíchány 2 moly kyslíku s 8 moly dusíku. Vypočítejte změnu entropie tohoto nevratného procesu.

Řešení: $(\Delta S)_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln(x_i)$ $[T, p]$

Látkové množství kyslíku $n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}$

Látkové množství dusíku $n(\text{N}_2) = 8 \text{ mol}$

Celkové látkové množství je $2 \text{ mol} + 8 \text{ mol} = 10 \text{ mol}$

Molární zlomek kyslíku $x(\text{O}_2) = 2/10 = 0,2$

Molární zlomek dusíku $x(\text{N}_2) = 8/10 = 0,8$

$$(\Delta S)_{\text{mix}} = -8,314 [2 \cdot \ln 0,2 + 8 \cdot \ln 0,8] = \mathbf{41,6034 \text{ J.K}^{-1}}$$

Literatura

1. Walter J. Moore: Fyzikální chemie. SNTL 1979.
2. Ivan Dvořák, František Maršík, Ladislav Andrej: Biotermodynamika. Academia, Praha 1982.
3. Ivan Dvořák: Termodynamika živých systémů. Vesmír, 56, str.227 (1977).
4. Ilja Prigogine: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. Springfield, 1955.





Michal Příbyl
VŠCHT Praha, Ústav chemického inženýrství
Technická 5, 166 28 Praha 6
pribylm@vscht.cz

Úvod a hlavní charakteristiky mikrofluidních aparátů

Mikrofluidika je relativně nový inženýrský obor, který se zabývá tokem tekutiny ve strukturách s velmi malým charakteristickým rozměrem. Typická šíře nebo průměr těchto struktur, obvykle mikrokanálek, se pohybuje v řádu jednotek až stovek mikrometrů. Většina klasických chemicko-inženýrských jednotkových operací může být realizována také v mikroměřítku. V současné době jsou známy například mikrofluidní aparáty pracující jako armatury, čerpadla, filtry, mísiče, chemické reaktory, tepelné výměníky, separátory, extraktory atd.

Výsledkem zmenšení měřítko chemicko-inženýrského aparátu je značný nárůst poměru mezi vnitřní plochou a vnitřním objemem mikrozařízení (SV poměr). Tento fakt má za následek kvalitativní změnu chování mikrofluidních aparátů v porovnání s klasickými zařízeními. Hlavními vlastnosti mikrofluidních aparátů jsou

- vysoká hodnota SV poměru,
- krátké transportní vzdálenosti,
- malé množství zpracovávané tekutiny,
- velmi snadná paralelizace,
- vysoký stupeň integrace aj.

Vysoká hodnota SV poměru například umožňuje rychlé odvádění nebo přivádění tepla do systému při použití velmi malé hnací síly, tj. teplotního gradientu. I silně exotermní chemické reakce tak mohou být prováděny za isoterních podmínek a střídání teplotních režimů lze zajistit s vysokou rychlostí. Vysoká hodnota SV poměru zaručuje dostatečné množství reakčního povrchu pro provádění heterogenních aplikací, tj. chemických a biochemických interakcí, kdy některé reakční složky nebo katalyzátor jsou vázány na pevném povrchu a ostatní reakční složky jsou v kapalně nebo plynné fázi. Typickým příkladem je automobilový monolitický katalyzátor s aktivním povrchem a reagujícími složkami výfukových plynů.

Klasické reaktory s reakcí v kapalně fázi musí být intenzivně promíchávány například mechanickými čerpadly, aby byla zaručena uspokojivá homogenita reakční směsi nebo dostatečně intenzivní transport složek k reakčnímu povrchu u heterogenních aplikací. V mikrofluidice nejsou mechanická míchadla většinou potřebná vzhledem k velmi krátkým transportním vzdálenostem (typicky 10-100 μm). Homogenita směsi je zaručena difúzním transportem jednotlivých reakčních složek, jehož intenzita je přímo úměrná koncentračnímu gradientu. Čas potřebný k difúzní homogenizaci reakční směsi je přímo úměrný čtverci transportní vzdálenosti. Například doba nutná k difúznímu transportu protilátek (imunoglobulinů) ve vodném roztoku na vzdálenost 10 μm je pouze 10 s.

Reaktanty používané v bioaplikacích jsou extrémně drahé. Typická cena 1 mg purifikovaného proteinu se pohybuje v řádek stovek až tisíců euro. Vzhledem k malým vnitřním objemům mikrofluidních aparátů (kanálek s rozměry 10 μm \times 10 μm \times 1 cm má vnitřní objem pouze 1 nanolitr) je množství zpracovávaných chemikálií velmi nízké a cena provedení jednoho biologického experimentu je tak zanedbatelná. Zpracovávání jedovatých látek nebo provozování reakcí extrémně exotermních nebo výbušných je v mikrofluidních aparátech podstatně bezpečnější vzhledem malým objemům zpracovávaných reaktantů.

Pomocí litografických technik nebo různých mechanických technik lze reprodukovat různé mikrofluidní struktury ve velkém množství. Pokud je potřeba zpracovávat větší objem reakční směsi nebo provádět mnoho různých analýz v jednom okamžiku, je možno konstruovat vysoce paralelizovaná zařízení. Nejtypičtějším příkladem mikrofluidního aparátu s extrémním stupněm paralelizace je DNA čip.

Na řadě pracovišť byla vyvinuta celá řada technik umožňující výroby velmi jemných a složitých třírozměrných struktur, které mohou být dále skládány do mnoha vrstev. Narozdíl od klasických zařízení je možno v mikrofluidních aparátech integrovat celou řadu chemicko-inženýrských jednotkových operací do jednoho celku. Konstruovány jsou tak jedno-modulová zařízení, které zahrnují operace transportování tekutin, provedení chemické přeměny, separace reakčních složek, udržování teplotního režimu aj (tzv. systémy „lab-on-a-chip“ nebo „micro-total-analysis-systems“) [1].

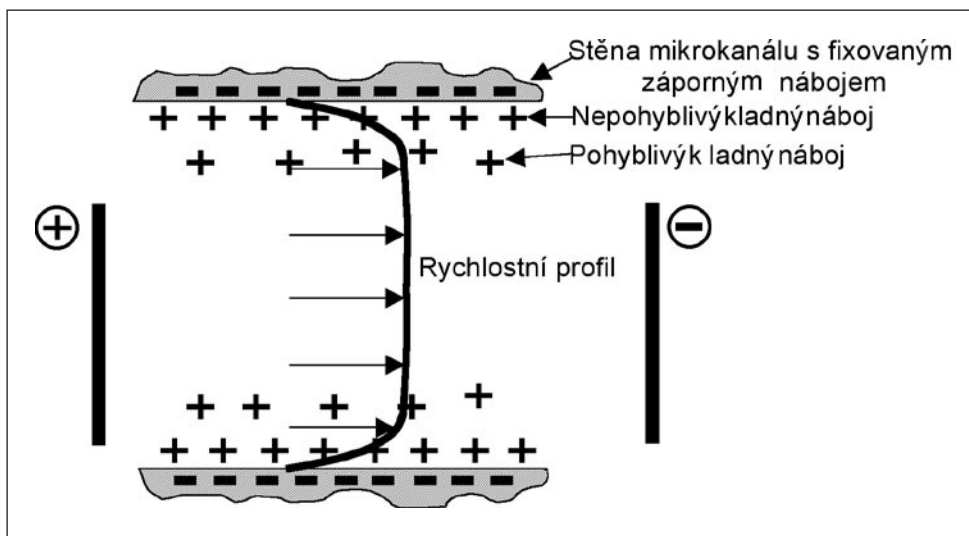
I přes popsané výhody mikrofluidních aparátů nelze očekávat jejich průnik v zavedených velkokapacitních výrobcích, například petrochemických. Masivní paralelizace mikrofluidních aparátů je sice možná, ale investiční náklady vztahované na množství zpracovávané suroviny by enormně narostly. Mikrofluidika spíše nalézá uplatnění ve vysoce specializovaných aplikacích. Již dnes jsou známy a komerčně dodávány různé mikrofluidní DNA nebo proteinové čipy sloužící k analýze biologických vzorků. Úspora finančně nákladných reagentů biologického původu a podstatné zkrácení doby analýz například v diagnostice jsou hlavními výhodami mikrofluidních čipů.

Princip elektrokinetického transportu

K dávkování tekutin v mikrofluidních aparátech jsou využívána buď mechanická (tlaková) čerpadla nebo transport indukovaný vloženým elektrickým polem (elektrokinetický transport). Velkým problémem tlakových čerpadel může být razantní nárůst tlakové ztráty v delších mikrokanálcích malého průřezu. Například při čerpání vody kanálkem dlouhým 1 m o průměru 10 μm rychlostí 10 mm s^{-1} činí tlaková ztráta přibližně 3,2 MPa. Překonání obdobné tlakové ztráty vyžaduje zapojení výkonného, například pístového čerpadla.

Alternativou k mechanickým čerpadlům je využití elektrokinetického (elektroosmotického) transportu [2]. Vznik elektrokinetického transportu je podmíněn existencí vázaného elektrického náboje (obvykle záporného) na povrchu stěn mikrokanálek. Tento náboj může vzniknout například disociací některých chemických funkčních skupin materiálu smočeného do roztoku vodného elektrolytu. Na skleněných površích disociují skupiny Si-OH na Si-O⁻ a uvolněné vodíkové ionty přecházejí do okolního elektrolytu. Také u řady organických polymerů (PS, PMMA, PDMS aj.) je pozorován vznik vázaného elektrického náboje. Fixovaný záporný elektrický náboj přitahuje opačně nabitě ionty z elektrolytu. Vzniká tak oblak kladného náboje ve vrstvě elektrolytu přilehlé těsně ke stěně kanálku. Část kladného náboje se pevně váže elektrostatickými silami k povrchu materiálu a část zůstává pohyblivá v elektrolytu. Oblast s nenulovým (kladným) elektrickým nábojem se nazývá elektrická dvojrivrstva. Tloušťka elektrické dvojrivrstvy se pohybuje v závislosti na celkové koncentraci použitého elektrolytu obvykle v rozmezí 1 nm – 1 μm a je označována jako Debyeova délka. Obecně platí, že čím nižší koncentrace elektrolytu je, tím větší je Debyeova délka. Pokud na mikrokanálek vložíme axiálně orientované elektrické pole, pohyblivá část kladného náboje v elektrické dvojrivrstvě se začne pohybovat směrem k záporně nabitě elektrodě. Pohyblivý oblak iontů působí při svém pohybu viskózními silami na okolní tekutinu, která je takto uvedena do pohybu ve stejném směru. Výsledkem je elektrokinetický tok tekutiny indukovaný vloženou diferencí elektrického potenciálu. Protože mikrofluidní struktury mohou být mnohakanálkové (například DNA čipy obsahují až desetitisíce detekčních míst), elektrokinetického transportu může být využito k cílenému adresování vzorku do libovolné části složitěho zařízení. Podmínkou je pouze vložení rozdílu elektrického potenciálu mezi zdrojový a cílový rezervoár mikrofluidního čipu.

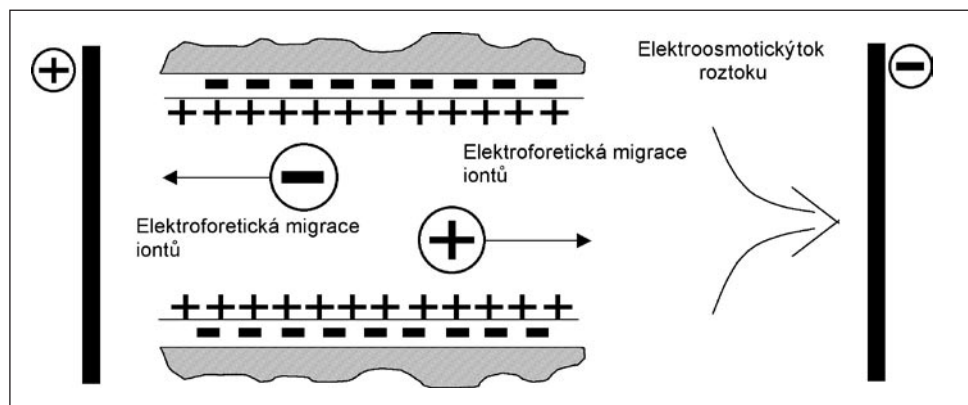
Mikrofluidní zařízení pro biochemické a biologické aplikace



Obr. 1: Princip vzniku elektroosmotického transportu elektrolytu.

Chemické nebo biochemické složky mají ve vodných roztocích obvykle iontový charakter. Pokud je na mikrofluidní kanál vloženo vnější elektrické pole, kromě elektroosmotického toku elektrolytu je možno pozorovat migraci iontových složek. Intenzita elektromigračního

transportu iontu je úměrná jeho mobilitě a intenzitě vloženo elektrického pole. Protože mobilita iontu závisí na hodnotách difúzního koeficientu a molekulové hmotnosti, lze elektromigračního transportu využít k rozdělení složitých iontových směsí (v bioaplikacích obvykle směsi proteinů nebo DNA fragmentů). Směr a rychlost pohybu iontu v mikrofluidním zařízení je tak dán součtem příspěvků elektroosmotického toku rozpouštědla a elektromigračního pohybu konkrétního iontu (obr. 2).

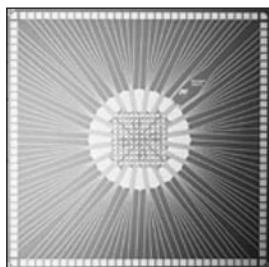


Obr. 2: Znázornění elektroosmotického toku roztoku a elektroforetické migrace iontů v mikrokanálu s vložným elektrickým polem.

Příklady mikrofluidních aparátů pro bioaplikace

DNA čipy

DNA čip je mikrofluidní zařízení, které je určeno k detekci specifické DNA ze vzorku na principu komplementarity řetězců této molekuly. DNA čip obsahuje velké množství (desítky až milióny) vazných míst, které jsou tvořeny gelovou vrstvou s imobilizovanou detekční molekulou jednořetězcové DNA (ssDNA). Na DNA čip je přiveden vzorek obsahující denaturovanou (jednořetězcovou) DNA. Mikroelektrody, které mohou být umístěny pod vaznými místy DNA čipu, umožňují cílený transport (adresování) ssDNA ze vzorku k vaznému místu elektromigračním mechanismem, a tak urychlují případný proces hybridizace DNA. Pokud na některém detekčním místě vznikne dvouřetězcová molekula DNA navázáním ssDNA ze vzorku na ssDNA v detekčním místě, je tato molekula pevně vázána v gelu a po promytí DNA čipu může být např. fluorescenčně detekována. Typický DNA čip má velikost 2×5 cm a typická velikost vazného místa je zhruba 200×200



μm . Zkoumaný vzorek tak může být současně testován na velký počet genových sekvencí najednou. Příklad komerčního DNA čipu společnosti Nanogen je uveden na obr. 3. DNA čipy dnes nacházejí uplatnění v celé řadě praktických aplikací: detekce genetických poruch a mutací, diagnostika virových infekcí, určování otcovství, soudní lékařství aj.

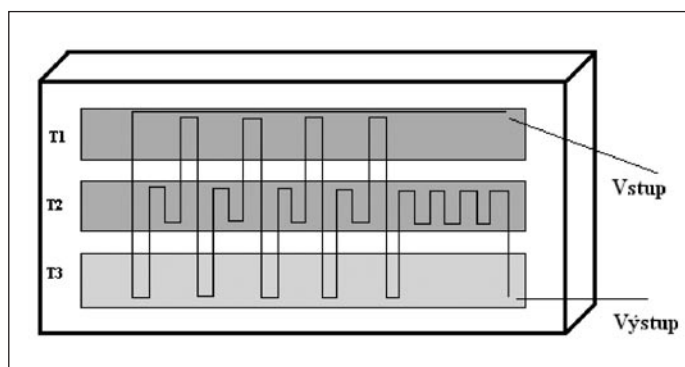
Obr. 3: DNA čip dodávaný firmou Nanogen s jedním stem vazných míst a možností adresování vzorku.

Amplifikace DNA

Vzorek určený pro analýzu DNA obvykle neobsahuje dostatečné množství molekul DNA. Často se jedná o mikroskopické vzorky odebrané z tkáně nebo sejmuté z biologických stop. Aby bylo možno molekuly DNA analyzovat nebo upravovat, například určovat sekvenci bází nebo získávat specifický úsek molekuly (často kódující protein), je nutné nejprve připravit dostatečný počet kopií zkoumané DNA molekuly. K amplifikaci, tj. zmnožení molekuly, je využíváno metody PCR (z anglického „polymerase chain reaction“).

Molekula DNA se vyskytuje ve dvouřetězcovém uspořádání. Zahřátím vzorku je dosaženo oddělení obou vláken DNA (denaturace) za vzniku dvou templátových jednořetězcových molekul DNA. Syntéza nového vlákna je katalyzována enzymem DNA polymerasou. Enzym neumí iniciovat polymeraci vlákna *de novo*, ale vyžaduje navázání krátkého jednořetězcového úseku DNA (primeru) připojeného na původní (templátový) řetězec DNA. Primer (oligonukleotid) je syntetizován před zahájením PCR amplifikace tak, aby vytvořil komplementární vazbu s konkrétní oblastí templátové molekuly DNA (např. počátkem konkrétního genu). Po nasyntetizování nového komplementárního řetězce je nutno celý proces mnohokrát (cca 30krát) opakovat; tj. denuraci, navázání (hybridizaci) primeru a syntézu nového vlákna.

