

MĚŘENÍ A SYSTEMATICKÉ ZPRACOVÁNÍ NĚKTERÝCH FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POLUTANTŮ

VLASTIMIL RŮŽIČKA, KVĚTOSLAV RŮŽIČKA
a MILAN ZÁBRANSKÝ

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: vlastimil.ruzicka@vscht.cz

Došlo dne 22.I.2002

Klíčová slova: organické polutanty, tlak nasycených par, tepelná kapacita, osud látek v životním prostředí

Obsah

1. Úvod
2. Studované látky
3. Použitá zařízení
 - 3.1. Měření tlaku nasycených par
 - 3.2. Měření tepelných kapacit a entalpií tání
4. Zpracování dat
 - 4.1. Literární rešerše a vlastní měření
 - 4.2. Simultánní korelace tlaku nasycených par a termálních dat
 - 4.3. Výsledky zpracování dat, doporučená data
5. Závěr

1. Úvod

V rámci celosvětového trendu ochrany životního prostředí jsme se zaměřili na přípravu doporučených dat pro některé fyzikálně-chemické vlastnosti organických polutantů. Z řady fyzikálně-chemických vlastností, které řídí osud látek v životním prostředí, jsme zvolili tlak nasycených par nad tuhou a kapalnou fází. Ten určuje distribuci látky mezi vodu a vzduch, dvě ze čtyř nejdůležitějších částí, na něž se životní prostředí v obecných představách dělí.

V otevřené, tedy veřejně přístupné literatuře, je k dispozici několik datových kompendií, databází a monografií doprovázených sbírkami dat, které uvádějí údaje tlaku nasycených par nejčastěji ve formě parametrů korelační rovnice pro několik tisíc látek. Menší část z uvedených děl obsahuje zhodnocená data, která představují jedinečný údaj obvykle vzniklý kritickým rozbořem a posouzením několika z literatury převzatých údajů. Jiná obsahují pouhý výčet hodnot převzatých většinou z původních časopiseckých prací. Výčet údajů postrádá jakékoliv kritické zhodnocení, což výrazně omezuje využití; v řadě případů se uvedená data významně liší, a bez hlubokých znalostí a zkušeností a případně bez pomoci dalších termodynamických údajů je obtížné vybrat správnou hodnotu. Typickým představitelem této skupiny děl jsou dvě datová kompendia velmi často využívaná a citovaná specialisty na problematiku životního prostředí: Howard¹ a Mackay a spol.²

Na příkladu 1,4-dichlorbenzenu ukážeme, jak rozdílné údaje o tlaku nasycených par je možné nalézt ve dvou zmíněných datových kompendiích. Zatímco Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals¹ uvádí při teplotě 25 °C jedinou hodnotu 1,76 torr (235 Pa), Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals² udává 15 vzájemně značně odlišných hodnot v rozmezí od 48 do 266 Pa. Roháč a spol.³ uvádí hodnotu 136 Pa získanou simultánním zpracováním vlastních a literárních dat tlaku nasycených par a termálních veličin. Autoři ani jednoho z obou citovaných kompendií^{1,2} neuvádějí žádný z přímých experimentálních údajů tlaku nasycených par, které ve svém zpracování použili Roháč a spol.³ Data tlaku nasycených par z kompendia Mackay a spol.² jsou uvedena v tabulce I.

Pro přípravu dat jsme zvolili cestu experimentálního stanovení hodnot tlaku nasycených par a některých termálních veličin s využitím adekvátních metodik a zpracování vlastních a z literatury převzatých dat pomocí exaktních vztahů. Výsledkem jsou pak doporučená data uvádějící jediný údaj doprovázený zhodnocením jeho kvality vyjádřeném obvykle relativní nebo absolutní chybou údaje.

2. Studované látky

Při výběru studovaných látek jsme se řídili aktuální potřebností dat. Studované látky byly vybírány z několika seznamů prioritních kontaminantů^{4–7}. Při výběru jsme dále zjišťovali, jaká data jsou pro látky v literatuře dostupná, jaká je kvalita dat, jaký je vzájemný rozptyl dat v případech, kdy byla k dispozici data z různých literárních pramenů. V neposlední řadě jsme posuzovali také dostupnost látek v množství dostatečném pro naše experimenty. Všechny námi dosud studované látky jsou syntetickými produkty a do životního prostředí se dostávají vlivem lidské činnosti. Dosud byly studovány tyto skupiny látek: chlorbenzeny (1,2-, 1,3-, 1,4-dichlorbenzen, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-trichlorbenzen, pentachlorbenzen), estery kyseliny ftalové (dimethyl, diethyl, dibutyl, benzylbutyl, bis(2-ethylhexyl)), monochlorfenoly (2-, 3-, 4-chlorfenol) a methylaniliny (2-, 3-, 4-methylanilin).

