

1L-01 VYUŽITÍ NETRADIČNÍCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ SUBMIKROMOLÁRNÍCH KONCENTRACÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ

**JIŘÍ BAREK, JAN FISCHER, KAREL ČÍŽEK
a KAROLINA PECKOVÁ**

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

Přednáška bude zaměřena na využití moderních elektroanalytických metod pro voltametrické či amperometrické stanovení submikromolárních koncentrací různých typů pesticidů v různých environmentálních vzorcích. Pozornost bude věnována využití tuhých amalgamových elektrod¹ a diamantových filmových elektrod² ke stanovení elektrochemicky redukovatelných herbicidů a uhlíkových pastových elektrod na bázi mikrokuliček ze skelného uhlíku³, diamantových filmových elektrod a klasických tuhých elektrod modifikovaných uhlíkovými filmy⁴ pro stanovení elektrochemicky oxidovatelných herbicidů. Budou diskutovány otázky související s elektrochemickou či chemickou předúpravou těchto elektrod. Bude popsáno i využití těchto elektrod ve spojení s předběžnou separací a prekoncentrací pomocí kapalinové extrakce či extrakce tuhou fází. Diskutováno bude i využití výše uvedených typů elektrod ve spojení s průtokovými metodami (průtoková injekční analýza či vysokoúčinná kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí) v uspořádání „thin layer“ či „wall jet“.

JF děkuje za finanční podporu Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt 332/2005) a JB děkuje za finanční podporu MŠMT (projekt LC 06035).

LITERATURA

1. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
2. Pecková K.: Ph.D. Thesis. Charles University, Faculty of Science, Prague 2006.
3. Berek J., Muck A., Wang J., Zima J.: *Sensors* 4, 47 (2004).
4. Yosypchuk B., Berek J., Fojta M.: *Electroanalysis*, v tisku.

1L-02 VYUŽITÍ ELEKTROCHEMIE KE STUDIU ÚČINKŮ SUPLEMENTOVANÉHO KREATINU NA LIDSKÝ METABOLISMUS

**TOMÁŠ NAVRÁTIL^a, MIROSLAV PETR^b, ZDEŇKA
ŠENHOLDOVÁ^c, KAMILA PŘISTOUPILOVÁ^d,
TOMÁŠ IVAN PŘISTOUPIL^d, MICHAEL HEYROVSKÝ^a,
DANIELA PELCLOVÁ^c a EVA KOHLÍKOVÁ^b**

^a Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, ^b Katedra

*fyzologie a biochemie, Fakulta tělesné výchovy a sportu, Karlova univerzita, José Martího, 162 52 Praha 6, ^c Klinika nemocí z povolání, 1. Lékařská fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Na Bojišti 1, 128 00 Praha 2, ^d Na Hřebenkách 19, 150 00 Praha 5
Navratil@jh-inst.cas.cz*

Právě v letošním roce konání olympiády je slyšet poměrně často slovo doping. Problém dopingů je především otázkou vymezení látek a metod, které s ohledem na úroveň poznání jejich účinku na sportovní výkon jsou ve sportu nežádoucí. Popis působení mnohých látek na organismus se mění podle prohlubujících se znalostí především subcelulárních struktur a jejich fyziologického významu. Elektrochemické metody (voltametrie aj.) se mohou do takovéto činnosti zapojit hned ve dvou směrech: jednak při analýze tělních tekutin, ve kterých mohou prokázat přítomnost nepovolených preparátů či jejich metabolitů, jednak při objasňování metabolických pochodů odehrávajících se po jejich aplikaci.

Mezi látky, jejichž metabolismus a možné dopady na lidský organismus nejsou přesně známy, patří exogenně suplementovaný kreatin, dusíkatá látka, jejímž hlavním úkolem je regenerace ATP. Zásahuje rovněž do energetického systému a do regulace nárazníkové kapacity svalových vláken, syntézy bílkovin a stabilizace membrán. Tato látka je suplementována především pro zlepšení energetického krytí organismu při fyzické zátěži, oddálení únavy a zlepšení následné regenerace. S tím jsou však spojeny některé otázky k objasnění, např.: Jak se liší individuální odpověď? Příčiny nárůstu tělesné hmotnosti? Změny v syntéze proteinů. Tedy: Jaké jsou důsledky kreatinové suplementace? Metabolismus kreatinu je sledován stanovením některých metabolitů: např. kyseliny thiodiglykolové, kreatinu a kreatininu v moči, homocysteinu, cholesterolu, kyseliny listové a močové, triacylglycerolů v krvi, aj. Bude prezentováno navržené schéma vstupu suplementovaného kreatinu do lidského metabolismu.

Tato práce vznikla za podpory projektu MPO ČR 1H-PK/42, výzkumnému záměru MSM 0021620807, grantu MSM č. 11510002 a IGA MZ ČR č. 8107-3/2004.

LITERATURA

1. Navrátil T., Petr M., Šenholdová Z., Přistoupilová K., Přistoupil T. I., Heyrovský M., Pelclová D., Kohlíková E.: *Physiol. Res.* 56, xxx (2007), v tisku.
2. Heyrovský M., Navrátil T., Šenholdová Z., Přistoupilová K., Přistoupil T. I., Petr M., Pelclová D., Kohlíková E.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, odesláno.

1L-03 EXPERIMENTÁLNÍ DŮKAZ VZNIKU KARBINOL- AMINU PŘI REAKCI BENZALDEHYDU S HYDRAZINEM. ROVNOVÁHY A KINETIKA

PETR ZUMAN a MELEK S. BAYMAK

*Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, 136 99 – 5810 NY, USA.
zumanp@clarkson.edu*

Vznik karbinolaminů jako reakčních meziproductů při adicích aminů ke karbonylovým sloučeninám byl kvalitativně prokazován Jencksem na základě časové změny absorbance v oboru 250–270 nm a ze změny mechanismu při studiu vlivu substituentů. Kvantitativní stanovení jednotlivých složek ze spekter je zabráněno převahou absorpčních pásů individuálních komponent. Polarografie umožňuje současné stanovení výchozího benzaldehydu a vzniklého hydrazonu přímo v reakční směsi. Ze známé počáteční koncentrace benzaldehydu a součtu koncentrací benzaldehydu a hydrazonu v rovnováze nebo v průběhu reakce je možno stanovit kvantitativně koncentraci karbinolaminu. Ze stanovení rovnovážné koncentrace karbinolaminu v závislosti na pH bylo prokázáno, že stabilita karbinolaminu je závislá na dvou acidobazických rovnováhách. Byla též sledována závislost kinetiky vzniku karbinolaminu a jeho dehydratace na pH.

1L-04 ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ JÍLOVÝMI MINERÁLY

ZUZANA NAVRÁTILOVÁ^{a,b} a LENKA VACULÍKOVÁ^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Ostrava, 30. dubna 22, Ostrava, 701 03, ^bInstitute of Geonics, CAS, Studentská 1768, Ostrava 708 08
zuzana.navratilova@osu.cz

Oblast elektrochemie, kterou lze nazvat „jílové elektrody“, se rozvinula na základě prvních prací o elektrodách modifikovaných jílovými minerály v počátcích 80. let minulého století. Tenká vrstva jílového minerálu nemá výrazné izolační vlastnosti a na takto pokryté elektrodě nadále probíhá přenos náboje¹. Je možné tedy i na elektrodě pokryté filmem jílového minerálu studovat elektrodové procesy a povrchy elektrod. Pomocí běžných elektrochemických technik lze rovněž studovat transport náboje vrstvou, sorpční a iontově výměnné procesy ve struktuře jílových minerálů^{2,3}. Tyto studie byly prováděny téměř výhradně na filmových jílových elektrodách.

Akumulace elektroaktivních látek do jílového minerálu lze úspěšně využít v elektroanalýze⁴. K tomuto účelu byly vyvíjeny a připravovány uhlíkové pastové elektrody modifikované jílovými minerály. Výjimečně byly modifikované uhlíkové pasty využity ke studiu iontové výměny nebo sorpce, případně ke studiu vlivů organických nebo huminových látek na tyto procesy.

Elektrody modifikované jílovými minerály lze použít jako podklad pro tvorbu kovových filmů pro rozpouštěcí anodickou voltametrii. Elektroda modifikovaná montmorillonitem a pokrytá filmem rtuť poskytuje možnost kombinovat sorpci stanovovaného kovu do montmorillonitu a elektrodepozici do filmu Hg (cit.⁵). Elektrodepozice rtuť na povrch elektrody byla prováděna *in situ* v roztoku kovů i předběžnou depozicí. V případě předběžné depozice rtuť lze použít bezproudovou sorpci kovů a jejich následnou detekci rozpouštěcí anodickou voltametrii.

