

1P-01

**EXPLORATÓRNA ANALÝZA VÝBERU
SPEKTRÁLNYCH ČIAR TANDEMOVEJ METÓDY
KOMBINÁCIE ELEKTROTERMICKÉJ ATOMIZÁCIE
A BUDENIA V INDUKČNEJ VIAZANEJ PLAZME****VLADISLAVA BOKOVÁ^a, JÜRGEN HASSLER^b,
PETER BARTH^b, MIKULÁŠ MATHERNY^a
a KAROL FLÓRIÁN^a**^a Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita
v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika,^b Elektroschmelzwerk Ceramics GmbH & Co. KG, Ceradyne
Inc., P.O.Box 1526, 87405 Kempten, Germany
vladislava.bokova@tuke.sk

Exploratórnej analýze výberu spektrálnych čiar sa podrobili výsledky rutinných kontrolných analýz keramického štandardného materiálu bórnitridu tandemovou technikou ETV-ICP-OES. Analýzy boli vykonané v priemyselnom laboratóriu firmy ESK Ceramics GmbH & Co., Kempten, SRN, a uskutočnili sa za použitia spektrálneho zariadenia pozostávajúceho z automatického podávača vzoriek AWD-10/50, grafitovej piecky ETV 4000 a ICP spektrometra IRIS Intrepid II XSP. Kontroloval sa obsah znečisťujúcich prvkov (Al, Ca, Fe, Na, Si, Ti, Zr).

Z koncentračných hodnôt získaných opakovanými meraniami identickej vzorky v priebehu piatich mesiacov bol vytvorený súbor údajov, ktorý bol štatisticky vyhodnocovaný¹ programom QC Expert 2.5TM (Trilobyte)². Najskôr boli krabícovým grafom identifikované extrémne koncentračné hodnoty. Boli overené aj Q-Q grafom a následne vylúčené zo súboru dát. Q-Q graf sa opiera o diagnostiku normality rozdelenia intenzitných hodnôt a extrémnych bodov, ktoré v koncových hodnotách vybočujú z priamkového tvaru. Toto vylúčenie bolo kontrolované i diagramom rozptýlenia. Nakoniec bol redukovaný súbor komplexne štatisticky vyhodnotený. Ďalšia optimalizácia pôvodného súboru sa opiera o sledovanie identity aritmetického priemeru, mediánu, modusu a polosumu. Nakoniec bola hodnotená normalita a homogenita súboru.

Vylúčenie odľahlých hodnôt v prípade Al, Fe a Ti zlepšilo iba hodnoty RSD, ale významné zlepšenie ostatných základných hodnotiacich parametrov nenastalo. Na druhej strane v prípade Ca a Na vylúčenie viedlo k významnému zlepšeniu všetkých štatistických parametrov. V prípade Zr vylúčenie odľahlých hodnôt situáciu zhoršilo. Tento kuriózný prípad možno vysvetliť tým, že merania sa uskutočnili v oblasti hranice stanovenia zirkónu.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu VEGA č. 1/3149/06 ako aj projektu DAAD 11/2005.

LITERATÚRA

1. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Ars magna, Praha 1996.
2. Kupka K.: *QC.ExpertTM Statistical software*. TriloByte, Pardubice 2002.

1P-02

**VÝVOJ NOVEJ METÓDY NA PRIAMU ANALÝZU SiC
TECHNIKOU ETV-ICP-OES V PRIEMYSELNEJ
PRAXI****VLADISLAVA BOKOVÁ^a, JÜRGEN HASSLER^b,
PETER BARTH^b a KAROL FLÓRIÁN^a**^a Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita
v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika,^b Elektroschmelzwerk Ceramics GmbH & Co. KG, Ceradyne
Inc., P.O.Box 1526, 874 05 Kempten, Germany
vladislava.bokova@tuke.sk

Keramické materiály sú vďaka svojim vlastnostiam široko využívané v priemysle. Ich vlastnosti a špecifiká priemyselnej výroby (finančné a časové aspekty) však kladú vysoké nároky na spôsob analýzy týchto materiálov.

V priemyselnom laboratóriu firmy ESK Ceramics GmbH & Co., Kempten, preto vznikla potreba vývoja novej metódy na analýzu jedného z vyrábaných materiálov – SiC. V súčasnosti sa využíva technika DC-ARC-OES, ktorá poskytuje spoľahlivé výsledky, ale je časovo náročnejšia a nedá sa plne automatizovať na rozdiel od techniky ETV-ICP-OES, ktorá sa tu už úspešne využíva na analýzu materiálu BN a poskytuje vyššiu presnosť (RSD pre DC-ARC 5–15 %, RSD pre ETV-ICP 2–7 %).

Predbežné výskumy potvrdili možnosť stanovenia znečisťujúcich prvkov v SiC metódou ETV-ICP-OES a nasledujúcou úlohou bolo preveriť správnosť zvolených podmienok stanovenia.

Prvým krokom bola kontrola zvolených spektrálnych čiar žiadaných prvkov z hľadiska spektrálnych interferencií a správneho nastavenia meranej integračnej oblasti pík. V druhom kroku boli hodnotené rozdiely smerníc kalibračných priamok pri použití roztokových a tuhých štandardov v závislosti na zmene pôvodných experimentálnych podmienok (teploty vyparovania v grafitovej piecke, prietoku nosného a pomocného plynu, vzdialenosti medzi ústím „heating tube“ grafitovej piecky a transportnej trubice do ICP a teploty plazmy). Snahou bolo nájsť ideálne podmienky, pri ktorých by sa smernice zhodovali.

Výsledky ukázali, že pôvodné podmienky pre analýzu SiC a to výkon generátora plazmy 1150 W, prietok nosného plynu 0,385 l min⁻¹, prietok pomocného plynu 0,135 l min⁻¹, teplota elektrotermického vyparovania 2200 °C a vzdialenosť medzi ústím „heating tube“ grafitovej piecky a transportnou trubicou do ICP 0 mm ± 0,1 mm, boli najvyhovujúcejšie a rozdiely v smerniciach kalibračných priamok pre tuhé aj roztokové štandardy boli najmenšie.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu VEGA č. 1/3149/06 ako aj projektu DAAD 11/2005.

1P-03

STUDIE ELEKTROCHEMICKÉ METHOXYLACE 4-METHYLANISOLU V PROSTŘEDÍ METHANOLU A 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYLSULFÁTU**TOMÁŠ BYSTRON^{*} a KAREL BOUZEK***Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6**tomas.bystron@vscht.cz*

Elektrochemická syntéza představuje průmyslově etablovanou technologii výroby 4-methoxybenzaldehydu (4-MBA), důležitého meziproduktu při syntéze polosyntetických antibiotik. Vlastní syntéza je založena na anodické methoxylaci 4-methylanisolu (4-MA). Meziproduktem oxidace je 4-methoxybenzylmethyl ether, který je dále methoxylován na 4-methoxybenzaldehyd dimethyl acetal. Ten posléze v kyselém prostředí podléhá hydrolyze za vzniku 4-MBA.

V současnosti zavedená syntéza probíhá v prostředí methanolu představujícího jednu z reagujících komponent za použití KF jako nosného elektrolytu. Použití methanolu v sobě skrývá několik nevýhod. Mezi nejvýznamnější patří nákladná separace produktu ze syntézního roztoku a skutečnost, že methanol, který je přítomen v reakční směsi ve velkém přebytku, může podléhat nežádoucím elektrodo- vým reakcím. Možné řešení tohoto problému představuje použití iontové kapaliny (IL) jako syntézního prostředí. IL je obecně označení pro sloučeniny iontového charakteru, jejichž teplota tání je nižší než 100 °C. IL jsou většinou tvořeny organickým kationtem a organickým nebo anorganickým aniontem. V poslední době roste zájem zejména o IL, které existují v kapalném stavu již za pokojové teploty (tzv. Room Temperature IL-RTIL) a jsou stabilní na vzduchu. Použití tohoto prostředí pro elektrochemickou syntézu v sobě skrývá několik výhod. IL mají dostatečnou iontovou vodivost a jejich použití tak obvykle vede ke snížení spotřeby elektrické energie, umožňuje dávkovat reakční složky ve stechiometrickém poměru a zvyšuje tak selektivitu reakce a především díky své charakteristické vlastnosti, tj. zanedbatelnému tlaku par nad hladinou, minimalizují náklady na separaci produktu. Zásadní nevýhoda použití IL spočívá v omezeném rozsahu elektrodo- vých potenciálů, ve kterém tyto látky zůstávají stabilní. Vzhledem k vysoké ceně těchto látek je nezbytná jejich dlouhodobá recyklace a případná postupná degradace v důsledku překročení potenciálových mezí stability by znamenala neúnosné provozní náklady procesu.

V rámci této práce byla provedena základní voltametrická studie anodické methoxylace 4-MA v prostředí methanolu s chloristanem lithným jako nosným elektrolytem. Paralelně byla charakterizována stejná anodová reakce v prostředí 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfátu (EMIM ES) jako zástupce RTIL. V rámci předkládané práce bude prezentováno vzájemné srovnání průběhu studované reakce v uvedených prostředích a vyhodnocení přínosu použití RTIL oproti klasickému rozpouštědлу.

1P-04

FLUORESCENCE HUMINOVÝCH KYSELIN S OHLEDEM NA JEJICH SUPRAMOLEKULOVOU STRUKTURU**HANA ČECHLOVSKÁ, NADĚŽDA FASUROVÁ, MILOSLAV PEKAŘ a JIŘÍ KUČERÍK***Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno**cechlovska@fch.vutbr.cz*

Tradiční pohled na strukturu huminových kyselin je založen na předpokladu, že se jedná o polydisperzní makromolekulární systém. Tento pohled byl a doposud také je základní premisou při tradičním vyhodnocování jejich fluorescenčních spekter. V poslední době jsou huminové kyseliny popisovány jako směs relativně malých (< 1000 Da) heterogenních molekul držících pohromadě slabými disperzními silami a vodíkovými vazbami.

Cílem této práce je sledovat vliv různých látek na synchronní fluorescenční spektra huminových kyselin a diskutovat indukované změny v souvislosti struktura-ty- přidané látky. Tradiční interpretace fluorescenčních spekter byla založena na poznatku, že jednotlivé píky mohou být připsány superpozicím jednotlivých fluoroformních skupin či molekul. Např. píky v oblasti pod 480 nm byly připisovány strukturám hydroxychinolinu a derivátům kumarinu. U píků v oblasti nad 480 nm bylo usuzováno na přítomnost skupin polyaromatických sloučenin s počtem 5 a více cyklů. Předpokládala se i přítomnost perylenu, který poskytuje emise v oblasti kolem 480–500 nm (cit.¹).

Byl sledován vliv kyseliny propionové a kyseliny chlorovodíkové na synchronní spektra fluorescence huminové kyseliny izolované z jihomoravského lignitu. Je známo, že kyselina chlorovodíková zapříčiňuje protonizaci polárních skupin, což podporuje tvorbu vodíkových můstků a rekonformaci především polárních částí molekul. Kyselina propionová pak, díky přítomnosti hydrofobního uhlíkového řetězce, ovlivňuje kromě polárních částí i části nepolární a způsobuje i separaci hydrofobních (alifatických i aromatických) domén².

Výsledky naší práce naznačují, že emise tradičně přiřazované jednotlivým strukturám jsou spíše důsledkem agregačních vlastností menších huminových molekul tvořících vlivem hydrofobního efektu zdánlivě vysoce aromatické struktury; výsledný záznam je pak funkcí jak primární, tak i sekundární struktury huminových látek.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT 104/03/D135.

LITERATURA

1. Sierra M. M. D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E. J.: *Chemosphere* 58, 715 (2005).
2. Kučerík J., Conte P., Pekař M., Piccolo A.: *Fresenius Environ. Bull.* 12, 683 (2003).

1P-05

VYUŽITÍ RŮZNÝCH DRUHŮ UHLÍKOVÝCH
ELEKTROD PRO STANOVENÍ STOPOVÝCH
MNOŽSTVÍ 3-NITROFLUORANTHENU
A 3-AMINOFLUORANTHENUKAREL ČÍŽEK^a, JIŘÍ BAREK^a, MUSTAFA ERSÖZ^b
a JIŘÍ ZIMA^a^a UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Katedra analytické chemie, Karlova Univerzita v Praze,
Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Department of Chemistry, Sel-
cuk University, Kampus, 120 31 Konya, Turkey
barek@natur.cuni.cz, karel.cizek@email.cz

Do skupin látek, které jsou zvláště nebezpečné životnímu prostředí z důvodu karcinogenních účinků, patří nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) a jejich aminoanalogy (APAH). V tomto příspěvku bude věnována pozornost 3-nitrofluoranthenu (3-NF), jehož výskyt byl zaznamenán v nejrozšířenějších environmentálních matricích, zvláště pak v emisích spalovacích procesů¹, a 3-aminofluoranthenu (3-AF), který je hlavním metabolitem biotransformace 3-NF v živých organismech. 3-NF i 3-AF obsahují elektrochemicky snadno redukovatelnou resp. oxidovatelnou skupinu, a proto lze pro jejich stanovení s výhodou použít moderní elektrochemické metody jako diferenční pulsní voltametrii (DPV) či adsorpční rozpouštěcí voltametrii (AdSV).

Cílem této práce bylo nalézt optimální podmínky pro voltametrické stanovení 3-NF a 3-AF. K tomuto účelu byla použita pastová uhlíková elektroda (CPE) a elektroda ze skleněného uhlíku (GCE). Obě pracovní elektrody jsou běžné a široce užívané v současné elektrochemii a umožňují detekci oxidovatelných i redukovatelných látek ve vodném i nevodném prostředí².

Pro nalezení optimálního stanovení pH obou látek byly použity roztoky methanol – Brittonův–Robinsonův pufr o různém poměru. Dále byla věnována pozornost porovnání citlivosti, limitu stanovitelnosti, opakovatelnosti a jiných charakteristik stanovení 3-NF a 3-AF danými elektrodami. Pro 3-AF byl nalezen limit stanovitelnosti $2 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pro DPV a $2 \cdot 10^{-8}$ mol l⁻¹ pro AdSV na CPE. Ostatní stanovení budou diskutována v příspěvku.

Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekt LC 06035).

LITERATURA

1. Jacob J., Karcher W., Biliardo J. J., Dumlér R., Boenke A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 755 (1991).
2. Švancara I., Vytřas K., Barek J., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 311 (2001).

1P-06

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ VYBRANÝCH
CHEMICKÝCH KARCINOGENŮ

ALEŠ DAÑHEL a JIŘÍ BAREK

UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Ka-
tedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita
Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2
ales.danhel@seznam.cz, Barek@natur.cuni.cz

1,3-Dinitronaftalen (1,3-DNN), 1,5-dinitronaftalen (1,5-DNN) a 1,8-dinitronaftalen (1,8-DNN) patří do skupiny nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků, které vznikají při spalovacích procesech fosilních paliv a svou genotoxicitou představují velké riziko pro životní prostředí¹.

Tato práce je zaměřena na optimalizaci podmínek stanovení již zmíněných dinitronaftalenů (DNN) pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) na netoxické meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě (m-AgSAE). Navazuje tímto na práci pojednávající o stanovení shodných DNN na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE)². m-AgSAE, využívající netoxický stříbrný amalgám jako elektrodový materiál³, byla vyvinuta jako jedna z možných náhrad HMDE⁴. Pro všechny tři DNN jsme pro jejich stanovení našli stejné optimální podmínky: regenerační potenciály (součást elektrochemické předúpravy pevných elektrod) m-AgSAE $E_{in} - 100$ mV a $E_{in} - 1800$ mV v prostředí methanol (MeOH) a Brittonův – Robinsonův (BR) pufr pH 10,0 (1:1). Za těchto podmínek byly pro jednotlivé DNN pomocí DPV proměřeny kalibrační závislosti a vypočteny meze stanovitelnosti (3S/N) $2 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pro 1,3-DNN, $1 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pro 1,5-DNN a $5 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pro 1,8-DNN. Dále byla nalezena metoda pro stanovení celkové koncentrace DNN ve směsi. Díky nelinearitě a velkému rozptylu dat nelze pro stanovení celkové koncentrace DNN ve směsi použít metodu DPV. Lze však použít DC voltametrii, kde výška celkového proudu je lineárně závislá na celkové koncentraci směsi DNN s mezí stanovitelnosti (3S/N) $2 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ v koncentračním rozpětí $2 - 18 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹. Další aplikovatelnost metod byla ověřena stanovením DNN v modelových vzorcích pitné vody.

Pomocí m-AgSAE lze dosáhnout meze stanovitelnosti sice vyšší než hodnoty získané pomocí HMDE (kolem 10^{-7} mol l⁻¹), ale dostatečné k aplikaci m-AgSAE jako netoxické elektrody slučitelné s konceptem „zelené analytické chemie“ ke stanovení elektrochemicky aktivních látek.

Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekt LC 06035).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Moreira J.C., Zima J.: *Chem. Listy* 90, 805 (1996).
2. Kumaran Shanmugam: PhD Thesis, Faculty of Science, Charles University, Prague 2004.
3. Yosypchuk B., Novotný L.: *CRC, Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
4. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).

1P-07

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ AMINONITROFENOLŮ NA UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ**HANA DEJMKOVÁ^a, JIŘÍ ZIMA^a, MUSTAFA ERSÖZ^b a JIŘÍ BAREK^a**^a UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Department of chemistry, Selcuk Universitesi, Kampus, 120 31 Konya, Turkey

Aminonitrofenoly patří mezi deriváty aromatických uhlovodíků, kterým je věnována pozornost pro jejich karcinogenní a mutagení účinky¹. Studované látky jsou součástí barviv; sledovány jsou zejména v oxidačních barvách na vlny², v této oblasti je možnost jejich použití regulována zákonem. Vzhledem k přítomnosti elektroaktivních skupin lze k jejich stanovení s výhodou využít elektrochemických metod.

Příspěvek se zabývá studiem elektrochemických vlastností 2-amino-4-nitrofenolu (2A4NF), 2-amino-5-nitrofenolu (2A5NF) a 4-amino-3-nitrofenolu (4A3NF) pomocí diferenční pulsní voltametrie na uhlíkové pastové elektrodě³. Měření byla prováděna v prostředí methanol – Britton-Robinsonův pufr v poměru 1:9. Jako optimální pH vodné složky bylo zvoleno pH 3 pro 2A4NF a pH 5 pro 2A5NF a 4A3NF. Dosažená mez stanovitelnosti byla $4 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pro 2A4NF a $2 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pro 2A5NF a 4A3NF.

Tato práce byla podporována GA ČR (grant č. 203/04/0136) a MŠMT ČR (projekt LC 06035).

LITERATURA

1. Zahm S. D., Weisenburger D. D.: Am. J. Public Health 82, 990 (1992).
2. Wang S. P., Chen H. J.: J. Chromatogr., A 979, 439 (2002).
3. Švancara I., Vytrás K., Barek J., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 31, 311 (2001).