3. Použitá zařízení

3.1. Měření tlaku nasycených par

Tlak nasycených par byl měřen na třech různých pracovištích třemi různými metodami: statickou metodou v rozmezí tlaků 1 Pa až 56 kPa, dynamickou metodou v tlakovém intervalu od 3 do 105 kPa a Knudsenovou efuzní metodou v tlakovém intervalu od 0,1 do 1 Pa. Uvedené metody jsou komplementární v měřeném tlakovém rozmezí.

Pro měření statickou metodou byla použita aparatura postavená na Ústavu fyzikální chemie VŠCHT Praha^{8,9}, nedávno výrazně modernizovaná^{10,11}, pro jejíž konstrukci sloužila ja-

Tabulka I

Tlak nasycených par tuhého 1,4-dichlorbenzenu (teplota tání $\approx 53\text{ }^{\circ}\text{C}$) při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak jej uvádí Mackay a spol.³⁷

Tlak nasycených par	Získáno	Lit.
90,2	extrapolací	Weast, ed.: <i>Handbook of Chemistry and Physics</i> . 53 th ed., 1972–73.
235	citováno	Hine, Mookerjee: <i>J. Org. Chem.</i> 40, 292 (1975).
53,3	citováno	Haque: <i>Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals</i> , str. 47. Michigan 1980.
133	citováno	Neely: <i>Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals</i> , str. 287. Michigan 1980.
90	citováno	Mackay a spol.: <i>Environ. Sci. Technol.</i> 16, 645 (1982).
125,6	odhadnuto	Mackay a spol.: <i>Environ. Sci. Technol.</i> 16, 645 (1982).
134	odhadnuto	Arbuckle: <i>Environ. Sci. Technol.</i> 17, 537 (1983).
128	extrapolací	Boublík a spol.: <i>Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals</i> , str. 379., 1984.
243	extrapolací	Dean, ed.: <i>Lange's Handbook of Chemistry</i> , 13 th ed. New York 1985.
86,7	„sycení plynem“ ^a	Chiou, Shoup: <i>Environ. Sci. Technol.</i> 19, 1196 (1985).
47,5	citováno	Mackay a spol.: <i>Chemosphere</i> 14, 335 (1985).
235	citováno	Riddick a spol.: <i>Organic Solvents</i> , 4 th ed. New York 1986.
140	extrapolací	Stephenson, Malanowski: <i>Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds</i> . New York 1987.
266	vybráno	Suntio a spol.: <i>Rev. Environ. Contam. Toxicol.</i> 103, 1 (1988).
173	vybráno	Suntio a spol.: <i>Chemosphere</i> 17, 1249 (1988).

^a Z citované práce zabývající se sorpcí par organických látek na půdách není patrné, odkud byla hodnota tlaku nasycených par získána; zřejmě převzata z *Handbook of Chemistry and Physics* (ed. Weast)

ko vzor statická aparatura v laboratoři prof. Jose na univerzitě Claude Bernarda (UCB) v Lyonu (Francie)^{12,13}. Statická aparatura na UCB dovoluje měření až do tlaků 200 kPa a byla na ní provedena rovněž některá naše měření. Aparatura na VŠCHT Praha je určena pro měření v teplotním intervalu od -50 do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v tlakovém rozmezí od 1 Pa do 101 kPa, ale vzhledem k přesnosti měření teploty je využívána pouze do tlaku zhruba 1 kPa. Chyba v měření teploty $\Delta T = 0,03\text{ K}$ a chyba v měření tlaku $\Delta p = 0,5\text{ }%$ pro tlaky vyšší než 1300 Pa, $\Delta p = 1,5\text{ }%$ v rozmezí tlaků 100 až 1300 Pa a $\Delta p \geq 2\text{ }%$ pro tlaky pod 100 Pa (cit.⁹).

Měření na dynamické aparatuře metodou komparativní ebulliometrie¹⁴ byla realizována na pracovišti Ústavu chemických procesů AV ČR (dále ÚCHP). Aparatura pracuje v teplotním intervalu od 30 do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v tlakovém intervalu od 3 do 105 kPa s chybou měření teploty $\Delta T = 0,01\text{ K}$ a tlaku $\Delta p = 0,05\text{ }%$.