Dosavadní výsledky potvrzují možnost využití takto připravené elektrody pro stanovení kovů s výhodou eliminace matrice vzorku. Předpokládá se i využití této elektrody ke studiu sorpčních vlastností jílových minerálů.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 205/05/0871.

LITERATURA

1. Ghosh P. K., Bard A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5691 (1983).
2. Macha S. M., Fitch A.: *Microchim. Acta* 128, 1 (1998).
3. Macha S., Baker S., Fitch A.: *CMS Workshop Lectures* 10, 1 (2002).
4. Navrátilová Z., Kula P.: *Electroanalysis* 15, 837 (2003).
5. Kula P., Navrátilová Z.: *Chem. Listy* 97, 860 (2003).

1L-05 STUDIE VLIVU GEOMETRIE ELEKTROD V CELE PRO PŘÍMOU ELEKTROCHEMICKOU DEZINFEKCI PITNÉ VODY NA CELKOVOU PROUDOVOU ÚČINNOST VÝVOJE AKTIVNÍHO CHLORU

**ROMAN KODÝM^a, HENRY BERGMANN^b a KAREL
BOUZEK^{a,*}**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bAnhalt University of Applied Sciences, Bernburger Str. 55, D-06366, Köthen/Germany
bouzekk@vscht.cz, roman.kodym@vscht.cz,
bergmann@et.hs-anhalt.de.

Princip elektrochemické dezinfekce pitné vody (DEWT – Direct Electrochemical Water Treatment) je založen na přímé elektrolyze zpracovávané vody. Tato metoda využívá přirozeného obsahu chloridů v pitné vodě. Na anodě dochází vlivem průchodu elektrického proudu ke vzniku chloru jako hlavního dezinfekčního činidla. Navzdory dlouholetému výzkumu nedoznala DEWT dosud širšího praktického uplatnění¹. Důvodem je především nízká porudová účinnost elektrolyzy vzhledem ke vzniku chloru. Hlavní faktory ovlivňující tuto veličinu představují koncentrace chloridů (v pitné vodě cca 100 mg dm⁻³) a uspořádání elektrod. Nezanedbatelné je rovněž riziko tvorby nežádoucích či dokonce zdraví škodlivých produktů, především pak ClO₂ (cit.²).

Cílem této práce bylo vytvořit matematický model pravouhlé elektrolytické cely s deskovými elektrodami, popř. elektrodami vyrobenými z tahokovu, a pomocí výpočtu sekundárního rozložení proudových hustot vyhodnotit vliv geometrie elektrod a možných konstrukčních nepřesností na výslednou proudovou účinnost vývoje Cl₂. Kinetika elektrodových reakcí společně s vlivem anodické proudové hustoty a koncentrace chloridů na výtěžek vývoje Cl₂ byly pro modelovou pitnou vodu stanoveny experimentálně. Výsledný matematický model byl řešen metodou konečných prvků v programovém prostředí Femlab[®].

V první fázi výzkumu byla porovnána účinnost vlastní elektrolyzy při použití elektrod deskových a z tahokovu. Bylo zjištěno, že vzhledem k výskytu značných nerovnoměrností na hranách se tahokov jeví v porovnání s deskovými elektrodami jako nevýhodný. V dalším kroku se pozornost soustředila na vliv konstrukčních nepřesností, popř. úprav na průběh elektrolyzy. Mimo jiné bylo zjištěno, že negativní vliv hran na rovnoměrnost rozložení proudových hustot lze potlačit například jejich zaoblením. Další zrovnornění lokálních neho-

mogenit může způsobit vývoj plynu. Matematický model zohledňující tvorbu plynu bude předmětem dalšího vývoje.

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

LITERATURA

1. Bergmann H., Koparal S.: *Galvanotechnik* 95 (12), 3037 (2004).
2. Bergmann H., Koparal S.: *Electrochim. Acta* 50, 5218, (2005).

1L-06

AUTOMATIZACE ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ

TOMÁŠ NAVRÁTIL a BOGDAN YOSYPCHUK

*Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
Navratil@jh-inst.cas.cz*

Polarografie stejně jako voltametrie patří k metodám, ve kterých se Česká republika může pyšnit bohatou historií. Avšak současné užití těchto metod, ať již v oblasti vědecké, vzdělávací, ale hlavně praktické, již nevyznívá vůbec optimisticky. Hlavních příčin je hned několik: neopodstatněné obavy z toxicity kapalně rtuť, nedostatečná opora v legislativě a dále pak náročnost na kvalifikovanost obsluhy. Avšak jedním z největších nedostatků bránících většímu rozšíření uvedených metod do praktických laboratoří je relativně nízká produktivita práce. Poměrně značným přínosem v minulosti bylo zavedení počítačem řízených přístrojů (např.¹). Neujalo se ani připojení více pracovních stojanů k jednomu počítači. Bohužel, ani napojení karuselu či jiné techniky automatizace nejsou příliš rozšířené (např.²). Zavedení kompozitních³ a především pak pevných amalgámových elektrod (MeSAE)⁴ neobsahujících kapalnou rtuť, avšak zachovávajících její výhody (např. vysoké vodíkové přepětí), při možnosti elektrochemické obnovy jejich povrchu, otevřelo zcela nové možnosti, především pro biologické aplikace (modifikovatelnost povrchu).

Proto byl vyvinut počítačem řízený multikanálový přístroj, který umožňuje napojení až 8 stejných nebo různých čidel (amalgámových, tak kompozitních, screen printed či jiných). Vzorek na každém čidle může být analyzován zcela nezávisle, různou technikou (voltametricky, chronopotenciometricky či potenciometrickým stripingem), s různými parametry, rozlišením, v 2- či 3-elektrodovém zapojení atd., vyhodnocení může být prováděno metodou standardního přídatku nebo kalibrační křivky, podle výšky nebo plochy píku. V příspěvku budou prezentovány první výsledky získané tímto přístrojem. Výsledky byly získány jak při sekvenčním proměřování osmi různých vzorků osmi stejnými amalgámovými elektrodami, tak při užití sdruženého čidla o objemu 50 μL a průměru 0,8 cm, na němž bylo umístěno 8 různých měrných elektrod (o průměru 0,8 mm) (Au, Pt a grafitová elektroda a amalgámové: Ag-menisková, leštěná a filmová; Cu leštěná a menisková) a 1 pomocná Pt elektroda. Jako referentní byla použita amalgámová referentní elektroda. Díky 8 různým elektrodovým povrchům při napojení na 8 kanálový

přístroj může být proměřen komplexně vzorek „jedním stiskem tlačítka“.

Tato práce vznikla za podpory projektu MPO ČR IH-PK/42.

LITERATURA

1. Navrátil T., Novotný L.: *Chem. Listy* 90, 121 (1996).
2. Märkle W., Speiser B., Tittel C., Vollmer M.: *Electrochim. Acta* 50, 2753 (2005).
3. Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153. (2002).
4. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).

1L-07

STUDIE ELEKTROCHEMICKÉ METHOXYLACE 4-METHYLANISOLU NA UHLÍKOVÉ ELEKTRODĚ

TOMÁŠ BYSTRONĚ^{a*}, KAREL BOUZEK^a a FRANÇOIS LAPICQUE^b

*^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6, 166 28, ČR, ^bLaboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC, BP 451, F-54001 Nancy, France
tomas.bystron@vscht.cz*

4-Methoxybenzaldehyd (4-MBA) je důležitým mezi-produktem při syntéze polosyntetických antibiotik. 4-MBA může být syntetizován chemickou cestou. Tato syntéza však není příliš selektivní. Vhodnějším způsobem syntézy je anodická oxidace, při které může být dosaženo hodnoty selektivity blížící se 1. Tento způsob je založen na anodické methoxylaci 4-methylanisolu (4-MA). Meziproduktem oxidace je 4-methoxybenzylmethyl ether, který je dále methoxylován na 4-methoxybenzaldehyd dimethyl acetal (4-MBA DMA), jež posléze v kyselém prostředí podléhá hydrolyze a poskytuje 4-MBA.

Tato studie je součástí širšího projektu, jehož cílem je zvýšení efektivity procesu elektrochemické výroby 4-MBA. Inovace procesu spočívá ve využití mikrostrukturovaného reaktoru. V předkládané prezentaci jsou uvedeny výsledky studia mechanismu a kinetiky methoxylace 4-MA v prostředí methanolového roztoku s NaClO_4 jako základním elektrolytem. Výsledky experimentů budou následně využity jako vstupní data při návrhu a matematické optimalizaci designu nového mikrostrukturovaného reaktoru pro syntézu 4-MBA DMA.