1P-08

USING OF PYRENE AND PERYLENE FLUORESCENT PROBES TO THE STUDY OF HUMIC ACIDS**NADĚŽDA FASUROVÁ^{*} and IVANA NOVOTNÁ**

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Physical and Applied Chemistry, Purkyňova 118, 602 00 Brno
fasurova@fch.vutbr.cz

Measurement of pyrene or perylene fluorescence can be used to study the aggregation of humic acids. Humic acids (HAs) have similar behaviour as micelles, they have hydrophobic interior and hydrophilic exterior. Pyrene or perylene as fluorescent probe can be oriented between associates of HAs

or bind into hydrophobic domain in dependence on HAs concentration. Fluorescence spectroscopy allows investigate a behaviour of HAs or determine the presence of hydrophobic domain. For evaluation of emission spectra of pyrene and perylene in systems containing humic substances is used the ratio of relative intensity of fluorescence I_1/I_3 (pyrene) and I_1/I_2 (perylene) against molar concentration of probe or HAs.

Fluorescence quenching can be used for determination of partition coefficients of pyrene from aqueous phase into humic phase or equilibrium constant in organic pollutant-dissolved humic substance (humic as well as fulvic acids) systems¹. Fluorescence probe as pyrene, perylene, anthracene etc. can be used for finding of hydrophobic domain in amphiphilic molecules, micelles. Fluorescence is quenched by association process with HAs. Pyrene has hydrophobic properties and by interaction with HAs is oriented into hydrophobic domain of HAs. Decreasing of relative fluorescence intensity can be followed by ratio of two emission peaks of pyrene at 373 and 384 nm. This ratio is called I_1/I_3 . According to literature² hydrophobic domain are present if this ratio is lower than 1.2.

The aim of this study was finding of optimal concentration of pyrene and humate/humic acid while the value of I_1/I_3 is minimal. Influence of pH value of humate solutions on this ratio was studied. As a second probe was perylene used.

Experimental Section

Apparatus

Fluorescence measurements were made on a Aminco Bowman Series 2 spectrofluorimeter with slit widths set for band widths of 4 nm on both monochromators. Fluorescence was measured as a function of added humic material at fixed excitation wavelength. The excitation/emission wavelengths used for two humic acid and humate salt were 336/373 nm for pyrene and 410/443 nm for perylene. Spectra were corrected by the same voltage on detector and by subtraction of R. F. I. of humic material. Elemental composition was determined on Carlo Erba analyzer. Humic acids contained (ashfree) 57.5 % C, 35 % O, 2.5 % N, 5 % H and 15.5 % ash.

Material

Lignite humic acids were isolated from South Moravia lignite by alkaline extraction. Sodium salt of humic acid was prepared by automatic titration to pH 7. Sodium humate was lyophilised at -50 °C. Humic acid was dissolved in 0.5 M-NaOH and pH value was adjusted to 7 or 3.5. Sodium humate was dissolved in deionised water and pH value was adjusted by NaOH and HCl solutions. Pyrene (p.a.) and perylene (p.a.) were purchased from Sigma Aldrich. They were used without further purification. Stock solutions of pyrene 0.010 g dm⁻³ and perylene 0.012 g dm⁻³ in acetone were prepared. Exact volume of stock solution was transferred into vials and acetone evaporated. After then 5 mL of humate or humic acids solutions was added.

Results

Emission spectra of pyrene in the presence of humic substances were measured at excitation at 336 nm. Three main emission peaks were observed at 373, 384 and 393. Molar concentration of pyrene was in the interval from $7 \cdot 10^{-8}$ to $1 \cdot 10^{-5}$. Concentration of humic acids was in range from 0.01 to 0.1 g dm⁻³ and concentration of sodium humate was 0.01 g dm⁻³. Value of pH of humic substance solution were 3.5 and 7. Spectra were background corrected by subtracting

the spectrum of pure humic substance at the same detector voltage. I_1/I_3 ratio was calculated from peaks intensities at 373 and 384 nm respectively. Minimal value of $I_1/I_3=1.33$ was found at molar concentrations of $7 \cdot 10^{-8}$ pyrene and 10 mg L^{-1} humate at pH 3.5. With decreasing pH value decreases also ratio I_1/I_3 .

For study with perylene we used ratio I_1/I_2 . Emission spectra were measured at excitation at 410 nm. Three emission peaks were obtained at 443, 468 and 498 nm. I_1/I_2 ratio was calculated from peaks intensities at 443 and 468 nm. Corrected spectra were also obtained. Minimal value of $I_1/I_2=0.49$ was found at molar concentration of $1.6 \cdot 10^{-6}$ perylene and 0.1 g dm^{-3} humate at pH 7. We assume out of perylene experiments that hydrophobic domain in HAs is present. The experiments with pyrene are limited by the instrument configuration.

This study was supported by Grant Agency of Czech Republic 104/03/D135.

LITERATURE

1. Tanaka S., Oba K., Fukushima M., Nakayasu K., Hasebe K.: *Anal. Chim. Acta* 337, 351 (1997).
2. Ferreira J. A., Martin-Neto L., Nascimento O. R., Colnago L. A.: *Proceedings the International Humic Substances Society. 20th Anniversary Conference Humic Substances. Nature's most versatile materials. July 21-27, p. 388. Boston 2002.*

IP-09

VOLTAMPÉROMETRIA IMOBILIZOVANÝCH MIKROČASTÍC – Fe PRÁŠKY S MODIFIKOVANÝM POVRCHOM

ZUZANA FEČKOVÁ

*Technická Univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
zuzana.feckova@tuke.sk*

Povrchová štruktúra a povrch materiálu hrajú dôležitú úlohu v determinovaní finálnych vlastností výrobkov. Cieľená modifikácia funkčných vlastností povrchov materiálov vytváraním vrstiev a povlakov umožňuje výrazne rozšíriť rozsah ich použitia.

Práškové železo predstavuje vstupnú surovinu v oblasti práškovej metalurgie. Povrch základného materiálu je možné modifikovať elektrochemickým vylučovaním kovového povlaku, čím sa získa vstupný materiál pre ďalšie spracovanie s požadovanými vlastnosťami ako je tvrdosť, oteruvzdornosť, korózna odolnosť. Elektrochemický proces na práškoch je možné realizovať v systéme fluidného lôžka, kde sú práškové častice udržiavané vo vznose kontinuálnym prúdením elektrolytu zdola nahor alebo intenzívnym cirkulárnym miešaním¹⁻².

Cieľom tejto práce bolo preštudovať korózne vlastnosti systému práškovej Fe/Ni-Co povlak. Korózne vlastnosti binárnych kovových povlakov vylúčených na práškových materiáloch je možné sledovať použitím voltampérometrie imobilizovaných mikročastíc (VIM). Táto metóda sa vyznačuje vysokou presnosťou ($\pm 0,5 \%$)³⁻⁵ nameraných hodnôt.

Pri stanovení korózných potenciálov cestou Tafelových

dotyčnic sa namerané polarizačné krivky pretransformujú do semilogaritmických súradníc, kedy závislosť $i = f(E)$ má priamkový charakter. Katodická a anodická vetva polarizačnej krivky sa pretnú v bode odpovedajúcom E_{kor} . Zmeny korózných potenciálov sa sledovali v elektrolýtoch obsahujúcich anióny, ktoré sa bežne označujú ako aktivátory korózie.

Táto práca vznikla za podpory grantu APVV č. 20-009404.

LITERATURA

1. Turňová A., Gálová M.: *J. Solid State Electrochem.* 7, 684 (2003).
2. Turoňová A., Gálová M.: *J. Solid State Electrochem.* 7, 689 (2003).
3. Žežula I., Gálová M.: *J. Sol. State Electrochem.* 3, 231 (1999).
4. Pikna L. et al.: *Acta Mechanica Slovaca* 6, 27 (2002).
5. Fečková Z. et al.: *CHEMZI I(1)*, 129 (2005).

IP-10

STŘÍBRNÁ PEVNÁ AMALGAMOVÁ ELEKTRODA A JEJÍ VYUŽITÍ PRO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ AGROCHEMIKÁLÍ

JAN FISCHER^a, LENKA VAŇOURKOVÁ^a, JIŘÍ BAREK^a, BOHDAN YOSYPCHUK^b a TOMÁŠ NAVRÁTIL^b

^a UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
jfisher@natur.cuni.cz

Netoxická stříbrná pevná amalgamová elektroda (AgSAE) – leštěná, nebo modifikovaná rtuťovým meniskem – je moderním senzorem, který zachovává výhodné vlastnosti klasických rtuťových elektrod, ale omezuje užití kapalně rtuť, jejíž používání je v poslední době omezovalo vzhledem k neopodstatněným obavám z její toxicity. Přípravky na ochranu rostlin a hnojiva se staly pevnou součástí technologie pěstování rostlin i v integrované rostlinné produkci. V souvislosti s tím rostou požadavky na analytické metody použitelné ke sledování různých biologicky aktivních účinných látek agrochemických přípravků v environmentálních matricích. V předloženém příspěvku bude věnována pozornost stanovení stimulatorů rostlinného růstu 2-nitrofenolu, 4-nitrofenolu a 2,4-dinitrofenolu pomocí diferenční pulsní voltametrie na AgSAE. V příspěvku bude popsána aktivace a regenerace povrchu elektrody a bude porovnána meniskem modifikovaná a leštěná AgSAE z hlediska parametrů příslušných kalibračních závislostí a stálosti signálu. Dále budou popsány optimální podmínky pro stanovení těchto látek pomocí diferenční pulsní voltametrie v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Na závěr bude ukázána možnost současného stanovení strukturních izomerů nitrofenolu.

Tento projekt byl finančně podporován Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt 332/2005), MŠMT ČR (projekt LC06035) a MPO ČR (projekt 1H-PK/42).

1P-11

A REVIEW OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF BENZENE IN ENVIRONMENTAL SAMPLES**ANNA ZYMELKA^a, MACIEJ LUKASZ GONIEWICZ^b, JAN CZOGALA^b, and BARTOSZ KOSZOWSKI^a**^a*Students Science Society at Department of General and Analytical Chemistry, ^bDepartment of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Silesia, Jagiellonska St. 4, 41-200 Sosnowiec, Poland*
mgoniewicz@wp.pl, janczogala@wp.pl

Benzene is classified as a human carcinogen by International Agency for Research on Cancer (IARC) (cit.¹). Chronic exposure results in depression of hematopoietic system and it is said to be associated with an increased incidence of leukemia². Because everyone is exposed to a small amount of benzene every day it is very important to select a proper form of monitoring levels of benzene in human environment. In this work a comparison of known analytical methods in environmental samples is presented. The analysis include possibilities of use, sampling technique, availability, simplicity, sensitivity, detection limit and reliability. The methods used for the determination of benzene depend upon the media sampled and the level of sensitivity required. The choice between gas chromatography (GC) with flame ionization or photoionization detection and mass spectrometry (MS) depends upon the sensitivity required and levels of benzene expected.

The measurement of benzene in air (ambient and workplace) usually involves a preconcentration step in which the sample is passed through a solid adsorbent. Commonly used adsorbents are Tenax resin, silica gel, and activated carbon. Benzene in ambient air can be also collected in stainless steel canisters or Tedlar bags and can be analyzed with or without preconcentration. Preconcentration of benzene can also be accomplished by direct on-column cryogenic trapping or benzene can be analyzed directly. The limit of detection of the GC/FID or GC/PID techniques is in the low ppb ($\mu\text{g m}^{-3}$) to low ppt (ng m^{-3}) range whereas the GC/MS method has a limit of detection in the low ppb ($\mu\text{g m}^{-3}$) range. Although GC/FID and GC/PID provide greater sensitivity than GC/MS, the latter is generally considered more reliable for the measurement of benzene in samples containing multiple components with similar GC elution characteristics. Atomic line molecular spectrometry (ALMS) has been developed to monitor benzene compounds in ambient air samples. The detection limit is $800 \mu\text{g m}^{-3}$ (250 ppb). Methods for determining benzene in air are sensitive enough to measure background levels and levels at which health effects may occur. Benzene in the workplace can be measured by portable direct-reading instruments, real-time continuous monitoring systems and passive dosimeters having sensitivities in the ppm (mg m^{-3}) range.

Benzene in aqueous media is usually isolated by the purge-and-trap method followed by GC/MS, GC/FID or GC/PID analysis. An inert gas such as nitrogen is used to purge the sample, the benzene is trapped on an adsorbent such as Tenax or activated charcoal, and this is followed by thermal desorption. The sensitivity of these methods is in the low to sub $\mu\text{g liter}^{-1}$ range with good recoveries and precision for

most methods. Benzene in soil, sediment and food samples is usually determined by purge-and-trap methods, with headspace analysis and liquid extraction techniques being used less frequently. Detection limits as low as 1 ng kg^{-1} have been reported after GC/FID or GC/MS analysis, but recoveries and precision are frequently low.

REFERENCES

1. IARC Monographs 29, 93–148, 391–398, 1991.
2. Toxicological profile for benzene. Atlanta, Georgia, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000.

1P-12

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF BENZENE AFTER ITS DIRECT EXTRACTION TO SOLID PHASE FROM MAIN- AND SIDESTREAM TOBACCO SMOKE**ANNA ZYMELKA^a, MACIEJ LUKASZ GONIEWICZ^b, JAN CZOGALA^b, and BARTOSZ KOSZOWSKI^a**^a*Students Science Society at Department of General and Analytical Chemistry, ^bDepartment of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Silesia, Jagiellonska St. 4, 41-200 Sosnowiec, Poland*
mgoniewicz@wp.pl, janczogala@wp.pl

Highly toxic and carcinogenic benzene is one of many ingredients of mainstream (MS) and sidestream tobacco smoke (SS). This substance poses a potential threat for passive smokers, especially those in long-term contact with the smoke. Developing an accurate method for determining benzene in the both fraction of tobacco smoke is an essential tool for assessment of active and passive smokers' exposure to this compound. The aim of this paper was to develop a method for benzene direct extraction from MS and SS to solid phase (SPE). The subjects of optimization were: selection of sorbent and its mass and selection of eluent and its volume.

The first optimization stage was the selection of a sorbent with maximum efficiency of benzene sorption. The following sorbents were examined: activated carbon, Chromosorb 101, Chromosorb 102, Chromosorb 105, Porapak P, Porapak PS, Porapak R, Porapak QS, Porapak S, Porapak N, Molecular Sieve 5A and Molecular Sieve 13X. Benzene vapour was generated quantitatively and passed through a cylindrical sorber with a diameter of 10mm containing a constant mass (2 g) of examined sorbents. The absorbed benzene was eluted by a constant volume of methanol (2 ml). Benzene concentration in the eluate was analyzed by GC-FID (Varian 3800; column: CP-SIL 8CB 25×0.25 ($1.2 \mu\text{m}$); carrier gas: helium (3.0 psi); detector and injector temp.: 250°C ; programmed oven temp.: $40\text{--}220^\circ\text{C}$). The retention time of benzene was 3.202 min. The activated carbon was chosen as the sorbent with best efficiency of benzene sorption.

The next stage of the work consisted of selecting an optimal eluent. Nine solvents were examined (acetone, acetylacetone, methanol, carbon disulfide, 1,2-dichloroethane, cyclohexane, *n*-hexane, ethyl acetate and carbon tetrachloride). Acetone with benzene desorption efficiency from activated

carbon of 34.77 % was the most effective. In the third stage the optimal amount of activated carbon, using a constant amount of acetone, was specified. Efficiency of sorbents with a mass of 100 mg to 4 g was examined. Maximum efficiency was reached with carbon mass of 250 mg. In the final stage of the work, the optimal amount of acetone was specified. The smallest amount of acetone, guaranteeing full benzene extraction to solvent, was 3 ml.

The evaluated method was applied in order to determine benzene levels in MS and SS of commercially available cigarettes in Poland. 3 cigarettes were smoked in a smoking machine in standard ISO conditions (puff volume 35 ml, puff duration 2 sec, intervals between puffs 60 sec). MS and SS were separately pumped through columns each packed with 250 mg of activated carbon and then eluted with 3 ml of acetone. 1 µl of the obtained extract injected into the chromatography column and analyzed in the above-mentioned conditions. The limit of detection was 0.75 µg/cigarette and a recovery rate of 83 %. The measured level of benzene in MS of Jan III Sobieski Full Flavour cigarettes was 28.49 and in SS 41.53 µg/cigarette.

1P-13

VPLYV pH PODMIENOK NA REDUKCIU DUSIČANOV POMOCOY ELEMENTÁRNEHO ŽELEZA

MÁRIA HEŽELOVÁ

Technická Univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
maria.hezelova@tuke.sk

Znečistenie spodných vôd dusičnanmi je aktuálnym problémom mnohých lokalít. Napriek tomu, že pre odstránenie dusičnanov bolo navrhnutých niekoľko spôsobov, nové spôsoby ozdravenia *in situ* sú inovatívnym spôsobom dosiahnutia environmentálne uspokojivých výsledkov^{1–3}. Do tejto oblasti patrí aj použitie permeabilných reaktívnych membrán, ktoré predstavujú pasívne „filtre“ umiestnené pod povrchom zeme. Nimi preteká kontaminovaná spodná voda. Reaktívny materiál tvoriaci aktívnu zložku permeabilnej membrány reaguje s kontaminantom, čím ho premieňa na environmentálne prijateľnú formu. Súčasný výskum indikuje vysoký potenciál použitia Fe⁰ ako redukčného činidla pre cieľový kontaminant^{4–5}.

V našich laboratórnych podmienkach bola študovaná schopnosť elementárneho železa redukovať dusičnany pri rôznych podmienkach reakčnej sústavy s dôrazom na pH. Boli použité tri rôzne vzorky železného prášku, pre sériu hodnôt pH. Merania boli realizované elektrochemicky na ortuťovej elektróde v prítomnosti trojmocných kationov (Ce³⁺) v základnom elektrolyte⁶, kontinuálnym zaznamenávaním koncentrácie dusičnanej skupiny v priebehu niekoľkých hodín. Sledovaná závislosť koncentrácie dusičnanu na čase vplyvom redukčnej reakcie so železom bola závislá na hodnote pH, mala rozdielne priebehy pre rôzne druhy železného prášku a bola štatisticky vyhodnocovaná pre všetky typy sledovaných reakčných sústav.

Táto práca vznikla za podpory grantu APVV č. 20-009404.

LITERATÚRA

1. Permeable Reactive Barriers Action Team: Remediation Technology Development Forum (2000).
2. Biswas S., Bose P.: J. Envir. Engrg. 131, 1212 (2005).
3. Chen Y. M., Li C. W., Chen S. S.: Chemosphere 59, 753 (2005).
4. Westerhoff P.: J. Envir. Engrg. 129, 10 (2003).
5. Huang Y. H., Zhang T. C., Shea P. J., Comfort S. D.: J. Envir. Qual. 32, 1306 (2003).
6. Čakrt M., v knihe: *Metódy a postupy elektrochemickej analýzy I*, kap. 12, str. 129. HSC Servis, Bratislava 1993.

1P-14

STABILITY OF PMMA TERNARY NANOCOMPOSITES

DAVID HYNEK^a and PETER ŠIMON^b

^a Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, ^b Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
hynek@fch.vutbr.cz

Introduction

The combination of oxygen as the reactant and heat as the energy source is a major factor in material degradation. In this paper, the stability of poly(methyl methacrylate)/silica/titania ternary nanocomposites is studied. The composites should exhibit greatly improved thermal and ultraviolet-shielding properties¹.

Kinetic analysis of reactions with induction period

For the treatment of experimental data, the method for obtaining kinetic parameters of induction periods from the oxidation onset temperatures (OOT) of DTG runs with linear temperature increase¹ was employed.