Každá část amplifikačního cyklu probíhá při specifické teplotě, a proto správná a rychlá teplotní regulace v PCR aparátech je nezbytná k rychlému zmnožení DNA. Výhodou provedení PCR v mikrofluidních zařízeních je zejména snadná teplotní regulace, což vede ke zkrácení celkové doby amplifikace molekuly DNA až na několik minut. V experimentálních aplikacích bylo dosaženo rychlosti teplotních změn až 60°C s^{-1} a provedení 15 amplifikačních cyklů trvalo méně než 240 s. Mi-



cročipy pro PCR je možné na základě principu usku-tečňování teplotních změn rozdělit do dvou kategorií. U stacionárních čipů se mění okolní teplota vzorku topením nebo chlazením dle právě prováděného kroku amplifikačního cyklu, kdežto u dynamických čipů vzorek prochází různými teplotními zónami.

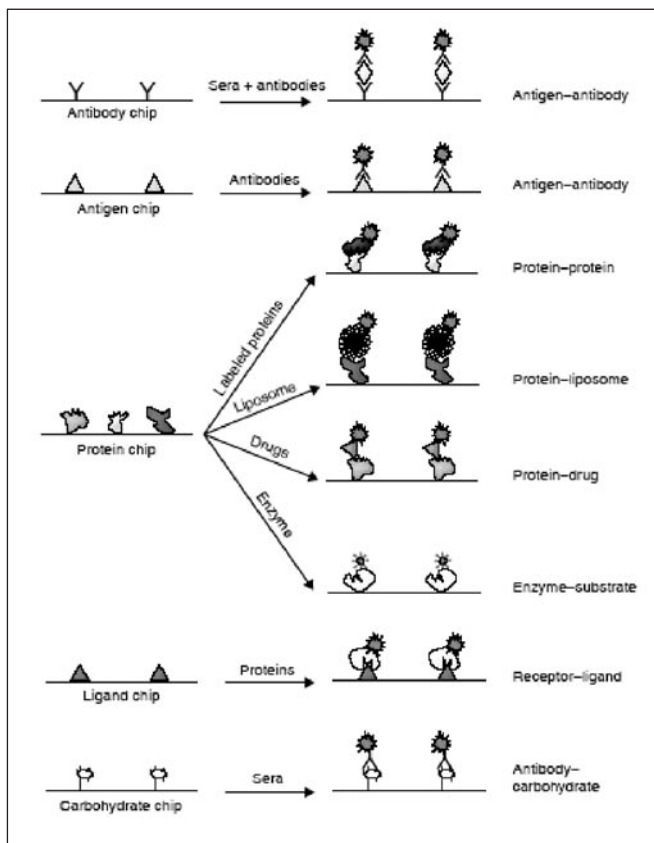
Obr. 4: Schéma PCR mikrofluidního zařízení v dynamickém uspořádání. Vzorek s molekulami DNA je čerpán mikrokapilárou, která je opakovaně vinuta různými teplotními zónami.

Proteinové čipy

Proteinové čipy fungují na podobném principu jako DNA čipy. V mikrofluidním aparátu vždy dochází k biospecifické interakci mezi komplementárními molekulami proteinového ligandu a proteinového receptoru. Stupeň paralelizace proteinových čipů nedosahuje takové úrovně jako u DNA čipů, protože v laboratorní a diagnostické praxi je třeba stanovovat obvykle pouze několik proteinů. Příkladem může být detekce několika proteinových onkomarkerů při

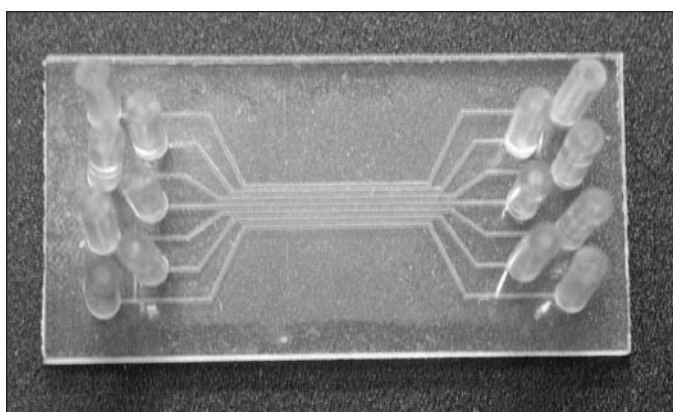
Mikrofluidní zařízení pro biochemické a biologické aplikace

podezření na nádorové onemocnění nebo detekce několika typů imunoglobulinů (protilátek) při diagnostice bakteriálních či virových infekcí.



Proteinové struktury jsou velmi různorodé a také typ komplementární vazby může být různý (obr. 5). Rozznáváme například systémy fungující na principu interakcí antigen-protilátka, enzym-substrát, membránový receptor-ligand aj. Na Ústavu chemického inženýrství jsou v současné době připravovány a zkoumány vícekanálové mikrofluidní čipy z polystyrenu vhodné pro kvantitativní detekci lidských protilátek ze vzorků (příklad sedmikanálového mikročipu je znázorněn na obr. 6). Protein A (receptor) je imobilizován na stěnách mikrofluidních kanálků. Do každého kanálku je poté přiveden roztok obsahující specifické množství lidských imunoglobulinů (ligandů), které tvoří pevnou vazbu s proteinem A. Komplex Proteinu A a lidských protilátek může být poté detekován například fluorescenčně značenou protilátkou proti lidským protilátkám. Intenzita fluorescence je poté úměrná koncentraci lidských protilátek v přivedeném vzorku. Velkou výhodou vyvinutých mikrofluidních aparátů je zkrácení doby potřebné pro detekci protilátek z obvyklých dvou hodin na 5 minut.

Obr. 5: Příklady specifických proteinových interakcí v mikrofluidních čipech. Převzato z publikace [3].



Obr. 6: Sedmikanálový mikrofluidní aparát určený pro rychlou kvantitativní detekci lidských protilátek.

Seznam literatury

- [1] Heller, M.J., Guttman, A., *Integrated microfluidic biodevices*, New York, Marcel Dekker, 2002.
- [2] Probstein, R.F., *Physicochemical hydrodynamics: An Introduction*, second ed., New York, Wiley and Sons, 1994.
- [3] Zhu, H., Snyder, M., *Protein chip technology*, *Current Opinion in Chemical Biology* **7**, 2003, 55-63.



Karel Kadlec
 VŠCHT Praha, Ústav fyziky a měřicí techniky
 Technická 5, 166 28 Praha 6
 Karel.Kadlec@vscht.cz

1. Úvod

Pro měření průtoku a proteklého množství plynů a kapalin je k dispozici velké množství rozličných přístrojů, které využívají různé fyzikální principy. Existence různých průtokoměrů je podmíněna tím, že existují velké rozdíly v chemických i fyzikálních vlastnostech průmyslových tekutin a rovněž se značně odlišují podmínky i účel měření. Při volbě vhodného průtokoměru hraje důležitou úlohu i funkční princip. Různé typy přístrojů vykazují vždy určité výhody i nevýhody a odtud pak vyplývá i stupeň uspokojení požadavků uživatele.

Většina přístrojů udává změřený průtok či proteklé množství při provozních podmínkách (tlak, teplota). V případě proměnných stavových veličin se provozní podmínky přepočítávají na určité podmínky vztažené. Moderní přístroje bývají vybaveny elektronickými obvody, které umožňují automatické provádění této korekce. Současný trend vývoje průtokoměrů je zaměřen na přímé měření hmotnostního průtoku, tj. měření nezávislé na teplotě, tlaku a viskozitě měřené tekutiny.

Z velkého množství využívaných principů jsou v tomto příspěvku popsány z rychlostních metod průtokoměry indukční, ultrazvukové a vírové a z hmotnostních metod jsou to Coriolisův a tepelný průtokoměr.

2. Elektromagnetické indukční průtokoměry

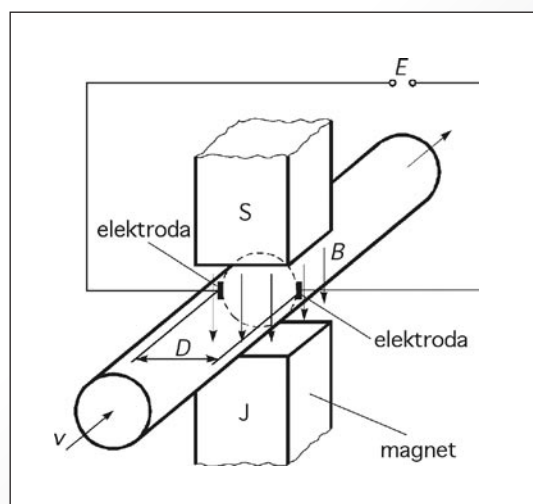
Elektromagnetické průtokoměry jsou založeny na využití Faradayova zákona o elektromagnetické indukci při pohybu vodiče v magnetickém poli. U elektromagnetického indukčního snímače průtoku (obr. 1), je pohybující se vodič představován elektricky vodivou kapalinou. Permanentní magnet nebo elektromagnet vytváří magnetické pole, které prochází potrubím i kapalinou. Úsek potrubí mezi póly magnetu musí být z neferomagnetického a nevodivého materiálu. Na vnitřním průměru trubky jsou zabudovány, kolmo na směr magnetických siločar, dvě elektrody pro snímání indukovaného napětí. Pohybuje-li se kapalina rychlostí v , indukuje se do ní elektromotorické napětí E podle vztahu

$$E = B D v$$

kde E je indukované napětí (V), B magnetická indukce (T), D délka vodiče (vzdálenost elektrod, vnitřní průměr potrubí) (m), v rychlost pohybu (m s^{-1}).

Situace je poněkud složitější, protože měřená kapalina se v potrubí nepohybuje stejnou rychlostí a rychlostní profil odpovídá příslušnému charakteru proudění. Za jistých předpokladů lze dokázat, že indukované napětí je úměrné střední rychlosti proudící kapaliny.

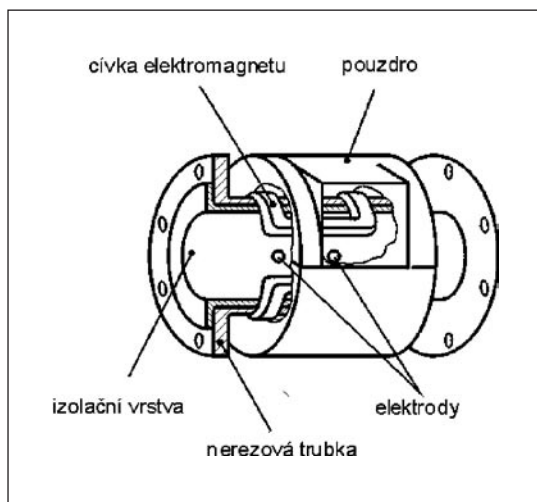
Snímač se skládá z nemagnetické válcové trubky, v níž kolmo na směr magnetických siločar jsou zabudovány dvě elektrody pro snímání indukovaného napětí (obr. 2). Trubky bývají vyrobeny z legovaných ocelí o vysoké pevnosti, aby jejich stěny byly pokud



Obr. 1 Princip indukčního průtokoměru



Moderní metody měření průtoku



Obr. 2 Řez indukčním průtokoměrem

možno tenké. Vnitřní stěna měřicí trubky bývá pokryta elektricky nevodivou vrstvou měkké nebo tvrdé pryže, teflonu či smaltu. Někdy se užívá trubky vyrobené z izolačního materiálu. Indukční průtokoměry se vyrábějí s průměrem od 2 mm do 2 m. Napájení magnetického obvodu může být stejnosměrné (resp. permanentní magnet), střídavé nebo pulzní. Užitím střídavého napájení lze docílit potlačení polarizačního efektu a eliminace vlivu zemského magnetického pole. Pro různé průměry měřicí trubky se používají různé konstrukce elektromagnetu. Na obr. 2 je příklad uspořádání indukčního průtokoměru, u kterého jsou cívky elektromagnetu přiloženy na kovovou trubku, jejíž vnitřní povrch je pokryt izolační vrstvou.

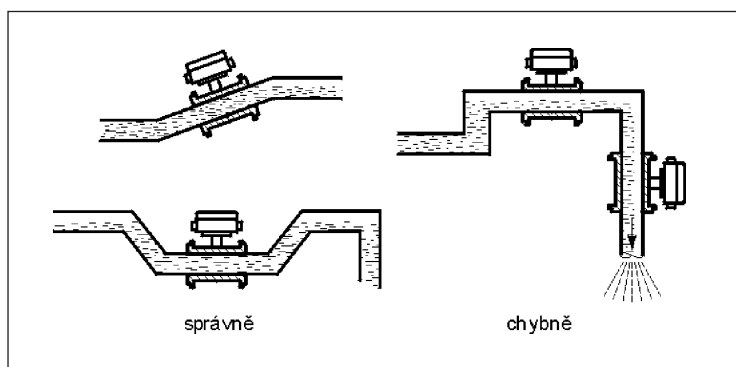
Signální napětí není závislé na ohmickém odporu měřené kapaliny a bývá řádově v jednotkách mV při rychlosti 1 m s^{-1} . Vznikají-li na elektrodách rušivá napětí, i když je kapalina v klidu, je nutno provést kompenzaci v elektrickém obvodu.

Indukční měření průtoku je vhodné pro všechny vodivé kapaliny včetně neneutonských, u kterých je konduktance větší než $1 \mu\text{S}$, ve zvláštních případech $0,1 \mu\text{S}$. Zvláštní pozornost zasluží aplikace pro měření průtoku obtížně měřitelných kapalin, jako jsou silně viskózní látky, kaly, kapaliny s vysokým obsahem sedimentujících částic, které jsou klasickými metodami prakticky neměřitelné. Indukční metoda je velmi vhodná pro měření průtoku tekutých kovů. Měřená kapalina může obsahovat i pevné nemagnetické částice nebo bublinky vzduchu. Pokud jsou rovnoměrně rozptýleny a nevytvářejí spojitou izolující oblast, nepůsobí rušivě na údaj měřidla.

Za předpokladu úplného zaplnění průtočného průřezu, když můžeme střední rychlost vypočítat jako poměr průtoku a průřezu, bude výstupní signál lineární funkcí průtoku Q_V .

$$E = B D \frac{4 Q_V}{\pi D^2} = \frac{4 B}{\pi D} \cdot Q_V$$

Měřicí rozsahy se pohybují v rozmezí 9 až $24\,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; rozsahy rychlostí bývají $0,5$ až 50 m s^{-1} . Měřidlo nevykazuje prakticky žádnou tlakovou ztrátu, protože průtočný průřez se nemění a do proudu nezasahují žádné mechanické části. Výhodou je i to, že neobsahuje žádné pohyblivé součásti. Signál není citlivý na změny hustoty viskozity a tlaku.



Obr. 3 Zabudování indukčního průtokoměru

Rovněž vliv teploty je prakticky zanedbatelný, protože u většiny kapalin elektrická vodivost roste s teplotou. Teplota je tedy rozhodující jen při stanovení dolního limitu vodivosti. Chyby mohou vzniknout při neúplném zaplnění měřicího prostoru, za přítomnosti velkých bublin plynu a při malých rychlostech proudění.

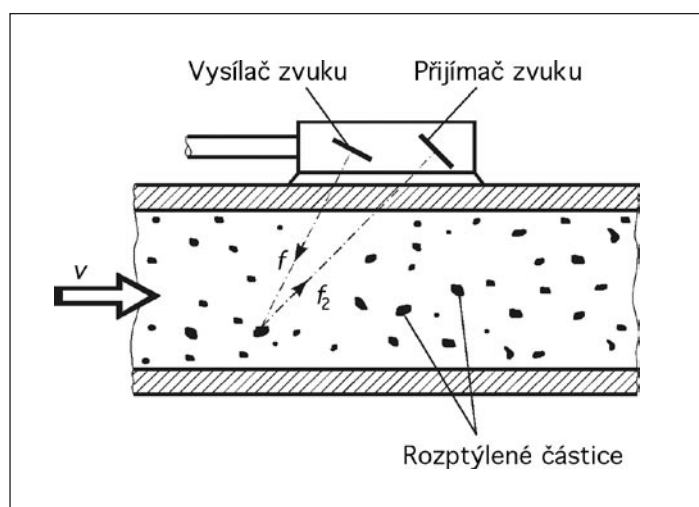
Přístroj je možno zabudovat do potrubí v libovolné poloze bez ohledu na neustálené proudění, za koleno, za regulační orgán apod.

Průtočný průřez však musí být zcela zaplněn, protože signál je úměrný rychlosti průtoku a objemový průtok se vyhodnocuje ze součinu rychlosti a průtočného průřezu. Správné i nevhodné umístění indukčního průtokoměru je zřejmé z obr. 3.

3. Ultrazukové průtokoměry

Ultrazukové průtokoměry můžeme rozdělit do dvou skupin:

- průtokoměry využívající Dopplerova jevu,
- průtokoměry, u nichž se měří doba průchodu ultrazukového signálu.



Obr. 4 Průtokoměr založený na Dopplerově jevu

Průtokoměr založený na Dopplerově jevu lze použít v případě, že proudící médium obsahuje částice odrážející zvuk, tj. např. pevné částice či bubliny vzduchu. Bez těchto částic nemůže průtokoměr tohoto typu pracovat. Průtokoměr se skládá z vysílače a přijímače ultrazuku, které jsou připevněny na jedné straně potrubí (obr. 4).

Ultrazukový signál o známé frekvenci okolo 0,5 MHz je vysílačem vyslán do proudící kapaliny. Dochází k odrazu ultrazuku od pohybující se částice či bubliny a při zachycení odraženého signálu přijímačem se vyhodnocuje změna frekvence přijatého signálu. Změna frekvence je úměrná rychlosti proudícího média.

Uvažujeme, že vysílač vysílá ultrazuk o frekvenci f , rychlost ultrazuku je c , rychlost částice v , pak frekvence přijatá částicí je:

$$f_1 = \frac{c + v \cos \alpha}{c} \cdot f$$

Frekvence přijatá přijímačem je:

$$f_2 = \frac{c}{c - v \cos \alpha} \cdot f_1$$

Po eliminaci f_1 a za předpokladu, že c je podstatně větší než v , dostaneme:

$$\Delta f = f_2 - f = \frac{2 f v \cos \alpha}{c}$$

Vhodným zpracováním signálu lze zjistit střední rychlost průtoku.