Při experimentech bylo použito standardní tříelektrodové uspořádání s pracovní rotační diskovou elektrodou ze skelného uhlíku (GC). Jako protielektroda sloužil poplatinovaný Ti. Elektrodový potenciál byl měřen vzhledem k nasycené kalomelové elektrodě (SCE). Byla provedena korekce naměřených lineárních voltamogramů na ohmickou ztrátu potenciálu a na přítomnost paralelně probíhající reakce – oxidace methanolu. Na základě těchto dat byly vypočteny hodnoty Tafelových směrnic a rychlostních konstant pro jednotlivé reakce a hodnoty difuzních koeficientů 4-MBA a 4-MBA DMA. Z voltamogramů byly dále získány informace o mechanismu a reverzibilitě reakcí oxidace 4-MBA a 4-MBA DMA na GC elektrodovém povrchu.

1L-08**STUDIUM INTRAMOLEKULÁRNÍCH ELEKTRO-NICKÝCH INTERAKCÍ A DISTRIBUCE ELEKTRONŮ POMOCÍ „REDOXNÍCH SOND“ NA BÁZI FEROCENU****JIŘÍ LUDVÍK^a a PETR ŠTĚPNIČKA^b**^aÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^bKatedra anorganické chemie PrF UK, Albertov 6, 128 40 Praha 2
ludvik@jh-inst.cas.cz, stepnic@natur.cuni.cz

Mnoho organických nebo organometalických sloučenin (včetně polynukleárních komplexů, supramolekulárních systémů a molekul v biologických systémech) obsahuje dvě či více redox center. I když jednotlivé části molekuly mají své specifické elektronové vlastnosti, jejich intramolekulární interakce doprovázená změnou rozložení elektronové hustoty a navíc ovlivněná substitucí je rozhodujícím faktorem pro chemické vlastnosti takovéto molekuly.

Vhodné elektrochemické vlastnosti (reverzibilita a stabilita) ferocenových derivátů umožňují jejich použití jako tzv. „redoxní“ nebo „elektrochemické sondy“ např. při sledování míry vzájemné interakce různých částí molekuly, při lokalizaci oxidačního a redukčního centra, při studiu rozložení elektronové hustoty v molekule či při zjišťování míry elektronové delokalizace podél můstku spojujícího redox centra nebo při určování míry aromaticity u heterocyklů.

Bylo zjištěno, že elektrochemická oxidace P^{3+} na P^{5+} u hybridních fosfinových ligandů obsahujících ferocen probíhá prostřednictvím redoxního systému Fc/Fc^+ intramolekulárním elektronovým přenosem¹. Koordinace fosforového atomu u těchto ligandů zabránila oxidaci a současně blokuje elektronovou interakci mezi ferocenem a atomem kovu². V případě aminokarbenových komplexů s fosfinoferocenovým chelátujícím substituentem bylo zjištěno, že elektronická komunikace probíhá pouze přes karben³.

Ferrocenylalkyny jsou perspektivní stavební kameny např. pro tzv. molekulární dráty. A protože skupina $-C\equiv C-$ představuje vodivý můstek pro spojení redox center⁴, ferrocenylalkyny lze použít též jako reversibilní elektrochemické tzv. „redoxní sondy“ k experimentálnímu zjišťování rozložení elektronové hustoty v molekule: U biologicky aktivních derivátů purinu se předpokládalo, že pyrimidinová část molekuly je elektronově deficitní oproti imidazolovému kruhu. Pomocí ferrocenylalkynové redox sondy bylo experimentálně zjištěno, že je tomu naopak. Následné kvantově chemické výpočty pak tento poznatek potvrdily⁵.

Tento výzkum byl finančně podporován grantem GA ČR 203/04/0487, a je součástí širšího programu v rámci Výzkumného centra MŠMT číslo LC-510.

LITERATURA

- Podlaha J., Štěpnička P., Ludvík J., Císařová I.: *Organometallics* 15, 543 (1996).
- Lukešová L., Ludvík J., Císařová I., Štěpnička P.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 65, 1897 (2000).
- Meca L., Dvořák D., Ludvík J., Císařová I., Štěpnička P.: *Organometallics* 23, 2541 (2004).
- Štěpnička P., Trojan L., Kubišta J., Ludvík J.: *J. Organomet. Chem.* 637-639, 291 (2001).

- Hocek M., Štěpnička P., Ludvík J., Císařová I., Votruba I., Řeha D., Hobza P.: *Chem. Eur. J.* 10, 2058 (2004).

1L-09**ELEKTROFORETICKÝ VÝZKUM POUŽITELNOSTI CYKLODEXTRINŮ PRO CHIRÁLNÍ SEPARACE NABITÝCH KLASTROVÝCH SLOUČENIN BORU****ALEŠ LANGAUF^{a,b}, HANA HORÁKOVÁ^{a,b} a RADIM VESPALEC^a**^aÚstav analytické chemie AV ČR, Veveří 97, 611 42 Brno, ^bKatedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc
langauf@iach.cz

Klastrové sloučeniny boru (KSB) založené na třicentrových dvouelektronových vazbách jsou čistě syntetické. Obsahují čtyři a více atomů boru vázaných navzájem do trojrozměrného klastru, který na sobě nese další atomy nebo funkční skupiny. KSB jsou většinou hydrofobní a chirální. Jsou tak silnými kyselinami, že i v roztocích polárních organických rozpouštědel existují jen jako aniony. Mají-li *exo*-skeletální substituenty s bazickými skupinami, tvoří elektroforeticky nenabitě zwitterionty nebo kationty. Unikátnost struktury KSB je zvýrazněna sterickou aromaticitou vazebných elektronů klastru. Struktura KSB je příčinou jejich specifických vlastností, které jsou vždy příčinou praktického využívání vybraných sloučenin. Výzkum KSB je soustředěn na problematiku související se syntézou a identifikací nových klastrových sloučenin. Navazující studia, pokud existují, jsou příležitostná a zlomkovitá.

Problémy souvisejícími s využitím separačních technik k analýzám KSB se do roku 2002 zabývalo 17 časopiseckých sdělení. Z nich mimo jiné plyne, že kapalinová chromatografie s chemicky vázanými cyklodextriny je prakticky neschopná separovat stericky odlišné formy aniontových KSB, i když při chirálních separacích zwitteriontových sloučenin je velmi úspěšná. Chirálních separací aniontových KSB s β -cyklodextrinem jako selektorem se podařilo dosáhnout kapilární elektroforézou¹. Následný výzkum byl zaměřen na odstranění nedostatků těchto prvních separací aniontových KSB a na poznání aplikovatelnosti ostatních nativních cyklodextrinů. Ukázal, že elektroforetické chirální separace KSB s cyklodextriny vyžadují při fotometrické detekci jako rozpouštědlo vodné roztoky methanolu. Použitelné koncentrace methanolu jsou určeny zvoleným cyklodextrinem. Nejuniversálnější selektorem je β -cyklodextrin, γ -cyklodextrin je zcela nevhodný. Neobsahují-li separované sloučeniny *exo*-skeletální substituenty se slabě kyselými nebo slabě bazickými skupinami, není třeba základní elektrolyt pufovat. Společnou nevýhodou cyklodextrinů je jejich nestabilita v roztocích obsahujících vodu, která je známa ze separací organických iontů. Při chirálních separacích KSB je však její vliv mnohem výraznější. V závislosti na použitém cyklodextrinu a na složení vodně-organické fáze se může projevit již během jedné hodiny. Možným vysvětlením je nižší afinita KSB k cyklodextrinům než k jejich rozkladným produktům.

Vlastnosti a analytické chování KSB v roztocích se značně liší od vlastností a chování organických sloučenin a iontů. Poznatky získané s organickými sloučeninami a ionty i zákonitosti a vztahy z nich odvozené proto lze přenášet na KSB až po ověření jejich platnosti pro KSB.