The temperature range of accelerated stability tests differs from the temperature range where the stability of PMMA should be predicted. The change of the temperature can lead to a change in the reaction mechanism, i.e. to a change of the conversion function. Thus, the extrapolation of absolute values of the lengths of induction periods can lead to non-realistic estimations. A better estimation can be obtained using the ratio of the lengths of induction periods of stabilized and unstabilized PMMA, since it is expectable that the same structural units are responsible for the degradation both in stabilized and unstabilized PMMA. This ratio is called the protection factor (*PF*):

$$PF = \frac{t_i(PMMA + ISIT)}{t_i(PMMA)} \quad (1)$$

if the value of *PF* is greater than one, the additive has a stabilizing effect on the polymer. Otherwise, the additive exhibits a destabilizing effect. The greater the value of *PF*, the higher is the antioxidant effectiveness of the additive.

The lengths of induction periods have been calculated for

various temperatures using the kinetic parameters A and B obtained from nonisothermal DTG measurements, using the formula¹:

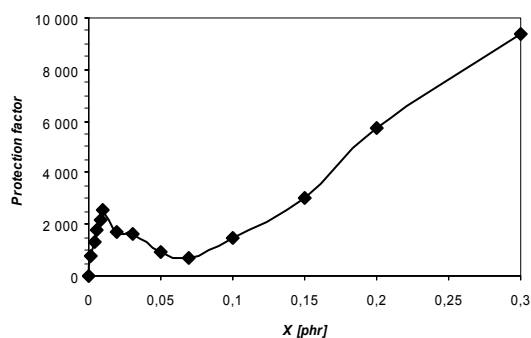
$$t_i = A \exp\left[\frac{B}{T}\right] \quad (2)$$

The parameters have been obtained from the dependence of oxidation onset temperature on the heating rate by the program KINPAR.

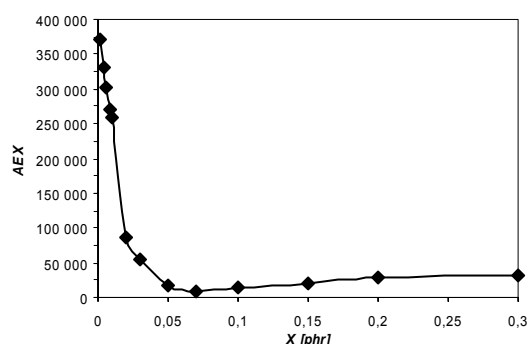
Experimental part

A Shimadzu TG/DTA 60 calorimeter was employed to study the thermo-oxidation stability of the samples. The temperature scale was calibrated using In, Sn and Zn. Samples of 2–5 mg were placed in crimped standard aluminium pans, where the lid of each pan was perforated by 10 pinholes. Heating rates were 1, 3, 5, 7, 10 and 15 K min⁻¹. The purge gas forming the reaction atmosphere was oxygen. The starting temperature of oxidation was determined as the onset temperature of the oxidation peak.

Results



Graph 1. Dependence of protection factor on the relative mass fraction of ISIT



Graph 2. Dependence of AEX (antioxidant effectiveness) on the relative mass fraction of ISIT

Conclusions

The antioxidant effectiveness of ISIT in PMMA matrix was studied. From Graph 1 we can see that the PF have maximum on 1 % of ISIT. For example PF at 1 and 15 % of ISIT have a similar value. AEX at 1 % is 10x higher than 15 %. It signifies that 1 and 15 % ISIT have the same effect on stability of material (PF).

REFERENCES

1. Wang H., Xu P., Meng S., Zhong W., Du W., Du O.: Polym. Degrad. Stab. 91, 1455 (2006).
2. Cibulková Z., Šimon P., Lehocký P., Balko J.: Polym. Degrad. Stab. 87, 479 (2005).
3. Šimon P.: J. Therm. Anal. Calorimetry 84, 263 (2006).

IP-15

NANÁŠENÍ TRASPARENTNÍCH VRSTEV TiO_2 A JEJICH FOTOKATALYTICKÉ VLASTNOSTI

JANA CHOMOUCKÁ, LENKA BIERSKÁ, PETR DZIK a MICHAL VESELÝ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno
chomoucka@fch.vutbr.cz

Fotokatalytické reakce na oxidu titaničitém se již delší dobu používají na degradaci organických sloučenin, zejména při dočišťování vody. Nově byl vysoce fotoaktivní film oxidu titaničitého nanášen na kachličky pro zkoumání antimikrobiálního efektu a samočisticích schopností. Tyto aplikace jsou založeny na oxidační síle způsobené fotoindukovanými aktivními formami kyslíku generovanými na povrchu oxidu titaničitého. I když jsou sodnovápenatá skla nejužívanějšími coby skleněný materiál v průmyslu a architektuře, během přípravy tenkých filmů oxidu titaničitého na těchto sklech dochází při kalcinačním procesu vlivem difuze sodíkových iontů ke tvorbě sloučenin, která má za následek snížení fotoúčinnosti těchto filmů. Pro zamezení nežádoucí difuze sodíku se před přípravou tenkých filmů oxidu titaničitého aplikují na skla mezivrstvy různých oxidů kovů nebo se vyvaří v kyselině sírové.

Pro zhotovení tenkých, transparentních vrstev uvnitř skleněných trubiček byla použita imobilizace katalyzátoru oxidu titaničitého sol-gel procesem. Pro zamezení nežádoucí difuze sodíkových iontů do vrstvy TiO_2 během kalcinace a tvorbu fotokatalyticky neaktivních titanátů byly trubičky nejdříve vyvařeny v kyselině sírové. Trubičky byly ovrstčovány připraveným solem (titan-teraisopropoxidu v propanolu) metodou dip-coating a vypalovány při 450 °C.

Fotokatalytická účinnost připravených vrstev byla zkoumána na fotokatalytickém rozkladu fenolu a 2,6-dichlorindofenolu v trubkovém reaktoru, systém byl ozařován solární výbojkou. Spektrofotometricky byl stanovován úbytek koncentrace 2,6-DCIP, na HPLC byla sledována rychlost degradace fenolu. Byl zkoumán vliv rychlosti ovrstčování a počtu nanášených vrstev, spektrofotometrickou metodou bylo stanoveno množství imobilizovaného TiO_2 na skleněné trubičce.

LITERATURA

1. Chovancová J., Veselý M., Chomoucká J.: Chem Listy 99, 568 (2005).
2. Keller A.: Acc. Chem. Res. 28, 503 (1995).
3. Paz Y., Luo Z., Ragenberg L., Keller A., Mater J.: Res. 10, 2842 (1995).
4. V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut: New J. Chem. 23, 365 (1999).
5. A. Heller, Y. Paz: Self-cleaning and method of making thereof, WO 97/07069, 1997.

1P-16

TERMODYNAMICKÁ ANALÝZA FÁZOVÝCH DIAGRAMOV ŽELEZO-PRÍMES

DANA IVÁNOVÁ, JANA KAVULIČOVÁ a JOZEF ĎURIŠIN

Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
Dana.Ivanova@tuke.sk

Práca sa zaoberá termodynamickou analýzou reálnych binárnych fázových diagramov železo-prímes pomocou Le Chatelier-Šrederovej rovnice v tvare:

a) pre čiaru likvidu rovnováhy tavenina $\rightleftharpoons$ δ -ferit

$$\ln x_{\delta-Fe}^{I,id} = \frac{\Delta H_{\delta-Fe}^{TAV}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\delta-Fe}^{TAV}} \right] \quad (1)$$

kde $\Delta H_{\delta-Fe}^{TAV} = 13\,806 \text{ J mol}^{-1}$, $T_{\delta-Fe}^{TAV} = 1811 \text{ K}$

b) pre čiaru likvidu rovnováhy tavenina $\rightleftharpoons$ austenit

$$\ln x_{\gamma-Fe}^{I,id} = \frac{\Delta H_{\gamma-Fe}^{TAV}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\gamma-Fe}^{TAV}} \right] \quad (2)$$

kde $\Delta H_{\gamma-Fe}^{TAV} = 14\,632 \text{ J mol}^{-1}$, $T_{\gamma-Fe}^{TAV} = 1802 \text{ K}$.

Pre zvolenú teplotu sa vypočíta podľa vzťahu (1) resp. (2) $x_{Fe}^{I,id}$.

Z binárneho diagramu sa odčíta alebo z experimentu určí $x_{Fe}^{I,real}$.

Z ich podielu sa vypočíta aktivitný koeficient:

$$\gamma_{Fe}^I = x_{Fe}^{I,id} / x_{Fe}^{I,real}$$

Z vypočítaných aktivitných koeficientov sa zistí teplotná závislosť a analyticky sa vyjadří teplota likvidu ako funkcia koncentrácie. Teplota likvidu a zníženie teploty tavenia železa sa určí podľa konkrétneho obsahu prímеси v sústave železo-prímes.

Z číselnej hodnoty aktivitných koeficientov sa odhaduje existencia tuhých roztokov.

Táto práca bola riešená v rámci grantového projektu

č. 1/3205/06 za finančnej podpory VEGA MŠ SR.

LITERATÚRA

1. Malinovský M.: Termodynamická analýza rovnovážnych kondenzovaných heterogénnych sústav, str. 191. Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Bratislava 1974.
2. Dinsdale A. T.: SGTE Data for Pure Elements. Calphad 15(4), 319–427 (1991).

1P-17

PLAZMOVÁ SPEKTROMETRIE S VYUŽITÍM LASERU PRO PRVKOVOU ANALÝZU A CHEMICKÉ MAPOVÁNÍ

VIKTOR KANICKÝ, KAREL NOVOTNÝ, MARKÉTA HOLÁ, LINDA ZAORÁLKOVÁ, TEREZA ČTVRTNÍČKOVÁ, ALEŠ HRDLÍČKA, TOMÁŠ VACULOVÍČ, MARIE PIŠŤEKOVÁ, MICHAELA GALIOVÁ, VERONIKA MOŽNÁ, ALICE STAŇKOVÁ a VÍTĚZSLAV OTRUBA

Laboratoř atomové spektrochemie, Katedra analytické chemie, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
viktork@chemi.muni.cz

Možnosti využití interakce laserového záření s pevnými látkami pro chemickou prvkovou analýzu jsou studovány již 4 desetiletí. Skupina metod označovaná jako „laser-assisted plasma spectroscopy, LAPS“ využívá vhodně zaostřeného paprsku pulsního laseru k uvolnění materiálu (laserové ablaci, LA), které je doprovázeno vznikem mikroplazmatu. Aerosol z povrchu či vrstvy vzorku se pak analyzuje metodami optické či hmotnostní spektrometrie v indukčně vázaném plazmovém výboji (LA-ICP-OES, LA-ICP-MS), do něž je aerosol vnášen proudem nosného plynu. Mikroplazma, v němž se excituje odpařený vzorek, je zdrojem záření pro techniku Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Při době trvání laserového pulsu v řádech nanosekund až femtosekund a ozářených ploškách o průměru v jednotkách až stovkách mikrometrů se dosahuje hustoty zářivého výkonu v jednotkách až desítkách GW/cm^2 . Za těchto podmínek se lze přiblížit stavu, kdy ablatovaný materiál reprezentuje svým složením původní vzorek. Technika LA je dlouhodobě využívána ve fyzikálních a technických oborech pro depozici tenkých vrstev či obrábění a představuje tak standardní technologický postup. V chemické analýze však patří LA do kategorie metod, které jsou doposud ve vývoji směrem k dosažení parametrů kvantitativní analýzy. Zatímco LA-ICP-OES nedosahuje mezí detekce vhodných pro stopovou analýzu a lze ji využít spíše ke stanovení obsahů na úrovni 0,0X % až XX % s přesností přibližně 5 % RSD, LA-ICP-MS je vhodná pro stopovou analýzu a při použití simultánních spektrometrů také k přesnému určení izotopových poměrů. Technika LIBS co do lineárního kalibračního rozsahu a mezí detekce nedosahuje parametrů LA-ICP-MS, je však vhodná vzhledem k možnosti zaostření laserového paprsku na větší vzdálenosti k charakterizaci *in situ* materiálů (přímá analýza roztavených kovů v hutním provozu, dálková analýza deponovaných radioaktivních odpadů a pod.). Významnou společnou předností metod LAPS je možnost lokální analýzy a analýzy

elektricky vodivých i nevodivých materiálů. Skenování laserovým paprskem lze využít k chemickému prvkovému mapování povrchů, pořizování hloubkových profilů i stanovení průměrného složení takových materiálů, jejichž převod do roztoku je spojen s obtížemi, případně jej nelze realizovat kvantitativně. Možnosti metod LAPS budou demonstrovány na příkladech analýzy oceli, strusky a karbidů wolframu pomocí LA-ICP-OES a LIBS, pořizování hloubkových profilů kovových i keramických vrstev pomocí LA-ICP-OES, LA-ICP-MS a LIBS a mapování povrchů či řezů strukturovaných materiálů.

Tato práce vznikla za podpory projektu MSM0021622411.

1P-18

CHEMICKÉ POTENCIÁLY FÁZ ŽELEZA A ICH POUŽITIE V TERMODYNAMICE BINÁRNÍCH SÚSTAV ŽELEZO-PRÍMES

JANA KAVULIČOVÁ, DANA IVÁNOVÁ a JOZEF DURIŠIN

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
Jana.Kavulicova@tuke.sk*

Práca sa zaoberá výpočtom štandardných chemických potenciálov železa so štruktúrou bcc, fcc a kvapalného železa $\mu_{Fe}^{0,\alpha,\delta}$, $\mu_{Fe}^{0,\gamma}$, $\mu_{Fe}^{0,l}$.

Celkový štandardný chemický potenciál železa sa skladá z troch príspevkov. Príspevok závisiaci od teploty μ_T^0 , od tlaku μ_{press}^0 a magnetický príspevok μ_{mag}^0 a sú vyjadrené nasledovne:

$$\mu_T^0 = a + bT + cT \ln T + d_1 T^2 + d_2 T^3 + d_3 T^{-1}$$

pre stabilné fázy a predchádzajúci polynóm sa rozšíri:

$$\mu_T^0 = a + bT + cT \ln T + d_1 T^2 + d_2 T^3 + d_3 T^{-1} + d_4 T^7 + d_5 T^{-9}$$

pre metastabilnú oblasť. Magnetický príspevok je vyjadrený:

$$\mu_{mag}^0 = RT \ln(\beta + 1) g(\tau)$$

Príspevok od tlaku je vyjadrený zjednodušeným tvarom:

$$\mu_{press}^0 = AP \left(1 + a_0 T + a_1 T^2 / 2 + a_2 T^3 / 3 + a_3 T^{-1} \right)$$

Chemický potenciál príslušnej fázy železa je daný súčtom: $\mu_{Fe}^0 = \mu_T^0 + \mu_{mag}^0 + \mu_{press}^0$.

Pre vybrané teploty sú vypočítané chemické potenciály jednotlivých fáz železa. V práci sú uvedené príklady použitia chemických potenciálov pre niektoré prímesi binárnych sústav pri danej teplote.

Táto práca bola riešená v rámci grantového projektu č. 1/3205/06 za finančnej podpory VEGA MŠ SR.

LITERATÚRA

1. Dinsdale A. T.: *Calphad* 15(4), 319 (1991).
2. Chipman J.: *Metall. Trans.* 3, 55 (1972).
3. Gustafson P.: *Scand. J. Metallurgy* 14, 259 (1985).

1P-19

PLAZMOCHEMICKÁ ÚPRAVA HUMINOVÝCH KYSELIN A JEJICH KOMPLEXŮ

MARTINA KLUČÁKOVÁ, FRANTIŠEK KRČMA a JITKA VRAJOVÁ

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
klucakova@fch.vutbr.cz*

Lignitické huminové kyseliny a jejich komplexy s měďnatými ionty byly připraveny ve formě tenkých vrstev na skleněných podložkách a upraveny v plazma reaktoru UPS 100 W (cit.¹) na vzduchu po dobu pěti a šedesáti sekund. Tenké vrstvy byly připraveny několika různými způsoby. Jednak byly připraveny vrstvy odpařováním vrstvy roztoku huminových kyselin v DMSO a odpařováním vrstvy gelu huminových kyselin nebo jejich komplexů, jednak byly plazmochemické úpravě podrobeny také gelové vrstvy, k jejichž částečnému sušení docházelo až během plazmochemického opracování. Upravené vzorky, stejně jako původní neupravené huminové kyseliny a jejich komplexy, byly charakterizovány úhlem smáčení (SEE System, cit.²) a FT-IR spektrometrií (Nicolet Impact 400). Experimentálně bylo zjištěno, že úhel smáčení plazmochemicky upravených vzorků je vždy nižší než u vzorků bez úpravy. Největší pokles byl zaznamenán u tenkých vrstev připravených sušením gelů huminových kyselin a jejich komplexů. Výsledky FT-IR spektrometrie prokázaly změny ve struktuře u vrstev připravených ze všech typů gelů. Plazmochemická úprava zřejmě způsobuje degradaci vodíkových vazeb mezi skupinami OH a případně vznik násobných vazeb u alifatických řetězců, což se projevilo rozštěpením pásu mezi 3500 a 3000 cm⁻¹. Změny byly výraznější u předem vysušených vrstev huminových kyselin a komplexů v důsledku sušení mokřích gelových vrstev až během plazmochemické úpravy. V FT-IR spektrech vrstev připravených z roztoků DMSO nebyly žádné změny pozorovány.

Projekt byl realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostřednictvím Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, projekt č. MSM0021630501.

LITERATURA

1. www.pst-systems.cz
2. www.seesystems.wz.cz

1P-20

CHIRÁLNÍ SEPARACE KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU S VYUŽITÍM BEZKONTAKTNÍ VODIVOSTNÍ DETEKCE

RADIM KNOB, VÍTĚZSLAV MAIER, JAN PETR, JANA HORÁKOVÁ a JURAJ ŠEVČÍK

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
rknob@seznam.cz*

Kapilární elektroforéza (CE) představuje moderní sepa-

rační techniku úspěšně používanou pro separace nejen fyziologicky aktivních látek. Díky své vysoké účinnosti, rychlosti, variabilitě a jednoduchosti nalézá uplatnění obzvláště v oblasti chirálních separací. Minimální spotřeba chemikálií dovoluje použití méně běžných či nových a nákladných chirálních selektorů.

Využití bezkontaktního vodivostního detektoru (CCD) umožňuje detekci látek, které neabsorbují v UV-Vis oblasti. Nepřímá detekce použitím UV absorpčního detektoru je sice možná, ale složitá volba pracovních elektrolytů nedovoluje takové možnosti jako právě bezkontaktní vodivostní detekce. Vodivostní detekci je možné využít při detekci jakýchkoli analytů, které se svou vodivostí odlišují od vodivosti základního elektrolytu.

D,L-Mléčná kyselina byla zvolena jako modelový analyt vhodný pro vodivostní detekci bez derivatizace. Pro chirální separaci D,L-mléčné kyseliny byl zvolen vankomycin chlorid jako chirální selektor. Byla studována možnost elektrokinetického částečného plnění kapiláry vankomycinem, která poskytuje nižší detekční limity pro stanovení D,L-mléčné kyseliny a výrazně lepší stabilitu základní linie oproti běžně užívané technice hydrodynamického částečného plnění.