Průtokoměry tohoto typu vyžadují koncentraci suspendovaných částic či bublin nejméně 25 ppm o velikosti 30 μm nebo větších. Přesnost měření závisí na profilu proudícího média, na obsahu a velikosti částic i velikosti potrubí. Kalibrací je možno dosáhnout přesnosti $\pm 1\%$.

Moderní metody měření průtoku

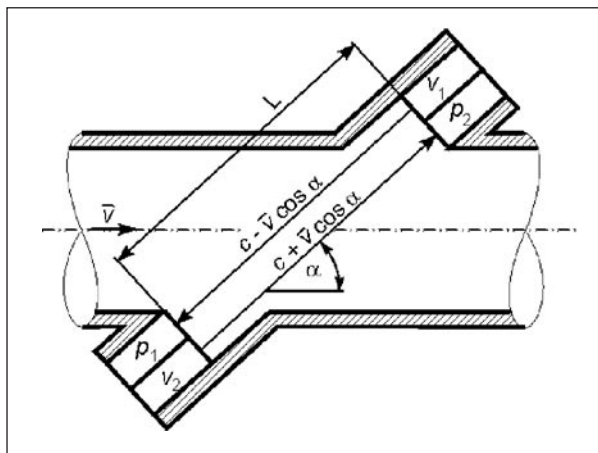
Přístroje se vyrábějí i v přenosném provedení a v tom případě se měřicí zařízení připevňuje jednoduchým způsobem vně potrubí. Ultrazvukové průtokoměry tohoto typu neovlivňují měřený průtok, protože nezasahují do proudícího média a s výhodou jich lze využít k měření průtoku kalů a znečištěných tekutin, které způsobují těžkosti běžným průtokoměrům.

Průtokoměry, u nichž se vyhodnocuje **doba šíření ultrazvukového signálu** se konstruují nejčastěji v diferenčním zapojení. Ultrazvukový signál se vysílá jednak ve směru a jednak proti směru proudění. K vysvětlení principu měření slouží obr. 5.

Ultrazvukové signály jsou vysílány ve formě impulzů a vyhodnocují se časové rozdíly při průchodu impulzů v obou směrech šíření. V potrubí jsou zabudovány dvě dvojice vysílače a přijímače ultrazvuku. Vysílač V_1 vysílá impulzy proti směru proudění, vysílač V_2 ve směru proudění. Ultrazvukový impulz vyslaný vysílačem V_2 se šíří rychlostí $c + v \cos \alpha$, kde c je rychlost šíření ultrazvuku v daném prostředí a v je střední rychlost proudícího média. Časové intervaly mezi vysláním a přijmem impulzu pro jednotlivé dvojice vysílače a přijímače budou t_1 a t_2 a jejich rozdíl $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$t_1 = \frac{L}{c + \bar{v} \cos \alpha} \quad t_2 = \frac{L}{c - \bar{v} \cos \alpha} \quad \Delta t = \frac{2L\bar{v} \cos \alpha}{c^2 - \bar{v}^2 \cos^2 \alpha}$$

Za předpokladu, že $v^2 \ll c^2$, můžeme vztah zjednodušit a upravit.



Obr. 5 Ultrazvukový průtokoměr

$$\bar{v} = \frac{c^2}{2L \cos \alpha} \Delta t$$

Pro rychlost šíření ultrazvuku můžeme psát $c = \frac{2L}{t_1 + t_2}$

a po dosazení do vztahu pro rychlost dostaneme výsledné vztahy pro střední rychlost:

$$\bar{v} = \frac{\Delta t}{(t_1 + t_2)^2} \cdot \frac{2L}{\cos \alpha}$$

a objemový průtok:

$$Q_v = \frac{\pi D^2 L}{2 \cos \alpha} \cdot \frac{\Delta t}{(t_1 + t_2)}$$

kde D je vnitřní průměr potrubí.

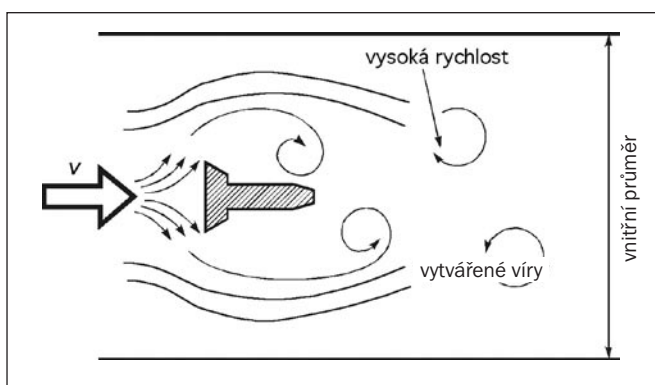
Vzhledem k tomu, že ve výsledném vztahu se nevyskytuje rychlost šíření ultrazvuku v médiu, není ani údaj průtokoměru závislý na složení média, jeho teplotě a tlaku.

Zdroj ultrazvukových vln (elektroakustický měnič) může být v těsném styku s měřenou kapalinou a pak se jedná o dotykové měření, nebo je nasazen na potrubí z vnějšku (bezdotykové měření). Ultrazvukové průtokoměry jsou ná-

ročné na technické provedení a rovněž jejich kalibrace je obtížná. Výhodou je to, že nezasahují do proudícího média a dají se zabudovat dodatečně na povrch potrubí.

Ultrazvukové metody lze použít i pro měření pulzujících průtoků, měření kapalin s obsahem kalů, tavenin za vysokých teplot. Je to jedna z mála metod (vedle indukčních průtokoměrů) pro měření průtoku tekutých kovů, používaných k přenosu tepla v jaderné energetice.

4. Vírové průtokoměry



Obr. 6 Tvorba vírů za přepážkou

Princip tvorby vírů v proudícím médiu je znám již dlouhou dobu, ale teprve po roce 1970 bylo tohoto jevu využito ke konstrukci průtokoměru. U vírového průtokoměru se využívá tvorby tzv. Karmánových vírů, které vznikají při obtékání tělesa neproudnicového tvaru, umístěného kolmo na směr proudění (obr. 6).

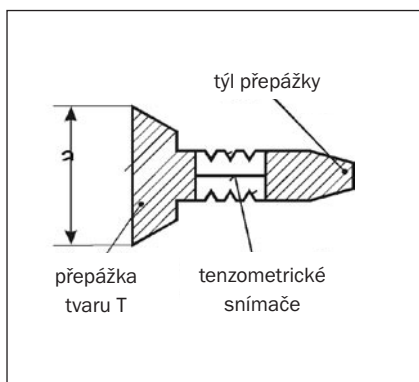
Víry vznikají střídavě z jedné a druhé strany přepážky a jejich frekvenci lze vyjádřit vztahem:

$$f = \frac{Sr}{a} v$$

kde je f frekvence tvorby vírů, Sr Strouhalovo číslo, a šířka přepážky, v rychlost proudícího média.

Velikost Sr je závislá na tvaru a rozměrech vloženého tělesa a na velikosti poměru potrubí. Vliv Reynoldsova čísla se projevuje pouze v okrajových oblastech a ovlivňuje linearitu charakteristiky.

Různé typy vírových průtokoměrů se liší velikostí a tvarem vloženého tělesa, místem a principem snímání frekvence vzniklých vírů. Měřicím místem snímání frekvence vírů bývá vložené těleso nebo stěna potrubí, popř. jiná místa ve vírové oblasti. Pro snímání frekvence vírů se využívá vysokofrekvenčních snímačů (vyhřívané termistory, ultrazvuk, kapacitní, piezoelektrické a tenzometrické snímače). Tvar obtékaného tělesa má rozhodující vliv na stabilitu periodického snímání vírů. Hranolovitá tělesa s rovnou náběhovou čelní stěnou a definovanou rovinou snímání vírů vyhovují nejlépe.



Obr. 7 Detail přepážky

Na obr. 7 je nakresleno těleso tvaru T. Při periodické tvorbě vírů na obou stranách tělesa dochází v důsledku tlakových změn k jeho namáhání, které je snímáno tenzometrickými snímači. Frekvence výstupního signálu je stejná jako frekvence tvořících se vírů.

Pro detekci vírů se užívá rovněž tepelných detektorů, např. vyhříváných termistorů. Termistory, umístěné na hraně přepážky, reagují na střídavé změny rychlosti proudění; výstupní signál je střídavý s frekvencí úměrnou průtoku. Vírové průtokoměry mají celou řadu předností: neobsahují pohyblivé součásti a poskytují lineární výstup v širokém rozmezí průtoku (2 až 100 %). Předností je rovněž, že měřící veličinou výstupního signálu je frekvence

ce, což je výhodné při číslicovém zpracování signálu. Jejich nevýhodou je, že vykazují trvalou tlakovou ztrátu a nelze jich použít pro měření malých průtoků (podmínkou je turbulentní charakter proudění). Vírové průtokoměry nacházejí v současné době značné uplatnění a slouží jako náhrada klasických průřezových měřidel. Obecně jsou určeny pro měření relativně čistých kapalin, plynů a par, obsahujících pouze minimální množství pevných znečišťujících látek.

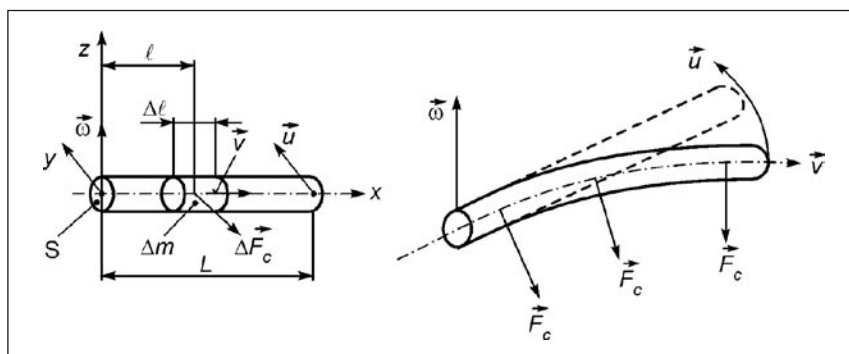
5. Hmotnostní průtokoměry

Většina průtokoměrů je vyráběna jako měřidla objemová. Údaj objemových průtokoměrů je ovlivňován změnami teploty, tlaku a hustoty. Rovněž změny viskozity mohou údaj ovlivnit. Při aplikaci rychlostních nebo objemových průtokoměrů se hmotnostní průtok zjišťuje nepřímo výpočtem. Mnoho let bylo hledáno vhodné řešení problému, jak zajistit přímé měření hmotnostního průtoku. V současné době se pro stanovení hmotnostního průtoku využívá tři hlavních metod:

- aplikace mikroprocesorové techniky ve spojení s konvenčními průtokoměry a dalšími senzory,
- užití Coriolisových průtokoměrů, které měří hmotnostní průtok přímo,
- užití tepelných hmotnostních průtokoměrů, které odvozují hmotnostní průtok z měření disipace (rozložení) tepla mezi dvě místa v potrubí.

Poslední dvě metody byly předmětem intenzivních výzkumů po mnoho let, ale měřicí zařízení vhodná pro komerční využití jsou k dispozici od poloviny osmdesátých let minulého století.

5.1. Coriolisův průtokoměr



Princip průtokoměru spočívá ve využití Coriolisovy síly, která působí na těleso o hmotnosti m pohybující se přímočaře rychlostí \vec{v} v soustavě, která se otáčí úhlovou rychlostí $\vec{\omega}$

$$\vec{F}_C = 2 (\vec{v} \times \vec{\omega}) = m\vec{a}_C$$

kde \vec{a}_C je Coriolisovo zrychlení, \times je symbol vektorového součinu.

Obr. 8 Princip Coriolisova průtokoměru

Aplikaci tohoto jevu pro proudící tekutinu vidíme na obr. 8. Proudí-li tekutina rychlostí \vec{v} v potrubí rotujícím úhlovou rychlostí $\vec{\omega}$, pak na element tekutiny o hmotnosti Δm působí Coriolisova síla

$$\Delta \vec{F}_C = \Delta m \cdot 2 (\vec{v} \times \vec{\omega})$$

se směrem kolmým na rovinu vektorů $(\vec{v}, \vec{\omega})$. Orientace vektoru síly $\Delta \vec{F}_C$ je dána pravidly vektorového součinu. Tyto vektory jsou navzájem kolmé, takže po dosazení $\vec{v} = \Delta l / \Delta t$ můžeme psát

$$\Delta \vec{F}_C = \frac{\Delta m}{\Delta t} 2 \vec{\omega} \Delta l = \dot{m} 2 \vec{\omega} \Delta l$$

kde \dot{m} je hmotnostní průtok.

Z tohoto vztahu je patrná souvislost mezi velikostí hmotnostního průtoku a Coriolisovou silou. Coriolisova síla, působící na každý element tekutiny, je úměrná hmotnostnímu průtoku.

Přímé určení síly $\Delta \vec{F}_C$ by bylo obtížné, a proto se využívá působení momentu síly na element o délce Δl vzdálený o délku l od osy rotace. Pro moment síly platí

$$\Delta \vec{M} = \Delta \vec{F}_C \cdot l = l \cdot 2 \dot{m} \cdot \vec{\omega} \Delta l$$

Celkový moment, působící na potrubí o délce L se pak získá integrací

$$\vec{M} = 2 \cdot \vec{\omega} \cdot \dot{m} \cdot \int_0^L l dl = L^2 \cdot \vec{\omega} \cdot \dot{m}$$

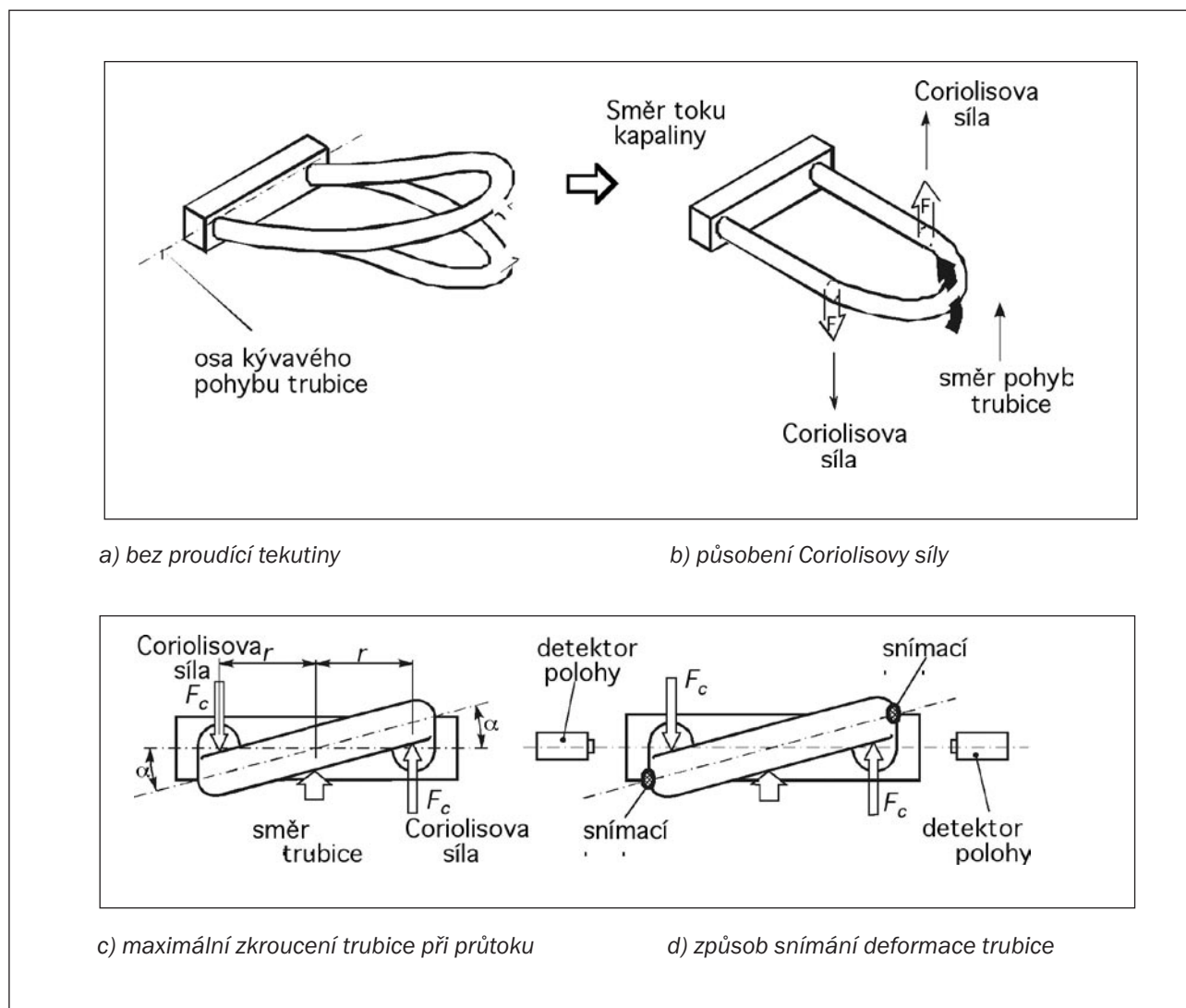
Při praktickém využití Coriolisovy síly pro měření průtoku je nahrazen otáčivý pohyb trubice harmonickým kmitáním, tj. vektor $\vec{\omega}$, a tedy i vektor \vec{F}_C , mají periodicky proměnnou orientaci. Vlastní uspořádání měřicí trubice je různé, nejčastěji se používá trubice tvaru "U" (obr. 9 a).

