

### 3P-01 STUDIUM SYSTÉMOVÝCH PORUCH V HPLC

**KVĚTA KALÍKOVÁ, VLASTIMIL HRUŠKA,  
BOHUSLAV GAŠ a EVA TESAŘOVÁ**

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Albertov 2030, 128 43 Praha 2  
Kveta.Kalikova@centrum.cz*

Během chromatografického separačního procesu se při průtoku mobilní fáze systémem ustavuje rovnováha (mezi stacionární a mobilní fází). Tato rovnováha je porušena náhlou změnou mobilní fáze, např. po nadávkování vzorku. Po narušení rovnováhy začne chromatografický systém ihned směřovat k novému rovnovážnému stavu. Výsledkem je chromatogram obsahující kromě pík analytů i píky složek mobilní fáze, tj. systémové píky<sup>1</sup>, které jsou často chybně interpretovány a zaměňovány s píky měřených analytů<sup>2</sup>. Základní vlastností systémových pík je nezávislost jejich retenčních faktorů na charakteru dávkovaných analytů.

Ke sledování tvorby systémových pík byl použit reverzní separační systém s chromatografickou kolonou Discovery® RP Amide C16. Mobilní fáze byly tvořeny dvou- nebo tříložkovými vodnými pufrů, tj. pufrů složenými z kyseliny benzoové a hydroxidu litného nebo kyseliny benzoové, kyseliny 3-hydroxy-2-fenylpropionové a hydroxidu litného o různých koncentracích a pH. Dávkované poruchy obsahovaly stejné složky jako používaná mobilní fáze, vždy se změnou koncentrací jedné z nich. V chromatogramech se vyskytovaly 2 nebo 3 systémové píky v závislosti na použitém pufru. Jeden pík byl vždy stacionární, zatímco ostatní měnily svou polohu v závislosti na složení pufru.

*Tato práce vznikla za podpory grantu GA UK 305/2006 BCH a za podpory dlouhodobého výzkumného záměru MŠMT MSM0021620857.*

#### LITERATURA

1. Levin S., Grushka E.: *Anal. Chem.* 59, 1157 (1987).
2. Srbek J., Coufal P., Bosáková Z., Tesařová E.: *J. Sep. Sci.* 28, 1263 (2005).

### 3P-02 ANALYSIS OF CYTOKININ NUCLEOTIDES BY HPLC-MS/MS

**TIBOR BÉRES<sup>a</sup>, PETR TARKOWSKI<sup>a,b</sup>, and KAREL DOLEŽAL<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratory of Growth Regulators, Palacký University & IEB AS CR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, <sup>b</sup>Department of Biochemistry, Palacký University, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc  
berestibor@seznam.cz

Formation of nucleotides is a first step in cytokinin biosynthesis. The key part of this process is the addition of an isopentenyl moiety from DMAPP to the N-6 of AMP. Kakimoto<sup>1</sup> suggested, that cytokinin nucleotides also occur in

plants in form of di- and triphosphates, which, however, have not been identified in plants yet. The main problem is that nucleotides are extremely polar, retention and separation on reverse phase is therefore crucial. Previous analytical methods for cytokinin nucleotides were based on fractionation and cleavage of phosphate moiety with alkaline phosphatase, followed by LC/MS analysis of the corresponding riboside form<sup>2</sup>. Different approach, derivatization of intact nucleotides, was used by Nordstrom<sup>3</sup> to achieve retention and separation of monophosphates. Ge<sup>4</sup> analyzed cytokinin nucleotides by capillary zone electrophoresis with MS detection in coconut milk, once again only monophosphates were identified.

We have developed a method based on complete separation of cytokinin phosphates by HPLC with tandem MS detection after SPE and immunoaffinity chromatography purification. This method is validated by accuracy, sensitivity, linearity and precision. Accurate determination of cytokinin nucleotides will help to elucidate their biosynthetic pathway and physiological role in plants.