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

LITERATURA

1. Slaviček V., Grüner B., Vespalec R.: J. Chromatogr., A 984, 121 (2003).

1L-10

ZESLABENÍ ULTRAFIALOVÉHO SVĚTLA ROZTOKY BIOLOGICKÝCH PUFŘŮ

MIROSLAVA KRČMOVÁ^a a RADIM VESPALEC^b

^a Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno,

^b Ústav analytické chemie AV ČR, Veveří 97, 611 42 Brno
xkrcmova@fch.vutbr.cz; vespalec@iach.cz

Biologické pufrů jsou syntetické sloučeniny používané pro kontrolu a stabilizaci pH v rozmezí 5,5–11,4 (cit.^{1,2}). Tyto pufrů, které byly vyvinuty pro biochemické studie ve vodných roztocích, nejsou chemicky jednotnou skupinou sloučenin. S výjimkou několika málo pufrů s karboxylovou skupinou však mají jeden společný rys. Neobsahují chromofory, které absorbují UV světlo s vlnovou délkou od 200 nm. Struktura biologických pufrů² proto vede k očekávání, že jejich roztoky jsou od 200 nm pro jakékoliv světlo vždy transparentní. Fotometrická měření však ukázala, že toto očekávání je mylné³. Jak roztoky zwitterionových pufrů se sulfonovou skupinou, tak i roztoky bazických pufrů výrazně zeslabují procházející světelný paprsek, jehož vlnová délka je asi 240 nm a menší. S klesající vlnou délkou zeslabení paprsku výrazně roste⁴.

Zeslabení závisí také na pK_a rozpuštěného pufru a na pH jeho vodného roztoku. Např. roztoky zwitterionových pufrů se sulfoskupinou jsou transparentní jen tehdy, je-li pH jejich vodného roztoku alespoň o dvě jednotky nižší než pK_a rozpuštěného pufru. Při menším rozdílu $pH - pK_a$ roste zeslabení paprsku s rostoucím pH. Při $pH = pK_a$ zeslabení světelného paprsku o vlnové délce 200–210 nm, který prochází vrstvou roztoku 1 cm, obvykle odpovídá formální absorbanci kolem 2,5 jednotky, i když koncentrace pufru je pouze několik desítek milimolů. Při dalším zvyšování pH paprsek slábne až do $pH = pK_a + 2$. Roztok bazického pufru je transparentní v oblasti pH, v níž je pufr plně deprotonizován. Zeslabení paprsku lze vysvětlit rozptylem světla na agregátech chemické formy pufru, která nese elektroforetický náboj. Tento mechanismus zeslabení světelného paprsku přichází v úvahu jen, je-li velikost vznikajících agregátů alespoň srovnatelná s vlnovou délkou světelného paprsku. Vodivostní měření neprokázala tvorbu micel.

LITERATURA

1. Sigma-Aldrich: *Katalog čistých chemikálií 2000–2001 (Česká republika)*.
http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Biochemicals/Buffer_Explorer/Key_Resources/Buffer_Reference_Center.html#pH, staženo 29. dubna 2006.
2. Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/TablePage/15077099>, staženo 29. dubna 2006.
3. Vespalec R., Vlčková M., Horáková H.: J. Chromatogr., A 1051, 75 (2004).
4. Krčmová M., Vespalec R.: Chem. Listy. 99, 587 (2005).

1L-11

CARBON NANOTUBES, GOLD NANOPARTICLES AND NANOHYBRIDS BASED DNA BIOSENSORS

RENÁTA OVÁDEKOVÁ* and JÁN LABUDA

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

renata.ovadekova@stuba.sk

Electrochemical sensors are playing a growing role in various fields where an accurate, low cost, fast, on-line measuring system is required. Improvement of existing systems and the design of new concept requires continual upgrading of all steps of the electroanalytical process. The use of electrochemical biosensors is great importance in electroanalysis. Conducting composites and biocomposites based on carbon electrode or gold electrode mixed with multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), gold nanoparticles (GNPs), nanohybrids (MWNTs/GNPs) and biological materials (e.g. DNA) are interesting alternatives for the construction of electrochemical biosensors.

MWNTs can be considered as a collection of concentric single-walled carbon nanotubes with different diameters. Special properties of carbon nanotubes are chemical reactivity, electrical conductivity, optical activity and mechanical strength. So far these properties have essentially enabled the MWNTs very useful for practical applications such as development of nanodevices and sensors. Nanoparticles of metals have been the subject of intense investigation due to their novel material properties. Gold nanoparticles display electronic, chemical and physical properties that may be employed in optical and electronic devices, catalysis and sensor technology. In the biological sciences the affinity of gold nanoparticles for DNA is used. The use of nanohybrid nanoparticles (MWNTs/GNPs) is very important for sensitivity enhancement.

The aim of this work is to prepare new DNA biosensors based on carbon nanotubes, gold nanoparticles and nanohybrids. Calf-thymus DNA was adsorbed on the MWNTs, GNPs or MWNTs/GNPs modified electrodes. The interaction between DNA and its redox indicator, $[Co(phen)_3]^{3+}$, studied by using differential pulse voltammetry shown an improvement in analytical parameters of the biosensors as well as a possibility of new detection ways.

The work was supported by the Research and Development Assistance Agency under the contract No. APVT-20-015904.

IL-12**TVORBA KOVOVÝCH NANOVRSTEV –
TECHNIKA UPD****OLDŘICH FISCHER a EVA FISCHEROVÁ**

Brno 613 00, Břenkova 25
ofischer@quick.cz

Upd – underpotential deposition - je vylučování kovů při potenciálech pozitivnějších než jsou jejich rovnovážné potenciály v daném prostředí. Vznikají tenké (monoatomární) vrstvy elektronegativních kovů (např. Pb, Tl, Bi) na elektro-pozitivnějším materiálu (drahých kovů jako Ag, Au, Pt). Studium velké řady systémů¹ ukázalo, že v případě polykrystalických substrátů lze korelovat upd posun potenciálů, ΔE_{upd} , s rozdílem výstupní práce elektronu z kovového podkladu (substrátu) Φ_S a tvořící se nanovrstvy (adsorbátu) Φ_A . Přibližně platí: $\Delta E_{\text{upd}} = 0,5 (\Phi_S - \Phi_A)$. Při respektování udávaných hodnot výstupní práce elektronů (viz² kap. 8) jsou v souladu s tímto aproximativním vztahem vysoké hodnoty ΔE_{upd} (1V a více) při vylučování alkalických kovů (lithia) na polykrystalické mědi, stříbrě a zlatě (viz³). V případě kombinace jiných substrátů a adsorbátů platí tato rovnice jen přibližně. Jednoznačné výsledky umožňuje elektrolýza na monokrystalech.

Spektrální metody a metoda STM při skenování vzniklých monovrstev dokazují, že se jedná o velmi uspořádané struktury. Předpokládá se, že vylučování elektronegativnějšího kovu na elektro-pozitivnějším podkladu umožňuje malá hodnota Gibbsovy energie vazby mezi adsorbátem a podkladem ve srovnání s ΔG_v adsorbátu na podkladu stejného složení. Např. vazebná energie atomů Pb na Ag je menší než energie vazby Pb–Pb. Použití monokrystalického substrátu umožňuje také určit rozsah pokrytí substrátu (stupeň pokrytí Θ) adsorbátem. Podle novější formulace⁴ je posun potenciálu upd dán rozdílem potenciálu elektrody tvořené kovem A a potenciálem elektrody tvořené substrátem S částečně pokrytým adsorbátem A ve společném elektrolytu obsahujícím ionty A^{z+} v dostatečné koncentraci. Hodnota ΔE_{upd} je dána rozdílem potenciálů kovu A na „mateřském“ substrátu A a téhož kovu na substrátu S při stupni pokrytí Θ .

Teorie vylučování kovů při pozitivnějších potenciálech než jsou standardní používá nejen termodynamické principy, ale i výpočty elektronových hustot na povrchu substrátů (DF) a termodynamickou statistiku pro rozložení adsorbátu na povrchu substrátu. Tvorba kódepozitů dvou nebo více kovů na jednom podkladu⁵ je lákavou aplikací pro praxi. Důležité je i zjištění katalytické aktivity vznikajících nanovrstev. Např. elektrooxidace glukosy v alkalickém vodném roztoku na monokrystalech zlata⁶ zčásti pokrytých různými adsorbáty (Ag, Cu, Cd, Ru).

LITERATURA

1. Bockris J. O' M. a j., v knize: *Modern Electrochemistry 2A*, 2. vyd. kap. Fundamental Electrodeics.
2. Fawcett W. R., v knize: *Liquids, Solutions and Interfaces*, kap. 8 a 10. Oxford Uni Press, 2004.
3. Budewski E. a j., v knize: *Electrochemical Phase Formation and Growth*, kap. 6. Wiley Ed., 1996.