Knudsenova efuzní aparatura¹⁵ na univerzitě Porto (UP) v Portu (Portugalsko) byla využita zatím pouze pro měření několika organických látek, které jsou používány pro nepřímou kalibraci tlakových čidel ve statické aparatuře¹⁶. Knudsenova efuzní aparatura na UP umožňuje měření v rozmezí teplot od 20 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v tlakovém intervalu od 0,1 do 1 Pa s chybou měření $\Delta T = 0,01\text{ K}$, $\Delta p = 2\text{ }%$.

3.2. Měření tepelných kapacit a entalpií tání

Tepelné kapacity a entalpie tání čistých látek v kondenzovaném stavu byly dosud měřeny na třech kalorimetrech francouzské firmy SETARAM.

Kalorimetr C-80 SETARAM umístěný na Ústavu fyzikální chemie VŠCHT umožňuje měření v teplotním intervalu od 30 do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kalorimetr¹⁷ pracuje na principu měření tepelného toku termočlávkovou baterií mezi dvěma kalorimetrickými nádobkami, referenční a měrnou, o vnitřním objemu každé z cel $9,5\text{ cm}^3$. Typické měření se provádí tzv. „krokovou metodou“ spočívající v měření tepelného toku při zvýšení teploty o 5 až 10 K s rychlostí ohřevu $0,2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Relativní chyba měření je menší než 1 %.

Tepelně-vodivostní kalorimetr Micro DSC II SETARAM pracuje na stejném principu jako výše uvedený kalorimetr C-80, experimenty lze provádět v intervalu od -20 do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, s celami o vnitřním objemu cca 1 cm^3 . Relativní chyba měření je menší než 0,5 %. Měření byla prováděna na Technické univerzitě Bergakademie Freiberg (SRN), za použití metody diskontinuálního náhřevu¹⁸.

Proudově kompenzovaný kalorimetr DSC 141 SETARAM, pracující ve velmi širokém teplotním rozsahu, byl využit pro měření tepelných kapacit v tuhé fázi v rozsahu od 133 K do laboratorní teploty. Měření se provádí v hliníkovém kelímku obsahujícím cca 100 mg látky. Protože kelímek není možné dokonale utěsnit, jsou měření tepelných kapacit vhodná jen pro látky, které mají v oboru měřených teplot velmi nízký tlak nasycených par. Měření¹⁸ byla prováděna na Technické univerzitě Bergakademie Freiberg (SRN), s rychlostí ohřevu $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Vzhledem k dosavadním malým zkušenostem a nedokončeným testům na využití kalorimetru DSC 141 SETARAM pro měření tepelných kapacit byla chyba měření odhadnuta na 3 % v rozmezí teplot od 203 do 293 K a na 5 % v rozmezí teplot od 133 do 203 K .

4. Zpracování dat

4.1. Literární rešerše a vlastní měření

Pro každou látku byl před zahájením experimentů připraven přehled dostupných experimentálních dat. Jako hlavní zdroj dat pro tlak nasycených par čistých látek sloužily monografie Dykyje a spol.^{19,20}, Boublika a spol.²¹ a průběžně aktualizovaná datová kompilace TRC Tables^{22,23}. Takto získaný přehled byl ještě doplněn o rešerši z Chemical Abstracts.

Monografie Zábranského a spol.²⁴ a její aktualizace²⁵ byly kompletním zdrojem údajů pro tepelné kapacity čistých látek – kapalin. Tepelné kapacity tuhých látek byly převzaty jednak z vlastní databáze CDATA vyvinuté v Ústavu fyzikální chemie (cit.²⁶), jednak z původních článků. Potřeba nových údajů byla pak posouzena z kriticky zhodnocených literárních dat.

Monografie Majera a Svobody²⁷ s kriticky vybranými údaji pro takřka 800 látek byla hlavním zdrojem dat o výparné entalpii; data z monografie byla doplněna o aktuální údaje z průběžně prováděné rešerše²⁸ stejně tak jako sublimační entalpie.

Tepelné kapacity čistých látek ve stavu ideálního plynu byly získány převážně z monografie Frenkela a spol.²⁹, ve které jsou uvedeny parametry korelační rovnice pro zhruba 3000 látek. Pro několik látek neuvedených ve Frenkelově monografii byly tepelné kapacity ve stavu ideálního plynu odhadnuty³⁰.