It has been shown that leukemia cells convert ribosides into nucleotides when treated with adenosine analogues. Phosphorylation is essential for triggering cell death. Some cytokinin ribosides showed significant cytotoxicity on human leukemia cell. Accurate quantification of the intracellular levels is an important pharmacodynamic study and helps to elucidate the molecular effect of adenosine derivatives.

*This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (GA 522/06/0108) and Czech Ministry of Education (MSM 6198959216).*

#### REFERENCES

1. Kakimoto T.: *Plant. Cell. Physiol.* 42, 677 (2001).
2. Takei K., Yamaya T., Sakakibara H.: *J. Plant. Res.* 116, 265 (2003).
3. Nordstrom A., Tarkowski P., Tarkowska D., Dolezal K., Astot C., Sandberg G., Moritz T.: *Anal. Chem.* 76, 2869 (2004).
4. Ge L., Yong J. W. H., Tan S. N., Yang X. H., Ong E. S.: *J. Chromatogr., A* 1133, 322 (2006).

### 3P-03 ANALYSIS OF CYTOKININ-DERIVED CDK-INHIBITORS BY HPLC/EC/MS

**MICHAL KARÁDY<sup>a</sup>, BOHUMILA KULICHOVÁ<sup>b</sup>,  
ALEŠ HORNA<sup>b,c</sup>, and KAREL DOLEŽAL<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratory of Growth Regulators, Palacký University and Institute of Experimental Botany, AS CR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, <sup>b</sup>RADANAL Ltd., Okružní 613, 530 03 Pardubice, <sup>c</sup>Tomas Bata University in Zlín, University Institute, Food Research Centre, Mostní 539, 760 01 Zlín  
yradak@seznam.cz

Cytokinins play a crucial role in regulation of proliferation and differentiation of plant cells. They also control various processes in plant growth and development, such as delay of senescence, transduction of nutritional signal, control of shoot/root balance and increased crop productivity<sup>1</sup>. Virtually,

all naturally occurring cytokinins identified to date, are adenine species substituted at N6 with an isoprenoid or aromatic side chain. An additional modification of a cytokinin molecule can lead to a dramatic changes of action in a control of growth and development. Olomoucine and its derivatives roscovitine and bohemine, are a C2, N9-substituted 6-benzylaminopurine derivatives, which specifically inhibit Cdk-2 related kinases<sup>2</sup>.

Coulometric electrochemical (EC) flow cells are widely used as high performance liquid chromatography detectors (HPLC-ECD) for the study of various redox-active compounds. Primary use of EC cells has been for quantitative bioanalysis of these compounds and using the EC cells as simple means of producing redox reactions, the products of which may then be studied by mass spectrometry (MS)<sup>3</sup>.

We present a validated HPLC/EC/MS method for quantitative analysis of above mentioned Cdk-inhibitors and compare it to existing HPLC/MS and HPLC/MS-MS methods.

The prediction of metabolism of these compounds is an important task, considering the fact that for example, Roscovitine (also labeled as CYC202) is now in Phase II clinical trials for breast and lung cancer<sup>4</sup>. Besides some established *in-vitro* and *in-vivo* methods using biological systems<sup>5</sup>, we have developed a biomimetic model using the cell as an electrochemical reactor for simulation of in situ oxidative reactions, which occur in metabolism of mentioned Cdk-inhibitors, and identification of products by MS. This utilization of electrochemical cell also opens possibilities to prepare various metabolites in a sufficient amount for further biological testing, thus bypassing the need to synthesize them.

#### REFERENCES

1. Sakakibara H.: *Annu. Rev. Plant. Biol.* 57, 431 (2006).
2. Havlíček L., Hanuš J., Veselý J., Leclerc S., Meijer L., Shaw G., Strnad M.: *J. Med. Chem.* 40, 408 (1997).
3. Gamache P., Smith R., McCarthy R., Waraska J., Acworth I.: *Spectroscopy* 18, 6 (2003).
4. www.cyclacel.com
5. McClue S. J., Stuart I.: *Drug. Metab. Dispos.* 36, 561 (2007).