4. Leiva E.: *Electrochim. Acta* 41, 2185 (1996).
5. Staikov G. a j.: *Electrochim. Acta* 39, 1019 (1994).
6. Aoun S.B. a j.: *J. Electroanal. Chem.* 567, 185 (2004).

IL-13**PREPARATION OF TiO₂ THIN FILMS USING SOL-GEL METHODS AND STUDY OF THEIR PHOTOCATALYTIC, HYDROPHILIC AND OPTICAL PROPERTIES****JANA CHOVANCOVÁ, CHANTAL GUILLARD, ERIC PUZENAT and MICHAL VESELÝ**

Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno

*Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE), Université Claudie Bernard Lyon1, 43 bd du 11 nov. 1918, Bât Raulin, 69622 Villeurbanne Cedex, France
jana.chovancova@fch.vutbr.cz*

Nowadays, a great part of research in the field of titanium dioxide thin films application is focused to the preparation of self-cleaning windows. Two important phenomena contribute to the main required properties of these films: photocatalytic activity and superhydrophility.

Transparent TiO₂ layers were immobilised on pyrex plates by dip-coating using sol-gel methods with three different precursors: two organometallic (with acetic acid or acetylacetone) and one inorganic («Ti₈O₁₂»).

The thickness of prepared films was measured by ellipsometry. An excellent repeatability of coating method was observed. This measurement showed that the thickness of four TiO₂ layers is equal to twice the thickness of two layers. The index of refraction was determined as well. The layers prepared from inorganic precursor are thinner, more dense and they have a higher refractive index than layers from organometallic sol.

A solution of malic acid was chosen as a model compound for study of the photocatalytic activity. Malic acid is present as a product of partial oxidation in biomass and also of other different process of degradation^{1,2}. Kinetic parameters of malic acid degradation were calculated from HPLC analysis of reaction solution. They correspond to Langmuir-Hinshelwood model of kinetic behavior. It was observed, that the reaction rate constant depends only on the layer thickness in the case of precursor with acetyl acetone (ACAC) and for inorganic precursor, too. On the other hand, the absorption constants depend only on the type of precursor. It was found, that the experimental values of reaction rate correspond well with theoretical ones. The curves of reaction rate dependence on irradiation time are very close for precursor with ACAC and Ti₈O₁₂. For the layers of precursor with acetic acid (AA), the concentration of saturation wasn't observed even for malic acid reaction solution of 400 ppm.

Photoinduced hydrophilic properties were evaluated by water droplet contact angle measurements. Before UV irradiation, the layers from inorganic precursor exhibited higher contact angles (about 50°) compared with organometallic precursors (about 35°). After 30 minutes of irradiation, the

contact angle values decreased to approximately 10° for all types of precursor.

To characterize optical properties, the UV-VIS absorption spectra of each TiO_2 sample were taken and the average UV absorption was calculated. The absorption at λ_{max} corresponds to anatase phase. It was revealed, that there is a shift of λ_{max} value to higher wavelength and also increase in the absorbance with increasing number of TiO_2 layer.

It was established, that smaller photoactivity, smaller value of average UV absorption and smaller hydrophilicity of layers prepared from inorganic precursor are a consequence of their smaller thickness, higher density and therefore smaller porosity compared to layers from organometallic precursors.

REFERENCES

- Guillard C., Debayle D., Gagnaire A., Jaffrezic H., Herrmann J.-M.: *Mat. Res. Bull.* 39, 1445 (2004).
- Herrmann J.-M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P.: *Catalysis Today* 54(1), 131 (1999).

1L-14

PREDIKČNÍ POSTUP STANOVENÍ KRITICKÝCH VELIČIN UVNITŘ HOMOLOGICKÝCH ŘAD

PAVEL CHUCHVALEC a JOSEF P. NOVÁK

*Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha, Technická 1905,
166 28 Praha 6
pavel.chuchvalec@vscht.cz*

Kritické veličiny představují důležité fyzikálně chemické parametry, které slouží k charakterizaci látek, indikují potenciální průmyslové využití látky a jejichž znalost umožňuje prostřednictvím teoremu korespondujících stavů (TKS) stanovení jiných látkových vlastností. V současné době nejúplnější kompendium experimentálních dat kritických veličin vzniklo na základě projektu IUPAC 121/10/87 (a jeho pokračování 2000-026-1-100) s názvem Critical Compilation of Vapour Liquid Critical Properties¹.

Většina dosavadních experimentálních metodik využívala vizuální pozorování, existují však i postupy založené na měření fyzikálních parametrů (index lomu, permitivita, rychlost zvuku). Experimentální problémy spojené se stanovením kritických veličin vyšších členů homologických řad (nestabilita za podmínek kritického stavu) vedly ke snaze určit tyto údaje extrapolací z korelačních vztahů využívajících data stanovená pro nižší členy těchto řad. Nejznámější postupy vycházejí z korelací kritických dat v závislosti na velikosti molekuly. Naším cílem bylo ověřit některé vybrané metody a navrhnout postup vedoucí ke spolehlivější extrapolaci.

Teja² navrhl na základě experimentálních dat korelační rovnice pro stanovení kritických veličin normálních uhlovdíků a alkoholů. Hodnota kritického kompresibilitního faktoru vypočtená z takto určených kritických veličin však pro sloučení s počtem uhlíků 18 a více stoupá s rostoucím počtem uhlíků – což je v rozporu s teorií. Původní Tejův postup tedy selhává, pokud se použije jako extrapolací metoda. Příčina spočívá v nevhodně zvoleném tvaru korelačního vztahu pro kritickou teplotu a kritický tlak, zatímco vztah pro

kritický objem, založený na Lydersenově příspěvkové metodě je pro extrapolaci přijatelný. Byly testovány i jiné korelační metody pro určení kritických veličin uvnitř homologických řad normálních uhlovdíků a alkoholů. Velmi dobré výsledky vykazala kombinace, kdy pro výpočet kritické teploty a kritického tlaku byla použita metoda Elhassana³ a pro stanovení kritického objemu původní postup dle Teji. Takto navržený kombinovaný postup předpovídá správně průběh kritického kompresibilitního faktoru i pro uhlovdíky s počtem atomů 20 a více.

Autoři tímto vyjadřují poděkování za finanční podporu této práce v rámci grantu MŠMT č. 6046137307.

LITERATURA

- Ambrose D., Young C. L.: *J. Chem. Eng. Data* 40, 345 (1995).
- Teja A. S., Lee R. J., Rosenthal D. J., Anselme M.: *Fluid Phase Equilib.* 56, 153 (1990).
- Elhassan A. E., Barrufet M. A., Eubank P. T.: *Fluid Phase Equilib.* 78, 139 (1992).

1L-15

TEPELNÉ KAPACITY: AKTUALIZACE A DOPLNĚK DATABÁZE KRITICKY ZHODNOCENÝCH A DOPORUČENÝCH DAT PRO ČISTÉ KAPALINY

**MILAN ZÁBRANSKÝ^a, ZDEŇKA KOLSKÁ^b
a VLASTIMIL RŮŽIČKA^a**

*^aÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha, ^bKatedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
milan.zabransky@vscht.cz, vlastimil.ruzicka@vscht.cz,
kolska@sci.ujep.cz*

Tento projekt si klade za cíl aktualizovat a doplnit dvě publikace obsahující doporučená data kalorimetricky měřených tepelných kapacit pro čisté kapalně látky s teplotou tání nižší než 573 K (cit.^{1,2}).

V současné době byly databáze obsahující údaje pro téměř 2000 látek rozšířeny o nová data tepelných kapacit, jež byla publikována v literatuře převážně v letech 2000 až 2006. Jde o experimentální údaje pro cca 500 čistých kapalných látek z více jak 200 literárních zdrojů. Nově byla databáze rozšířena o skupinu iontových kapalin, jejichž kalorimetrická měření jsou v poslední době stále častěji v odborné literatuře publikována.

Všechna sebraná data byla kriticky zhodnocena a z nich byly vypočteny doporučené hodnoty tepelných kapacit. Výsledky uvedené formou parametrů teplotní závislosti tepelných kapacit budou součástí zprávy k projektu IUPAC a budou publikovány v časopise *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.

Nově vložené údaje budou sloužit také k určení parametrů příspěvkových metod^{3,4} vyvinutých pro odhad tepelných kapacit.

Tato práce je součástí projektu IUPAC č. 2004-010-3-100

a výzkumného záměru číslo MSM6046137307.