4.2. Simultánní korelace tlaku nasycených par a termálních dat

Po provedených experimentech byla vlastní data spolu s daty převzatými z literatury zpracována metodou simultánní korelace tlaku nasycených par a termálních dat: výparné entalpie a rozdíly tepelných kapacit nasycené páry a nasycené kapaliny (pro rovnováhu kapalina–pára), případně sublimační entalpie a rozdíly tepelných kapacit nasycené páry a tuhé látky (pro rovnováhu tuhá látka–pára). Cílem simultánní korelace je určit tlak nasycených par vysokovroucích organických látek v okolí teplot zajímavých z hlediska řešení problematiky životního prostředí, tedy zhruba od –40 do 50 °C. K tomu se využívají exaktní vztahy mezi některými termodynamickými veličinami (odvození viz např. Růžička a Majer³¹). Metoda simultánní korelace umožňuje také posoudit, zda jsou tlaky nasycených par a odpovídající termální veličiny vzájemně termodynamicky konzistentní. Pak je možné provést kritické zhodnocení dostupných experimentálních dat, vyloučit data zjevně zatížená systematickými chybami a vybrat doporučená data představující objektivně nejpřesnější a nejsprávnější údaje o tlaku nasycených par (resp. sublimačním tlaku) a výparné (resp. sublimační) entalpii. Pro aplikaci metody simultánní korelace jsou potřebná kromě nejčastěji měřených střednětlakých hodnot tlaku nasycených par obvykle dobře dostupná termální data, výparné nebo sublimační entalpie a tepelné kapacity kapaliny, tuhé látky a ideálního plynu.

Byly popsány vizuální testy pro posouzení nahodilých a systematických chyb experimentálních dat tlaku nasycených par. Jsou to testy podle Aima (viz Nielsen³²) nebo podle Oonka a spol.³³, ve kterých se transformují data tlaku nasycených par tak, aby byl zvýrazněn rozdíl mezi subjektivně zvolenou „správnou křivkou“ a jednotlivými experimentálními body. Cílem takového testu je oddělit správná experimentální data, která

leží na vyhlazené křivce nebo v její blízkosti, od ostatních údajů tlaku nasycených par, které jsou zřejmě zatíženy systematickými nebo nahodilými chybami. Posouzení správnosti dat a vyloučení chybných dat je subjektivní; na rozdíl od metody simultánní korelace a dalších v předchozím odstavci zmíněných postupů není založeno na exaktních vztazích.

V další části je stručně popsána námi používaná metoda simultánní korelace. Její podrobné odvození je uvedeno v práci³¹. Zavedeme-li pro podíl výparné entalpie ΔH_{vyp} (resp. sublimační entalpie) a rozdílu kompresibilitních faktorů páry a kapaliny (resp. tuhé látky) Δz_{vyp} veličinu $\Delta H' = \Delta H_{\text{vyp}} / \Delta z_{\text{vyp}}$ a pro teplotní derivaci $\Delta H'$ podél křivky nasycení veličinu $\Delta C' = (d\Delta H' / dT)_{\text{nas}}$, pak pro ně lze odvodit vztahy:

$$\Delta H' = RT^2 (d \ln p^\circ / dT)_{\text{nas}} \quad (1)$$

$$\Delta C' = 2RT (d \ln p^\circ / dT)_{\text{nas}} + RT^2 (d^2 \ln p^\circ / dT^2)_{\text{nas}} \quad (2)$$

Pro veličiny $\Delta H'$ a $\Delta C'$ je možné odvodit také následující vztahy:

$$\Delta H' = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{1 + \frac{p^\circ}{RT} (B - V^{(1)})} \quad (3)$$

$$\Delta C' = \Delta C_{\text{vyp}} - T p^\circ \frac{d^2 B}{dT^2} - 2T \frac{d(B - V^{(1)})}{dT} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{nas}} - T(B - V^{(1)}) \left(\frac{d^2 p}{dT^2} \right)_{\text{nas}} \quad (4)$$

kde $\Delta C_{\text{vyp}} = C_p^\circ - C_p^l$ je rozdíl tepelné kapacity ideálního plynu a tepelné kapacity kapaliny (pro rovnováhu kapalina–pára), případně tepelné kapacity tuhé látky (pro rovnováhu tuhá látka–pára). Rovnice (3) a (4) platí za předpokladu, že stavové chování plynné fáze je pod normální teplotou varu možné popsat s dostatečnou přesností pomocí viriální stavové rovnice s druhým viriálním koeficientem B .