Trubice je vertikálně rozkmitávána silovým působením elektromagnetu. Působíště periodické budicí síly je na obr. 9 b označeno černou šipkou. Budicím kmitočtem je obvykle rezonanční kmitočet trubice. Při protékající tekutině budou na obě ramena U-trubice působit harmonicky proměnné Coriolisovy síly \vec{F}_C , přičemž orientace vektoru síly ve vtokové části trubice bude opačná než ve výtokové části. Důsledkem působení páru sil vznikne krouticí moment $\vec{M} = 2 r \vec{F}_C$, který způsobí zkroucení U-trubice o úhel α (obr. 9 c).

Tento moment bude opět harmonickou veličinou. Maximální úhel zkroucení nastává při maximální hodnotě vektoru \vec{F}_C , a tedy při maximální hodnotě vektoru úhlové rychlosti $\vec{\omega}$ při průchodu středu trubice klidovou polohou. Na obr. 9 c je zobrazen maximální zkrut při pohybu U-trubice směrem nahoru. Vyhodnocení maxima periodicky proměnného krouticího momentu se provádí prostřednictvím dvou polohových senzorů. K měření deformace trubice se používá bezdotykových kapacitních, magnetických, nebo optických snímačů (obr. 9 d). Signál z polohových senzorů, který je lineárně úměrný hmotnostnímu průtoku je zpracován v elektronických obvodech.

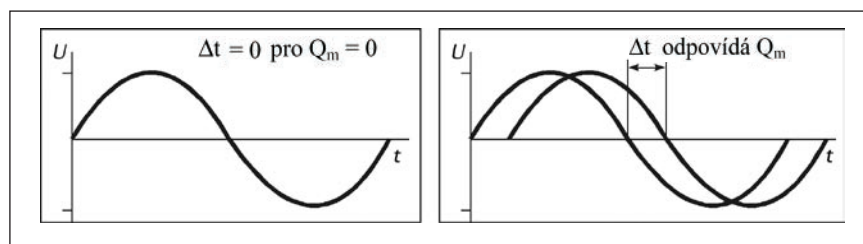
Při pohybu trubice směrem nahoru indikuje průchod snímacího bodu nejprve pravý detektor a za interval Δt levý detektor. Velikost Δt je úměrná hmotnostnímu průtoku a snímá se jednou za periodu kmitů trubice. V případě nulového průtoku není trubice deformovaná a poloha obou snímacích bodů je detekována ve stejný časový okamžik ($\Delta t = 0$). Vyhodnocení časového posunu signálů detektorů polohy je patrné z obr. 10 (na následující straně).

Kromě uvedeného U-typu se vyrábí řada dalších provedení, princip měření je však stejný. Zvláštní postavení mají Coriolisovy průtokoměry s přímou kmitající trubkou. Mezi výhody přímé trubky patří plnoprůtočný profil, odolnost vůči zanášení, snadná čistitelnost a sanitovatelnost, nízká trvalá tlaková ztráta a samovypouštění měřeného média. Coriolisovy průtokoměry (senzory včetně elektroniky) se vyrábějí pro rozsahy průtoků od $0,02 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ do několika tisíc $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$. Chyba průtokoměrů je od spodní meze správnosti (asi od 3 % až 5 % z rozsahu) uváděna jako chyba z naměřené hodnoty, a to 0,4 % až 0,2 %. Vlastní senzor může pracovat v prostředí teplot od $-240 \text{ }^\circ\text{C}$ do $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku měřené tekutiny až do $3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.



Obr. 9 Coriolisův senzor typu „U“

Měřicí trubice Coriolisova průtokoměru je vyrobena obvykle z nerezové oceli či jiného materiálu, který odolává korozi a erozi. Výstupní signál, který je úměrný přímo hmotnostnímu průtoku není ovlivněn změnami vlastností proudícího média jako je hustota, viskozita, tlak a teplota. Nevadí rovněž pulzace průtoku ani přítomnost bublinek plynu či suspendované částice. Průtokoměr má velmi široké aplikační možnosti od měření průtoku kapalného dusíku až po měření silně viskózních kapalin a pastovitých hmot. Při instalaci průtokoměru se nevyžaduje ustálený profil proudění, je však třeba dbát na správnou montáž snímače s ohledem na přenos chvění z konstrukce, které může nepříznivě ovlivnit přesnost měření.



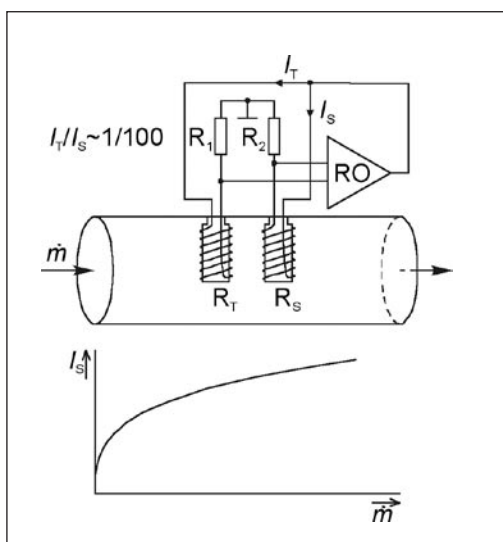
Obr. 10 Časový posun signálů detektorů polohy

5.2. Tepelné průtokoměry

U tepelných hmotnostních průtokoměrů se využívá k měření průtoku média vlivu proudění tekutiny na šíření tepla. Princip spočívá ve vyhodnocování energetické rovnováhy při sdílení tepla z elektricky vyhřívaného topného elementu do proudící tekutiny, přičemž dochází ke změnám v rozložení teploty. Změny teploty jsou úměrné protékající hmotě tekutiny. Tepelné hmotnostní senzory se dělí podle charakteru tepelného působení média na čidlo a podle uspořádání měřicího systému na dva druhy:

- hmotnostní termoanemometry,
- kalorimetrické hmotnostní průtokoměry.

Hmotnostní termoanemometr je tepelný hmotnostní průtokoměr, u něhož zasahují teplotní čidla přímo do proudící tekutiny a vyhodnocuje se *chladičí účinek* nucené konvekce na vyhřívané čidlo. Schéma hmotnostního termoanemometru je na obr. 11.



Obr. 11 Hmotnostní termoanemometr

V potrubí jsou umístěny dva odporové teploměry, a to buď za sebou vzhledem ke směru toku, nebo vedle sebe. Hodnoty odporu jednotlivých čidel jsou značně rozdílné, R_S/R_T bývá typicky v poměru 1:100. Taková čidla jsou pak zapojena do můstku, kde čidlem s malým odporem R_S prochází daleko větší část proudu a vyhřívá jej na vyšší teplotu, kdežto teplota čidla s odporem R_T odpovídá teplotě tekutiny. Pokud proud potrubím je roven nule, je z vyhřívaného čidla odváděno teplo pouze vedením a volnou konvekcí, ale v případě proudícího plynu nebo kapaliny je teplo odváděno především nucenou konvekcí, která se projeví větším ochlazením vyhřívaného čidla. Studené čidlo má vždy teplotu tekutiny. V izotermním režimu je udržována teplota vyhřívaného čidla na konstantní úrovni pomocí regulačního obvodu RO. Obvod řídí proud procházející můstkem tak, aby bylo napětí v diagonále můstku nulové. Procházející proud je potom mírou hmotnostního průtoku \dot{m} .

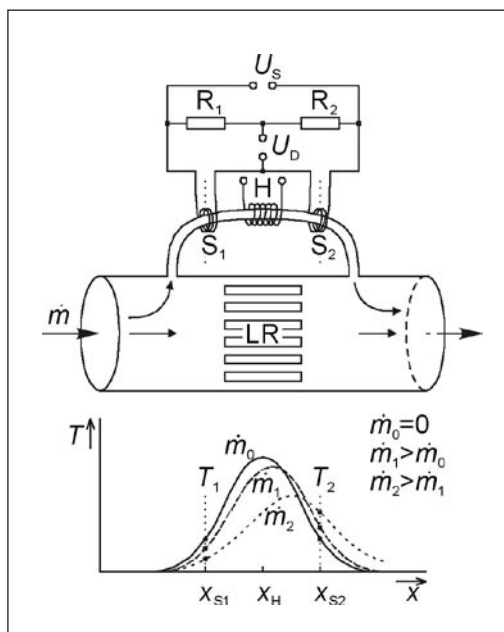
Závislost mezi proudem a hmotnostním průtokem je nelineární. V rovnovážném stavu je množství tepla dodané ohřevem elektrickým proudem $R \cdot I^2$ rovné množství odvedeného tepla. Závislost proudu I na hmotnostním průtoku je možno aproximovat rovnicí:

$$I_S = a + b\sqrt{\dot{m}}$$

kde je a konstanta, která respektuje přestupy tepla do okolí při nulovém průtoku (vedení, záření), b závisí na geometrii senzoru teploty, na hustotě, viskozitě, tepelné vodivosti a tepelné kapacitě měřeného média. Hodnoty konstant zahrnují Re a Pr kritérium.

Závislost je znázorněna v dolní části na obr. 11. Nelinearita závislosti je zde výhodná, protože zajišťuje téměř konstantní přesnost v celém rozsahu měření.

Kalorimetrický hmotnostní průtokoměr vyhodnocuje míru *oteplení* způsobenou prouděním hmoty. Kalorimetrický senzor bývá standardně vytvořen na tenké obtokové kapiláře. Tenkostěnná kapilára má definovaný průměr (přibližně



Obr. 12 Kalorimetrický průtokoměr

opovídající výchylkou napětí v diagonále můstku.

1 mm) a prochází skrze ní jen určitá část průtoku vzhledem k celkovému průtoku měřeného média procházejícího průtokoměrem. Typické uspořádání senzoru je znázorněno na obr. 12.

Kapilára je uprostřed opatřena topným vinutím H a teplota stěny je měřena teplotními senzory S_1 a S_2 , které jsou umístěny symetricky po obou stranách od topení. Dvojice teplotních senzorů je obvykle tvořena platinovými odporovými teploměry, termistory nebo jinými teplotně závislými rezistory, jejichž signál je vyhodnocován Wheatstoneovým můstkem. Jako teplotních čidel se někdy využívá i termočlánků. Pokud kapilárou neproudí žádná tekutina, bude rozložení teplotního profilu kapiláry na obě strany od topení zrcadlově symetrické (viz graf na obr. 12 pro $m_0 = 0$) a tudíž teploty T_1 a T_2 obou čidel budou shodné. Pokud však senzorem bude v určeném směru procházet malý průtok tekutiny, dojde vlivem konvekce k porušení symetrického rozložení teploty podél kapiláry a čidlo S_1 bude mít nižší teplotu než čidlo S_2 (viz graf na obr. 12 pro m_1 a m_2). Rozdílné teploty odporových teploměrů znamenají rozdílné hodnoty jejich odporů, což se projeví od-

Naměřený teplotní rozdíl ($T_2 - T_1$) a tedy i výstupní signál závisí v omezeném rozsahu průtoků lineárně na hmotnostním průtoku m :

$$(T_2 - T_1) = A c_p P m,$$

kde je A konstanta [$s^2 \cdot K^2 \cdot J^{-2}$], c_p měrné teplo [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] a P tepelný příkon [$J \cdot s^{-1}$].

Protože tok v kapilárním potrubí musí mít laminární charakter, je potřeba zajistit laminární tok i v přímém potrubí, aby byl zachován konstantní poměr průtoku mezi obtokem a přímým potrubím (typicky 1:100). K tomu účelu se do přímé větve zařazuje laminární restriktivní člen LR tvořený např. mnoha kanálky.

Kalorimetrický princip se využívá zejména pro měření malých průtoků čistých kapalin a plynů v laboratorních podmínkách, kde již není vhodné použití hmotnostního průtokoměru na principu Coriolisovy síly. Měřicí rozsahy se pohybují od 3 ml/min až do desítek l/min. Nevýhodou je nutná znalost složení média a s tím souvisí i nutnost recalibrace pro jiné médium.

6. Závěr

Na závěr uvedeme tabulku, která může sloužit k základnímu porovnání aplikačních možností uvedených průtokoměrů.

Typ průtokoměru	Čistý plyn	Pára	Čistá kapalina	Kapalina s částicemi	Viskozita
Indukční			x	x	libovolná
Ultrazvukový	x		x	x	střední
Vírový	x	x	x		nízká
Coriolisův	x	x	x	x	libovolná
Tepelný	x		x		nízká

Literatura

1. Ďaďo S., Bejček L., Platil A.: Měření průtoku a výšky hladiny, BEN Praha 2005
2. Mikan J.: Měření plynu, GAS s.r.o., 2003
3. Strnad R.: Trendy měření průtoku, GAS s.r.o., 2005
4. Chudý V., Palenčár R., Kureková E., Halaj M.: Meranie technických veličín , STU Bratislava 1999
5. Ďaďo S., Kreidl M.: Senzory a měřicí obvody, ČVUT Praha, 1999
6. Kadlec K., Kmínek M.: Měřicí a řídicí technika, elektronický učební text VŠCHT Praha, 2001



Anna Husáková
VŠCHT Praha, Ústav fyziky a měřicí techniky, FCHI
Technické 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice
Anna.Husakova@vscht.cz

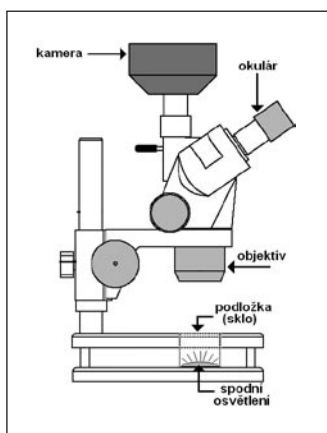
1. Úvod

Obrazová analýza jako metoda vyhodnocování objektů kolem nás je stará jako lidstvo samo a možná i starší. Každý člověk v každém okamžiku svého života (snad s výjimkou spánku) provádí obrazovou analýzu. Zrakem sleduje svět kolem sebe, vyhodnocuje jeho vlastnosti a na základě těchto analýz pak často nastává rozhodovací proces a zpětné působení na sledovaný objekt nebo děj. Toto je nejsložitější automatizovaná obrazová analýza, kterou jsou lidé schopni provádět, je ale bohužel subjektivní a její výsledky jsou téměř nereprodukovatelné. Proto bylo nutné vyvinout systémy, schopné do jisté míry napodobit lidské vnímání a zvýšit objektivitu vyhodnocování opticky detekovatelných vlastností sledovaných vzorků. V dnešní době je jedním z nejpoužívanějších způsobů systém sestávající ze sejmutí obrazu pomocí vhodných senzorů, jeho digitalizace a následného zpracování některým z mnoha druhů softwarových prostředků určených pro obrazovou analýzu.

2. Postup obrazové analýzy

Analýza digitálního obrazu je v nejšířím slova smyslu tvořena dvěma kroky. Prvním je **sejmutí obrazu** sledovaného materiálu pomocí vhodného snímacího prvku a jeho převedení do vyhodnocovacího zařízení (např. počítače) a druhým krokem je úprava a samotné **vyhodnocení** vlastností získaného **obrazu** nejrůznějšími softwarovými prostředky. Ani jeden z těchto kroků není možné podcenit !! Není možné sejmut kvalitní obraz a potom zanedbat jeho úpravy a přesné nastavení měření a nebo naopak myslet si, že i ze špatného snímku můžeme získat přesné výsledky měření.

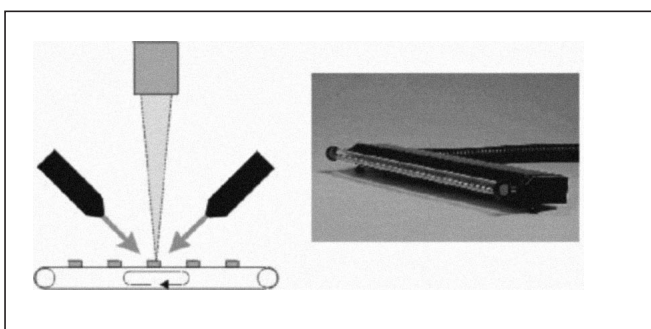
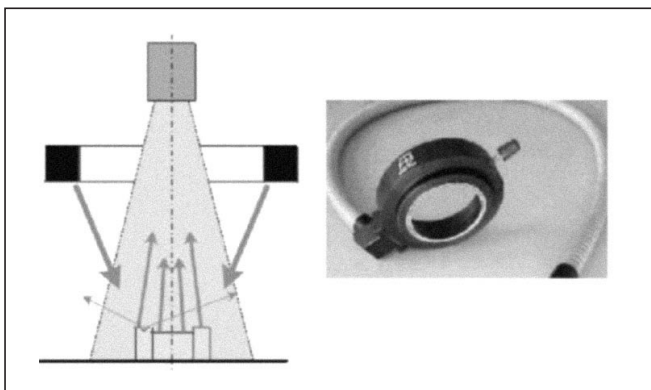
2.1 Sejmutí obrazu



Na začátku analýzy vybíráme vhodnou skladbu aparatury pro sejmutí a vyhodnocení obrazu. Aparatura se ve většině případů skládá se **snímacího prostředku** (fotoaparát, kamera, scanner, ...), zařízení zajišťujícího **osvětlení materiálu** (osvětlovače, stínítka, zrcadla,...), nástrojů pro uchycení sledovaného vzorku nebo vhodné **podložky** a pokud je to nutné i pomůcek zajišťujících **zvětšení** obrazu.

Pro představu si uvedme několik příkladů skladby aparatury pro konkrétní materiály a způsoby analýzy. Pokud budeme analyzovat tvar nebo rozměry částic sypkého materiálu, které mají velikost méně než 1 mm, použijeme jako snímací prvek **černobílý digitální fotoaparát** s vyšším rozlišením, materiál **podsvícení** rozptýleným bílým světlem, jako podklad bude sloužit **podložní sklíčko** nebo přímo skleněná plocha zářivky a navíc zcela jistě použijeme některý z prostředků pro zvětšení obrazu (lupu, **světelný mikroskop** nebo mikroskop elektronový).