Separace D- a L-enantiomerů kyseliny mléčné jako modelového analytu s karboxylovou skupinou je prezentovaným způsobem dosaženo do 5 minut. Vyvinutá metoda chirální separace D,L-mléčné kyseliny byla aplikována na stanovení enantiomerů mléčné kyseliny ve vzorku jogurtu.

Bezkontaktní vodivostní detekci je možné s výhodou využít i v případě, kdy chirální selektor obsahuje funkční skupiny, které absorbují v UV-Vis oblasti. Lze tak pro chirální separace využít i méně tradiční deriváty cyklodextrinů, jako jsou např. 3,5-Dimethylfenyl- β -cyklodextrin a R- nebo S-naftylethylkarbamoyl- β -cyklodextrin. Bezkontaktní vodivostní detekce tak představuje rozšíření aplikačních možností CE pro chirální separace.

Autoři děkují za finanční podporu výzkumným záměrům Ministerstva školství č. 619895921 a České společnosti chemické za poskytnutí finančních prostředků na účast.

1P-21

STUDIE ROZLOŽENÍ LOKÁLNÍCH HODNOT POTENCIÁLŮ A PROUDOVÝCH HUSTOT PODÉL BIPOLÁRNÍ ELEKTRODY

KODÝM ROMAN^{a,*}, BOUZEK KAREL^{a,*}, ŠNITA DALIMIL^b a THONSTADT JOMAR^c

^a Ústav anorganické technologie, ^b Ústav chemického inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6; ^c Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, N-7034 Trondheim, Norway
bouzekk@vscht.cz, roman.kodym@vscht.cz

Zvýšený zájem o výzkum bipolárních elektrod (BE) pozorovatelný v posledních desetiletích je způsoben zejména rostoucími požadavky na kompaktní a výkoná průmyslová elektrochemická zařízení. Přejít z monopolárního na bipolární uspořádání představuje výrazné zjednodušení elektrické

ho obvodu. Vysoké napětí a relativně nízké proudové zatížení typické pro bipolární systémy je výhodné vzhledem k ohmickým ztrátám v přívaděcích proudů a k výkonovým charakteristikám usměrňovačů. Významnou komplikací při průmyslovém použití BE však představují tzv. zkratové proudy, které mohou snížit proudovou účinnost procesu. Pouze pochopením podstaty uvedeného problému lze zamezit nejvýznamnějším komplikacím a zvýšit efektivitu procesů založených na bipolárním uspořádání elektrod. Vývoj a ověření matematických modelů BE je významným příspěvkem k dosažení tohoto cíle.

Tato práce si kladla za cíl vývoj matematického modelu umožňujícího výpočet sekundárního rozložení lokálních proudových hustot v modelovém elektrolyzátoru s BE. Realizovaný model využívá k řešení Laplaceovy rovnice metodu konečných objemů. Paralelně s výpočtem byla realizována experimentální část práce. V modelovém elektrolyzátoru byla stanovena závislost lokálních hodnot elektrodového potenciálu a proudů tekoucího tělem BE na proudovém zatížení. Stanovena byla rovněž kinetika sledované elektrodové reakce, jež představovala elektrolýza roztoku HCl.

Bylo dosaženo uspokojivé kvalitativní shody mezi experimentálními daty a výsledky matematického modelu. Odchyly byly pozorovány zejména v oblasti vysokých proudových hustot na okrajích BE. Příčinou je učiněn zjednodušující předpoklad plně přístupného povrchu elektrody a homogeního pole vodivosti v celém objemu elektrolyzátoru. Jak bylo pozorováno vizuálně v průběhu experimentu, nezanedbatelná část povrchu okrajů BE byla blokována ulpívajícími bublinkami vznikajícími plynů. Rovněž elektrolyt obsahoval v těchto oblastech jistý podíl plynné fáze, v důsledku čehož docházelo k poklesu jeho vodivosti. Tento zjednodušující předpoklad vedl ve svém důsledku k nerealisticky vysokým proudovým hustotám vypočteným modelem a k zúžení aktivních zón BE. Výsledky této práce lze považovat za významný pokrok ve výzkumu BE.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu CEZ: MSM6046137301.

1P-22

CARBON NANOTUBES BASED DNA BIOSENSOR FOR THE DETECTION OF DNA DAMAGE CAUSED BY QUINAZOLINES

RENÁTA OVÁDEKOVÁ^a, SOŇA JANTOVÁ^b, KATARÍNA ŠPIRKOVÁ^c, ŠTEFAN STANKOVSKÝ^c, and JÁN LABUDA^{a,*}

^a Institute of Analytical Chemistry, ^b Institute of Biochemistry, Nutrition and Health Protection, ^c Institute of Organic Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, 812 37 Bratislava, Slovakia
jan.labuda@stuba.sk

Interactions of deoxyribonucleic acid, DNA, with low molecular weight compounds represent a fundamental issue in life science. They are, therefore, also a subject of wide investigations done with the DNA-based biosensors. Evaluation of

such interactions helps to understand action mechanisms of drugs, to develop compounds of desired biological activity and, on the other hand, to predict unwanted toxic effects of health risk chemicals and damage to DNA. Different, particularly electrochemical DNA-based biosensors are used advantageously for rapid screening of various compounds.

Quinazoline derivatives are known for a long time and used in the pharmaceutical industry and agriculture due to their wide biological effects. They can act also as anticancer active agents. In our labs, for instance, an inhibition of tumor cell growth by selected quinazolines has been found.

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted great attention during the past decade due to their unique mechanical, chemical and electrical properties. Therefore, numerous applications of CNTs have been reported, including the use as field emitters, quantum wires, batteries, ultra-strength engineering fibers and nanoelectronic devices. Their utilization in voltammetric sensors and biosensors is known and rapidly developing as well.

In this work, we report the results obtained with a screen-printed carbon paste electrode chemically modified by a deposit of multiwalled carbon nanotubes and double stranded calf thymus DNA at the investigation of some quinazoline derivatives. Effects of these compounds on integrity of the surface attached DNA regarding both the DNA damage and protection against DNA damage is the aim of the study. Voltammetric and impedance measurements are compared with conventional agarose gel electrophoresis.

This work was supported by the Grant Agency VEGA, projects No. 1/2462/05 and 2/5002/5.

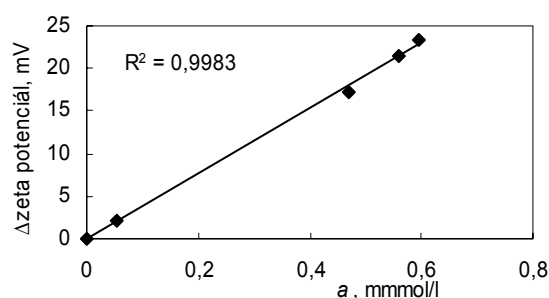
1P-23

ZETA POTENCIÁL JÍLOVÝCH MINERÁLŮ

ROMAN MARŠÁLEK

*Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta OU, 30. dubna 22,
701 03 Ostrava
roman.marsalek@osu.cz*

Problematicke zeta potenciálu jílových minerálů a studiu faktorů, které ho ovlivňují, je věnována značná pozornost^{1–3}. V této práci byla pozornost zaměřena na adsorpci mědi (II) na jílovém minerálu montmorillonitu. K dispozici byly informace o jeho složení, distribuci velikosti částic, analýzy IR a RTG, známá byla jeho iontověměnná kapacita^{4–6}. Adsorpce proběhla ve vsádkovém uspořádání pro různé koncentrace měďnatých kationtů. Po ustanovení rovnováhy (24 hodin), byly suspence zfiltrány a obsah mědi byl analyzován (AES-ICP). Byly sestaveny adsorpční isotermy, které byly posléze linearizovány. S výsledku vyplývá dobrá shoda s modelem Langmuirovy isotermy ($R^2 \approx 1$). Bylo vypočteno adsorpční maximum ($a_m = 0,599 \text{ mmol g}^{-1}$), tato hodnota je blízká kationtověměnné kapacitě daného jílu. Dále byl stanoven zeta potenciál montmorillonitu v závislosti na pH suspenze. Se zvyšujícím se pH hodnota zeta potenciálu klesala. Hodnoty zeta potenciálu nabyly záporných hodnot v rozmezí 16–28 mV, isoelektrický bod tedy nebyl stanoven. Nakonec byl stanoven zeta potenciál v roztocích měďnatých iontů. Se vzrůsta-



Obr. 1. Změna zeta potenciálu vztažená na naadsorbované množství mědi

jící koncentraci mědi (II) se zvyšovala hodnota zeta potenciálu. Průběh této změny byl dán do korelace s naadsorbovaným množstvím měďnatých kationtů. Výsledkem je závislost mezi změnou zeta potenciálu a naadsorbovaným množstvím mědi (obr. 1).

Změny způsobené adsorpcí mědi se odráží v hodnotách zeta potenciálu. Tím by tato veličina mohla být v budoucnu dalším nástrojem napomáhajícím k objasnění mechanismu adsorpce, obecně k poznání jevů probíhajících na mezifázových rozhraních.

LITERATURA

1. Lv L., Tsoi G., Zhao X. S.: Ind. Eng. Chem. Res. 43, (2004).
2. Sondi I. a kol.: J. Colloid Interface Sci. 178, (1996).
3. Zhuang, J., Yu, G.R.: Chemosphere 2002, 49.
4. Navrátilová Z., Kula P.: J. Solid State Electrochem. 4, 34 (2000).
5. Navrátilová Z., Vaculíková L.: Chem. Listy 98, 704 (2003).
6. Vaculíková L., Plevová E.: Acta Geodynamica et Geomaterialia 2, 138 (2005).

1P-24

STUDIUM CHITIN-GLUKANOVÉHO KOMPLEXU MYCELIA *ASPERGILLUS NIGER* METODAMI TERMICKÉ ANALÝZY

**KATEŘINA MÍČKOVÁ^a, ANEŽKA TRILČOVÁ^b,
ANDRIY SYNYTSYA^a, PETRA BLAFKOVÁ^a, JANA
EDEROVÁ^b a JANA ČOPÍKOVÁ^a**

^a Ústav chemie a technologie sacharidů, ^b Centrální laboratoře – laboratoř termické analýzy, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice
katerina.mickova@vscht.cz

Mycelium plísně *Aspergillus niger* je běžně používáno pro biotechnologickou výrobu kyseliny citrónové. Odpad mycelia je zajímavý jako zdroj biologicky aktivních polysacharidů pro farmaceutický a potravinářský průmysl. Glukany

izolované z *A. niger* jsou vázány na chitin ve formě nerozpustného chitin-glukanového komplexu. Prvním krokem v postupu izolace tohoto komplexu je alkalická deproteinizace mycelia, pak následuje promytí vodou a ethanolom. Kyselá nebo alkalická deacetylace vede ke vzniku nerozpustného chitosan-glukanového komplexu, který lze využít jako sorbent kationtů těžkých kovů. Cílem této práce bylo sledování strukturních změn mycelia *A. niger* během alkalické deproteinizace a následující deacetylace pomocí termochemické analýzy (DSC a TG). Výrazné rozdíly DSC a TG křivek chitinu, chitosanu a β -glukanu potvrdily, že termický rozklad těchto polysacharidů probíhá různým způsobem. Příčinou odlišností je přítomnost volných aminoskupin u chitosanu. Tuto skutečnost lze využít pro sledování účinnosti deacetylace chitin-glukanového komplexu a strukturního uspořádání jednotlivých polysacharidů. Pomocí DSC a TG byla potvrzena proměna chitinu na chitosan po alkalické deacetylaci komplexu. Charakteristickým znakem chitosanu je exotermický pík s maximem $\sim 300^\circ\text{C}$, který není přítomen u DSC křivek chitinu a chitin-glukanového komplexu. Výrazné rozdíly mezi průběhem termického rozkladu komplexů a čistého chitinu či chitosanu lze vysvětlit přítomností β -glukanu a strukturní integrací polysacharidových komponent buněčných stěn mycelia.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 6046137305).

1P-25

OSILAČNÝ SYSTÉM ASPIRÍN – BROMIČNAN A HYDROLÝZA ASPIRÍNU

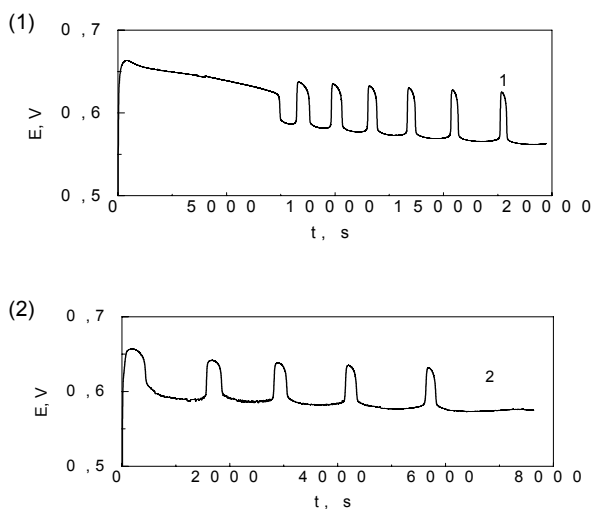
DANIEL MIŠIČÁK, PETER ŠEVČÍK a ĽUBICA ADAMČÍKOVÁ*

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

misticak@fns.uniba.sk

Klasickým príkladom katalyzovaného oscilátora je Belousova-Žabotinského (BŽ) reakcia¹. Pozoruhodnou podskupinou BŽ reakcie sú nekatalyzované bromičnanové oscilátory. V týchto systémoch organické substráty prevezmú niektoré funkcie katalyzátora^{2,3} a ľahko sa aj oxidujú. Nedávno sme popísali nový nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor so substrátom aspirínom (kyselina acetylsalicylová)⁴. Inšpiráciou ďalšieho štúdia tohto oscilátora bol fakt, že aspirín je svetoznámy liekom a má rozsiahle využitie. Okrem antipyretických a analgetických účinkov je aj dobrým antikoagulantom, čo sa využíva na prevenciu voči infarktu myokardu.

Obr. 1(1) nám zobrazuje potenciometrické zmeny namerané v nekatalyzovanom systéme aspirín - bromičnan za reakčných podmienok: 0,05 M NaBrO₃, 7,6·10⁻³ M aspirín, 1 M H₂SO₄, $t = 40^\circ\text{C}$ a miešanie 100 RPM. Len čerstvo pripravený vodný roztok aspirínu generoval takýto priebeh reakcie. Indukčná perióda (IP) je ~ 120 min. IP je čas, ktorý uplynie od zmiešania reaktantov až po prvé maximum elektródového potenciálu. Obr. 1(2) nám znázorňuje ten istý systém za tých istých podmienok, len merania boli uskutočnené s roztokom aspirínu, ktorý bol starý 13 dní. V tomto prípade sa nena-

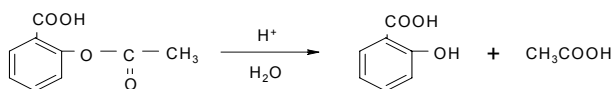


Obr. 1. Časová závislosť potenciálu Pt elektródy v systéme NaBrO₃ - aspirín - H₂SO₄

kom aspirínu, ktorý bol starý 13 dní. V tomto prípade sa nena-merala žiadna IP, systém začal hneď oscilovať. IP sa skraco-vala exponenciálne s časom, počas ktorého bol zásobný roztok aspirínu skladovaný v laboratóriu. Hydrolýza aspirínu môže byť hlavnou príčinou nestálosti roztokov aspirínu.

Hydrolýza aspirínu bola detailne preštudovaná Edwardsom⁵. Proces môže byť katalyzovaný kyselinou alebo zásadou alebo nekatalyzovaný (spontánny). Marrs⁶ namerál rýchlostnú konštantu hydrolýzy aspirínu $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pri $t = 40^\circ\text{C}$ a pH 2,8. Prevedením na dní^{-1} a znížením teploty na 22°C , $k = 0,08 \text{ dní}^{-1}$. Reakčné produkty hydrolýzy aspirínu sú kyselina salicylová a kyselina octová (obr. 2). Kyselina salicylová môže hrať úlohu aktívneho substrátu. Predpokladáme, že IP našej oscilačnej reakcie zodpovedá času, počas ktorého bol aspirín v zásobnom vodnom roztoku pri laboratórnej teplote $t = 22^\circ\text{C}$, alebo inými slovami, IP je čas potrebný na nahromadenie postačujúceho množstva kyseliny salicylovej na naštartovanie oscilácií. Pripravili sme si rôzne staré vodné roztoky aspirínu a s nimi sme merali oscilačné záznamy. IP klesala exponenciálne s časom. Platí kinetická rovnica pseudo-prvého poriadku $-d[\text{aspirín}]/dt = k_{\text{exp}} [\text{aspirín}]$. Zo závislosti $\ln \text{IP}$ od času sme metódou najmenších štvorcov určili $k_{\text{exp}} = 0,149 \text{ dní}^{-1}$ pri $t = 22^\circ\text{C}$.

Boli sme schopní nájsť koncentračné podmienky za ktorých aj systém NaBrO₃ - kyselina salicylová - H₂SO₄ osci-loval. Počet oscilácií narastal s prídavkom katalyzátora (Mn (II), Ce(IV) alebo feroínu). Napríklad, systém 0,01 M kyselina salicylová, 0,04 M NaBrO₃ a 1,5 M H₂SO₄ nám vykazuje 3 oscilácie po IP ~ 7 minút v uzavretej sklenej nádobke s miešaním a teplotou 40°C . Ak sme do systému pridali $2,5 \cdot 10^{-5}$



Obr. 2. Hydrolýza aspirínu

M feroín, IP sa predĺžila na 12 minút a počet oscilácií narástol na 18.

Kyselina acetylsalicylová môže byť nahradená lekárs-
skym aspirínom. Použili sme aspirín od firiem Bayer AG
a Zentiva Hlohovec. Taktiež v tomto prípade, IP klesala
s časom, počas ktorého tabletky aspirínu boli v kontakte
s vodou.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA MŠ SR
č. 1/3570/06 a grantu UK 153/2006.

LITERATÚRA

1. Field R. J., Burger M.: *Oscillation and Traveling Waves in Chemical Systems*. Wiley – Interscience, New York (1985).
2. Körös E., Orban M.: *Nature* 273, 371 (1978).
3. Adamčíková L., Färbulová Z., Ševčík P.: *New J. Chem.* 25, 487 (2001).
4. Adamčíková L., Mišicák D., Ševčík P.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 85, No. 2, 215 (2005).
5. Edwards L. J.: *Trans. Faraday Soc.* 46, 723 (1950).
6. Marrs P. S.: *J. Chem. Educ.* 81, 870 (2004).

1P-26

DETERMINATION OF P-ORG SPECIES IN FUNGUS *XEROCOMUS BADIUS* BY ^{31}P NMR SPECTROSCOPY

FRANTIŠEK NOVÁK^a, ONDŘEJ KOUKOL^b,
RICHARD HRABAL^c, IVANA BARTOŠOVÁ^c,
and JIŘÍ KALČÍK^a

^a Biological Centre AS CR, Inst. Soil Biology, Na Sádkách 7,
370 05 České Budějovice, ^b Institute of Botany, AS CR, 252 43
Příhonice, ^c NMR laboratory, ICT Prague, Technická 1905,
166 28 Prague
novakf@upb.cas.cz

^{31}P NMR spectroscopy is an irreplaceable analytical
method for direct identification of phosphorus species in natu-
ral samples, e.g. humic substances or plant extracts¹. We used
this method to determine P species in mycelium and sporo-
carps of ectomycorrhizal fungus *Xerocomus badius* (Fr.)
Kühn. ex Gilb.