Zvolíme-li vhodnou korelační rovnici pro popis závislosti tlaku nasycených par na teplotě, můžeme veličiny $\Delta H'$ a $\Delta C'$ vypočítat z této rovnice pomocí vztahů (1) a (2). Veličiny $\Delta H'$ a $\Delta C'$ lze také vypočítat z termálních údajů a dat o tlaku nasycených par podle vztahů (3) a (4). Můžeme tedy simultánně korelovat tlak nasycených par (resp. sublimační tlak par), výparnou entalpii (resp. sublimační entalpii) a rozdíl ΔC_{vyp} . Výsledkem takové korelace jsou parametry zvolené korelační rovnice pro závislost tlaku nasycených par na teplotě. Parametry takové rovnice jsou získány minimalizací objektivní funkce S , která je definována jako:

$$S = \sum_{i=1}^t \frac{(\ln p^{\circ \text{exp}} - \ln p^{\circ \text{vyp}})_i^2}{\sigma_i^2 \ln p^\circ} + K_H^2 \sum_{j=1}^u \frac{(\Delta H^{\circ \text{exp}} - \Delta H^{\circ \text{vyp}})_j^2}{\sigma_j^2 \Delta H'} + K_C^2 \sum_{k=1}^v \frac{(\Delta C^{\circ \text{exp}} - \Delta C^{\circ \text{vyp}})_k^2}{\sigma_k^2 \Delta C'} \quad (5)$$

Tabulka II

Přehled měření tlaku nasycených par a tepelných kapacit studovaných látek na jednotlivých pracovištích

Látka	Tlak nasycených par ^a			Tepelná kapacita ^a	
	VŠCHT	UCB Lyon	ÚCHP AV ČR	VŠCHT	TU BAF
1,2-Dichlorbenzen		[38]	[39]	[3]	
1,3-Dichlorbenzen		[38]	[39]	[3]	
1,4-Dichlorbenzen		[38]	[39]	[3]	
1,2,3-Trichlorbenzen		[38]		[3]	
1,2,4-Trichlorbenzen			[39]	[3]	
1,3,5-Trichlorbenzen		[38]		[3]	
Pentachlorbenzen		[38]		[3]	
Dimethylftalát	[17]	[17]	[17]	[17]	[17]
Diethylftalát	[9]	[9]	[9]	[40]	[40]
Dibutylftalát	[9]	[9]		[40]	
Benzylbutylftalát	[9]			[40]	
Bis(2-ethylhexyl)ftalát	[9]			[40]	
2-Chlorfenol		[9]	[9]		[41]
3-Chlorfenol	[9]				[41]
4-Chlorfenol	[9]				[41]
2-Methylanilin	[9]			[18]	[18]
3-Methylanilin	[9]			[18]	[18]
4-Methylanilin	[9]			[18]	[18]

^a Čísla v hranatých závorkách odpovídají příslušnému literárnímu odkazu

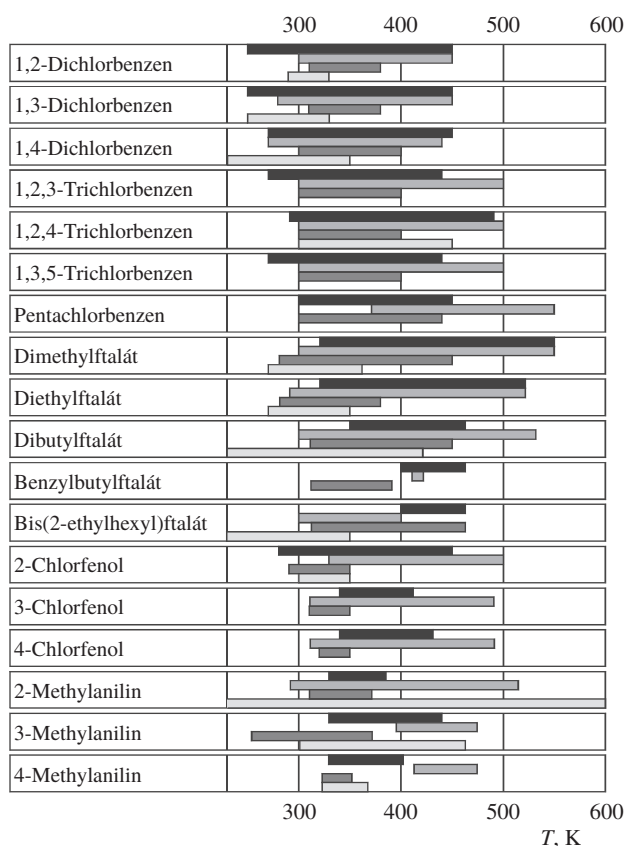
Pro závislost tlaku nasycených par na teplotě byla pro svou flexibilitu vybrána na základě rozsáhlých testů³⁴ tříparametrová Coxova rovnice se dvěma nastavitelnými parametry T_0 a p_0 (tyto zvolené parametry charakterizují referenční bod, nejčastěji trojný bod):