#### 3P-04

##### THE INVESTIGATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS COMPOSITION IN UNIFLORAL HONEYS WITH SPME-GC-MS

ANTÓNIA JANÁČKOVÁ and IVAN ŠPÁNIK

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic*  
ivan.spanik@stuba.sk

SPME in connection with chromatography coupled to mass spectrometry was used to identify botanical origin of unifloral honeys. Several SPME parameters were optimized (fibre polarity, sample matrix, sample volume, equilibration, extraction times and temperatures). The temperature of water bath in SPME extraction was set to 60 °C. The higher temperature caused the decomposition of thermo labile substances and creation of novel thermal degradation products.

The effects of various equilibration and extraction times have been also studied (10, 30, 60 min). The best results were obtained for 30 and 60 min absorption period. However, comparison of chromatograms did not show significant differences in terms of number of extracted compounds and their areas, thus 30 min have been selected for further experiments. The best fibre stationary phase for extraction of honey volatiles was PDMS/DVB. The reproducibility of SPME procedure has been evaluated by 4 replicates injections of the honey sample under identical experimental conditions. After optimization of SPME conditions several unifloral honeys (rape, sunflower, raspberry, chestnut and other) were analysed to identify VOC by MS spectra and calculation their linear retention indices.

*This work was supported by the Project VEGA no. 1/0827/08.*

#### 3P-05

##### GC SEPARATION OF ALKYL ESTERS OF 2-CN CARBOXYLIC ACID ENANTIOMERS ON PERMETHYLATED AND 2,6-DIMETHYL-3-PENTYL $\beta$ - AND $\gamma$ - CYCLODEXTRINS STATIONARY PHASES

KATARÍNA REPASKÁ<sup>a</sup>, IVAN ŠPÁNIK<sup>a</sup>, JÁN KRUPČÍK<sup>a</sup>, PAT SANDRA<sup>b</sup>, and DANIEL W. ARMSTRONG<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic,* <sup>b</sup> *Laboratory of Organic Chemistry, University of Gent, Krijgslaan 281 S4, B-9000 Gent, Belgium,* <sup>c</sup> *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas, Arlington, Arlington, TX, USA*  
katarina.repaska@stuba.sk

In this work, the separation of enantiomers of alkyl esters of 2-CN carboxylic acid derivatives on the permethylated and 2,6-di-methyl-3-pentyl  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins stationary phases has been studied. The influence of structure in alkyl substituents bonded to the asymmetric carbon atom, as well as in the ester group of the selected 2-CN carboxylic acid derivatives; and selectivity of modified  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrin phases was studied. A model set of 12 derivatives were separated on four columns. The separation of enantiomers was evaluated in terms of the interactions of the alkyl substituents bonded to the stereogenic carbon ( $R_1$ ), as well as, to the ester group ( $R_2$ ) of studied derivatives. Similarly, the effect of 3-O-alkyl chain length of 2,6-di-O-methyl-3-O-alkyl- $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins was studied. It was proven that the variation of enantiomeric separation with temperature on a given cyclodextrin capillary column depends both on the nature of alkyl groups bonded both to asymmetric carbon atom and in ester group. The temperature dependencies of retention factors,  $\ln k$  versus  $1/T$ , was linear for both enantiomers of all studied derivatives on all considered cyclodextrin columns. However, the temperature dependencies of selectivity factors,  $\ln \alpha$  on  $1/T$ , were non-linear. The thermodynamic data characterizing overall and enantioselective interactions and enthalpic-entropic compensation were used to gain more insight into the

mechanistic aspects of enantioseparation on modified cyclodextrins.

*This work was supported by the Project VEGA no. 1/0827/08.*

### 3P-06

#### ENANTIOSELECTIVE HPLC SEPARATION OF INDOLE PHYTOALEXINS ON A TEICOPLANIN

**TATÁNA GONDOVÁ<sup>a\*</sup>, JÁN PETROVAJ<sup>a</sup>, PETER KUTSCHY<sup>b</sup>, ANETA SALAYOVÁ<sup>b</sup>, DANIEL W. ARMSTRONG<sup>c</sup>, RASTISLAV SERBIN<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovak Republic, <sup>b</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovak Republic, <sup>c</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas Arlington, Arlington, TX 76019 USA

*tatana.gondova@upjs.sk*

Enantioselective chromatography still remains the most important method for the chiral separation of pharmaceutically and biologically important substances. Especially, chiral high-performance liquid chromatography (HPLC) with the variety of columns and mobile phases can utilise a multitude of different separation mechanisms.