LITERATURA

1. Zábranský M., Růžička V., Majer V., Domalski E. S.: *Heat Capacity of Liquids. Critical Review and Recommended Values*, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 6, Vol. I and II. American Chemical Society, Washington 1996.
2. Zábranský M., Růžička V., Domalski E. S.: J. Phys. Chem. Ref. Data 30, 1199 (2001).
3. Růžička V. Jr., Domalski E. S.: J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 597 (1993) a 22, 619 (1993).
4. Zábranský M., Růžička V.: J. Phys. Chem. Ref. Data 33, 1071 (2004).

1L-16

FÁZOVÉ PŘECHODY V KANDYTECH

**ANEŽKA TRILČOVÁ^a, IRENA IMRICHOVÁ^b,
ANDRIY SYNYTSYA^b, MARTIN MARYŠKA^c a JANA
ČOPIKOVÁ^b**

^aCentrální laboratoře – laboratoř termické analýzy, ^bÚstav chemie a technologie sacharidů, ^cÚstav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
trilcová@vscht.cz

Kandyty jsou nečokoládové cukrovinky, kterou jsou vyráběny odpařováním roztoků sacharosy a škrobového nebo maltosového sirupu. Cukerná hmota s nízkým obsahem vody 3 až 5 % je ochucována vhodnými organickými kyselinami, aromaty a barvena. Kandytová hmota je amorfni hmota a tudíž při výrobě a skladování nesmí docházet ke krystalizaci cukrů, které tvoří kandytovou hmotu. Na kvalitu kandytů, tj. senzorické vlastnosti a skladovatelnost, má vliv jejich složení, které pak ovlivňuje složení tuhé fáze, teplotu skelného přechodu a hygroskopicitu.

Pomocí modelových pokusů byl sledován vliv složení kandytů na jejich teplotu skelného přechodu a hygroskopicitu. Kandytové hmoty se navzájem lišily svým složením, použitým sirupem a obsahem tohoto sirupu. Kandyty byly připraveny bez kyselin, s kyselinou citronovou a s kyselinou mléčnou. Pomocí polarizační mikroskopie, rentgenové difrakce a diferenciální skenovací kalorimetrie byla prokazována nežádoucí přítomnost krystalické fáze v cukrovinkářských hmotách. Diferenciální skenovací kalorimetrie sloužila rovněž ke stanovení teploty skelného přechodu a teploty tání přítomných krystalů. Teplota skelného přechodu se v souladu s teoretickým výpočtem pohybovala kolem 60 °C a byla silně ovlivňována přítomností nežádoucích krystalů sacharosy. Nežádoucí přítomnost krystalů sacharosy byla prokázána u téměř všech komerčních vzorků z rozsáhlého souboru.

Tato práce vznikla za podpory projektu MSM 6046137305.

1L-17

KVANTITATIVNÍ VZTAHY MEZI STRUKTUROU A BIOLOGICKOU AKTIVITOU (QSAR) POLUTANTU POMOCÍ BINÁRNÍCH (FINGER PRINT) DESKRIPTORŮ

**JOSEF TRÖGL^{a,c} JAROSLAVA HÁLOVÁ^b,
GABRIELA KUNCOVÁ^a, LENKA KUBICOVÁ^d,
PATRIK PAŘÍK^c, KATEŘINA DEMNEROVÁ^c,
STEVEN RIPP^f a GARRY S. SAYLER^f**

^aÚstav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, ^bÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy 1001, ^cÚstav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6, ^dÚstav anorganické a organické chemie Univerzity Karlovy, Fakulta farmacie v Hradci Králové, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, ^eKatedra organické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^fCenter for Environmental Biotechnology, 676 Dabney Hall, University of Tennessee Knoxville, Tennessee 37996, USA
troglj@email.cz, halova@iic.cas.cz

Byla testována sada cca 100 substituovaných naftalenů a derivátů salicylové kyseliny pro učení selektivity biosenzoru založeného na bioluminiscenci geneticky modifikované bakterie *Pseudomonas fluorescens* HK44 (cit.¹), jejíž biologická aktivita byla popsána pomocí dvou binárních deskriptorů (Svítlí a Tox). Pro potřeby metody GUHA byla struktura polutantů popsána pomocí tzv. binárních (fingerprint) deskriptorů, nabývajících pouze hodnot 0 resp. 1, podle toho, zda testovaná látka má nebo nemá daný strukturální motiv. Použitím free-ware GUHA+ (www.cs.cas.cz) byly generovány hypotézy o souvislosti mezi jejich strukturou a bioluminiscenční odezvou.

Tato práce vznikla za podpory grantu 104/05/2637 Grantové agentury ČR a AV ČR – výzkumný záměr AV0Z40320502.

LITERATURA

1. King J. M. H., Digrazia P. M., Applegate B., Burlage R., Sanseverino J., Dunbar P., Larimer F., Sayler G. S.: Science 249, 778 (1990).

1L-18

MODERNÉ METÓDY PRIAMEJ (BEZROZKLADOVEJ) ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE: JE MOŽNÝ NÁVRAT OBLÚKOVÝCH VÝBOJOV DO SPEKTROCHEMICKÝCH LABORATÓRIÍ POPRI ETV-ICP-OES ?

**KAROL FLÓRIÁN, JÜRGEN HASSLER, SILVIA
RUŽIČKOVÁ a VLADISLAVA BOKOVÁ**

Katedra chémie Hutnickej fakulty Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, SK-042 00 Košice, Slovensko
Karol.Florian@tuke.sk

Postupy priamej, čiže bezrozkladovej atómovej spek-

troskopie sú tak staré, ako samotná táto metóda. Známe nedostatky kombinácie budenia v oblúku jednosmerného prúdu so spektrografickou vyhodnocovacou technikou – jednej z významných metód analýzy práškových nevodivých materiálov ešte v 70-tych rokoch minulého storočia viedli k jej postupnému zániku, a to aj v dôsledku prudkého rozvoja metód založených na moderných plazmatických zdrojoch budenia, prednostne ICP a výkonných spektrometroch. Spektrochemici sa v tomto období orientovali na rýchle a spoľahlivé metódy roztokovej analýzy, s jednoduchou analytickou kalibráciou.

Rastúci záujem o spoľahlivú analýzu materiálov, ktoré svojimi vlastnosťami nie sú najvhodnejšie pre roztokové metódy, priniesol jednak vývoj najrozmanitejších¹ tandemových techník (oddelené vyparenie vzorky a následné budenie po transporte do budiaceho média), z ktorých sa najviac presadila kombinácia elektrotermického vyparenia a budenia v indučne viazanej plazme (ETV-ICP)^{2,3}, jednak k oživeniu starej techniky budenia v oblúku jednosmerného prúdu za moderných podmienok⁴. Keďže pri ETV-ICP je maximálne dosiahnuteľná teplota okolo 2800 °C, je potrebné pri analýze väčšiny materiálov z oblasti modernej keramiky použitie aditív, alebo špeciálnej pracovnej atmosféry. V oblúkovom výboji oproti tomu je dosiahnuteľná teplota okolo 4000 °C a žiadna úprava vzorky nie je nutná. Z tohto faktu vznikla aj myšlienka tandemovej techniky⁵, kde sa vzorka vyparí v špeciálnej oblúkovej cele a potom budí v jednoduchom plazmovom zdroji v tvare U – podľa Marinkoviča⁶.

Prednáška je venovaná porovnaniu týchto troch spektrochemických techník na základe konkrétnych metodík.

Táto práca vznikla za podpory grantu APVV SR č. 20-009404, grantu VEGA č 1/3149/06, ako aj projektu DAAD č. 11/2005.

LITERATURA

1. Broekaert J. A. C.: *Fres. Z. Anal. Chem.* 332, 825(1989).
2. Kurfürst U. (ed.): *Solid Sample Analysis*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1998).
3. Záray Gy., Kántor T.: *Spectrochim. Acta* 50 B, 489 (1995).
4. Hassler J., Perzl P.R.: *GIT Lab. Fachz.* 40, 989 (1996).
5. Ruzicková S., Koller L., Metherny M.: *Transactions of Košice Universities* 2004, 59.
6. Marinković M, Antonijević V. G.: *Spectrochim. Acta* 56 B, 129 (1980).