Druhým příkladem je analýza větších částic (1 cm a více), které se liší barvou a naším úkolem je stanovit počet částic jednotlivých barev. Zde bude stačit nižší rozlišení, ale kamera či **fotoaparát** musí být **barevný**. Osvětlení zvolíme nejlépe **kruhovým**



bílým světlem, které nezkrasí barevnost sledovaných částic (např. kruhový osvětlovač tvořený LED diodami - viz obrázky vlevo). Jako podložka bude sloužit **papír** nebo semiš vhodné barvy, která bude kontrastovat se všemi barvami materiálu.

S obrazovou analýzou se můžeme setkat i ve výrobních procesech, kde se výrobky pohybují na pásu a obrazová analýza zde nahrazuje člověka, který by výrobky kontroloval zrakem. U takovýchto druhů analýz se obecně doporučuje použití **kamery s vyšším rozlišením**, volba počtu barevných vrstev závisí na barvě sledovaného materiálu a jeho kontrastu s pásem, na kterém se pohybuje a navíc musí být u snímacího zařízení zajištěna dostatečná **vzorkovací rychlost**, aby byl zaznamenán a zkontrolován každý výrobek, který pod kamerou projede. Jako podložka slouží samotný pás a **osvětlení** se volí **liniové** (pruh LED diod nebo jiných osvětlovacích prvků, který osvítlí celou šířku pásu - viz obrázek).

Podobných příkladů by mohla být samozřejmě velká řada. Pro každou kombinaci snímacího prvku, osvětlení, podložky a zvětšení by bylo možné nalézt nějaký materiál a způsob analýzy. Výběr vhodné skladby aparatury tedy není jednoduchá záležitost a je nutné tomu věnovat náležitou pozornost.

2.2 Vybrané funkce obrazové analýzy

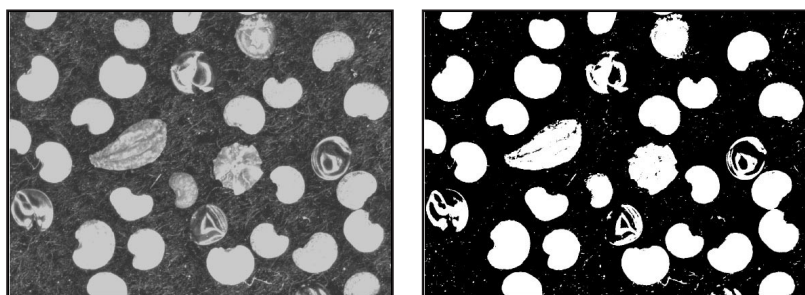
V předchozí kapitole byly popsány způsoby sejmутí digitálního obrazu. Pokud jej chceme dále co nejlépe analyzovat, je nutné znát funkce, kterými je možné obraz upravovat a v závěru měřit jeho požadované vlastnosti. V následujícím seznamu jsou funkce uspořádány tak, jak jsou za sebou obvykle řazeny při analýze.

2.2.1 Kalibrace

Kalibrační funkce jsou nezbytné především pro měření rozměrů objektů v obraze nebo jejich přesné barvy. Podstatou tohoto procesu není nic jiného než přiřazení reálného rozměru obrazové informaci vyjádřené v pixelech resp. přiřazení správného číselného označení každému barevnému odstínu. Děje se tak většinou s použitím referenčního objektu, který má definovaný rozměr nebo barvu a je snímán za naprosto stejných podmínek jako obraz.

2.2.2 Vyvážení obrazu

Úkolem funkcí této skupiny je zvýšit kvalitu získaného obrazu s ohledem na **zvýraznění detailů**, které jsou předmětem analýzy a **potlačení nežádoucích jevů**. Jedná se o funkce schopné zaostřit obraz, zvýraznit okraje objektů, změnit světlost a kontrast barev a podobně. Výběr nevhodnější úpravy je závislý na konkrétním obraze a na požadovaném výsledku.

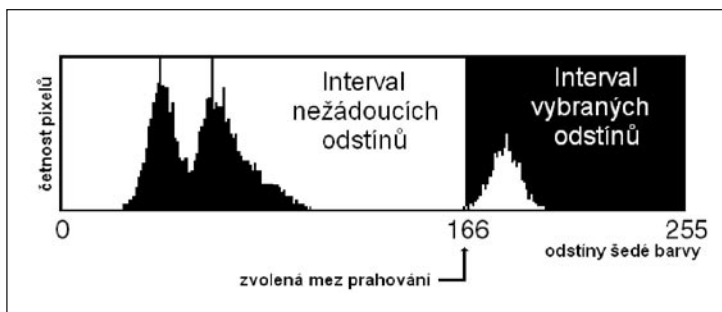


Obr. 1: Změna kontrastu a jas: vlevo výchozí obraz, vpravo zvýšení kontrastu a světlosti o 75 %

2.2.3 Úpravy barevného obrazu

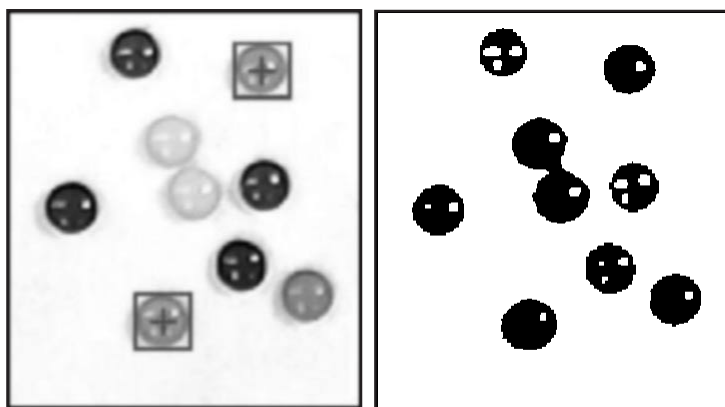
Rozsah těchto funkcí se může v závislosti na použitém softwaru velmi lišit. Mezi ty nezákladnější, které by neměly v žádném z univerzálních programů obrazové analýzy chybět, patří vyhledávání a porovnávání barev, extrakce některé z barev z obrazu a prahování. Všechny funkce pracující s barevným obrazem mají, obdobně jako funkce pro jeho vyvážení, za úkol eliminovat rušivé vlivy v obraze a pomoci zvýraznit objekty, které jsou předmětem zájmu.

Funkce, která provádí transformaci původního obrazu na binární (tedy černobílý) obraz, je nazývána **prahování**. Během této operace se hodnoty pixelů obrazu rozdělí tzv. prahem do dvou skupin a pixelům jedné skupiny se přiřadí hodnota 1 a pixelům druhé skupiny hodnota 0. Výsledkem je binární obraz, v němž jsou jednou hodnotou (bílá, 1) vyznačeny požadované detaily a druhou (černá, 0) pozadí. Přesnost nastavení prahu je často rozhodující fází analýzy, neboť určuje okraje objektů a tím i jejich přesné rozměry při závěrečném měření.



Obr. 2 : Princip prahování šedého obrazu

Vyhledávání barev v obraze a jejich lokalizace je v mnoha případech posledním krokem obrazové analýzy a provádí se pomocí předem vytvořených barevných vzorů. Na obrázku č. 3 jsou vyhledány kuličky s předem definovaným vzorem odstínů šedé barvy.

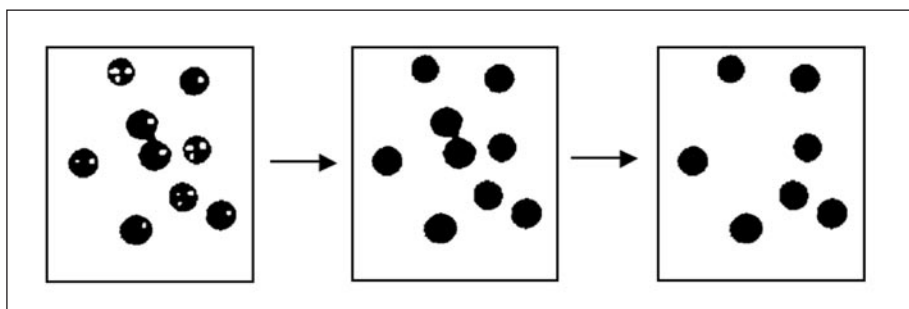


Obr. 3: Vyhledání barevného vzoru v obraze

2.2.4 Morfologické funkce

Morfologické funkce jsou nástroje pro úpravu tvaru a velikosti objektů v obraze. Pracují většinou s binárním obrazem, který analyzují na základě hodnot jednotlivých pixelů. Do této skupiny tedy patří funkce vyplňující otvory v objektech (viz obrázek č. 4), upravující jejich tvar na základě matematických operací eroze, dilatace

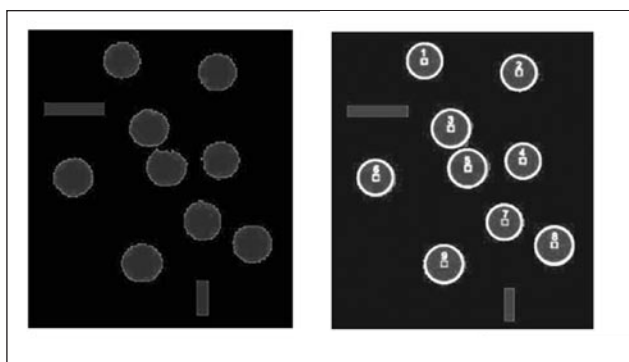
nebo separující vzájemně se dotýkající částice. Vyšší morfologické funkce mohou také odstraňovat částice menší nebo větší než definovaný rozměr, částice dotýkající se okraje obrazu, částice jakkoliv tvarově odlišné od ostatních (viz filtrace nekruhové částice na obr. 4), případně vyznačovat pouze okraje objektů v požadované síle.



Obr. 4: Vyplnění děr v obraze: původní obraz, obraz po vyplnění děr, po filtraci nekruhové částice

2.2.5 Měření

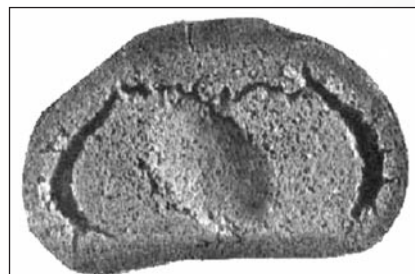
Skupina označená jako „měření“ zahrnuje funkce, které poskytují uživateli výsledky analýzy, tedy nástroje, pomocí kterých je možné měřit vlastnosti objektů, které byly vyhledány v obraze. Tyto objekty jsou vyhodnoceny některou z velké řady možných funkcí, které stanovují nejen rozměry objektů, ale také například kruhovitost, nejdelší rozměr objektu, jeho plochu v pixelech i uživatelem zkalibrovaných jednotkách, poloměr vepsané kružnice a je možné měřit také vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými objekty. Obrázek č. 5 ukazuje použití jedné speciálnější funkce, která v obraze vyhledá kruhové částice a určí jejich poloměr a polohu v obraze.



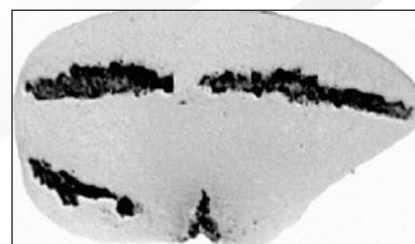
Obr. 5: Vyhledání kruhů: vlevo výchozí binární obraz, vpravo vyznačené kruhové částice

3. Možnosti využití obrazové analýzy v praxi

V potravinářství platí již tradičně jedny z nejpřísnějších předpisů při vstupní i výstupní kontrole výroby. Dříve tuto kontrolu zajišťovali pracovníci, kteří svým zrakem posuzovali kvalitu, dnes jsou už v řadě případů nahrazeni systémem provádějícím obrazovou analýzu. Můžeme se s ním setkat například při kontrole kvality pekařských výrobků, při vyhledávání a následném odstranění částic sušené zeleniny s nežádoucím zbarvením; při kontrole kvality vajec prosvěcováním; při hodnocení plochy pokrytí korpusu pizzy nejrůznějšími ingrediencemi; při stanovování stupně zralosti ovoce a tak podobně.



Téměř každý z nás se již setkal s obrazovou analýzou hojně využívanou **v lékařství** při klasifikaci zlomenin a nejrůznějších pohmožděnin pomocí rentgenu (v tomto případě je vyhodnocovací zařízení nahrazeno osobou lékaře) nebo při scanování mozku metodou CT. **V mikrobiologii** se tato metoda používá například k počítání kolonií mikroorganismů na Petriho miskách nebo k posouzení rychlosti jejich nárůstu.



Výčet aplikací obrazové analýzy v **průmyslu** by byl velmi dlouhý, jen pro představu je možné uvést například analýzu částic práškových materiálů, stanovení koncentrace roztoků podle barvy (zákalu), měření teploty pomocí termovize, kontrolu výroby brzd, pojistek, počítačových měřících karet, kontrolu kvality textilních výrobků, detekci vad lahví pro svěcováním, čtení čárových kódů.

4. Závěr

V závěru je nutné podotknout, že je obrazová analýza neustále se dynamicky rozvíjejícím oborem a to nejen v oblasti vývoje nových snímacích prvků a vyhodnocovacích programů, ale především na poli vývoje a využití této metody v dalších a dalších praktických aplikacích. Především v průmyslu pak vznikají plně **automatizované systémy**, které nejen že řídí samotné funkce obrazové analýzy, ale také přivádějí výrobek po posuvných pásech pod snímací prvek a na základě výsledku analýzy posílají výrobek dále a nebo jej označí jako vadný kus a z výroby jej vyřadí. Tyto systémy mohou z velké části nahradit kontrolní pracovníky a mají ve srovnání s nimi výhodu přesnosti, spolehlivosti, menší únavy a navíc je nižší i celková suma nákladů na jejich provoz. Z těchto důvodů se bude i nadále obrazová analýza rozvíjet a budeme se s ní stále častěji setkávat i v běžném životě.

5. Použitá literatura

- 1.) BROSANAN, T.; SUN, D.-W. Improving quality inspection of food products by computer vision – a review. *Journal of Food Engineering*, 2004. 61, 3-16.
- 2.) IMAQ Vision, *User Manual*, National Instruments, USA: 2000
- 3.) REALPE, A.; VELÁZQUEZ, C. Image processing and analysis for determination of concentrations of powder mixtures. *Powder Technology*, 2003. 134, 3, 193-200.



Jiří Vejražka, Marek C. Růžička
Ústav chemických procesů AV ČR
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
vejrazka@icpf.cas.cz

1. Proč a kde je chování bublin významné

S bublinami se běžný člověk setkává poměrně zřídka; vidí je v akváriích, v sodovce a pivu, nebo v hrnci při vaření. V těchto případech není pro nás chování bublin nijak důležité a obvykle jim proto věnujeme jen malou pozornost.

Každý člověk však potřebuje výrobky, pro jejichž výrobu jsou bubliny důležité. Uvedme si několik průmyslových aplikací, ve kterých hrají klíčovou roli:

- Při těžbě rud se hornina rozemele a její částičky se třídí tzv. flotací, při které se smísí s vodou a ta se probublává vzduchem. Některé horniny potom vyplavou spolu s bublinami na hladinu. Podobný proces se např. používá při recyklaci papíru pro oddělení tiskových barev.
- Při výrobě oceli se tekutá vsádka probublává kyslíkem; některé nežádoucí příměsi zoxidují a vyplavou na hladinu.
- V chemickém průmyslu se probublávání běžně používá pro reakci plynu s kapalinou (hydrogenace, chlorace apod.)
- Při úpravě pitné vody ve vodárnách se vysrážené látky z vody oddělují probubláváním.
- V tepelných a jaderných elektrárnách pára, která pohání turbínu, vzniká při varu vody. Ve varníku kotle či parogenerátoru je tedy voda s velkým obsahem bublin.

Zmíněné příklady jsou z tradičních oblastí průmyslu. Z nových, méně tradičních oblastí, uvedeme dva příklady:

- V současné době jsou vyvíjeny tzv. palivové články pro ekologické automobily. Do článku je drobnými kanálky přiváděn vodík a vzduch, které v něm tvoří vodu a článek přitom vyrábí elektrický proud. Jedním z problematických míst návrhu těchto článků je odvod vznikající vody, ve které jsou vzduchové bubliny. Jiným problematickým prvkem je chlazení článku, při kterém v drobných kanálcích dochází k varu chladicí kapaliny. Vhodné chování bublin v malých kanálcích je klíčové pro správnou funkci článku.
- Jedním z uvažovaných postupů, jak získávat energii, je jaderná fúze vodíkových jader, ke které dochází při obrovských teplotách a tlacích. Vědci se většinou snaží těchto podmínek dosáhnout v plazmatu, které je drženo v silném magnetickém poli a ohříváno velmi výkonnými lasery. Bylo však zjištěno, že podmínek potřebných pro dosažení jaderné fúze lze dosáhnout též v kapalině, která je vystavena silnému ultrazvukovému poli. Ultrazvuk v některých místech kapaliny vyvolá na krátkou chvíli silný podtlak, ve kterém se kapalina odpaří a vznikne tam tedy bublinka páry. Tlak krátce poté opět stoupne, pára z kondenzuje a bublina zanikne. Zánik bubliny je velmi rychlý; v jeho závěrečné fázi proti sobě letí kapalina ze všech směrů a střetne se. V místě střetu vzniká na krátkou dobu ohromný tlak, při kterém krátkodobě vznikají podmínky nutné pro jadernou fúzi. Některé laboratoře v dnešní době zkoumají, jestli podobný proces by byl vhodný pro získávání energie.

Z uvedených příkladů vidíme, že obecné znalosti o chování bublin v kapalinách jsou pro lidstvo prospěšné.