Undamaged sporocarps of the fungus *X. badius* and
spruce litter colonized with mycelium evidently originating
from the same sporocarps were sampled in mountain spruce
forest (Kleť Mt., Southern Bohemia, 900 m a.s.l., exposition
E) in October 2005. Stipes and pilei were sliced and air dried.
Dry slices and litter colonized with mycelium were homoge-
nized in a laboratory grinder. Alkaline extracts from pilei and
litter (0.1 M NaOH) were prepared after powdered samples
decalcification by 0.1 M HCl. Extracts were immediately con-
centrated in ultrafiltration cell Amicon with membrane YM1,
and freeze-dried. The ^{31}P NMR spectra of extracts diluted in
0.1 M NaOD were recorded on Bruker Avance DRX 500
spectrometer operating at frequency of 202.45 MHz using the
following parameters: recycle delay of 2 s, number of scans
10 000, broad-band decoupling and temperature of 298 K.
The FID was processed with line broadening of 10 Hz, chemi-
cal shifts were measured relative to an external standard (85%

Table I

Content of individual P species in extracts from *X. badius*
sporocarp and litter colonized with *X. badius* mycelium

P type	sporocarp [mg kg ⁻¹]	litter + myceli- um [mg kg ⁻¹]
Phosphonates	14	39
<i>o</i> -Phosphate	384	105
Phosphate monoesters	6478	459
Unresolv. phosphate esters	45	103
Phosphate diesters	2122	659
Diphosphate + Polyphosph.	1670	311
Total P	10713 ± 102	1676 ± 35

H₃PO₄). Signal assignment was made according to our previ-
ous work¹. Quantitative analysis was achieved by instrumen-
tal integration of NMR peaks, content of individual phospho-
rus species was expressed relatively to the total phosphorus
(P_t) content.

^{31}P NMR spectrum of the *X. badius* sporocarp extract is
shown in Fig. 1, main results are summarized in Table I. High
content of P_t in sporocarp (10.7 g kg⁻¹) demonstrates the im-
portant role of studied fungus in phosphorus transformations.
Surprisingly, high concentration of phosphate monoesters in
sporocarp (60.5 %) contrasted with 27.4 % of P_t in litter colo-
nized with fungal mycelium. Phosphate diesters, represented
namely by DNA with its signal around 0 ppm, were the sec-
ond most abundant P species. Synthesis of diphosphates and
polyphosphates, characteristic for fungi², resulted in their
accumulation in both sporocarp (15.6 %) and colonized litter,
(18.6 %). Orthophosphate contents in both extracts were low,

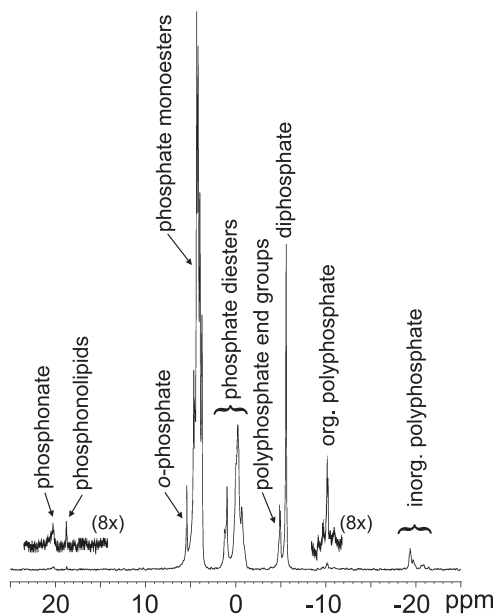


Fig. 1. ^{31}P NMR spectrum of *X. badius* sporocarp extract. Areas on
inserted charts are magnified vertically by 8

indicating high degree of inorganic P conversion by fungal activity. Moreover, part of detected *o*-phosphates probably originated from hydrolysis of phosphate esters in alkaline solution. Phosphonates, reported once to be products of protozoan metabolism³ and irregularly found in acid soils or peat, were present in higher concentration in colonized litter (2.3 %). Traces of phosphonates were detected also in sporocarp (Fig. 1). In view of our results, we concluded that apart from saprotrophic macrofungi², mycorrhizal fungi produce phosphonates (phosphonolipids) in their mycelia as well. This original finding can explicate the presence of phosphonates in acid forest soils, so far explained as a consequence of restricted mineralization⁴ without adequate identification of their origin.

This work was supported by Grant Agency of the Czech Republic (Project no. 206/05/0269).

REFERENCES

1. Novák F., Hrabal R., Bartošová I., Kalčík J.: Chem. Listy 99, 236 (2005).
2. Novák F., Hrabal R., Koukol O., Bartošová I., Kalčík J., in: *Humic Subst. Ecosyst.* 6, Zaujec A. (ed.), p. 122 (2005).
3. Kittredge J. S., Roberts E.: *Science* 164, 37 (1969).
4. Turner B. L., Baxter R., Mahieu N., Sjögersten S., Whitton B. A.: *Soil Biol. Biochem.* 36, 815 (2004).

1P-27

ANALÝZA FOSFOLIPIDOVÝCH BIOMARKERŮ PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ

STANISLAV OPLUŠTIL^a, PETR BARTÁK^a, MARTIN RULÍK^b, DAVID CHRASTINA^a a LUBOMÍR ČÁP^a

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc, ^b Katedra Ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
s.oplustil@post.cz

Biologické membrány jsou předmětem zájmu badatelů, protože je s nimi spojeno mnoho životně důležitých procesů. K popisu mikrobiálních společenstev se používá analýza fosfolipidových mastných kyselin (PLFA)¹. Metoda je založena na extrakci lipidů, izolaci fosfolipidové frakce, methanolýze a plynově chromatografickém stanovení methylesterů mastných kyselin.

Archaeobakterie se liší od ostatních bakterií obsahem tzv. etherových lipidů, kde jsou kyseliny spojeny s glycerolem etherovou vazbou místo esterové². Hlavními lipidy jsou diethery či tetraethery. Polární etherové lipidy tvoří 80–95 % membránových lipidů archaeobakterií. Zbývajících 5–20 % tvoří převážně neutrální skvalény (C₃₀) a jiné izoprenoidy³. Studium biochemické, genetické a molekulárně-biologické podstaty Archaea může pomoci porozumět procesu evoluce a má význam i při biotechnologické aplikaci.

Postup analýzy etherových lipidů spočívá v extrakci směsí methanol : chloroform : pufr (2 : 1 : 0,8). Po extrakci se

esterové lipidy hydrolyzují směsí hydroxidu draselného, vody a methanolu. Po ukončení hydrolyzy se etherové lipidy extrahují směsí hexan : chloroform (4 : 1). Volná hydroxylová skupina etherových lipidů se silyluje bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamidem (BSTFA). Po odpaření se vzorek rozpuští v hexanu a nanáší do plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem.

Plakátové sdělení je věnováno možnostem charakterizace mikrobiálních společenstev v přírodních sedimentech. Ve vyhnívacím kalu z čistírny odpadních vod byly vedle bohatého spektra esterově vázaných mastných kyselin detegovány též dva zástupci etherových biomarkerů archaeobakterií (*O,O'*-bis(3,7,11-trimethyl)dodecyl-glycerolether a *O,O'*-bis(3,7,11,15-tetramethyl)hexadecyl-glycerolether) v množství 0,12 resp. 0,023 mg kg⁻¹.

Autoři děkují Ministerstvu školství mládeže a tělovýchovy za finanční podporu (Grant č. MSM 6198959216) a České společnosti chemické za poskytnutí cestovního grantu.

LITERATURA

1. Kaneda T.: *Mikrobiol. Rev.* 55, 288 (1991).
2. Chan M., Himes R. H. Akai J. M.: *J. Bacteriol.* 106, 876 (1971).
3. Kates M.: *The Biochemistry of Archaea*. kap 9. Elsevier Science Publisher B. V., Ottawa 1993.

1P-28

SIMS CHARAKTERIZÁCIA: HYDROFOBIZÁCIA A KARBONIZÁCIA ZEOLITOV

JANA OSLANSKÁ^a, MONIKA ARANYOSIOVÁ^b, EVA CHMIELEWSKA^a, DUŠAN CHORVÁT^b a DUŠAN VELIČ^{a,b}

^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika; ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
oslanska@post.sk

Zeolity tvoria v prírode pomerne rozšírenú skupinu hydratovaných hlinitokremičitanov. Ich základnou štruktúrou jednotkou sú tetraédre SiO₄⁴⁻ a AlO₄⁵⁻. Záporný náboj aluminosilikátovej kostry je kompenzovaný kationmi alkalických kovov a kovov alkalických zemin^{1,2}. Zeolity vďaka svojej stavbe vykazujú veľmi dobré selektívne a sorpčné vlastnosti, ktoré tvoria základ pre ich využitie v molekulovej adsorpcii a nachádzajú tak praktické využitie hlavne v oblasti ochrany životného prostredia. V rámci možností ich využitia v praxi je možné meniť ich povrch, čím je možné ovplyvniť aj ich fyzikálne – chemické vlastnosti. Na zlepšenie sorpčných a katalytických vlastností sa zeolity termicky alebo chemicky aktivujú. Chemicky je možné povrch zeolitov modifikovať naviazaním rôznych funkčných skupín. V závislosti od vlastností a zloženia týchto skupín sa menia vlastnosti zeolitov od hydrofilných až po hydrofóbné.

Táto práca poskytuje modifikáciu prírodného zeolitu hydrofóbnym oktaedecylaminom (ODA), následnú karbonizáciu kontrolovanou pyrolýzou a analýzu takto modifikovaného

zeolitu technikou SIMS (hmotnostná spektrometrie sekundárních ionů) vo forme hmotnostných spektier a dvojdimenzionálnych zobrazení. Hydrofobizovaný zeolit sa pripravil adsorpciou molekuly ODA na povrchu prírodného zeolitu. Prítomnosť hydrofóbnej molekuly $C_{18}H_{39}N$ v chemicky modifikovanom hydrofobizovanom zeolite potvrdila analýza hmotnostného spektra, ktoré obsahuje okrem maximálnych základných prvkov štruktúry zeolitu najmä molekulový ión pri $m/z = 270$. Kontrolou termálnou analýzou sa pripravila séria špecifických kompozitov. Teplota neprekročila limit $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, preto neboli úplne skarbonizované fragmenty hydrofóbnej molekuly, ktorých prítomnosť sa potvrdila tak v spektrách ako aj v 2D prvkovej mape. Intenzita molekuly ODA ale so vzrastajúcou teplotou vykazovala klesajúci trend a po termickej úprave bola minimálna.

Zmena povrchu zeolitu sa prejavila v rôznych intenzitách identických prvkov a pomery fragmentov sa menili.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/2447/05, 1/3577/06, APVT – 20 – 029804.

LITERATÚRA

1. Bowman R. S., Hunter D. B., Sullivan E. J.: *Clays Clay Miner.* 45, 42 (1997).
2. Voltolini M., Artioli G., Morget M.: *Microp. Mesop. Mater.* 61, 79 (2003).

1P-29

EXTRAKČNĚ-VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ NITROVANÝCH DERIVÁTŮ NAFTALENU

KAROLINA PECKOVÁ, JIŘÍ ZIMA a JIŘÍ BAREK

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2
kpeckova@natur.cuni.cz*

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) patří mezi nejvýznamnější polutanty životního a pracovního prostředí. Vzhledem k jejich genotoxickým a/nebo karcinogenním účinkům je monitorování jejich výskytu věnována mimořádná pozornost¹. Nitrované deriváty naftalenu jsou typickými reprezentanty NPAH, jejichž toxicita je závislá na poloze a počtu nitroskupin².

V této studii jsme se zaměřili na stanovení genotoxických derivátů naftalenu, konkrétně 1-nitronaftalenu (1-NN) a 2-nitronaftalenu (2-NN) v modelových vzorcích pitné a říční vody. Pro přímé stanovení obou analytů ve zmíněných maticích do koncentrací $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ je možné využít metodu diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě (DPV na HMDE). Pro stanovení nižších koncentrací byla ověřena možnost předběžné separace a prekoncentrace analytů pomocí kapalinové extrakce (voda - hexan) a extrakce na tuhé fázi. Při použití první metody sice docházelo k extrakci obou látek do organického rozpouštědla, ale v důsledku strhávání těchto látek do plynné fáze při jeho odpařování byly získávány nereprodukovatelné výtěžky, zejména v případě 1-NN. Tato technika byla proto použita pouze pro 2-NN a jeho extrakci z pitné vody. Jako vhodnější se ukázala ex-

trakce tuhou fází, kdy bylo možno analyt zachycený v kolonce (RP-select B (RP18 fáze), Merck) eluovat přímo methanolem mísitelným s vodnou složkou základního elektrolytu, a proto nebyl odpařovací krok nutný. Výtěžky těchto extrakcí z pitné a říční vody se pohybovaly v rozmezí 70–95 % a meze stanovitelnosti při použití DPV na HMDE dosáhly hodnoty $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ (1-NN) a $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ (2-NN) pro pitnou vodu a $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (1-NN) a $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (2-NN) pro říční vodu. Dále byla ověřena možnost nahradit rtuť jakožto nejrozšířenější elektrodový materiál netradiční stříbrnou tuhou amalgamovou elektrodou modifikovanou rtuťovým meniskem (m-AgSAE) (cit.³) k voltametrickému stanovení analytů po extrakčním kroku.

Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekt LC 06035).

1. Barek J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30, 37 (2000).
2. Iwata N., Fukuhara K., Suzuki K., Miyata N., Takawashi A.: *Chem. Biol. Interact.* 85, 187 (1992).
3. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).

1P-30

ACIDOBAZICKÉ VLASTNOSTI JIHMORAVSKÉHO LIGNITU

MILOSLAV PEKAŘ^a, PETRA ZEDNÍČKOVÁ^a a IVAN KOUTNÍK^b

*^a Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno,
^b Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba
pekar@fch.vutbr.cz; ivan.koutnik@vsb.cz*

Lignit dosud představuje zejména palivářskou surovinu. Vzhledem k jeho složení a fyzikálně-chemickým vlastnostem je však mnohem racionálnější pohlízet na něj jako na chemickou surovinu, která může být využitelná v různých oborech i přímo v přírodním stavu¹. Jako příklad lze uvést aplikace lignitu do půd v širokém slova smyslu – od aplikace povrchové po hloubkovou. Zde lignit může sloužit jako podpůrný prostředek výživy rostlin prostřednictvím regulace transportu živin a života půdní mikroflóry, jako imobilizátor anorganických i organických polutantů a bariéra jejich průniku např. do spodních vod, jako preparát zlepšující strukturu půdy a její vodní režim. Při takovýchto ekologických a zemědělských aplikacích jsou pochopitelně důležité znalosti o chování a stabilitě samotného lignitu v přírodním prostředí. Tento příspěvek se věnuje zkoumání acidobazických vlastností lignitu za modelových laboratorních podmínek. Smyslem studií je získat podklady pro posouzení vlivu lignitu na půdní reakci (pH půdy), která představuje jednu ze základních charakteristik půd a informace o chování lignitu ve vodě, resp. vodných prostředích o různém pH.

Příspěvek uvádí výsledky měření pH výluhů lignitu ve vodě a roztoku KCl, vývoje pH suspenze lignit-puf

s kyselým, neutrálnym a zásaditým výchozím pH a titraci vodných suspenzií lignitu roztokem NaOH a HCl.

Lignit vykazuje v neutrálnym vodném prostredí mírné kyselé chování (pH výluhu 5–6), jak lze očekávat vzhledem k vysokému obsahu huminových kyselin². V alkalickém prostredí dochází k částečnému rozpouštění lignitu – uvolňování huminových kyselin. Lignit však vykazuje výraznou pufrací schopnosť, a to nejen v alkalické oblasti, kde ji lze očekávat opäť z dôvodů obsahu huminových kyselin, ale i v oblasti kyselé, byť ve znatelně menší míře. Acidobazické vlastnosti lignitu tak zřejmě nebudou dôsledkem pouze disociačních reakci a jejich rovnováh, ale budou k nim přispívat i procesy sorpčního charakteru, prostrednictvím fyzikálních interakci povrchu lignitu–H⁺, popř. OH⁻ ionty.

Projekt byl realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostrednictvím Grantové Agentury České republiky, č. 105/05/0404.

LITERATURA

1. Pekař M., Klučáková M.: CHEMagazín 13, 8 (2003).
2. Kučerík J., Pekař M., Klučáková M.: Petrol. Coal 45, 58 (2003).

1P-31

ELIMINAČNÁ VOLTAMPÉROMETRIA – SLEDOVANIE VPLYVU KONCENTRÁCIE CHLORIDOVÝCH IÓNOV A pH ELEKTROLYTU NA ANODICKÉ ROZPÚŠŤANIE Fe PRÁŠKU

ĽUBOMÍR PIKNA^a a LIBUŠE TRNKOVÁ^b

^a Katedra chémie, Hutnícka fakulta TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, ^b Katedra teoretické a fyzikálnej chémie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
Lubomir.Pikna@tuke.sk, libuse@chemi.muni.cz

Z nameraných prúdovo-napät'ových kriviek získaných v CV alebo LSV je eliminačná voltampérometria (Elimination Voltammetry with Linear Scan – EVLS) schopná eliminovať vybraný čiastkový prúd (kapacitný, difúzny, kinetický), a to vytvorením novej prúdovej funkcie v podobe lineárnej kombinácie celkových prúdov meraných pri rôznych rýchlostiach polarizácie¹⁻³. Okrem použitia EVLS pri roztokovej analýze¹ sa táto metóda uplatnila aj pri charakterizácii vlastností vylúčeného povlaku niklu na tuhej parafinom impregnovanej grafitovej elektróde⁴.

My sme túto metódu využili pri skúmaní zmien v mechanizme anodického rozpúšťania imobilizovaného Fe prášku vplyvom zmeny pH octanového elektrolytu. Zmena pH elektrolytu výrazne ovplyvnila proces anodickej oxidácie Fe prášku, čo sa prejavilo aj na eliminačnej funkcii, ktorá eliminuje kapacitný a kinetický prúd a zachováva prúd difúzny. Na základe EVLS dôsledkov bolo zistené, že zmena pH elektrolytu v rozsahu 4–6 ovplyvňuje hlavne procesy odohrávajúce sa v adsorbovanom stave prvého anodického píku, zatiaľ čo zvyšovanie pH sa výrazne neprejavilo na procesoch charakterizovaných druhým anodickým píkom.

V ďalšej časti sme sa zamerali na preskúmanie vplyvu

chloridových iónov ako aktivátorov korózie v octanovom elektrolyte na voltampérometrické záznamy a hlavne, ako sa tento vplyv odzrkadlí na eliminačných funkciách.

Príspevok vznikol s podporou GA SR VEGA č. 1/1108/04 a agentúry APVT- grant č. 20-009404, GA AV ČR – grant č. A100040602 a výskumného projektu INCHEMBIOL (MSM 0021622412) poskytnutý od MŠMT ČR.

LITERATÚRA

1. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 413, 123 (1996).
2. Trnková L.: Chem. Listy 95, 518 (2001).
3. Trnková L.: J. Electroanal. Chem. 582, 258 (2005).
4. Oriňáková R., Trnková L., Gálová M., Šupicová M.: Electrochim. Acta 49, 3587 (2004).