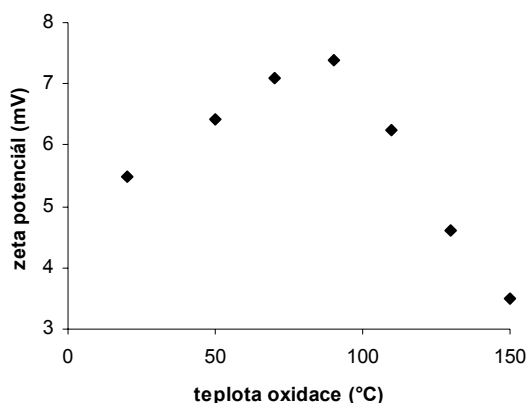
1L-19

ZMĚNY NA POVRCHU ČÁSTICE UHLÍ PŘI NÍZKOTEPLTNÍ OXIDACI

**VÁCLAV SLOVÁK, ROMAN MARŠÁLEK
a BOLESLAV TARABA**

*Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 33 Ostrava
vaclav.slovak@osu.cz*

Príspevek je zaměřen na nezávislé potvrzení zjištění, že při tzv. kritické teplotě samovznícení uhlí dochází ke změně



Obr 1. Závislost zeta potenciálu částice uhlí na teplotě jeho oxidace

chemismu interakce kyslíku s uhlím¹.

K experimentům bylo použito černé uhlí o zrnitosti < 0,06 mm. S uhlím byla nejprve provedena neizotermní termická analýza (TG/DTA) jeho oxidace v atmosféře se zvýšeným obsahem kyslíku (80 % O₂) v rozsahu teplot 30–170 °C s využitím metodiky korekce jiným vzorkem². Vyhodnocení Arrheniovských závislostí rychlosti změny hmotnosti i rychlosti uvolňování tepla ukázaly, že při kritické teplotě samovznícení (asi 110 °C) dochází ke změně kinetiky oxidace (zvýšení aktivní energie).

Pomocí izotermní termické analýzy byly připraveny vzorky oxidované po dobu 30 min při konstantní teplotě (50, 70, ..., 170 °C). I vyhodnocení rychlosti změny hmotnosti při izotermických experimentech ukázalo změnu kinetiky oxidace při teplotě 110 °C.

Pro připravené oxidované vzorky uhlí byl změněn zeta potenciál (ve vodné suspenzi pufované na pět různých hodnot pH v intervalu 1–4). Závislost průměrné hodnoty zeta potenciálu na teplotě oxidace ukazuje (obr. 1), že s rostoucí teplotou dochází nejprve ke zvýšení hodnoty tohoto parametru, ale od teploty 90–100 °C je zřetelný pokles zeta potenciálu. Tento pozorovaný zlom ve vlastnostech povrchu uhlí svědčí o tom, že při teplotách kolem 100 °C dochází ke změně povrchového náboje oxidovaného uhlí, což může být důsledkem změny v mechanismu interakce kyslíku s uhlím.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 105/06/0630.

LITERATURA

1. Taraba B., Peter R., Slovák V., Janek J.: *Uhlí – rudy – geologický průzkum* 53/12, 26 (2005).
2. Slovák V.: *ChemZi* 1/1, 152 (2005).

1L-20

SPEKTROSKOPIA A CHEMICKÁ VIZUALIZÁCIA
POVRCHOV BIOLOGICKÝCH VZORIEK

**MONIKA ARANYOSIOVÁ^{a,b}, DUŠAN CHORVÁT^a,
ALŽBETA CHORVÁTOVÁ^c, CSABA BÍRÓ^d, MARTIN
KOPÁNI^e, JÁN JAKUBOVSKÝ^e, MIROSLAV
MICHÁLKA^a a DUŠAN VELIČ^{a,b}**

^a Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 01 Bratislava, Slovenská republika, ^b Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^c Research Centre of Saine-Justine Hospital, Montreal, Canada, ^d Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^e Lekárska fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
aranyosiova@ilc.sk

Technika hmotnostnej spektrometrie sekundárných iónov, SIMS (secondary ion mass spectrometry), sa použila na analýzu biologických vzoriek ako je mozgové a srdcové tkanivo a srdcové bunky. Motiváciou je nájsť chemické rozdiely medzi zdravým a chorým tkanivom, resp. bunkami a predstaviť SIMS analýzu ako možný diagnostický nástroj na indikáciu chorôb.

Princípom SIMS analýzy je bombardovanie povrchu vzoriek vysoko energetickými iónmi. Z povrchu vzoriek sa emitujú atómy, klastre a molekuly vo forme sekundárných iónov. Analýza sa uskutočňuje na základe ich doby letu, podľa ktorej možno ióny s rovnakou kinetickou energiou separovať podľa ich hmotnosti¹. Experimenty sa uskutočnili na prístroji TOF-SIMS IV (ION-TOF, Muenster, Germany) a ako primárne ióny sa použili zlaté ióny Au⁺ a Au₃⁺ s energiou 25 keV. Výskum srdcových buniek a tkaniva bol zameraný na identifikáciu fosfolipidov, cholesterolu a iných biologicky relevantných molekúl a ich distribúciu na povrchu vzorky². V prípade mozgového tkaniva išlo o chemické rozlíšenie zdravého tkaniva a tkaniva postihnutého chorobou Behcet. Rozdiely sa našli najmä v obsahu a prítomnosti anorganických zlúčenín Al a Si³.

Technika SIMS má potenciál byť používaná aj pre medicínske účely na diagnostiku chorôb na základe nameraných chemických rozdielov vzoriek.

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.
2. Touboul D., Halgland F., Brunelle A., Kersting R., Tallarek E., Hagenhoff B., Laprevote O.: *Anal. Chem.* 76, 1550 (2004).
3. Dogan P., Dogan M., Klockenkamper R.: *Clin. Chem.* 39, 1037 (1993).

1L-21

MANAGEMENT JAKOSTI JAKO SOUČÁST VÝUKY
ANALYTICKÉ CHEMIE

ZBYNĚK PLZÁK

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež
plzak@ic.cas.cz

Analytické laboratoře jsou v současné době nuceny uplatňovat soubor opatření, kterými by dokumentovaly a prokazovaly správnost svých výsledků. Je tomu tak proto, že více než 60 % dat, na základě kterých jsou činěna rozhodnutí v obchodní sféře a v péči o životní prostředí a zdravotnictví, pochází z chemických analýz. Absolventi vysokoškolského studia by měli být vybaveni znalostmi, které jim pomohou se v praxi orientovat v této situaci, kdy laboratoře musí nejen produkovat správné výsledky, ale i být připraveny dokumentovat, jaká systematická opatření provádějí na zabezpečení kvality výsledků. Zkušenosti s úkolem vybavit absolventy specializace analytická chemie, chemie životního prostředí a specializace klinická a toxikologická analýza základními znalostmi a nástroji komplexního managementu jakosti (validace metod, akreditace, metrologická návaznost, odhady nejistot, systematická péče o instrumentaci a pod.) vedla k formulaci předmětu s tímto zaměřením, přednášeném autorem tohoto příspěvku v rozsahu 2 hodin týdně v rámci jednoho semestru na VŠCHT a UK. Optimalizace obsahu výuky dospěla k následující náplni, která je pro různé specializace modifikována jak zaměřením příkladů, tak hloubkou pojednání.

1. Koncepce, principy a nástroje managementu jakosti v analytické laboratoři
2. Národní a mezinárodní standardizace, zkoušení a certifikace výrobků, odpovědnost za výrobek
3. Systémy managementu jakosti - ISO 9000+, ISO 17025, ISO 15189, akreditace, OECD, Správná laboratorní praxe – jejich hlavní rysy, porovnání a uplatnění v analytické laboratoři
4. Český akreditační systém, zařazení do mezinárodního rámce, postup při akreditaci
5. Příručka jakosti, principy řízení dokumentace
6. Validace analytických postupů
7. Metrologie v chemii, legální metrologie, metrologická návaznost
8. Referenční materiály, jejich použití a příprava, databáze COMAR
9. Nejistoty měření, porovnání s limitními hodnotami
10. Způsoby odhadu nejistot měření u analytických stanovení
11. Řízení jakosti, statistická regulace, regulační diagramy
12. Mezilaboratorní studie, zkoušení způsobilosti, externí hodnocení kvality
13. Analytická instrumentace, validace, kvalifikace, validace softwaru
14. Úloha mezinárodních organizací v oblasti kvality analytických měření

1L-22**AKTUÁLNÍ ÚLOHY V ČINNOSTI DIVIZE ANALYTICKÉ CHEMIE EVROPSKÉ ASOCIACE PRO CHEMICKÉ A MOLEKULÁRNÍ VĚDY (DAC/ EUCHEMS – DIVISION OF ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE EUROPEAN ASSOCIATION FOR MOLECULAR AND CHEMICAL SCIENCES) A DIVIZE ANALYTICKÉ CHEMIE IUPAC (ACD/IUPAC - ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION OF IUPAC)****JAN LABUDA^a a JIŘÍ BAREK^b**

^a Ústav analytickej chémie, Fakulta chemická a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, 812 37 Bratislava, ^b Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2
Barek@natur.cuni.cz

Cílem tohoto příspěvku je informovat české i slovenské účastníky sjezdu o aktivitách v názvu uvedených mezinárodních organizací v oblasti výuky analytické chemie, názvosloví, pořádání mezinárodních konferencí a koordinace mezinárodní spolupráce. DAC EuCheMS sdružuje zástupce více než 30 evropských chemických společností z oblasti analytické chemie a podílí se na organizaci řady konferencí, přípravě různých materiálů z oblasti analytické chemie a sladování výuky v této oblasti v rámci celé Evropy. Podrobnosti viz <http://www.dac-fecs.org/>.