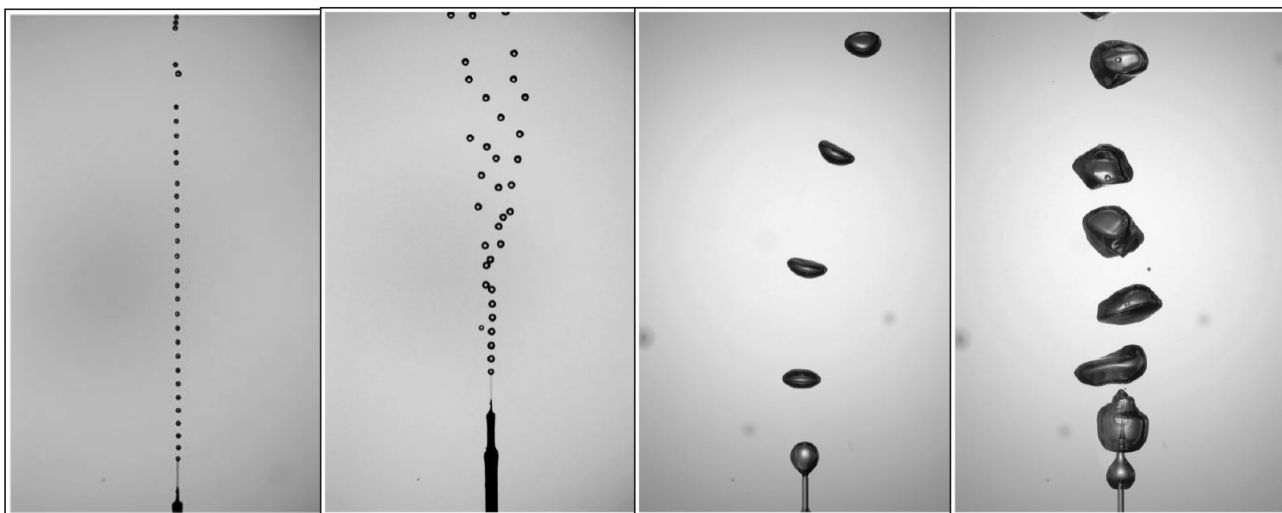
2. Střípky z mechaniky bublin

V příspěvku tohoto rozsahu samozřejmě nejsme schopni kompletněji obsáhnout problematiku tak rozsáhlou, jako je chování kapalin s bublinami. Uvedeme si proto jen několik poměrně izolovaných zajímavostí, které se týkají pohybu bublin v kapalinách.

2.1 Povrchové napětí

Látková vlastnost, která je z hlediska mechaniky bublin klíčová, je povrchové napětí σ . Je měřeno v [N/m] čili v [J/m²] a udává přebytek energie mezimolekulárních sil molekul kapaliny, které se nacházejí v blízkosti jejího povrchu, vůči molekulám nacházejícím se hluboko uvnitř kapaliny. Protože každá soustava molekul se snaží se zbavit jakékoliv „přebytečné“ energie, vede povrchové napětí k tomu, že zmenšuje povrch bubliny. Povrchové napětí se tedy chová podobně, jako pružný film stahující bublinu a má podobné mechanické důsledky: bublina se snaží si uchovat kulový tvar a tlak v jejím nitru je vyšší než v okolní kapalině.

Povrchové napětí je tím významnější, čím je bublina menší. Toto tvrzení snadno ukážeme tím, že odhadneme řady energií: bublina o průměru $2R$ nese povrchovou energii řádu $\sim 4\pi R^2 \cdot \sigma$, která je úměrná povrchu a tedy druhé mocnině velikosti bubliny. Naproti tomu ostatní formy energie jsou úměrné objemu, čili třetí mocnině rozměru (např. gravitační energie je $\sim 4/3\pi R^3 \cdot \Delta\rho gh$, kinetická energie kapaliny při pohybu bubliny je $\sim 1/3\pi R^3 \cdot \rho LU^2$). Vidíme tedy, že vliv povrchového napětí se vůči ostatním energiím zmenšuje s velikostí bubliny; naopak se zmenšováním bubliny jeho význam roste.



Obr. 1 – Fotografie bublin vznikajících na jehle. Velikosti bublin jsou přibližně 0.25 mm, 0.6 mm, ~ 3.5 mm a ~ 6 mm.

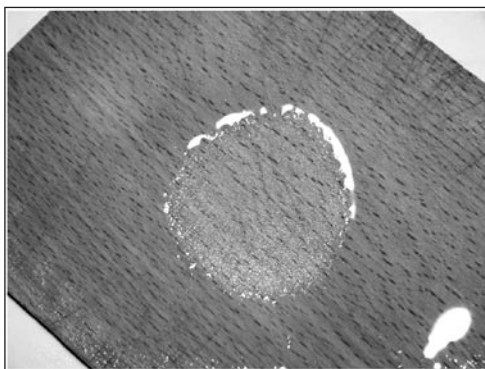
To se projevuje i na chování bublin (obr. 1). Malé bubliny (a podobně i kapky) jsou kulové, protože povrchové napětí překonává ostatní síly a drží bublinku v kulovém tvaru. Jak však velikost bubliny roste, ostatní síly začínají povrchové síly překonávat a bublina se deformuje, či se dokonce štěpí na menší bubliny.

Povrchové napětí je citlivé na nečistoty či příměsi v kapalině, zvláště na přítomnost povrchově aktivních látek (např. detergentů), které jej výrazně snižují. Přítomnost i malého množství těchto látek mění chování bublin, např. snižuje jejich stoupavou rychlost či zabraňuje rychlým změnám tvaru. Tyto dva jevy si zde vysvětlíme podrobněji.

2.2 Zpomalení stoupajících bublin povrchově aktivními látkami

Jestliže jsou v kapalině přítomny povrchově aktivní látky, mají jejich molekuly snahu adsorbovat k povrchu bubliny. Protože se kapalina na povrchu bubliny pohybuje, jsou molekuly povrchově aktivní látky unášeny do spodní části bubliny, kde se shromažďují. Protože povrchově aktivní látky povrchové napětí snižují, je povrchové napětí ve spodní části bubliny nižší než v horní.

Jakmile je na nějakém kapalinovém povrchu proměnlivé povrchové napětí, kapalina se rozpohybuje směrem od nižšího napětí k vyššímu. Tento jev nazýváme Marangoniho prouděním. Běžně jej pozorujeme např. v kuchyni při umývání nádobí (obr. 2): nanese-li na mokré dřevěné prkénko malou kapku jaru, vidíme, že se prkénko kolem kapičky vysuší. V okolí kapky jaru poklesne povrchové napětí; čistá voda ve vzdálenějších částech prkénka si uchová vyšší povrchové napětí a proto „odtáhne“ vodu z okolí kapky jaru pryč.



Obr. 2 – Demonstrace Marangoniho konvekce. Na kuchyňské prkénko byla nalita voda a potom byla do jeho středu na špičce nože nanese drobná kapka Jaru. Vidíme, že v důsledku Marangoniho proudění odtekla voda ze středu prkénka k jeho okrajům.

V případě bubliny, která stoupá v kapalině obsahující povrchově aktivní látky, dochází k podobnému jevu. V horní části bubliny je vyšší povrchové napětí než v její spodní části, kde se hromadí povrchově aktivní látky. Kapalina je tedy tažena nahoru, tj. proti směru proudění v okolí bubliny; tím se zpomalí i stoupavý pohyb bubliny. U malých bublin může v důsledku tohoto jevu rychlost poklesnout až o třetinu.

2.3 Zamezení rychlých změn tvaru povrchově aktivními látkami

Tvar větších bublin se během jejich stoupavého pohybu rychle mění; bubliny různých tvarů můžeme vidět např. na obrázku 1d. Pokud jsou však v kapalině přítomny povrchově aktivní látky, jsou tyto tvarové oscilace tlumeny.

To je opět důsledkem Marangoniho proudění. Pokud se bublina začne deformovat, v některých jejích částech se její povrch „natahuje“. V těchto místech jsou povrchově aktivní látky roztaženy na větší plochu, klesá zde jejich povrchová koncentrace a povrchové napětí tedy stoupá. Výsledné Marangoniho proudění působí proti původní změně, protože povrch se zvětšeným povrchovým napětím má snahu se opět zmenšit. Přítomnost povrchově aktivních látek tedy tlumí změny tvaru bublin.

2.4 Setrvačnost bublin

Řešíme-li pohyb bublin v kapalině, ukazuje se, že bubliny vykazují setrvačnost. To se může zdát být překvapivé, uvážíme-li, že hmotnost bubliny jako takové, tj. plynu v ní obsaženého, je velmi malá.

Setrvačné síly působící na bublinu nejsou dány hmotností plynu v bublině, ale hmotností pohybující se kapaliny v jejím okolí. Chceme-li uvést bublinu do pohybu, musíme uvést do pohybu i okolní kapalinu, která „vyklízí“ bublině prostor a zaplňuje naopak místa, ve kterých se předtím bublina nacházela. Pro kulovou bublinu vzdálenou od stěn nádoby lze ukázat, že má takovou setrvačnost, jakou by měla okolní kapalina o polovině objemu bubliny.

Dodejme, že podobně i tělesa pohybující se ve vzduchu mají setrvačnost, která je součtem setrvačnosti vlastního tělesa a okolního vzduchu. Ve většině případů (snad s výjimkou balonů apod.) však lze setrvačnost vzduchu zanedbat, protože je podstatně menší než setrvačnost vlastního tělesa.

3. Stav poznání

Shrňme si obecně, jaký je stav znalostí v oblasti chování kapalin s bublinami. Můžeme konstatovat, že fyzikální základy jsou již dlouho položeny: pro pohyb kapaliny i plynu v bublinách umíme napsat příslušné pohybové rovnice, které mají tvar parciálních diferenciálních rovnic. Pro rozhraní kapalina-plyn umíme napsat potřebné okrajové podmínky. Vzniklé rovnice umíme řešit, byť často jen pomocí numerické simulace s použitím počítačů.

Problém je však v tom, že řešení těchto rovnic je obtížné. S pomocí počítačů jsme schopni přímo vypočítat chování souboru nejvýše jednotek až desítek bublin. Vědci samozřejmě používají stále rostoucí výkon počítačů k řešení potřebných pohybových rovnic. V některých případech jsou navíc používány upravené pohybové rovnice, do kterých jsou vloženy další znalosti o chování kapalin s bublinami; tyto znalosti potom počítačům ušetří výpočetní čas a paměť a je tedy možno řešit složitější problémy. Bohužel takto upravené výpočetní modely nejsou příliš spolehlivé.

Naštěstí pro mnoho konkrétních situací lze vypracovat přibližná řešení pohybových rovnic. Ta mívají výhodu, že jsou jednoduchá a snadno aplikovatelná, navíc dávají fyzikální představu o dané situaci. Uvedme si případy elementárních situací, ve kterých jsou taková jednoduchá řešení známa:

- rychlost stoupající bubliny a její tvar (pro jistý rozsah velikostí bubliny a vlastností kapaliny)
- chování dvou bublin, které se vzájemně ovlivňují
- pohyb bubliny v malém kanálku
- chování bubliny při jejím nárazu na stěnu

Ovšem na druhou stranu je mnoho potřebných situací, ve kterých podobná elementární řešení známa nejsou; přitom taková řešení by byla potřebná:

- chování mnoha bublin při probublávání kapaliny; neumíme např. stanovit maximální rychlost probublávání, při které bubliny stoupají nejpomaleji, a je jich v kapalině nejvíce; přitom taková informace je podstatná pro návrh provozních zařízení v chemickém průmyslu
- při varu, kdy na dně nádoby roste parní bublina, neumíme spolehlivě stanovit rychlost jejího růstu; taková informace je přitom podstatná pro návrh kotlů apod.

Podobné otázky jsou předmětem výzkumu v laboratořích, které se studiem kapalin s bublinami zabývají.

4. Literatura

de Gennes P. et al.: *Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2003
Brennen C. E.: *Fundamentals of multiphase flows*. Cambridge University Press, 2003



Miloš Kmínek
VŠCHT Praha, Ústav počítačové a řídicí techniky
Technická 5, 166 28 Praha 6
Milos.Kminek@vscht.cz

1. Něco málo z historie řízení technologických procesů

V první polovině minulého století bylo řízení technologických procesů až na malé výjimky zcela v rukou lidské obsluhy. Měřicí přístroje byly umístěny na technologickém zařízení a tam se také jejich hodnoty odečítaly. Řízení procesů se provádělo ručně ovládacími prvky namontovanými rovněž přímo na aparátech. Univerzálně použitelné regulátory neexistovaly, kvalita řízení závisela na zkušenostech obsluhy. Archivace dat se prováděla ručně zápisem do formulářů, příkazy obsluze se stejně jako informace nadřazeným složkám předávaly písemně nebo ústně. Zjednodušeně můžeme říci, že se jednalo o místní měření a místní ruční řízení, „papírovou“ archivaci a „papírovou“ komunikaci směrem nahoru i dolů.

Zhruba koncem padesátých let začínají převažovat velíny, kam se z čidel dálkově přenášejí měřené hodnoty a odkud se rovněž dálkově provádějí řídicí zásahy. Ve velínech se umísťují univerzální regulátory, které automaticky zajišťují stabilizaci hodnot technologických veličin, a tím odstraňují nutnost lidské obsluhy přímo u výrobních aparátů. Centralizace informací do velínu umožňuje také lepší koordinaci výroby v jednotlivých částech technologie. Technicky je měření, regulace a ovládání založeno téměř výhradně na pneumatických prvcích pracujících se stlačeným vzduchem. Automatická archivace dat se provádí v grafické formě pomocí různých typů zapisovačů, kromě toho se data také zapisují do formulářů. Komunikace s nadřazenými složkami výroby zůstává "papírová".

Na přelomu šedesátých a sedmdesátých let začínají do řízení procesů vstupovat počítače. Jejich technická úroveň je však poměrně nízká, nejsou dostatečně spolehlivé, vyžadují klimatizované prostředí a poměrně početnou obsluhu. Jsou také velmi drahé. Uspořádání je obvykle takové, že jsou měřicí signály z celého závodu staženy do jednoho počítače, tam se vyhodnocují a ovládací signály se rozvádějí zpět do celého závodu. Hovoříme o tzv. centralizovaném počítačovém řízení. K přenosu informací se už používají elektrické signály, avšak přenosové cesty jsou náročné na kabeláž a velké problémy dělá rušení signálů. Přes všechny nevýhody se počítačové řízení dále rozvíjí, protože přináší do řízení novou kvalitu, zejména možnosti nejrůznějších výpočtů a bezprostřední využití jejich výsledků k řízení. Paměťová magnetická média umožňují automatickou archivaci velkých objemů dat a jejich snadné následné vyhodnocování. Komunikace se složkami řízení, které nejsou přímo napojeny na počítač, zůstává stále "papírová". Revoluci přináší vynález mikroprocesoru. V průběhu osmdesátých let dochází k bouřlivému vývoji mikropočítačů a samozřejmě i jejich aplikací v řízení. Umožňují konstruovat malé, odolné a energeticky nenáročné řídicí mikropočítače, které lze umísťovat přímo v provozu blízko technologických aparátů. Jsou do nich zavedeny měřicí signály a vycházejí z nich signály pro ovládání procesu, ovšem signálové cesty jsou krátké, a tedy levné a méně náchylné k rušení. Mikropočítače jsou rovněž schopné komunikovat mezi sebou digitálními linkami, takže lze vytvářet řídicí struktury potřebného rozsahu. Obsluha sleduje proces na monitoru a příkazy zadává z klávesnice. Hovoříme o distribuovaném řízení. Na úrovni řízení technologie se mohou vytvářet i nadřazené struktury, kde mikropočítače nejsou spojeny s procesem přímo, ale prostřednictvím digitální komunikace. Řeší úlohy koordinace, bilance, archivace apod. V takovém případě hovoříme o hierarchickém řízení. Veškeré komunikace související s řízením technologie probíhají elektronicky, "papírová" komunikace zůstává pouze směrem k a od ekonomické úrovně řízení.

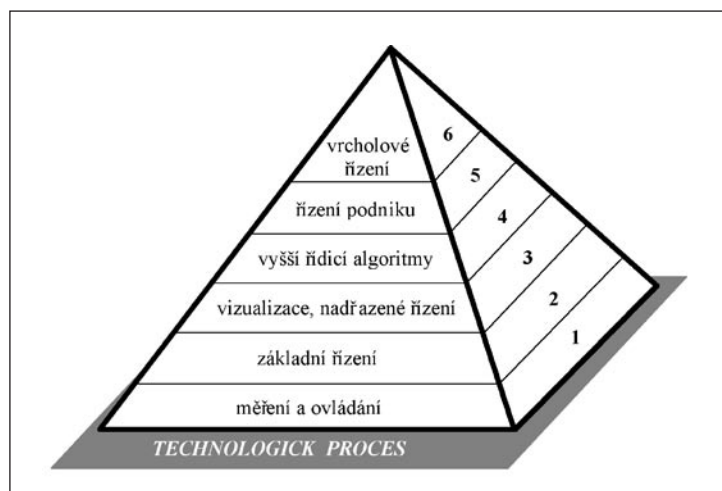
Rozvoj digitálních komunikačních systémů začínající v průběhu devadesátých let a trvající dodnes umožnil automatické propojení všech úrovní řízení od technologického procesu až po vrcholové struktury ekonomického řízení, a to



bez ohledu na geografické umístění jednotlivých úrovní. Tím může být zcela vyloučena "papírová" komunikace, která zůstává pouze tam, kde to vyžadují právní aspekty.

2. Struktura moderních řídicích systémů

Moderní řídicí systémy jsou distribuované a hierarchické. Jejich hierarchická struktura se obvykle vyjadřuje pyramidou, která je nakreslena na obrázku 1.