1P-32

SUPRAMOLEKULOVÉ KOMPLEXY KUMARÍNU S CYKLODEXTRÍNMI ŠTUDOVANÉ FLUORESCENČNOU SPEKTROSKOPIOU A HMOTNOSTNOU SPEKTROMETRIOU

LADISLAV RÁBARA^a a DUŠAN VELIČ^{a,b}

^a Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH1-329, 841 04 Bratislava 4, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava 4
rabara@fns.uniba.sk

Fluorescenčné vlastnosti látok sú závislé od prostredia, pričom najvýznamnejší vplyv na fluorescenciu má polarita prostredia. Táto skutočnosť je využitá pri charakterizácii matrice vytvorenej z cyklodextrínov (CD) alebo chemicky modifikovaných CD.

Na vyšetrovanie komplexačných vlastností v roztoku bol použitý 7-dietylamo-4-metylkumarín (C1; C₁₄H₁₇NO₂, M = 231,29). Pomocou statickej fluorescenčnej spektroskopie boli pozorované vlnové dĺžky maxima excitácie 375 nm a maxima fluorescencie 467 nm vodného roztoku C1. V prostredí β-CD sa pozoroval posun vlnovej dĺžky maxima fluorescencie C1 na 447 nm, pričom s klesajúcou koncentraciou β-CD vzrastala vlnová dĺžka maxima fluorescencie až na 467 nm prislúchajúcej fluorescenčnému maximu C1 vo vodnom roztoku, ktoré sa dosiahlo pri vyrovnanom pomere látkových množstiev β-CD : C1. Posun vlnovej dĺžky maxima excitácie C1 v prostredí β-CD nebol pozorovaný. Prostredie vodného roztoku α-CD nemalo vplyv na vlnovú dĺžku maxima excitácie ani maxima fluorescencie C1.

Na podporu tvorby komplexov bola použitá i technika hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS). Princíp tejto metódy spočíva v bombardovaní povrchu vzorky prúdom vysokoenergetických primárnych iónov vo forme Au⁺ resp. Au₃⁺. Z povrchu vzorky sú vyrazené častice nabitie i elektricky neutrálne v podobe atómov, fragmentov a molekúl¹. V hmotnostných spektrách boli pozorované píky pri m/z 231 pre C1, 1157 pre β-CD kationizovaný sodíkom a 1366 pre komplex β-CD s C1 v pomere 1:1 so zodpovedajúcou izotopovou distribúciou.

V prípade α -CD sa pozorovali píky pri m/z 995 pre α -CD bez predpokladaného komplexu α -CD s C1.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/2447/05, VEGA 1/3577/06 a APVT-20-029804.

LITERATÚRA

1. Vickermann J., Briggs D.: *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*. Surface Spectra & IM Publications, Chichester 2001.

IP-33

ŠTÚDIUM MOŽNOSTI VYUŽITIA ULTRAZVUKU VO FRAKČIONAČNEJ ANALÝZE PRAŠNÝCH SPADOV

DAGMAR REMETEIOVÁ, EMÍLIA SMINČÁKOVÁ
a RADOSLAV RUSNÁK

Katedra chémie, Hutnícka Fakulta, Technická Univerzita
Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
dagmar.remeteiova@tuke.sk

Frakcionačná analýza je akýkoľvek izolačno-separačný postup, prípadne sekvenčne zoradené postupy, vedúci ku klasifikácii analytov alebo skupiny analytov do frakcií na základe podobných fyzikálnych alebo chemických vlastností¹. Jednou z metód, ktorá je vo frakcionačnej analýze používaná na izoláciu rôznych fyzikálno-chemických prvkových foriem (frakcií) na základe ich rozdielnych rozpustností v definovaných extrakčných činidlách je jednorázová extrakcia².

Na štúdium bola použitá vzorka spadajúca z oblasti zaťaženej prednostne spadom z hutníckeho priemyslu. Klasická extrakcia bola realizovaná vytrepávaním vzorky a extrakčného činidla (0,05 M Na₂EDTA) v polyetylénových nádobách po dobu 1 hodiny, postupom používaným na vzorky pôd a sedimentov² a optimalizovaným na vzorky spadov³. Ak do suspenzie vzorky a extrakčného činidla zavedieme ultrazvuk, dochádza k podobnému javu ako pri vytrepávaní. Nastáva čiastočná, resp. úplná extrakcia prvkov zo vzorky a zároveň zmenšovanie veľkosti častíc vzorky, čo má za následok zväčšenie povrchu častíc, ako aj plochy kontaktu vzorky a extrakčného činidla. V takomto experimentálnom usporiadaní je možné predpokladať, že dôjde k urýchleniu extrakcie a teda k skráteniu extrakčnej doby potrebnej na úplné vyextrahovanie prvkov v zodpovedajúcich formách zo vzorky.

Na extrakciu ultrazvukom bol použitý ultrazvukový dezintegrátor UZD 500 a v tejto etape štúdia bol sledovaný vplyv doby extrakcie a výkonu ultrazvuku, pri konštantnej hĺbke ponoru čela ultrazvukovej sondy (1,5 cm), na výťažnosti vybraných prvkov v extraktoch. Pomer hmotnosti vzorky k objemu extrakčného činidla (0,5 g / 75 cm³) bol rovnaký ako pri použití klasickej extrakcie.

Po skončení extrakcií boli extrakty prefiltrované cez vhodne upravené filtračné papiere s najjemnejšími pórmí a obsahy Cu, Pb a Zn vo filtrátoch stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030.

Tabuľka I

Vplyv výkonu generátora ultrazvuku na výťažnosť Cu, Pb a Zn v extraktoch pri konštantnej dobe extrakcie = 3 minúty

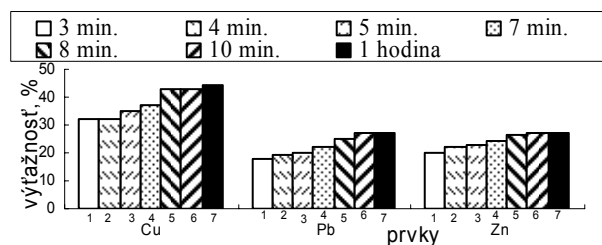
Výkon generátora [%]	Výťažnosť [%]		
	Cu	Pb	Zn
70	20,0	10,2	10,5
80	25,8	11,7	15,0
90	31,8	18,2	19,8
100	25,7	14,7	17,8

Štatistickým vyhodnotením jednotlivých krokov frakcionačnej analýzy uskutočnenej klasickou extrakciou bolo zistené, že najväčším zdrojom neistôt v celom frakcionačnom postupe je samotná extrakcia. Hodnotené prvky boli vybrané tak, aby sa ich obsahy v extrakte nachádzali na rôznych koncentračných hladinách.

V prvej sérii experimentov ultrazvukovej extrakcie bol sledovaný vplyv výkonu generátora ultrazvuku na výťažnosť prvkov v extraktoch po 3 minútach extrakcie. Výsledky týchto experimentov sú uvedené v tabuľke I. Z výsledkov vyplýva, že najvyššia výťažnosť všetkých sledovaných prvkov bola dosiahnutá pri 90 % výkone generátora. Zvýšením výkonu na 100 % došlo k poklesu výťažností.

Ďalšia séria experimentov bola zameraná na sledovanie vplyvu doby extrakcie na výťažnosť prvkov pri konštantnom výkone generátora (90 %). Získané výťažnosti Cu, Pb a Zn z tejto série experimentov spolu s výťažnosťami získanými klasickou extrakciou sú znázornené na obr. 1.

Zo zistených výťažností je možné usúdiť, že po 8 minútach ultrazvukovej extrakcie (stĺpec 5) pri výkone generátora 90 % dochádza k vyextrahovaniu viac ako 97 % prvku z jeho obsahu vyextrahovaného použitím klasickej extrakcie. Tieto výsledky potvrdzujú predpoklad, že pôsobením ultrazvuku dochádza k urýchleniu procesu extrakcie oproti klasickému postupu vytrepávaním. Rýchlosť ultrazvukovej extrakcie, okrem týchto sledovaných parametrov, môže ovplyvňovať aj hĺbka ponoru čela ultrazvukovej sondy, ktorej vplyv bude sledovaný v ďalšej sérii experimentov.



Obr. 1. Vplyv doby ultrazvukovej extrakcie na výťažnosť Cu, Pb a Zn v extrakte EDTA (stĺpce 1–6) a výťažnosť týchto prvkov v extrakte hodinovej klasickej extrakcie (stĺpec 7)

Autori ďakujú grantovej agentúre SR za podporu. Táto práca vznikla s podporou APVT č. 20-0094-04.

LITERATÚRA

1. Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L. G., Muntau H., Leeuwen H. P. van, Łobiński R.: IUPAC Recommendations 2000, Pure Appl. Chem. 72 (8), 1453, (2000).
2. Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., v knihe: *Quality Assurance for Environmental Analysis*, kap. 20, str. 505. Elsevier Science B. V., 1995.
3. Remeteiová D., Krakovská E., Tomko J., Sminčáková E.: *Mikroelementy* 2002, 124 (2002).

IP-34

KALIBRAČNÝ POSTUP PRI OPTIMALIZÁCII NOVEJ SPEKTROMETRICKEJ TANDEMOVEJ TECHNIKY

SILVIA RUŽIČKOVÁ a MIKULÁŠ MATHERNY

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
silvia.ruzickova@tuke.sk*

Navrhovaná tandemová technika je založená na vyparovaní práškovej vzorky vo vysokoenergetickom riadenom oblúku jednosmerného prúdu (DC) v cele pre tvorbu pár a následnom transportovaní vzniknutého aerosólu vzorky do Marinkovičovho plazmového zdroja. Samotnému štúdiu kalibračných závislostí predchádzala prieskumová štatistická analýza jednorozmerných vstupných údajov, ktorej cieľom bolo zistenie výkonnosti novej tandemovej techniky. Získané súbory intenzít, spracované a štatisticky vyhodnotené softverom QC. ExpertTM 2.5 (cit.¹), potvrdili v prevažnej väčšine prípadov (Al, Fe, Mg, Ni, V) normálny a homogénny charakter rozloženia intenzít vybraných spektrálnych čiar a boli použité pre optimalizáciu analytickej kalibrácie. Analytická priamka sa konštruovala metódou najmenších štvorcov uvedeným softverom a v súlade s údajmi v literatúre² najskôr z pôvodného počtu kalibrujúcich intenzitných hodnôt a potom z „očisteného“ súboru, v ktorom sa už nenachádzali extrémne a vybočujúce hodnoty. Vylúčením týchto hodnôt sa zúžili hranice dôvery a zvýšila sa presnosť kalibrácie³, preto sa v ďalších prípadoch postupovalo obdobne. V snahe zvýšiť efektívnosť vyparovania a teda intenzitu signálov, ďalšie štúdium bolo zamerané na sledovanie možností kalibrácie bez použitia a s použitím spektrochemicky aktívnych prímiesí v modelových vzorkách oxidov prvkov (Al, B, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, V) v grafitickom matrixe. Kvôli zamedzeniu komplikácií s prípravou vzoriek (miešanie so spektrálnymi puframi) sa prišlo k štúdiu vplyvu AgCl a AgF pripravených z roztokov AgNO₃ a HF, resp. HCl. Do každej prázdnej elektródy bolo pridaných 10 ml AgNO₃ ($c = 927,77 \text{ mg cm}^{-3}$) a 10 μl koncentrovanej HF, resp. HCl. Po vysušení (100 °C / 1 h) boli elektródy naplnené 10 mg 0,06% zmesi vzorky a sledoval sa vplyv prídavkov na signál analytov. Zo získaných výsledkov bol zrejмый výrazný vplyv obidvoch typov prídavkov na nárast signálov, avšak najvýraznejší je vplyv AgCl. Slabší vplyv AgF na signály je možné odôvodniť vysokou rozpustnosťou AgF, presnejšie skutočnosťou, že praktic-

Tabuľka I

Porovnanie niektorých hodnotiacich parametrov pri kalibrácii

Parameter		Kalibrácia	
Prídavok	bez prídavku	s prídavkom	s prídavkom
AgCl		AgCl	AgCl
Δc , %	$\langle 0,01; 0,1 \rangle$	$\langle 0,001; 0,04 \rangle$	$\langle 0,005; 0,1 \rangle$
Model	lineárny	lineárny	lineárny
c_L , %	$\langle 0,009; 0,08 \rangle$	$\langle 0,0009; 0,01 \rangle$	$\langle 0,001; 0,005 \rangle$
R, %	$\langle 82; 86 \rangle$	$\langle 96; 98 \rangle$	$\langle 96; 98 \rangle$

ky takáto zlúčenina ani nevznikla a značná časť HF sa už v priebehu sušenia odparila. Preto ďalšie experimenty boli vykonávané s prídavkom AgCl.

Analytická kalibrácia bola vykonaná pre koncentračný rozsah $\Delta c \in \langle 0,001; 0,04 \rangle$ % a $\Delta c \in \langle 0,005; 0,06 \rangle$ %. Porovnanie niektorých hodnotiacich parametrov (c_L – hranica dôkazu, R – koeficient determinácie) pri vyhodnotení konštrukcie analytických priamok bez prídavku a s použitím prídavku je uvedené v tabuľke I.

Použitie spektrochemicky aktívneho prídavku výrazne vylepšilo hodnoty c_L ako aj hodnoty koeficienta determinácie, čo znamená, že všetky vstupné údaje sú z hľadiska aplikovaného softvéru platné a nie je potrebné z nich nič vylúčiť.

Pásma vymedzené hranicami dôvery bolo pri analytických priamkach v obidvoch koncentračných rozsahoch za použitia prídavku veľmi úzke, čo zaručovalo vysokú presnosť koncentračného stanovenia. U väčšiny prvkov sa dosiahol lineárny priebeh kalibračných priamok okrem Ni a V, kde bol potvrdený kvadratický model.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu I/3149/06 a projektu APVV 20-009404.

LITERATÚRA

1. Kupka K.: *QC.ExpertTM Statistical Software*. TriloByte, Pardubice 2002.
2. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Ars magna, Praha 1996.
3. Ružičková S.: Dizertačná práca, Košice 2005.

IP-35

ŠTATISTICKÉ HODNOTENIE ANALYTICKÝCH VÝSLEDKOV PRI SPEKTROMETRICKEJ OPTIMALIZÁCII

SILVIA RUŽIČKOVÁ, MIKULÁŠ MATHERNY a DAGMAR REMETEIOVÁ

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
silvia.ruzickova@tuke.sk*

Určenie optimálnych experimentálnych podmienok pre sledovanie vyparovacích pomerov emisného budenia spektier si v prvom rade vyžaduje prieskumovú štatistickú analýzu jednorozmerných vstupných údajov. Za účelom zistenia vý-

Tabuľka I

Výsledky štatistickej analýzy jednorozmerných vstupných dát

Parameter	Prvok	
	Mg	Ca
Vln. dĺžka, nm	280,27	393,36
Počet údajov	25	25
Aritm. priem.	24,53	40,29
RSD, %	10,23	6,95
Medián, ppm	24,42	40,68
Modus, ppm	24,21	41,37
Polosuma, ppm	24,20	39,97
Box-Cox. tranf.	1	1

konnosti novej tandemovej metódy, založenej na separátnom bušení práškovej vzorky v riadenom oblúku jednosmerného prúdu v cele pre tvorbu pár a následnom transportovaní vzniknutých pár vzorky nosným argónom do plazmového zdroja, bolo uskutočnené 25 násobné opakovanie merania intenzít spektrálnych čiar 8 zvolených prvkov 1% zmesi oxidov (Al, B, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni a V) v grafitovom matrici pri 20 A už za optimalizovaných podmienok ($r = 4$ mm, SW-380, SU-206, $t_{\text{exp}} = 60$ s, $A_{\text{prim}} = 2,2$ dm³ min⁻¹, $A_{\text{sek}} = 3,9$ dm³ min⁻¹) (cit.¹). Získané súbory hodôt intenzít sa podrobili programom QC. Expert 2.5 (cit.²) kompletnej prieskumovej štatistickej analýze jednorozmerných vstupných dát³. Presnosť stanovenia intenzít analytických spektrálnych čiar je daná dosiahnutými hodnotami relatívnej štandardnej odchýlky (RSD). Tieto hodnoty pre aritmetický priemer, až na jeden prípad (Mg), sú nižšie ako 10 %, ale vždy vyššie ako 6 %. Túto skutočnosť možno pripísať hlavne komplikovanému prírodu pár analytu do budenej plazmy. Sledovali sa také základné hodnotiace štatistické parametre ako aritmetický priemer, medián, modus a polosuma (tab. I) pre typické príklady. Pre kontrolu normálneho rozloženia dát sa uskutočnila i Boxova-Coxova transformácia. Dokázalo sa, že hodnota 0 sa ani v jednom prípade nenachádzala v testovanom intervale, čím sa vylúčil výskyt lognormálneho rozloženia.

Súhrne však možno konštatovať, že získané výsledky potvrdili normálny a homogénny charakter rozloženia intenzít vybraných spektrálnych čiar, čo znamená, že tieto čiary sú relevantné a preto je prípustné zo štatistického hľadiska ich použiť pre ďalšie výskumy, menovite pre sledovanie procesu vyparovania ako aj pre analytickú kalibráciu a stanovenie návratnosti.

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu I/3149/06 a projektu APVV 20-009404.

LITERATÚRA

1. Ružičková S., Bajuszová J., Koller L., Matherny M., Flórián K.: *Microchim. Acta* (2006) – v tlači.
2. Kupka K.: *QC.Expert™ Statistical Software*. TriloByte, Pardubice 2002.
3. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Ars magna, Praha 1996.

IP-36

STUDY OF SILVER NANOPARTICLE STABILITY

JANA ŠOUKUPOVÁ, LIBOR KVÍTEK, and ALEŠ PANÁČEK

Univerzita Palackého Olomouc, Třída Svobody 26, Olomouc 771 46

j_soukupova@post.cz

This study presents an approach to the testing of the silver nanoparticle stability in aqueous medium. The silver nanoparticles were prepared by the reduction of the complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by D(+)-maltose and stabilized by a variety of surfactants (Tween 80, SDS, Brij 35, Brij 58, Brij 97, and Brij 98) and polymer substances (PEG of molecular weights 1500, 4000, 10000, 35000) that were added to the system after the reduction in 1 weight percentage. The restabilization process was conducted by addition of acetic acid and therefore by consequential change of pH of the above mentioned system from approx. 11,8 of the original system down to 4.5. The stability was examined throughout the measurements of the silver nanoparticle sizes. All the gained results were judged with regard to the conducted experiments with the uninfluenced system which remained stable in the basic range but being neutralized there was observed a growth in 10 nm and even in the acid range up to 53 nm in size in contrast to the original value of 30 nm.

Exceptional results were gained by non-ionic surfactant Tween 80 and anionic surfactant SDS. The size of the silver nanoparticles remained in all pH ranges almost the same, i.e. approx. 30 nm. Although measurements showed that Brij 98 conveys destabilizing effect on the performed system the results gained from the experiments involving Brij 35, Brij 58, and Brij 97 have shown comparable results with the results conducted with the system uninfluenced by any modifier. PEG 1 500, PEG 4 000, PVP 10, PVP 40 did not prove any significant influence on the system and the gained values of silver nanoparticle sizes were comparable with the sizes measured in the unmodified system in all pH ranges. On the other hand PEG 4 000, PEG 35 000 and PVP 360 showed destabilizing effect especially in the acid range where the growth of the silver nanoparticle sizes was remarkable (in the case of PVP 360 the final size of the silver nanoparticles was 162 nm).