$$\ln\left(\frac{p^\circ}{p_0}\right) = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \exp(A_0 + A_1T + A_2T^2) \quad (6)$$

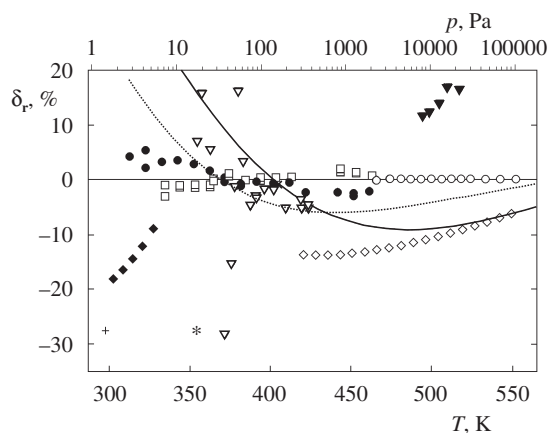
4.3. Výsledky zpracování dat, doporučená data

V tabulce II je uveden přehled námi změřených nových experimentálních dat s udáním literárního odkazu na jejich publikaci. Ve většině v tabulce uvedených prací jsou doporučená data tlaku nasycených par uvedena ve formě parametrů Coxovy rovnice (6), v tabelární formě jsou uvedeny výparné nebo sublimační entalpie většinou při teplotě 25 °C a při teplotě trojného bodu. Z parametrů Coxovy rovnice je možné vypočítat výparnou nebo sublimační entalpii při libovolné teplotě v intervalu platnosti s použitím rovnic uvedených např. v práci³¹.

Obr. 1 udává teplotní rozsahy dat převzatých z literatury a dat námi naměřených na výše uvedených pracovištích. Po prohlédnutí tohoto obrázku si čtenář položí logickou otázku: proč autoři této práce měřili tam, kde byla již v literatuře data k dispozici, někdy dokonce i v širším teplotním intervalu, než ve kterém byla nová měření provedena. Odpověď lze nalézt na obr. 2. Řada v literatuře publikovaných dat tlaku nasyce-



Obr. 1. Porovnání rozsahu teplot měření u nových a literárních experimentálních údajů; ■ nová data tlaku nasycených par, □ literární data tlaku nasycených par, ■ nová data tepelných kapacit, □ literární data tepelných kapacit



Obr. 2. Odchylkový graf tlaků nasycených par dimethylesteru kyseliny ftalové, ▽ 37Gar/Bre, × 49Bru/She, ▼ 64Sch, + 85How/Ban, ○ ÚCHP, ◆ 48Sma/Sma, ◇ 59Ole, * 82Xin/Hua, ● Lyon, □ VŠCHT, 92Dau/Dan, — 98Joh (37Gar/Bre = Gardner G. S., Brewer J. E.: *Ind. Eng. Chem.* 29, 179 (1937); 48Sma/Sma = Small P. A., Small K. W.: *Cowley. P. Trans. Faraday. Soc.* 44, 810 (1948); 49Bru/She = Bruner W. M., Sherwood L. T. J.: *Ind. Eng. Chem.* 41, 1653 (1949); 59Ole/Mar = Olevskii V. M., Martynenko R. L., Pogodina M. O., Kuzmina N. V., Sokolova T. K.: *Trudy GIAP* 10, 93 (1959); 64Sch = Schröder E.: *Plaste Kautsch* 11, 205 (1964); 82Xin/Hua = Xing Y. D., Huang N. Z.: *J. Org. Chem.* 47, 140 (1982); 85How/Ban = Howard P. H., Banerjee S., Robillard K. A.: *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 653 (1985); 92Dau/Dan = Daubert T. E., Danner R. P.: *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: data compilation*. Hemisphere, Bristol (PA) 1992; 98Joh = Johns A.: *soukromé sdělení*; Lyon = data ze statické aparatury UCB; ÚCHP = data z dynamické aparatury ÚCHP AV ČR; VŠCHT = data ze statické aparatury VŠCHT Praha)

ných par je zatížena velkou chybou a data nejsou konzistentní s termálními veličinami. Výjimkou jsou data 2-methylanilinu, jehož měření tlaku nasycených par a tepelných kapacit v NIPER, Bartlesville (USA) (cit.³⁵) byla provedena ve velkém teplotním intervalu a s velmi dobrou přesností. Naše měření této látky byla uskutečněna pro porovnání a ověření přesnosti našich údajů.