Obr. 1 Hierarchická struktura distribuovaného počítačového řízení

Základna pyramidy je v bezprostředním kontaktu s technologickým procesem. Vrstva označená **měření a ovládání** je tvořena čidly a ovládacími prvky montovanými na technologických aparáttech. Plní funkce spojené s měřením hodnot technologických veličin a jejich kontrolou a s realizací řídicích zásahů do průběhu procesu. Tato vrstva se v odborné terminologii nazývá **polní instrumentace**.

Vrstva **základní řízení** vykonává regulační funkce a logické řízení procesu. Může být také zařazena do polní instrumentace, pokud je příslušné technické zařízení umístěno přímo v provozu.

V další vrstvě **vizualizace** plní velmi důležitou funkci komunikace řídicího systému s operátorem technologie. Jedná se jednak o zobrazování stavu technologického zařízení, naměřených hodnot provozních veličin a jejich časových závislostí (tzv. trendů) apod., jednak o příjem a zpracování povelů operátora. Pod **nadřazené řízení** zahrnujeme složitější regulační postupy, diagnostiku průběhu procesu včetně předvídání a hlášení mezních a havarijních situací, různé doplňkové výpočty, řízení podle receptur atp. Do této vrstvy patří také archivace informací o průběhu procesu a o činnosti obsluhy do speciálních databází.

Do vrstvy **vyšší řídicí algoritmy** zařazujeme postupy řízení založené na bilančních propočtech, matematických modelech, optimalizačních postupech nebo na metodách umělé inteligence, jako jsou např. neuronové sítě nebo expertní systémy. Do těchto výpočtů často vstupují i informace z výše položených vrstev ekonomického řízení, které jsou podstatné pro vedení technologického procesu, jako jsou např. požadavky na skladbu vyráběného sortimentu, ceny surovin, energií a výrobků, skladové zásoby atp.

Vrstva **řízení podniku** zahrnuje veškeré funkce podnikového managementu, tj. nákup, prodej, skladové hospodářství, logistika atd., dále práce s databázemi, vedení ekonomických agend a sledování finančních toků. Generuje příkazy pro nižší hierarchické úrovně a vytváří informace potřebné pro vrcholové řízení.

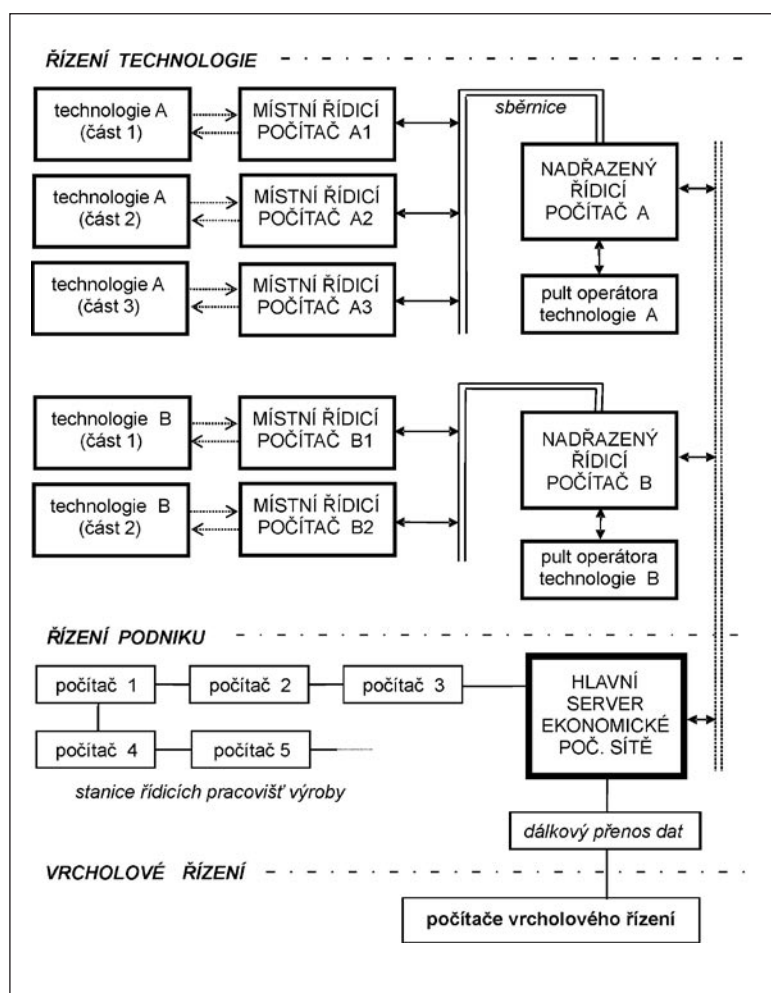
Na úrovni **vrcholového řízení** probíhá zpracování dat (tzv. data mining neboli dolování dat) jednak z podřízených úrovní, jednak z vnějšího ekonomického prostředí za účelem získání podkladů pro strategické rozhodování a plánování výroby a směrů dalšího rozvoje. Provádí se zde také marketing a samozřejmě se zpracovávají i veškeré potřebné agendy.

3. Technická realizace struktury řídicích systémů

Výše popsaná struktura se co do hierarchie a funkcí jednotlivých úrovní s postupem doby příliš nemění. Technický vývoj součástí řídicích systémů však má za následek podstatné změny v realizaci této struktury.

3.1 Klasická realizace

Na obrázku 2 je znázorněno jako příklad blokové schéma struktury řídicího a informačního systému původní a dnes již z technického hlediska v podstatě překonané koncepce. Na úrovni řízení technologie je vyznačeno několik dílčích částí dvou technologických linek a každá část je připojena na svůj místní řídicí počítač prostřednictvím analogových signálů. Z výše uvedené pyramidy to představuje první a druhou vrstvu zdola. Místní řídicí počítače jsou pro každou technologickou linku zvlášť připojeny digitální komunikací k nadřazeným řídicím počítačům. Ty pak realizují třetí a popřípadě čtvrtou vrstvu. Vše dohromady tvoří ucelenou část řídicího a informačního systému zabezpečující řízení technologického procesu.

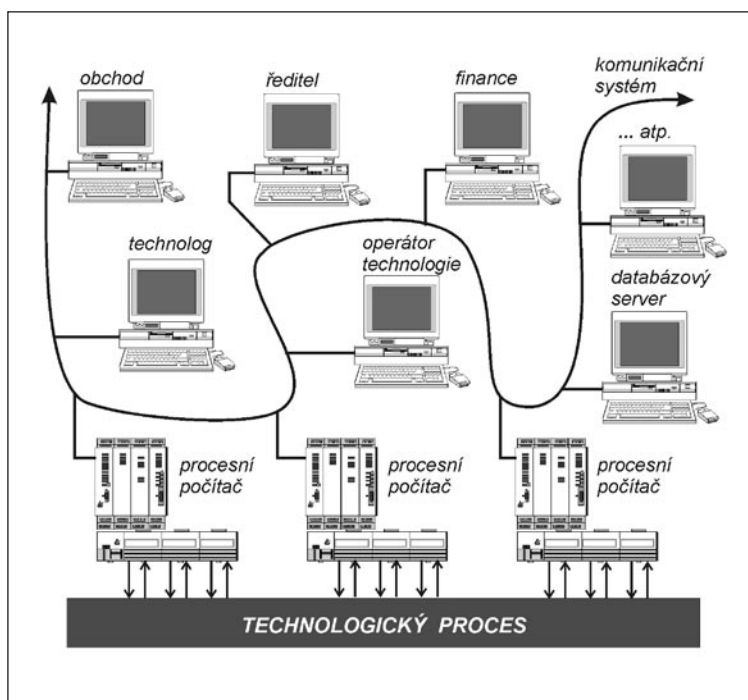


Obr. 2: Klasická bloková struktura počítačového řídicího a informačního systému

Na úrovni řízení podniku (vrstva 5) je počítačová síť ekonomických pracovišť podniku. Její server je digitální komunikací spojen s počítači technologické části řídicího a informačního systému, dostává potřebné informace z procesu pro jeho vyhodnocování a může odesílat zpět informace potřebné pro jeho řízení. Na server jsou napojeni jednotliví pracovníci ekonomického managementu.

Vrcholové řízení bývá obvykle umístěno ve vzdálené lokalitě, takže je napojeno nějakým způsobem vhodným pro dálkový přenos dat, např. po internetu. Na této úrovni (vrstva 6) je pak opět nějaká počítačová síť zabezpečující informační toky potřebné pro její fungování.

Zmíněná technická zastaralost této koncepce není v její struktuře, ale ve způsobech komunikace. Obsahuje vlastně čtyři komunikační spoje: mezi vrstvami 1 ↔ 2, 2 ↔ (3+4), (3+4) ↔ 5 a 5 ↔ 6. Každý tento spoj je založen na jiném principu a jiném technickém zařízení, což celý systém komplikuje, zdražuje, snižuje jeho flexibilitu a v konečném důsledku i celkovou spolehlivost. V tomto směru se také nejvíce uplatňuje technický vývoj.



Obr. 3 Struktura hierarchického řídicího systému s distribucí funkcí

3.2 Realizace založená na společné komunikaci a distribuci funkcí

Tento způsob technické realizace struktury počítačových řídicích systémů je stále aktuální a stále používaný, i když už existuje modernější. Je schématicky znázorněn na obrázku 3. Jejím základem je technické řešení komunikace mezi vrstvami 2, 3, 4, 5 a 6 jednotným způsobem, např. pomocí stejného principu, který se používá pro internet. K digitálnímu komunikačnímu systému jsou připojeny jednak procesní počítače, jednak počítače typu PC (tzv. pracovní stanice). Procesní počítače se hardwarově liší od pracovních stanic, jsou připojeny k polní instrumentaci standardními analogovými signály a obstarávají základní úroveň řízení (vrstva 2). Pracovní stanice jsou co do hardwarové koncepce stejné a jejich funkce a s ní souvi-

jející zařazení do určité vrstvy hierarchické struktury je dáno programovým vybavením, tedy softwarově.

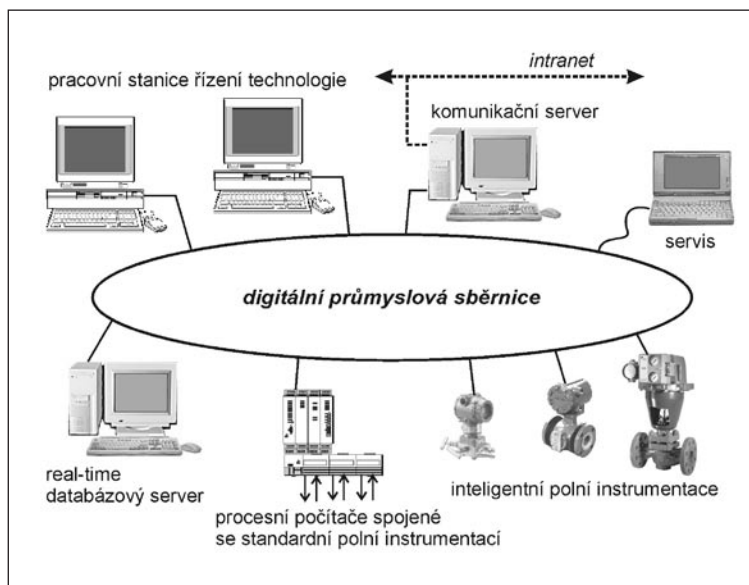
Základní předností tohoto technického řešení hierarchické struktury je flexibilita jak co do počtu pracovních stanic v každé vrstvě, tak i co do možností specializovaného programového vybavení těchto stanic podle požadovaných funkcí. Rovněž se v něm snadno provádějí změny podle aktuálních potřeb řízení výroby na všech úrovních.

3.3 Realizace založená na architektuře průmyslové sběrnice

Technické řešení využívající průmyslové komunikační sběrnice odpovídá současné úrovni vývoje technických prostředků pro řízení. Řeší zejména problematiku informačního propojení vrstev 1, 2, 3 a 4, tedy řízení technologie. Je spjata s používáním tzv. inteligentní polní instrumentace, tedy s čidly a ovládacími prvky vybavenými mikroprocesorem. Schéma je naznačeno na obr. 4. Základem je digitální komunikační sběrnice, která propojuje všechny prvky řídicího systému, které „umí“ digitálně komunikovat, tedy inteligentní polní instrumentaci, procesní počítače a pracovní stanice. Standardní polní instrumentace je k systému připojena analogovými signály prostřednictvím procesních počítačů. Každé zařízení připojené ke sběrnici má svou jedinečnou adresu umožňující individuální a obousměrnou komunikaci. Propojení a výměnu dat s vyššími (ekonomickými) vrstvami řízení č. 5 a 6 zajišťuje komunikační server. K průmyslové sběrnici je možné připojit trvale nebo dočasně i servisní počítač, jehož pomocí lze sledovat, diagnostikovat a popřípadě opravovat a modifikovat funkce jednotlivých prvků řídicího systému.

Novou kvalitou sběrnice architektury přináší především inteligentní polní instrumentace. Kromě digitálního přenosu informací o hodnotách provozních veličin a velikostech zásahů do procesu umožňuje vestavěný mikroprocesor řadu dalších funkcí. Tou základní je možnost programově měnit měřicí rozsahy čidel tak, aby bylo co nejlépe využito jejich přesnosti a citlivosti. Vestavěný mikroprocesor může být také vybaven programem pro regulaci, takže čidlo nebo akční člen může zároveň plnit regulační funkci a není třeba používat samostatných regulátorů.

Moderní automatické řízení technologických procesů



Obr. 4 Struktura řídicího systému s architekturou průmyslové sběrnice

Největší přínos inteligentní instrumentace je v oblasti diagnostiky a údržby zařízení. Přístroje mají naprogramované diagnostické postupy, kterými průběžně kontrolují svou činnost, informace archivují a jejich vyhodnocením ověřují správnost své funkce. Automaticky upozorní nejen na vznik závad, ale už i na zhoršování své funkce. Dokud tato možnost nebyla, prováděla se preventivní údržba tak, že se v určitých časových intervalech zařízení demontovalo a zkontrolovalo. Bylo-li třeba, tak se opravilo, ale často bylo v pořádku a demontáž a opětovná montáž

se prováděla zbytečně. Autodiagnostika eliminuje zbytečné údržbové práce a tím šetří značné množství finančních prostředků.

Existenci dvou komunikačních systémů v této struktuře lze považovat za jistý nedostatek. V současné době se tak začíná prosazovat internetový způsob komunikace i na úrovni průmyslové sběrnice, tzv. průmyslový ethernet. Hlavním jeho problémem je však kromě zatím menší spolehlivosti v náročných provozních podmínkách jeho bezpečnost, zejména proti cíleným útokům z internetu. Je to ale směr, který se bude určitě dále rozvíjet.

4. Personální zabezpečení návrhu a provozu řídicích systémů

Počítačový řídicí a informační systém se téměř vždy navrhuje „na míru“ dané technologii. I když jsou k dispozici hardwarové i softwarové stavebnice, tak je to práce náročná, vyžadující tým složený z pracovníků s různou specializací. Základní podmínkou funkčnosti týmu je schopnost komunikovat mezi sebou a operativně řešit vznikající problémy.

Pokud zůstaneme v oblasti chemického a potravinářského průmyslu, tak je dále uvedeno možné složení týmu pro **návrh, projekt a realizaci** rozsáhlejšího systému a požadované vzdělání a charakteristika činnosti jeho členů.

1. vedoucí týmu (projekt manažer)

vzdělání: VŠ, např. VŠCHT Praha - FCHI, obor Inženýrská informatika a řízení procesů,

činnost: řízení prací, koordinace činností, jednání s odběratelem, sledování harmonogramu prací; musí být schopen na potřebné odborné úrovni komunikovat se všemi členy týmu

2. technolog (zástupce budoucího provozovatele)

vzdělání: VŠ, např. VŠCHT Praha, obor odpovídající dané technologii,

činnost: uplatňování požadavků budoucího provozovatele, konzultace k technologickým problémům, prověřování funkčnosti systému z hlediska potřeb technologie při zkušebním provozu

3. specialista na technické vybavení řídicích systémů

vzdělání: VŠ, např. ČVUT – FEL, obor řízení,

činnost: návrh hardwarové konfigurace řídicího systému, výběr a umístění čidel a ovládacích prvků, ná-

vrh způsobu komunikace mezi jednotlivými částmi systému, příprava podkladů pro projekt, prověřování funkčnosti technických prvků ve zkušebním provozu

4. specialista na programové vybavení řídicích systémů

vzdělání: VŠ, např. VŠCHT Praha - FCHI, obor Inženýrská informatika a řízení procesů, nebo ČVUT – FEL, obor řízení,

činnost: návrh a realizace programového vybavení pro všechny úrovně řídicího systému podle požadovaných funkcí a ve spolupráci s odběratelem, prověřování funkčnosti programů při zkušebním provozu

5. specialista na ekonomické řízení výroby

vzdělání: VŠ, např. VŠCHT Praha - FCHI, obor Ekonomika a management, nebo odpovídající fakulty VŠE,

činnost: návrh datových struktur pro potřebu ekonomických úrovní řízení, návrh metod zpracování dat ve spolupráci s odběratelem, volba vhodného programového vybavení, prověřování funkčnosti příslušných částí systému ve zkušebním provozu

6. projektant řídicích systémů a elektro

vzdělání: VŠ, např. ČVUT – FEL,

činnost: projektová příprava instalace podle příslušných norem a předpisů

7. zástupci dodavatelů hardwarových i softwarových komponent řídicího systému, popřípadě technologického zařízení,

činnost: příprava nabídek, řešení obchodních záležitostí, poskytování potřebných informací všem členům týmu a odběrateli.

Pro všechny profese se doporučuje vysokoškolské vzdělání magisterského, nebo alespoň bakalářského stupně. Není tím však vyloučeno, že se zde nemohou uplatnit zkušení pracovníci se středoškolským vzděláním v příslušné oblasti.

Po ukončení zkušebního provozu a předání systému výše uvedený tým končí svou činnost a o jeho další provozování se stará odběratel. Potřebuje k tomu zajistit minimálně následující profese.