Asi 1200 chemiků z celého světa se na volontierskom princípe podílela na vedeckej práci organizácie International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC, a to v rámci jej 8 divízií (vytvorených podľa chemických disciplín) a operačných výborov. Činnosti a novinkám IUPAC sa dvojmesačne venuje magazín Chemistry International. Divízia Analytickej Chémie, ACD (V), založená v r. 1949, katalyzuje interakcie medzi vedeckou komunitou a užívateľmi analytickej metodológie a údajov, medzinárodnými organizáciami (IAEA, OECD, WHO), akreditačnými orgánmi (ISO), orgánmi pre štandardizáciu (BIPM, NIST) a chemickými spoločnosťami. Bližšie viz <http://iupac.org/divisions/V/index.html>.

1L-23**VZTAH OBSAHU METALOTHIONEINU K PRŮBĚHU NÁDOROVÉHO ONEMOCNĚNÍ****ONDŘEJ BLAŠTÍK^a, MICHAL SVOBODA^a, HANA BINKOVÁ^b, ZUZANA HORÁKOVÁ^b, RICHARD SALZMAN^b, VOJTĚCH ADAM^{a,c}, DAVID POTĚŠIL^{a,c} a RENÉ KIZEK^a**

^a Ústav chemie a biochemie, AF Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^b Klinika otorinolaryngologie a chirurgie hlavy a krku, Fakultní nemocnice u sv. Anny v Brně, Pekařská 53, 656 91 Brno, ^c Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno
kizek@sci.muni.cz

Podle Světové zdravotnické organizace (WHO) je kaž-

dým rokem ve vyspělých zemích diagnostikováno asi 11 milionů případů onemocnění maligním nádorem. I v ČR byl vyhlášen program zaměřený na pokles výskytu zhoubných onemocnění, který se má, kromě jiného, zaměřit na zlepšení včasné diagnostiky. Nejnovější výzkumy naznačují, že existuje vztah mezi množstvím metalothioneinu a rychlostí rozvoje zhoubného nádoru. Metalothioneiny (MT) patří do skupiny intracelulárních, nízkomolekulárních na cystein bohatých proteinů o molekulové hmotnosti od 6–10 kDa (cit.^{1,2}). Cílem naší práce bylo objasnit, jaký vztah má hladina MT k průběhu nádorového onemocnění. U pacientů se zhoubnými nádory hlavy a krku není v současné době k dispozici žádný vhodný nádorový marker. Studovali jsme obsah metalothioneinu ve vzorcích plné krve a krevního séra u nemocných se zhoubnými nádory a zdravých dobrovolníků. Analýza byla provedena pomocí Brdičkovy reakce. Bylo analyzováno více jako 100 krevních sér a plné krve pacientů s různými druhy zhoubných nádorů (melanom, lymfoidní leukémie, zhoubný nádor prsu, plic, štítné žlázy, ledviny, jícnu a tlustého střeva, a nádory v oblasti hlavy a krku)^{3,4}. Naše výsledky ukazují, že hladina MT (od 1,5 do 3,5 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) je u všech studovaných nádorových onemocněních zvýšená ve srovnání s kontrolním vzorkem (kolem 0,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$), v případě lymfoidní leukémie a zhoubného nádoru plic dokonce více jak pětkrát. Získané experimentální výsledky naznačují, že studium hladiny MT u onkologických pacientů je nejen zajímavé z hlediska obecného poznání, ale přináší i nové poznatky pro pochopení léčebné odpovědi.

Příspěvek vznikl za podpory grantu GA ČR 525/04/P132 a FRVŠ 699/F4a.

LITERATURA

1. Kizek R., Vacek J., Adam V., Vojtesek B.: Klin. Biochem. Metab. 12, 72 (2004).
2. Zelena J., Potesil D., Vacek J., Adam V., Hradecky J., Prusa R., Kizek R., Vojtesek B.: Klin. Onkol. 17, 190 (2004).
3. Petřelová J., Blastik O., Prusa R., Kukacka J., Mikelova R., Stiborova M., Vojtesek B., Adam V., Zitka O., Eckschlager T., Kizek R.: Klin. Onkol. 19, 58 (2006).
4. Petřelová J., Blastik O., Prusa R., Kukacka J., Potesil D., Mikelova R., Adam V., Zehnalek J., Kizek R.: Biomed. Papers 149, 485 (2005).

1L-24**PROCES VYTVÁŘENÍ REZISTENCE VŮČI PLATINOVÝM CYTOSTATIKŮM****ONDŘEJ BLAŠTÍK^a, MICHAL SVOBODA^a, HANA BINKOVÁ^b, ZUZANA HORÁKOVÁ^b, RICHARD SALZMAN^b, VOJTĚCH ADAM^{a,c} a RENÉ KIZEK^{a*}**

^a Ústav chemie a biochemie, Agronomická fakulta Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^b Klinika otorinolaryngologie a chirurgie hlavy a krku, Fakultní nemocnice u sv. Anny v Brně, Pekařská 53, 656 91 Brno, ^c Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno
kizek@sci.muni.cz

Z řady klinických studií je známo, že rezistence vůči cytostatikům je vážnou komplikací léčby nemocných se zhoubnými nádory. Rezistence nádorových buněk k cytostatikům vzniká různými mechanismy a celý proces je na úrovni buňky zcela jistě multifaktoriální. Obzvláště komplikovaná je terapie nádorového onemocnění v případech mnohočetné lékové rezistence (MDR; multidrug resistance). Naše práce se zaměřuje na studium úlohy metalothioneinu v procesu vzniku rezistence vůči protinádorovým léčivům především na bázi platiny. Byly použity neuroblastomové buněčné linie rezistentní a senzitivní k cisplatině. Linie jsme charakterizovali v závislosti na aktivitě intracelulárních esteraz a obsahu metalothioneinu. V experimentu byla testována detekce počtu živých buněk ve vzorcích pomocí sledování aktivity intracelulárních esteraz¹. Na základě známého počtu buněk, které byly homogenizovány v daném objemu, byly do reakční směsi pro stanovení intracelulárních esteraz vnášeny ekvivalenty počtu buněk. U senzitivních buněčných linií byla aktivita esteraz výrazně vyšší v porovnání s kulturou rezistentní buněčné linie. Detekovaná aktivita intracelulárních esteraz byla přímo úměrná počtu buněk a limit detekce se pohyboval asi kolem 600 buněk pro senzitivní neuroblastomové kultury a asi kolem 1000 buněk pro rezistentní buněčné kultury. Dále byla sledo-

vána změna hladiny metalothioneinu u těchto linií pomocí naší navržené elektroanalytického stanovení². Z našich předešlých experimentálních prací je zřejmé, že interakce mezi platinovým léčivem a metalothioneinem je poměrně silná^{3,4}.

Příspěvek vznikl za podpory grantů RASO 8/2005, GA ČR 525/04/P132 a MSMT č.0021620813. Dále autoři děkují za pomoc při analýze esteraz Dr. Vítečkovi, Dr. Petřekovi a prof. Eckschlagerovi za poskytnutí buněčných linií.

LITERATURA

1. Víteček J., Adam V., Petrek J., Babula P., Novotná P., Kizek R., Havel L.: Chem. Listy 99, 496 (2005).
2. Petřelová J., Blastík O., Prusa R., Kukacká J., Potesil D., Mikelová R., Adam V., Zehnalek J., Kizek R.: Biomed. Papers 149, 485 (2005).
3. Prusa R., Blastík O., Potesil D., Trnková L., Zehnalek J., Adam V., Petřelová J., Jelen F., Kizek R.: Clin. Chem. 51, A56 (2005).
4. Prusa R., Blastík O., Kukacká J., Zehnalek J., Adam V., Petřelová J., Kizek R.: Toxicol. Lett. 158, S66 (2005).