5. Závěr

Pro řadu látek zařazených legislativními autoritami mezi sledované prioritní polutanty buď data tlaku nasycených par chybí, nebo se různá v literatuře publikovaná měření navzájem výrazně liší. Chybějící data pro organické polutanty, což jsou vesměs vysokovroucí látky, je nezbytné doplnit experimentálním stanovením, protože odhadové metody v oboru nízkých tlaků nasycených par většinou selhávají. Publikovaná data, často vzájemně značně odlišná i v rámci experimentálních chyb použitých metodik, je potřebné zpracovat za použití exaktních termodynamických vztahů dovolujících data objektivně posoudit.

Pro experimenty je nutné volit adekvátní metodiky. V oboru nízkých tlaků poskytují nejpřesnější data tlaku nasycených par metody statická a Knudsenova efuzní, zatímco výsledky saturačních a především chromatografických metod bývají zatíženy velkými systematickými chybami. Experimentální kalo-

rimetrie je v dnešní době založena především na využití komerčních přístrojů. Získání věrohodných dat z takových přístrojů vyžaduje, aby byly periodicky kalibrovány³⁶.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu č. CB MSM 223400008. Autoři děkují svým spolupracovníkům K. Aimovi, M. Čenskému, P. Dudkové, P. Chuchvalcovi, M. Lipovské, M. Poledníčkovi a V. Roháčovi, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout.

LITERATURA

- Howard P. H.: *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*, sv. I–V. Lewis Publishers, Chelsea (Michigan) 1990.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C.: *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. I. Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes, and PCBs*. Lewis Publishers, Chelsea (Michigan) 1992.
- Roháč V., Růžička V., Růžička K., Poledníček M., Aim K., Jose J., Zábranský M.: *Fluid Phase Equilib.* 157, 121 (1999).
- Soniassy R., Sandra P., Schlett C.: *Water Analysis: Organic Micropollutants*, HP Part No. 5962-6216E. Hewlett-Packard, Palo Alto 1994.
- US EPA: *Clean Water Act List of Hazardous Substances* (Acronym: CWA 311), Clean Water Act Section 311(b) (2)(A). US EPA, Washington, D.C. 1997.
- US EPA: *Hazardous Air Pollutants* (Acronym: CAA 112B), Clean Air Act, Section 112(b)(1). US EPA, Washington, D.C. 2000.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. EC, Brussels 1998.
- Poledníček M.: *Dizertační práce*. Institute of Chemical Technology, Prague and Université B. Pascal, Clermont-Ferrand 2000.
- Roháč V.: *Dizertační práce*. VŠCHT Praha 2001.
- Fulem M., Růžička K., Růžička V., Šimeček T., Melichar K., Pangrac J., Hulicius E.: 53. zjazd chemických spoločností, Banská Bystrica, 3.–6. september 2001, poster č. D-Po13.
- Fulem M., Růžička K., Růžička V., Šimeček T., Melichar K., Pangrac J., Hulicius E.: *Termodynamika 2001, Brejlov, 13.–14. září 2001*, sborník (ISBN 80-86238-17-2). VŠCHT a ČSCH, Praha 2001.
- Kasehgari H., Mokbel I., Viton C., Jose J.: *Fluid Phase Equilib.* 87, 133 (1993).
- Sasse K., Jose J., Merlin J. C.: *Fluid Phase Equilib.* 42, 287 (1988).
- Aim K.: *J. Chem. Thermodyn.* 26, 977 (1994).
- Ribeiro Da Silva M. A. V., Monte M. J. S.: *Thermochim. Acta* 171, 169 (1990).
- Lipovská M., Dudková P., Ribeiro Da Silva M. A. V., Monte M. J. S., Růžička V., Růžička K.: 53. zjazd chemických spoločností, Banská Bystrica, 3.–6. september 2001, poster č. D-Po12.
- Roháč V., Musgrove J. E., Růžička K., Růžička V., Zábranský M., Aim K.: *J. Chem. Thermodyn.* 31, 971 (1999).