1. operátor technologie

vzdělání: podle náročnosti obsluhy od zaškolení až po VŠ

činnost: řízení technologie v běžném provozu, řešení nepředvídaných situací, nutná schopnost racionální úvahy a dobré orientace v provozu

2. technik

vzdělání: SŠ nebo VŠ podle náročnosti a rozsahu systému, kvalifikace elektro se zaměřením na hardware počítačových řídicích systémů, měření a regulaci,

činnost: běžná a profylaktická údržba, výměna komponent, v případě potřeby komunikace s dodavatelem hardware, návrhy na další rozvoj systému
(u menších aplikací lze řešit smluvním servisem u dodavatele hardware)

3. systémový programátor

vzdělání: SŠ nebo VŠ podle náročnosti a rozsahu systému, kvalifikace v oblasti programování řídicích systémů,

činnost: údržba programového vybavení, odstraňování případných chyb, modifikace algoritmů podle požadavků řízení technologie, další rozvoj systému
(u menších aplikací lze řešit smluvně s dodavatelem programového vybavení)

4. Závěr

Vývoj počítačových řídicích a informačních systémů zaznamenává trvalý vzestup jak po stránce technické, tak po stránce rozšiřování možností a funkcí. Perspektivní je zejména uplatňování metod umělé inteligence v řízení, kde je stále ještě „pole neorané“. Je to vhodný směr pro uplatnění mladých lidí se zájmem o techniku a aplikace počítačů. VŠCHT Praha nabízí dobré možnosti vzdělávání a následného uplatnění v tomto oboru, zejména v souvislosti se základní přípravou v oblasti chemických a biologických technologií.

Další informace:

Kadlec K., Kmínek M., Měřicí a řídicí technika
elektronický učební text, VŠCHT Praha, 2005
<http://uprt.vscht.cz/ucebnice/MRT>



Bedřich Košata
VŠCHT Praha
Technická 5, 166 28 Praha 6
Bedrich.Kosata@vscht.cz

1. Úvod

V rámci projektu *Jednotný programový dokument pro Cíl 3 regionu NUTS 2 hlavní město Praha (JPD 3.1)*, jednoho ze strukturálních fondů Evropské unie, jsou ve spolupráci Vydavatelství VŠCHT Praha a Laboratoře chemie a informatiky FCHT VŠCHT Praha s Masarykovou střední školou chemickou připravovány elektronické opory pro studium středoškolské chemie.

V roce 2006 bude ukončen první ze dvou roků běhu tohoto projektu a budou vytvořeny pracovní materiály, které by měly být v druhém roce testovány a nadále rozvíjeny. Připravovaná přednáška by měla především napomoci rozšíření povědomí středoškolských pedagogů a odborné veřejnosti o tomto projektu a napomoci tak jeho případnému zařazení do výuky na dalších středních školách.

Připravované materiály jsou zaměřeny na oblasti anorganické, organické a analytické chemie a obsahují jak výkladovou, tak procvičovací část. V žádné z oblastí se však materiály nesnaží nahrazovat papírové učebnice, ale doplňovat je v případech, kde elektronická podoba přináší výhody oproti klasickým knihám.

Rozsah látky zpracovaný v jednotlivých kapitolách byl určen na základě potřeb pedagogů zúčastněné MSSCH a se zaměřením na usnadnění přechodu studentů na chemicky zaměřené vysoké školy, zejména pak na VŠCHT Praha.

2. Obory

2.1 Anorganická chemie

Materiály pro anorganickou chemii jsou rozděleny do několika oblastí. Ve všech případech nejsou materiály striktně rozděleny na výkladovou a procvičovací část, ale nabízejí studentovi jednotlivé problémy v několika krocích a nechávají na něm, zda bude otázku řešit sám, či využije nápovědu dalšího kroku. Následující kapitoly stručně popisují jednotlivé tématické okruhy.

2.1.1 Vyčíslování rovnic

V této kapitole jsou studentovi slovně zadávány chemické rovnice k vyčíslení. Postup vyčíslování rozdělený do několika kroků (zápis rovnice pomocí vzorců, stanovení oxidačních čísel atd.) umožňuje studentovi zkontrolovat si svůj postup, nebo může případně sloužit i pro jeho vysvětlení. Rovnice jsou doplněny vedlejšími informacemi o druhu reakce, jejím případném praktickém využití apod.

2.1.2 Názvosloví

Kapitola obsahuje algoritimizovaný postup vytváření chemického názvu ze vzorce anorganické sloučeniny. Podobně jako v případě vyčíslování rovnic je možné postup rozdělený do několika dílčích kroků využít jak k výkladu pravidel systematického názvosloví, tak pro procvičování.

2.1.3 Elektronové vzorce

Tato kapitola se zaměřuje na procvičování schopnosti studentů nakreslit elektronový vzorec sloučeniny podle jejího lineárního vzorce. Zahrnuje v sobě postup pro správné určení struktury sloučeniny i algoritmus výpočtu formálních nábojů a počtu elektronových párů. Postup je opět rozdělen do několika kroků, které umožňují studentovi jeho přesnou kontrolu.

2.1.4 Prostorové uspořádání anorganických sloučenin

Kapitola je rozdělena na dvě menší části. V obou z nich jsou prostorové struktury molekul prezentovány v interaktivní podobě s možností otáčet s nimi ve třech rozměrech a měnit některá nastavení zobrazení.

- VSEPR – obsahuje prostorové zobrazení běžných koordinačních uspořádání, např. AB_2 , AB_4 , AB_2E_2 atp.
- vybrané sloučeniny - prostorové zobrazení několika desítek běžných sloučenin, např. H_2O_2 , N_2O , SO_3 , $COCl_2$ atp.

2.1.5 Průběh chemických reakcí

V této kapitole má student na základě obecných typů reakcí odhadnout průběh konkrétní zadané reakce. Jedná se například o neutralizace, oxidačně-redukční děje apod.

2.2 Organická chemie

Materiály pro organickou chemii jsou rozděleny na výkladovou a procvičovací část. Paralelně je probíraná látka rozdělena na tři podoblasti, které jsou popsány v následujících podkapitolách.

2.2.1 Názvosloví

Problém názvosloví je typickou ukázkou oblasti kde elektronické zpracování přináší výrazné výhody oproti klasické papírové učebnici. Propojením částí názvu s fragmenty pojmenovávaných molekul jsme vytvořili systém umožňující studentovi interaktivně sledovat, které části názvu a struktury si odpovídají. Stejně tak umožňuje systém rozfázovat postup vytváření názvu skládáním z jednotlivých částí.

Procvičovací část obsahuje podobně jako v ostatních případech sadu otázek různého typu (přiřadit molekule název – ať už výběrem z možností, či přímým zápisem, označit atom s číslem jedna, označit skupinu, která bude popsána příponou apod.), na něž student interaktivně odpovídá a systém jeho odpovědi vyhodnocuje, event. vysvětluje správnou odpověď. V průběhu testu má student neustále přehled o své úspěšnosti a po zodpovězení zvoleného množství otázek je mu předložena tabulka sumarizující jeho výsledky.

2.2.2 Reakce

Protože výkladová část pro chemické reakce by pouze duplikovala existující papírové knihy, byla v oblasti organických reakcí vytvořena pouze část procvičovací. Ta je podobně jako v případě názvosloví složena ze sady otázek, na které student postupně odpovídá. Protože jsou reakce rozříděny do několika kategorií (adice, substituce apod.), je možné nechat se zkoušet buď z celé látky nebo z jednotlivé kapitoly. Otázky jsou vždy vybírány náhodně, takže student vždy odpovídá na jinou množinu otázek. V případě špatné odpovědi je studentovi poskytnuta nápověda s případným odkazem na dostupnou literaturu.

2.2.3 Prostorová stavba a stereochemie

Tato kapitola bude ve výkladové části obsahovat „katalog“ 3D-struktur vybraných chemických sloučenin se zaměřením na strukturu jednotlivých funkčních skupin a strukturních fragmentů. Struktury budou zobrazeny v interaktivním okně, které umožňuje jejich otáčení, zvětšování a další změny zobrazení.

V této kapitole bude také zpracována problematika stereochemie, tedy určení absolutní konfigurace, překreslení struktur do Fischerovi projekce apod. Na tuto problematiku bude také zaměřena procvičovací část této kapitoly.

2.3 Analytická chemie

Podobně jako u ostatních oborů jsou materiály pro analytickou chemii rozděleny do několika podkapitol.

2.3.1 Důkazy

Tato kapitola bude obsahovat rejstříky běžných metod dokazování přítomnosti analytů. Díky propracovanému systému odkazů si bude student moci rychle a snadno udělat přehled o metodách stanovení konkrétních iontů či skupin nebo naopak zjistit v jakých důkazech se používá dané činidlo. K analytickým reakcím budou rovněž pro názornost připojeny barvy produktů.

2.3.2 Instrumentální metody

Kapitola bude obsahovat přehled běžných instrumentálních technik, způsoby jejich využití, informace o provedení měření, přípravě vzorků apod. Materiály budou obsahovat odkazy a srovnání, která umožní studentům lépe se zorientovat v záplavě používaných analytických metod.

2.3.3 Běžné vzorce a symboly

V této kapitole budou shrnuty běžně používané symboly a vzorce v analytické chemii. U vzorců bude kromě modelových výpočtů rovněž možnost interaktivního provedení výpočtu z uživatelem zadaných dat. Jednotlivé vzorce budou navzájem propojeny odkazy a umožní tak studentům snadno se v nich orientovat.

3. Závěr

Výukové materiály vytvořené v rámci výše zmíněného projektu byly připraveny na míru potřebám zúčastněné Masarykovy střední školy chemické. I přesto by však mohli najít uplatnění ve výuce středoškolské chemie i na jiných školách. Autoři přivítají jakékoli ohlasy a připomínky z řad středoškolských studentů i pedagogů.

4. Upozornění

Tento příspěvek popisuje stav projektu předpokládaný v září 2006. Vzhledem k uzávěrce sborníku k 12. 4. 2006 je možné, že skutečný stav k tomuto datu se bude v některých detailech lišit od zde popisovaného.

Po zveřejnění projektu budou veškeré informace a odkazy dostupné na stránkách *Vydavatelství VŠCHT Praha* (<http://vydavatelstvi.vscht.cz>).

5. Autorský tým

VŠCHT Praha: Eva Dibuszová, Iva Forstová, Irena Hoskovcová, Olga Smrčková, Michal Božoň, Jiří Jiráť, Bedřich Košata, František Liška, Pavel Matějka, Miloslav Nič, Jiří Svoboda, Karel Volka, Jiří Znamenáček.

MSSCH: Dagmar Kohoutová, Alena Kozlová, Zita Valentová, Jiří Zajíček.

Seznam účastníků



Absolonová	Lenka	Gymnázium Kladno
Adamec	Martin	Pedagogická fakulta UK, Karlovy Vary
Adamus	Tomáš	Matiční gymnázium, Ostrava
Báčovská	Leona	Gymnázium Jeseník
Bláhová	Jitka	Gymnázium S. Machara, Brandýs n/Labem
Bořanková	Kristina	Osmileté gymnázium Budánka, Praha
Březina	Kamila	Gymnázium Z. Wintra, Rakovník
Bubeníčková	Zdeňka	SPŠ, České Budějovice
Buchta	František	Gymnázium Olomouc-Hejčín
Čandová	Jana	Gymnázium Trhové Sviny
Částková	Daniela	Gymnázium Sokolov
Drápalová	Martina	Matiční gymnázium, Ostrava
Drexler	Dušan	Gymnázium Mariánské Lázně
Drlíková	Jana	Gymnázium, Zábřeh
Dvořáková	Marie	Gymnázium Kladno
Dvořáková	Jana	Gymnázium Dačice
Englišová	Vladimíra	Gymnázium Kladno
Fojtíková	Jana	Slovanské gymnázium, Olomouc
Grimmerová	Věra	Gymnázium, Jevíčko
Grinová	Drahomíra	SOŠE Sedlčany
Haišmanová	Blanka	Gymnázium Podbořany
Hájek	Milan	Gymnázium Olomouc-Hejčín
Hančová	Hana	Gymnázium V.Nováka, Jindřichův Hradec
Hanušová	Jitka	Gymnázium Kladno
Havlíková	Mária	Gymnázium J.Blahoslava, Přerov
Homuta	Jiří	SOU Liběchov, Mšeno
Honsová	Helena	SŠ a SOU řemesel a služeb, Tábor
Hrušková	Martina	SPŠ keramická, Bechyně
Chalupová	Miroslava	Gymnázium Dačice
Chmielová	Jana	Gymnázium Studentská, Havířov-Podlesí
Janichová	Magdalena	První obnovené reálné gymnázium, Praha
Jelínek	Jan	Slovanské gymnázium, Olomouc
Jeništová	Taťána	Gymnázium Frenštát p.Radh
Jirsáková	Jiřina	SPŠ SE, Liberec
Kalenský	Michal	Gymnázium Frýdlant
Kany	Renata	Biskupské gymnázium, Brušperk
Kašák	Václav	ISŠ Klatovy
Kirschnerová	Eva	SPŠ SE, Liberec
Klimešová	Věra	SPŠ, Hradec Králové
Kočanová	Jana	Gymnázium, Český Krumlov
Koničková	Andrea	Gymnázium Žatec
Kováříková	Alena	Gymnázium Benešov
Kryštof	Miroslav	Uherské Hradiště-Kunovice
Kubíčková	Blažena	Gymnázium Lad.Jaroše, Holešov
Kureš	Petr	Gymnázium, Benešov
Kůrka	Karel	SPŠ keramická, Bechyně
Lukešová	Eva	SPŠ potravinářské technologie, Praha





Seznam účastníků

Mahnelová	Jiřina	Gymnázium Rumburk
Malinová	Marie	Gymnázium Lad.Jaroše, Holešov
Marešová	Marie	VOŠ a SPŠE Fr.Křížika, Praha
Matějka	Petr	Gymnázium J.Š. Baara, Domažlice
Matušková	Jana	Gymnázium J.V.Jirsíka, České Budějovice
Maxová	Alena	VOŠ a SPŠ potravin.technol., Praha
Millionová	Hedvika	Gymnázium Cheb
Musílek	Luboš	SOŠ, SOU řemesel, Kutná Hora
Navrátil	Marek	Gymnázium Olomouc-Hejčín
Nováková	Dagmar	Gymnázium a SŠ, Jilemnice
Ondřejová	Radka	Gymnázium, Jablonec n/Nisou
Pátečková	Jindřiška	Gymnázium, Jevíčko
Pecháček	Karel	v důchodu, Prachatice
Pertlíčková	Alžběta	Gymnázium J.V.Jirsíka, České Budějovice
Podivínská	Miroslava	SOŠ, SOU a Učiliště služeb a spol.strav., Uher. Hradiště
Podivínský	Ladislav	SOŠ, SOU a Učiliště služeb a spol.strav., Uher. Hradiště
Pokorná	Daniela	Gymnázium Boskovice
Psíková	Šárka	Gymnázium Otrokovice
Rábová	Zuzana	Gymnázium Hranice, Hustopeče n/Bečvou
Ručková	Marie	Gymnázium Frenštát p.Radh
Řežábová	Eva	SŠ obchodu,služeb a podnikání, České Budějovice
Scheuerová	Věra	Gymnázium K.Vary
Sklenářová	Hana	Křesťanské gymnázium, Praha
Strádalová	Jana	SPŠ sděl.techniky, Praha
Sloup	Radek	Gymnázium Sušice
Šimek	Pavel	Gymnázium a SOŠ Jaroměř
Šálený	Jiří	Gymnázium Týn nad Vlt.
Šimánková	Ludmila	Gymnázium J.Jungmanna, Litoměřice
Šrůtková	Ludmila	Gymnázium, Pelhřimov
Šuláková	Miriam	Církevní gymnázium sv.Voršily, Kutná Hora
Šulcová	Renata	Přírodovědecká fakulta UK, Praha
Ullrichová	Iva	SPŠ a SOU Hranice
Ulrichová	Alena	Gymnázium, České Budějovice
Vaňková	Zuzana	SPŠ potravinářské technologie, Praha
Vermiřovský	Jan	Matiční gymnázium, Ostrava
Veselá	Lenka	Gymnázium Arabská, Praha
Vít	Jan	Gymnázium Sokolov
Vlk	Zbyněk	Gymnázium Zábřeh
Vosecký	Luboš	Gymnázium Mariánské Lázně
Vrkočová	Martina	ZŠ Šilheřovice, Ostrava
Vyoralová	Taťána	SPŠ elektrotechnická, Havířov
Vysopalová	Halina	Gymnázium Žatec
Vytřasová	Marcela	Gymnázium Na Zatlance, Praha
Zimmelová	Anna	SŠPU a VOŠ Hodonín
Zvěřinová	Vladimíra	Gymnázium Voděradská, Praha
Žárská	Renata	Gymnázium Frenštát, Frenštát p. R.
Žemličková	Viera	Gymnázium, Jablonec n. Nisou





Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5
166 28 Praha 6 – Dejvice
Tel.: 220 441 111
www.vscht.cz

Fakulta chemické technologie
Děkanát fakulty
Tel./fax: 220 443 768
e-mail: studium.fcht@vscht.cz
www.vscht.cz/fcht

Fakulta technologie ochrany prostředí
Děkanát fakulty
Tel./fax: 220 443 276
e-mail: studium.ftop@vscht.cz
www.vscht.cz/ftop

Fakulta potravinářské a biochemické technologie
Děkanát fakulty
Tel./fax: 220 443 890
e-mail: studium.fpbt@vscht.cz
www.vscht.cz/fpbt

Fakulta chemicko-inženýrská
Děkanát fakulty
Tel./fax: 220 443 891
e-mail: studium.fchi@vscht.cz
www.vscht.cz/fchi

Pořádáním 20. ročníku letní školy byla pověřena Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT Praha.









Poznámky