The financial support of the MSM6198959218 grant from the Ministry of Education of the Czech Republic is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Evans D. E., Wennerstrom, H.: *The Colloidal Domain*. Wiley, New York 1994.
2. Hunter R.J.: *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford 2001.
3. Velikov K. P., Zegers G. E., Blaaderen A.: *Langmuir* 19, 1384 (2003).
4. Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W. A.: *J. Phys. Chem. B* 108, 17477 (2004).

1P-37

STUDIUM FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK V ROZTOCÍCH POLYMERŮ ZA RŮZNÝCH PODMÍNEK**HANA STRNADOVÁ a LIBOR KVÍTEK***Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 47 Olomouc
hana.strnadova@atlas.cz*

Směsné systémy obsahující povrchově aktivní látku (PAL) a neionický polymer nachází široké aplikační využití v průmyslové i výzkumné praxi. Podrobné studium fyzikálně-chemických vlastností takových soustav objasňuje děje, které v takových systémech probíhají.

Pokud je k vodnému roztoku PAL přidán neionický polymer, v našem případě polyethylenglykol (PEG) různé průměrné molekulové hmotnosti (M_w), dochází ve většině případů, za předpokladu vzniku komplexních útvarů mezi polymerními řetězci a PAL, ke snížení původní hodnoty kritické micelární koncentrace (cmc) samotné PAL ve vodném roztoku na kritickou agregační koncentraci (cac). Druhým významným zlomovým bodem na experimentálních křivkách je koncentrace (cmc*), při níž dochází k nasycení polymerního řetězce a tento již není schopen vázat další micely. Interakce mezi molekulami polymeru a molekulami surfaktantu jsou řízeny rovnováhou mezi hydrofobními a elektrostatickými interakcemi¹. Schopnost tvorby takových komplexů je ovlivněna různými faktory; typem PAL, resp. nábojem polární části jeho molekuly, délkou uhlovodíkového řetězce polymeru atd. Pokud není tento řetězec dostatečně dlouhý (dostatečně vysoká M_w) a tento dostatečně hydrofobní, nemůže dojít k procesu komplexace s micelami pomocí hydrofobních interakcí a žádné komplexy v roztoku nevznikají. Za dostatečně dlouhý řetězec pro tvorbu komplexů je v literatuře uváděna nejnižší hodnota $M_w=352$, získaná na základě ITC měření². Samotná tvorba komplexních útvarů může být pro určitou oblast M_w považována za adsorpci micel na polymerním řetězci a pro jinou oblast za solubilizaci polymerních řetězců micelami PAL (cit.³).

Na základě měření vodivosti, povrchového napětí, viskozity, statického a dynamického rozptylu světla byly studovány výše uvedené směsné soustavy. Povrchově aktivní látky byly zastoupeny ionickými (SDS, CTAB) i neionickými látkami (Triton X-100). Experimenty byly prováděny za konstantní teploty, tlaku a koncentrace polymeru a s měnící se koncentrací PAL v roztoku.

Studie vymezuje oblast molekulových hmotností polymeru, které jsou schopny tvořit s PAL komplexní útvary. Zajímavé výsledky poskytují viskozimetrická měření směsných systémů, jejichž průběh silně závisí na náboji polární části PAL. Stanovení cac, která signalizuje počátek komplexace, je pro nižší hodnoty koncentrace polymeru v roztoku obtížněji stanovitelná. Navíc, každá z výše uvedených metod je schopná detekce vzniku komplexu v jiné fázi agregace. Cílem této práce je tedy také srovnání citlivosti jednotlivých experimentálních metod v jednotlivých krocích agregace či komplexace.

LITERATURA

1. Capaldi A., La Mesa C.: J. Therm. Anal. Cal. 66, 233 (2001).
2. Bernazzani, L., Borsacchi, S., Catalano, D.: J. Phys. Chem. B 108, 8960 (2004).
3. Mészáros R., Varga I., Gilányi T.: J. Phys. Chem., B 109, 13538 (2005).

1P-38

MATRICOVÝ EFEKT V SYSTÉME 1,6-DIFENYL-1,3,5-HEXATRIÉN- β -CYKLODEXTRIN / FULERÉN**MONIKA STUPAVSKÁ^a, MONIKA ARANYOSIOVÁ^{a,b}, DUŠAN VELIČ^{a,b} a DUŠAN CHORVÁT^b***^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava
stupavska@pobox.sk*

Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) je metóda na analýzu chemického zloženia materiálov. Hlavnými prednosťami SIMS analýzy sú vysoká citlivosť s hodnotou až ppb a schopnosť detekcie všetkých prvkov¹.

V tejto metóde je povrch vzorky bombardovaný primárnymi iónmi, ktoré prenikajú vzorkou a dochádza k zrážkam s časticami vo vnútri vzorky. Časť energie sa vracia späť – dochádza k emisi častíc z povrchu. Väčšina z týchto častíc je nábojovo neutrálna, pre SIMS analýzu sú dôležité tie v ionizovanej forme – sekundárne ióny, ktoré sú analyzované na základe doby letu (Time of Flight, ToF).

Množstvo sekundárnych iónov, ktoré je vyrazené z povrchu, teda iónový výtazok, je závislý na chemickom prostredí – matici. Matricový efekt je teda závislosť vzniku a druhu sekundárnych iónov od chemického prostredia, z ktorého sú tieto ióny vyrazené².

Študovaný je systém β -cyklodextrín a 1,6-difeny-1,3,5-hexatrién, ktorý vytvára supramolekulový host-guest komplex. Cieľom je určiť, ako sa prejaví matricový efekt, ak je komplex nanášaný na kremík a na fullerén, ktorým sa modifikuje chemické prostredie. Snahou je dosiahnuť takú modifikáciu, ktorá by zvýšila emisiu celého ionizovaného supramolekulového komplexu. Ďalšou úlohou je sledovať zmenu hrúbky analyzovanej vrstvy, ktorá taktiež predstavuje zmenu matrice.

Vplyv fullerénu predstavuje pozitívnu modifikáciu chemického prostredia, došlo k účinnému zvýšeniu iónového výtazku, vyrazeniu ionizovaného β -cyklodextrínu, aj dimérov. Efekt hrúbky vykazuje podobný trend. So zväčšujúcou sa hrúbkou vrstvy rástol aj iónový výtazok, dosiahla sa emisia celého supramolekulového host-guest komplexu. Obidva efekty zabezpečili aj výrazné zníženie fragmentácie emitovaných častíc.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/2447/05 a APVT-20-029804.

LITERATÚRA

1. Frank L., Král J., v knihe: *Metody analýzy povrchů*, str. 147. Academia, Praha 2002.
2. Briggs D., v knihe: *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*, str. 93. Cambridge University Press 1998.

1P-39

APLIKÁCIA MIKROBIÁLNEHO BIOSENZORA NA STANOVENIE ETANOLU VO SYSTÉME FIA

MILAN VALACH a JAROSLAV KATRLÍK

Katedra farmaceutickej analýzy a nukleárnej farmácie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava
valach@fpharm.uniba.sk

Biosenzory ako analytické zariadenia poskytujú rýchlu a relatívne špecifickú odozvu bez potreby náročnej predúpravy vzoriek, preto majú potenciál uplatnenia sa v on-line monitoringu fermentačných procesov. Variabilita konštrukčných možností umožňuje pripraviť senzory „šité na mieru“ pre konkrétne aplikácie. Vyvinutý biosenzor bol postavený na báze ampérometrickeho spôsobu merania pretože táto metóda detekcie umožňuje za optimálnych podmienok sledovať koncentrácie analytov 10^{-8} až 10^{-9} M a dynamický rozsah stanovenia môže dosahovať až tri poriadky. Ampérometrické senzory sú tiež konštrukčne jednoduché a lacné. V úlohe biologického komponenta boli použité intaktné bunky *Gluconobacter oxydans* CCM 1783, ktoré obsahujú prirodzene viazanú alkoholdehydrogenázu na vonkajšej strane periplazmatickej membrány. Pripravené bunky boli jednoducho nanosené na povrch uhlíkovej elektródy a prekryté dialyzačnou membránou. Použité boli pritom rôzne mediátory elektrónového transportu rozpustné vo vode voľne prenikajúce dialyzačnou membránou, takže sa nachádzali jednoducho rozptýlené v celom objeme tlmivého roztoku používaného pri meraní. Pomocou metódy cyklickej voltampérometrie charakterizujúcej priebeh redoxných dejov na povrchu elektródy bol spomedzi testovaných vybraný ako najvhodnejší mediátor ferikyanid. Počas prípravy biosenzora boli optimalizované podmienky merania, a to: koncentrácia mediátora, množstvo použitej biomasy a spôsob jej prípravy, pH tlmivého roztoku. Keďže bunky použité na prípravu senzora obsahovali okrem požadovanej alkoholdehydrogenázy aj iné membránovo viazané enzýmy bola testovaná odozva senzora na glukózu ako najpotenciálnejší interferent pri analýze vzoriek odoberaných počas fermentačných procesov. Porovnaním kalibračných závislostí na etanol a glukózu vynesných v rovnakých koncentračných jednotkách bolo na základe pomeru smerníc týchto závislostí zistené, že mikrobiálny senzor dosahoval 26 násobne vyššiu citlivosť na etanol ako na glukózu. Mikrobiálny senzor aplikovaný do úlohy detektora vo systéme FIA vykazoval výbornú operačnú stabilitu, keď sa počas nepretržitého 72 hodinového merania jeho odozva takmer nezmenila. Pri porovnaní výsledkov analýz reálnych vzoriek pomocou FIA (detekcia biosenzorom) s referenčnou metódou GC bol rozdiel stanovení do 7 %.

Táto práca vznikla s podporou grantu MŠ SR VEGA (projekt č. 1/1196/04) a projekt UK/273/2006.

1P-40

ANALÝZA DIMETHYL A DIETHYL ESTERU KYSELINY 2,3-PENTADIENDIOVÉ POMOCÍ GC A GC-MS

KATEŘINA VÍTKOVÁ^a, JANKA MYDLOVÁ^b, IVAN SKAČÁNÍ^b, LUBOMÍR ČÁP^a, PETR BARTÁK^a a JÁN KRUPČÍK^b

^a Katedra analytické chemie, Univerzita Palackého, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc; ^b Institut analytické chemie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
kacavit@centrum.cz

Dimethyl a diethyl ester kyseliny 2,3-pentadiendiové patrí medzi allenické sloučeniny, ktoré poskytujú jednoduchý príklad celkovo chirálnej štruktúry. Chiralita allenických sloučenin není způsobena přítomností asymetrického chirálního atomu, ale díky existenci axiální chirální osy¹. Identifikace esterů byla provedena pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí s využitím ionizace elektronem a chemické ionizace.

Stabilita enantiomerů je spojená s energetickými bariérami enantiomerizace², při kterých se jednotlivé sloučeniny mění interkonverzí. Za účelem sledování procesu interkonverze byla použita tzv. on-flow metoda³, jejíž podstatou je přímá enantiomerizace sloučenin v nechirální koloně v proudu toku nosného plynu a stanovení původních a enantiomerů nově vzniklých interkonverzí. Všechny experimenty byly realizovány v tříkolonovém GC systému, umístěném ve dvou nezávisle vyhřívaných termostatech. Po nadávkování racemické směsi a po separaci enantiomerů v první chirální koloně byl effluent transportován do druhé nechirální kolony, ve které proběhla interkonverze. Z nechirální kolony byl effluent transportován do třetí kolony s obsahem chirální stacionární fáze, kde došlo k separaci původních a nově vzniklých enantiomerů. Odpovídající plochy píků, teplota a retenční čas interkonverze byly použity k výpočtu rychlostních konstant, energetických bariér $\Delta G^\ddagger(T)$ a aktivních parametřů a to Entropie ($\Delta H^\ddagger$) a entalpie ($\Delta S^\ddagger$).

Tato práce vznikla za podpory MŠMT (MSM 6198959216).

LITERATURA

1. Ahuja S., v knize: *Chiral Separation by Chromatography*, kap. 3, str. 38. Oxford University Press, New York 2000.
2. Krupcik J., Oswald P., Majek P., Sandra P., Armstrong D. W.: *J. Chromatogr., A* 1000, 779 (2003).
3. Mydlová J., Benická E., Krupcik J., Sandra P., Armstrong D. W.: *J. Chromatogr. Sci.* 42, 516 (2004).

1P-41

STUDIUM SMÁČENÍ A POVRCHOVÉ ENERGIE Si/SiO₂ METODOU DYNAMICKÉHO KONTAKTNÍHO ÚHLU**JANA VOJTĚCHOVSKÁ a LIBOR KVÍTEK***Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc**jvojttechovska@volny.cz*

Znalost povrchových vlastností materiálů a chování látek ve fázových rozhraních má velký význam jak v různých technologických procesech (tvorba pěn a emulzí, rozprašování, micelární katalýza, smáčení materiálů), tak i pro běžnou laboratorní praxi (přenos látek přes fázová rozhraní – separační procesy). Si je významným materiálem pro elektrotechnický průmysl a jeho povrchové vlastnosti byly studovány v rámci vylepšení mycího procesu Si desek. Kontaktní úhel je jednou z mála přímo měřitelných vlastností rozhraní pevná látka/kapalina/plyn, díky které lze studovat vzájemné interakce mezi materiály.

Smáčení drsného (produkt výroby) a hladkého (pro porovnání) povrchu Si/SiO₂ bylo studováno Wilhelmyho dynamickou metodou měření kont. úhlu. Hodnoty naměřených kontaktních úhlů řady vybraných kapalin (dest. voda, diiodomethan, glycerol, ethylenglykol, formamid, 1-bromnaftalen atd.) jsou základem pro výpočet povrchové energie a jejich složek, které jsou dány mezifázovými interakcemi (dispersní, polární, acido-bazické) studovaného povrchu a kapaliny. Pro určení povrchové energie γ_{sv} byly použity různé metody (metoda Owens-Wendt, metoda acid-base a Chibowského metoda). Vzájemným porovnáním výsledků bylo zjištěno, že se jednotlivé metody shodují ve výsledné celkové hodnotě povrchové energie, a že pro drsný povrch Si je tato hodnota vyšší (42,6 mN m⁻¹) než pro povrch hladký (36,7 mN m⁻¹). Odlišné výsledky se ale vyskytují u jednotlivých příspěvků mezifázových interakcí (polární, disperzní, elektron-donorové, elektron-akceptorové) k povrchové energii, jejichž hodnoty jsou významně závislé na typu použitých kapalin a jejich vzájemné kombinaci. Drsnost povrchu je významný fyzikální faktorem, který ovlivňuje výslednou hodnotu kont. úhlu a charakter smáčení vůbec. Na základě Wenzelovy rovnice, která jednoduše vyjadřuje vliv povrchové nerovnosti na hodnotu kont. úhlu bylo zjištěno, že skutečný povrch drsného Si je asi o 17 % větší než povrch hladký. Výpočet tepel smáčení (jsou lineárně závislé na velikosti povrchu) pro drsný a hladký povrch Si udává povrch drsného Si o 15 % větší. Nezávislé měření velikosti povrchu metodou AFM ukázalo zvětšení drsného povrchu o 11,5 %. Rozdíl je patrně způsoben tím, že kromě drsnosti ovlivňují kvalitu smáčení i specifické interakce, v tomto případě především Si/dimethylsulfoxid, Si/ethylendiamin a Si/2-aminoethanol, které nelze metodou AFM zaznamenat.

Díky znalosti povrchové energie, která není přímo měřitelná jako v případě kapalin, lze poté snadno určit i adhezní energii mezi daným povrchem a používanými kapalinami, a předvídat tak jejich vzájemné povrchové interakce, což má široké využití v praxi.

1P-42

PŘÍPRAVA METODY STANOVENÍ VOLNÝCH PLAZMATICKÝCH METANEFŘINŮ VYSOKOÚČINNOU KAPALINOVOU CHROMATOGRAPHIÍ S ELEKTROCHEMICKOU DETEKCÍ**ALICE VRÁNKOVÁ*, ZDENA JŮZOVÁ, JIŘÍ WIDIMSKÝ JR., TOMÁŠ ZELINKA a JAN ŠKRHA***Laboratoř endokrinologie a metabolismu ÚKBLD a III. interní kliniky 1. lékařská fakulta UK, Kateřinská 32, 128 08 Praha 2**alice.vrankova@vfn.cz*

Kvantitativní stanovení katecholaminů a jejich *O*-methyl metabolitů, zejména metanefrinu (MN) a normetanefrinu (NMN), je užitečné v diagnostice tumoru chromafinních buněk feochromocytomu. Tento typ nádoru sekretuje katecholaminy, proto je možné zvýšenou koncentraci katecholaminů a jejich metabolických produktů v moči a v plazmě využít jako diagnostické markery tohoto typu nádoru.

Vědecké studie z poslední doby zabývající se touto problematikou hovoří o vysoké senzitivitě testu stanovení volných metanefrinů v plazmě vzhledem k diagnóze feochromocytomu^{1,2}.

Pro stanovení metanefrinů v plazmě metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s elektrochemickou detekcí je zapotřebí analyty nejdříve extrahovat z plazmatické matrice. K tomuto účelu jsme použili SPE extrakci na silném katexu. Analyty jsme z ionexu eluovali amoniakálním methanolem, který jsme následně odpařili pomocí vakuové odparky. Po odpaření elučního činidla jsme analyty rozpustili ve vhodném mediu a aplikovali na kolonu HPLC s reverzní fází^{3,4}.

Optimum detekce jsme stanovili na základě hydrodynamického voltamogramu.

Práce vznikla za podpory grantu MSM 0021620807.

LITERATURA

1. Lenders J. W. M., Pacák K., McClellan Walther M., Linehan W. M., et al.: J. Amer. Med. Assoc. 28, 1427 (2002).
2. Goldstein D., Eisenhofer G., Flynn J. A., Wand G., Pacák K.: Hypertension 43, 907 (2004).
3. Roden M., Rafflesberg W., Raber W., et al.: Clin. Chem. 47, 1061 (2001).
4. Lenders J. W. M., Eisenhofer G., Armando I., Keiser H., et al.: Clin. Chem. 39/1, 97 (1993).

1P-43

**POLAROGRAFICKÉ A VOLTAMETRICKÉ
STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ
2,7-DINITRO-9-FLUORENONU****VLASTIMIL VYSKOČIL, JIŘÍ BAREK a JIŘÍ ZIMA**

UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2
 vyskocil@natur.cuni.cz, barek@natur.cuni.cz

2,7-Dinitro-9-fluorenon (2,7-DNFN) patří mezi deriváty genotoxických nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků (NPAH)¹. NPAH se vyskytují v nejrůznějších složkách životního prostředí². 2,7-DNFN je podezřelý z karcinogenity a genotoxicity³.