18. Čenský M., Lipovská M., Schmidt H.-G., Růžička V., Wolf G.: J. Therm. Anal. Cal. 63, 879 (2001).
19. Dykyj J., Repáš M.: *Tlak nasýtené pary organických zlúčenín*. Veda, Bratislava 1979.
20. Dykyj J., Repáš M., Svoboda J.: *Tlak nasýtené pary organických zlúčenín*. Veda, Bratislava 1984.
21. Boublík T., Fried V., Hála E.: *The Vapour Pressures of Pure Substances*. Elsevier, Amsterdam 1984.
22. *TRC Thermodynamic Tables. Hydrocarbons*. TRC College Station, Texas 1994.
23. *TRC Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons*. TRC College Station, Texas 1994.
24. Zábranský M., Růžička V., Jr., Majer V., Domalski E. S.: *Heat Capacity of Liquids. Critical Review and Recommended Values*, sv. I a II (J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 6). American Chemical Society, Washington, D.C. 1996.
25. Zábranský M., Růžička V., Jr., Domalski E. S.: J. Phys. Chem. Ref. Data 30, 1199 (2001).
26. Růžička K.: *CData. Databanka termodynamických a transportních vlastností pro chemii a chemické inženýrství (Data-bank of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering)*. 1.012. FIZ Chemie GmbH, Berlin 1995.
27. Majer V., Svoboda V.: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, Critical Review and Data Compilation*. Blackwell, Oxford 1985.
28. Růžička V.: *Aufbau einer Datenfaktenbank Reinstoffdaten*, Report No. 08 G35 26 3. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn 1999.
29. Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N., Roganov G. N., Wilhoit R. C.: *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*. TRC College Station, Texas 1994.
30. Růžička V., Šobr J., Novák J. P., Bureš M., Cibulka I., Růžička K., Matouš J.: *Odhadové metody pro fyzikálně-chemické vlastnosti tekutin. Aplikace v technologii a chemii životního prostředí* (skripta). VŠCHT, Praha 1996.
31. Růžička K., Majer V.: J. Phys. Chem. Ref. Data 23, 1 (1994).
32. Nielsen M. M.: *Diplomová práce*. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim 1996.
33. Oonk H. A. J., van der Linde P. R., Hiunink J., Blok J. G.: J. Chem. Thermodyn. 30, 897 (1998).
34. Růžička K., Majer V.: AIChE J. 42, 1723 (1996).
35. Steele W. V., Chirico R. D., Nguyen A., Knipmeyer S. E.: J. Chem. Thermodyn. 26, 515 (1994).
36. Růžička K., Krakovský I.: *Termodynamika 2001, Břežlov, 13.–14. září 2001, sborník* (ISBN 80-86238-17-2). VŠCHT a ČSCH, Praha 2001.
37. Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C.: *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. II. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans*. Lewis Publishers, Chelsea (Michigan) 1992.
38. Poledníček M., Guetachew T., Jose J., Růžička V., Roháč V., Zábranský M.: ELDATA: Int. Electron. J. Phys.–Chem. Data 2, 41 (1996).
39. Roháč V., Růžička V., Růžička K., Aim K.: J. Chem. Eng. Data 43, 770 (1998).
40. Roháč V., Fulem M., Schmidt H.-G., Růžička V., Růžička K., Wolf G.: J. Therm. Anal. Calorim., v tisku (2002).
41. Lipovská M., Schmidt H.-G., Roháč V., Růžička V., Wolf G., Zábranský M.: J. Therm. Anal. Calorim., v tisku (2002).

V. Růžička, K. Růžička, and M. Zábranský (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Measurement and Systematic Processing of Some Physicochemical Properties of Organic Pollutants**

Vapour pressure is one of the most important physicochemical properties that control the fate of pollutants in environment. A survey of activities aimed at obtaining recommended data on vapour pressure for several families of pollutants is presented. Measurements of vapour pressure, heat capacities and enthalpies of fusion were carried out using the following techniques: the static method, comparative ebulliometry, and the Knudsen effusion method for vapour pressure and three different Setaram calorimeters for heat capacities and enthalpies of fusion. The experimental data obtained were combined with literature data, critically assessed and correlated using exact thermodynamic relationships to generate the recommended vapour pressure valid in an environmentally relevant temperature range.