Tato práce je zaměřena na optimalizaci podmínek stanovení 2,7-DNFN pomocí rozšířených polarografických a voltametrických metod. Navazuje tímto na práci pojednávající o stanovení nitroderivátů fluorenu⁴. Pro stanovení 2,7-DNFN byla použita DC tast polarografie (DCTP) na klasické rtuťové kapkové elektrodě (DME), diferenční pulsní polarografie (DPP) na DME, diferenční pulsní voltametrie (DPV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) na HMDE.

Pro polarografické a voltametrické stanovení 2,7-DNFN byly nalezeny optimální podmínky v prostředí methanol (MeOH) a Brittonův-Robinsonův (BR) pufr (1:1). Za těchto podmínek byly pro 2,7-DNFN pomocí DCTP, DPP, DPV a AdSV proměřeny kalibrační závislosti a vypočteny meze stanovitelnosti $1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ pro DCTP, $1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ pro DPP, $2 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ pro DPV a $4 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ pro AdSV. Na základě změřených DCT polarogramů byl navrhnout mechanismus elektrochemické redukce 2,7-DNFN, který byl následně ověřen pomocí cyklické voltametrie a potenciostatické coulometrie.

Dále byla vypracována metoda stanovení 2,7-DNFN po extrakci tuhou fází (SPE) ve vzorcích pitné a říční vody po předchozí optimalizaci SPE na modelové matici deionizované vody. 2,7-DNFN byl po extrakci a eluci methanolem stanovován technikou DPV na HMDE v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-9}$ až $1 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ v pitné vodě a $2 \cdot 10^{-9}$ až $1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ v říční vodě. Pomocí této prekoncentrace se podařilo dosáhnout meze stanovitelnosti $4 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ v říční vodě a $2 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ v pitné vodě. Přímé stanovení 2,7-DNFN v pitné vodě bylo možné v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-8}$ až $1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ s dosažením meze stanovitelnosti $2 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR (projekt LC 06035).

LITERATURA

1. Moreira J. C., Barek J.: Quimica Nova 18, 362 (1995).
2. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Zima J.: Chem. Listy 90, 805 (1996).
3. Rafii F., Selby A. L., Newton R. K., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 60, 4263 (1994).
4. Barek J., Pumera M., Muck A., Kaderabkova M., Zima J.: Anal. Chim. Acta 393, 141 (1999).

1P-44

**CHEMICAL DEGRADATION OF PAINTFILMS
AND SOLUBILITY PARAMETERS OF POLYMERS****LUCIE WOLFOVÁ**

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyněova 118, Brno 612 00 Czech republic
 wolfova@fch.vutbr.cz

Chemical degradation of paint films could be defined as physical and chemical interactions between film-forming components of the paint and chemical surroundings, which leads to changes in paint qualities and in paint film losing its visual appearance and original qualities upon the exposure to organic solvents.

From the thermodynamic point of view, a degree of solvent affinity to polymer is given by the Gibb's energy change, which is determined by the interaction between solvent molecules and macromolecular chain elements. $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} < 0$.

The more negative is value of $\Delta G_{\text{směs}}$ the better is solubility of polymer in solvent. Then the dissolving of polymers is mainly a question of value ΔH_{mix} because during swelling or dissolving always increase system's disorderliness. According to thermodynamic conditions than is necessary that $\Delta H_{\text{mix}} < T\Delta S_{\text{mix}}$.

Therefore, the solubility is mainly determined by the enthalpy value ΔH_{mix} , which therethrough relates a change of internal energy during evaporation ΔH_{evap} .

$$\Delta H_{\text{mix}} = (V_1 n_1 + V_2 n_2) \cdot \left[\left(\frac{\Delta H_{\text{evap},1}}{V_1} \right)^{0.5} \left(\frac{\Delta H_{\text{evap},2}}{V_2} \right)^{0.5} \right]^2 \cdot \varphi_1 \varphi_2$$

For solubility behaviour of amorphous polymers („liquid-like“) these can be treated by the methods used for liquid-liquid mixtures which are made assuming that one of the components is made up of very long molecules and the other of small ones.

Considering with these is value ΔH_{evap} related to unit volume $\Delta H_{\text{evap}}/V$ corresponding to the density of cohesive energy $\Delta \epsilon$. A root of this formula is mentioned as the solubility parameter δ [J^{1/2}/cm^{3/2}]. (Formally, the cohesive energy E_{coh} is divided into three parts, corresponding to three types of interaction forces $E_{\text{coh}} = E_d + E_p + E_h$ (contribution of dispersion forces E_d , polar forces E_p and hydrogen-bonding E_h). The correspondent equation for total solubility parameter δ then is $\delta_{\text{total}} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$).

The solubility parameter of the solvents could be calculated from general equations: $\Delta H_{\text{mix}} = V_s(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \varphi_2$. By this is predicted that if $\delta_1 = \delta_2$ the enthalpy of mixing $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ and $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} < 0$ and this is in accordance with the general rule for thermodynamic view of solubility and mixing. The smaller is the difference δ of solvent and polymer, the better is dissolution.

The polymers should be mostly soluble in that solvents, which their δ correspond to the middle of the interval of polymer solubility or approximately plus or minus two units.

(Also, the solubility parameter concept is directly applicable only to amorphous polymers. When considering crystal-

line polymers it is necessary to calculate the activity of the crystalline solid).

The cohesive pressures of polymers can be evaluated directly by thermodynamics means only for vaporizable materials. Therefore most often the solubility parameters are determined by their behavior in interaction with solvents with known properties and value of δ .

For example it could be calculated by the coefficients of swelling: $Q_1 = Q_{\max} \cdot \exp[-KV_1 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2]$ or by viscometric measurements according to equation: $[\eta] = [\eta]_{\max} \cdot \exp[-KV_1 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2]$. The solubility parameters can be determined for example from calculation of the free enthalpy of their particular components or by the internal pressure too.

REFERENCES

1. Barton A. F. M.: *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, London 1991.
2. Van Krevelen D. W., Hoftyzer P. J.: *Properties of Polymers – their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, Amsterdam 1976.

1P-45

STANOVENÍ FENOLŮ V PEVNÝCH MATRICÍCH METODOU GC/MS

MICHAL ZAPADLO, JITKA DRÁBKOVÁ, KATEŘINA VÍTKOVÁ, LUBOMÍR ČÁP a PETR BARTÁK

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tr. Svobody 8, 771 46 Olomouc
mikap@sendme.cz*

Některé halogenované sloučeniny, zejména pak 2,4,6-trichloranizol, 2,4,6-trichlorfenol, 2,4,6-tribromanizol a 2,4,6-trichlorfenol, jsou odpovědné za nepříjemné organoleptické vlastnosti celé řady potravin¹. Tato senzorická vada je známá zejména ve vinařském průmyslu a běžně se označuje jako „korková vada“ (cit.²). V posledních letech se rozšířila i do ostatních odvětví potravinářského průmyslu.

Obalové materiály sloužící pro skladování a přepravu surovin, meziproduktů i finálních produktů jsou primárně považovány za hlavní zdroj zatuchlého, plesnivého zápachu uchovávaných produktů³.

Bez ohledu na nepříznivé organoleptické vlastnosti jsou tyto sloučeniny vysoce toxické a potenciálně karcinogenní. Proto je jejich stanovení velice důležité.

V této práci jsme se zaměřili na stanovení 2,4,6-trichloranizolu (TCA), 2,4,6-trichlorfenolu (TCP), 2,4,6-tribromanizolu (TBA) a 2,4,6-tribromfenolu (TBP) ve dřevě a korku metodou GC/MS s využitím vysokotlaké extrakce rozpouštědlem.

Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PSE) (cit.⁴) je alternativou Soxhletovy extrakce. Využitím zvýšené teploty a tlaku se oproti Soxhletově extrakci podstatně zkrátila délka extrakčního kroku a objem extrakčního činidla se minimalizoval. Obě metody vykazují vysoké výtěžnosti analytů z nejrůznějších typů pevných matic a jsou dostatečně robustní⁵.

Vzorky dřeva a korku byly extrahovány acetonem při 150 °C a 15 MPa. Analýza byla provedena plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí v režimu SIM.

Výtěžnosti jednotlivých analytů se pohybují v rozmezí 70–95 % a meze detekce jsou v rozmezí 6–12 µg kg⁻¹.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT ČR (grant MSM 6198959216).

LITERATURA

1. Gomez-Ariza J. L., Garcia-Barrera T., Lorenzo F., Gonzalez A. G.: *Anal. Chim. Acta* 540, 17 (2005).
2. Ezguero O., Garrido-Lopez A., Tena M. T.: *J. Chromatogr., A* 1102, 18 (2006).
3. Martinez-Urunuela A., Gonzales-Saiz J. M., Pizarro C.: *J. Chromatogr., A* 1089, 31 (2005).
4. Giergielewicz-Mozajska H., Dabrowski L., Namiesnik J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 149 (2001).
5. Carabiaz-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Revilla-Ruiz P., Hernandez-Mendez J.: *J. Chromatogr., A* 1089, 1 (2005).

1P-46

DETERMINATION OF URINARY COTININE AND 1-HYDROXYPYRENE AND BLOOD CARBOXYHEMOGLOBINE AS THE BIOMARKERS OF TOBACCO SMOKE EXPOSURE

WIOLETA ZIELIŃSKA-DANCH, WŁADYSŁAW WARDAS, ANDRZEJ SOBCZAK, and IZABELA SZOŁTYSEK-BOLDYS

*Medical University of Silesia, Department of General and Analytical Chemistry, 41-200 Sosnowiec, Jagiellońska 4, Poland
wzdanch@slam.katowice.pl*

Cotinine is the best biomarker to estimate tobacco smoke exposure. The other biomarkers, e.g. 1-hydroxypyrene (1-OHP) and carboxyhemoglobine (HbCO), were also used as the indicators of this exposure. In our study the HbCO was determined in blood samples with GC-FID with methanization, and urinary 1-OHP and cotinine was determined by HPLC-UV. The aim of our study was to determine the validity of tobacco questionnaires the analysis of three biomarkers connected in proper pairs. The following pairs were taken into consideration: cotinine and 1-OHP; cotinine and HbCO. The correlations between cotinine and the second biomarker were tested in the groups of: nonexposure nonsmokers; passive smokers; active smokers (as declared by examined population). It was found that the self-reported smoking status, which is said to reflect the extent of tobacco smoke exposure, is not reliable indicator compared to urinary cotinine measurements. The measured levels of urinary cotinine in case of some persons do not corresponded with the declared exposure status. Therefore, new differentiation of the by examined population was done and new three groups were made. People, whose concentration of urinary cotinine was higher than 500 µg l⁻¹, should be included to the active smokers group, whereas passive smokers should exhibit the concentration from the range of 50–500 µg l⁻¹. In the case of nonexposed nonsmokers, the concentration of urinary cotinine was found to be less than 50 µg l⁻¹.

1P-47

STANOVENÍ STREPTAVIDINU POMOCÍ
VOLTAMETRICKÝCH METOD

ONDŘEJ ŽITKA^{a,c}, JITKA PETRLOVÁ^a, VERONIKA
BEŇOVÁ^{a,b}, LIBUŠE TRNKOVÁ^c, RADKA MIKEL-
OVÁ^c, VOJTĚCH ADAM^{a,d}, LADISLAV HAVEL^b
a RENÉ KIZEK^a

^a Ústav chemie a biochemie a ^b Ústav biologie rostlin, Agro-
nomická fakulta Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v
Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^c Katedra teoretické a fyzik-
ální chemie, ^d Katedra analytické chemie a ^e Katedra bioche-
mie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně,
Kotlářská 2, 611 37 Brno

Streptavidin se skládá (stejně jako avidin) ze čtyř podjed-
notek, ale neobsahuje ve své molekule žádné sacharidy.
Streptavidin je obecně více používán než-li avidin, protože
nedochází k nespecifickým vazbám, jak tomu je u avidinu.
Navíc byla prokázána vysoká afinita biotinu (vitamin H)
k streptavidinu (disociační konstanta 10^{-15} M). Těto interakce
je využito v mnoha typech avidin-biotinových technologií,
jako je imunohistochemie, elektronová mikroskopie, ELISA,
DNA hybridizace a konstrukce biosenzorů. V aplikaci využí-
vající spojení avidin-biotin, je nezbytné zavést nové metody
pro snadnou detekci interakce. Nejběžněji používanou meto-
dou pro detekci avidin-biotin interakce je ELISA, fluorimet-
rické a elektrochemické metody. Velmi vhodným nástrojem
využívající této interakce mohou být elektrochemické senzory
a biosenzory založené na modifikaci pracovního povrchu
elektrody¹⁻³. V našich experimentech byla modifikovaná uhlí-
ková pastová elektroda (tvořená z uhlíkového prášku a oleje
v poměru 70/30) využita pro rychlé a senzitivní stanovení
streptavidinu. Streptavidin byl analyzován jednak přímo
v roztoku základního elektrolytu a dále pomocí adsorptivní
přenosové techniky ve spojení s SWV. Na základě získaných
experimentálních výsledků bylo možné se již zaměřit na vel-
mi nízká množství streptavidinu (3 až 1660 zmol). Analýza
všech vzorků probíhala v 5 μ l kapce vodného roztoku strepta-
vidinu. Získané závislosti vykazovaly podobný průběh jako
při studiu streptavidinu v elektrochemické nádobce. V rozme-
zí 3 až 60 zmol byla závislost množství streptavidinu na výšce
elektrochemické odpovědi lineární ($y = 1,7351x + 18,695$;
 $R^2 = 0,9906$). Uhlíkové pastové elektrody představují vhodný
senzor pro detekci biotechnologicky významných látek. Zno-
vu jsme zopakovali naše experimenty detekující avidin a ově-
řili limity detekce. Navíc se nám při pečlivém měření podařilo
dále snížit detekci avidinu. Avšak ukázalo se, že streptavidin je
výhodnějším proteinem pro avidin-biotinovou technologii
s elektrochemickou detekcí.

*Príspevek vznikl za podpory grantu INCHEMBIOL
0021622412 a Výzkumného centra M06030.*

LITERATURA

1. Kizek R., Vacek J., Trnkova L., Klejdus B., Kuban V.:
Chem. Listy 97, 1003 (2003).
2. Kizek R., et al.: Anal. Bioanal. Chem. 381, 1167 (2005).
3. Masarik M., et al.: Anal. Chem. 75, 2663 (2003).

1P-48

FLUORESCENCE DYNAMICS OF COUMARIN IN
MONTMORILLONITE STRUCTURE

MICHAL ŽITŇAN^a, JURAJ BDŽOCH^a, IGNÁC
BUGÁR^b, VOJTĚCH SZOCS^a, TIBOR PÁLSZEGI^c,
MARIÁN JANEK^a, DUŠAN CHORVÁT^b, and DUŠAN
VELIČ^{a,b}

^a Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty
of Natural Science, Comenius University, Mlynská dolina,
842 15 Bratislava, Slovakia; ^b International Laser Center,
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovakia; ^c Slovak Technical
University, Radlinského 9, 842 37 Bratislava, Slovakia
zitnan@fns.uniba.sk

Fluorescence dynamics of coumarin in montmorillonite
structure is measured by using femtosecond time-resolved
fluorescence spectroscopy. Molecule of coumarin C522 repre-
sents a probe in investigation of the interaction between cou-
marin and dispersions containing fully delaminated layered
clay mineral of montmorillonite. The negative layer charge of
montmorillonite is chemically modified by the fixation of
various amount of lithium cations to adjust the layer charge
and to provide fully hydrated layers¹. A focus is on changes in
fluorescence dynamics in the presence of clay mineral disper-
sions representing a restricting environment for a dye². Cou-
marin has a hydrophobic character with low solubility in wa-
ter and it is adsorbed on the montmorillonite surface. The
lithium content changes the adsorption of coumarin due dif-
ferent surface charge of montmorillonite. The increase of
lithium content in montmorillonite cause the shift of excita-
tion and emission maxima. Time-resolved fluorescence spec-
troscopy is a useful tool in determination of solvent-solute
interactions³. Analyzing of decay curves shows a tendency of
increasing the fluorescence life times as a function of lithium
concentration.

*The financial supports of APVT-20-029804, VEGA 1/2447/05
and VEGA 1/3577/06 grants are appreciated.*

REFERENCES

1. Zemanova M., Link G., Takayama S., Nuesch R., Janek
M.: Appl. Clay Science, in press.
2. Douhal A.: Chem. Rev. 104, 1955 (2004).
3. Chapman C.F. and Maroncelli M.: J. Phys. Chem. 95,
9095 (1991).

1P-49

PLATNOST INTERAKČNÍHO MODELU 1:1 PRO KOMPLEXACI α -CYKLODEXTRINU A CHIRÁLNÍCH ANIONTŮ S JEDNÍM *nido*-7,8-DIKARBAUN-DEKAKARBORÁTOVÝM KLASTREM**ALEŠ LANGAUF^{a,b} a RADIM VESPALEC^a**^a Ústav analytické chemie AV ČR, Veveří 97, 611 42 Brno,^b Katedra analytické chemie, Přírodovědecká Fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc
langauf@iach.cz

Přímá chirální separace stericky rozdílných forem racemického analytu je založena na tvorbě jejich kineticky labilních komplexů s chirálním selektorem. Při separacích organických sloučenin navzájem interagují složky komplexu až na výjimky v poměru 1:1. Tvar závislosti efektivních mobilit atropoizomerů klastrových aniontů boru na koncentraci α -cyklodextrinu ve vodně-alkoholickém základním elektrolytu se však poněkud liší od tvaru, který je standardní pro dělení stericky rozdílných forem organických sloučenin ve vodě. Mírně odlišný tvar má i závislost rozdílů efektivních mobilit atropoizomerů klastrových aniontů boru na koncentraci chirálního selektoru od tvaru obdobné závislosti pro enantiomery organických sloučenin nebo jejich iontů. Pochybnosti o aplikovatelnosti klasického modelu 1:1 pro komplexace α -cyklodextrinu s klastrovými anionty boru posílil

neúspěšný pokus vypočítat z dříve naměřených mobilitních dat podle tohoto modelu konstanty stability vznikajících komplexů. Proto byla platnost modelu 1:1 pro tvorbu komplexů α -cyklodextrinu s klastrovými anionty boru podrobněji zkoumána.

Nejprve jsme zjistili, že jednou z možných příčin selhání modelu mohly být systematické chyby mobilitních dat z předchozí studie způsobené neočekávanou nestabilitou α -cyklodextrinu. Chyby způsobené touto nestabilitou odstranilo používání základního elektrolytu nejvýše dvě hodiny od rozpuštění α -cyklodextrinu. Zpoždění poklesu efektivních mobilit studovaných aniontů boru vůči rostoucí koncentraci α -cyklodextrinu se tím však nepodařilo odstranit stejně, jako zpoždění nárůstu mobilitních diferencí separovaných atropoizomerů. Také nemožnost linearizovat přesná mobilitní data podle rovnice platné pro model 1:1 nebyla odstraněna. Tato fakta naznačují, že mechanismus tvorby komplexů α -cyklodextrinu s atropoizomery studovaných klastrových aniontů boru nesouhlasí s mechanismem komplexace uvažovaným v klasickém modelu interakce 1:1. Tento nesouhlas naznačuje, že mechanismus komplexace α -cyklodextrinu se studovanými klastrovými anionty boru je jiný než mechanismus tvorby komplexů α -cyklodextrinu s organickými sloučeninami nebo ionty.

Výzkum je podporován ústavním projektem Akademie věd České republiky AV0Z40310501 a grantem GA AV ČR A400310613.