The macrocyclic glycopeptides belong to the preferred group of chiral selectors that have been used as the efficient chiral stationary phase in HPLC. The variety of their structure and functionalities provide a unique range of interactions for chiral recognition<sup>1</sup>.

In the present study, teicoplanin-based chiral stationary phase was used for the chiral analysis of cruciferous phytoalexins. Phytoalexins are low molecular weight secondary metabolites produced de novo by plants (family cruciferae) in response to various types of stress, including microbial attack. These compounds are of great interest in their biological activity, including antimicrobial, antitumor and cancer chemoprotective properties<sup>2</sup>. Therefore it is important to investigate synthesis of indole phytoalexins and their analogs as well as the absolute configuration in connection with the biological activity of the corresponding stereoisomers<sup>3</sup>.

For direct chiral separation of some indole cruciferous phytoalexins analogs a HPLC method with teicoplanin CSP was developed. The normal phase mode proved to be most effective for the chiral separation of the studied compounds. The conditions for the best resolution were found by selection and variation of the mobile phase composition and the effect of analyte structure was observed.

*This work was supported by the Grant Agency of the Slovak Republic, grant No. 1/4461/07 and by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0514-06.*

#### REFERENCES

1. Armstrong D.W, Tang S., Chen S., Zhou Z., Bagwill C.: *Anal. Chem.* 66, 1473 (1994).

2. Mezencev R., Mojžiš J., Pilátová M., Kutschy P.: *Neoplasma* 50, 239 (2003).
3. Monde K., Taniguchi T., Miura N., Kutschy P., Čurillová Z., Pilátová M., Mojžiš J.: *Bioorg. Med. Chem.* 13, 5206 (2005).

### 3P-07

#### KAPILÁRNÍ ZÓNOVÁ A GELOVÁ ELEKTROFORÉZA JAKO ÚČINNÉ SEPARAČNÍ NÁSTROJE PRO BÍLKOVINY A PEPTIDY V PROTEOMICE

**TOMÁŠ KRÍŽEK<sup>a</sup>, PAVEL COUFAL<sup>a</sup>, ZUZANA BOSÁKOVÁ<sup>a</sup>, EVA TESÁŘOVÁ<sup>b</sup> a JANA SOBOTNÍKOVÁ<sup>a</sup>**

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, <sup>a</sup> Katedra analytické chemie, <sup>b</sup> Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Albertov 2030, 128 40 Praha *pcoufal@natur.cuni.cz*

Po úspěšném zmapování celého lidského genomu se pozornost chemiků, biochemiků a biologů upřela směrem k proteomu a proteomice. Celý lidský genom byl přečten mnohem dříve, než se původě předpokládalo, díky nesmírně výkonné, separačně velmi účinné, snadno automatizovatelné a dostatečně citlivé kapilární elektroforéze. Na základě těchto zkušeností byly k charakterizaci a kompletnímu popisu proteomu, a to nejen lidského, nasazeny též analytické separační metody, jako je kapilární zónová (CZE) a kapilární gelová elektroforéza (CGE), vhodné pro bílkoviny a peptidy. CZE je účinná separační technika pro ionty lišící se dostatečně svými elektroforetickými pohyblivostmi. Chceme-li však uspět při separaci směsí bílkovin či peptidů, které se mohou lišit navzájem v rámci svých elektroforetických pohyblivostí zcela nepatrně, je třeba postavit do cesty migrujícím iontům vhodné separační prostředí, které bude diskriminovat ty větší, těžší a nepravidelné, čímž je odliší od těch menších, lehčích a tvarově pravidelných. Takovým vhodným separačním prostředím pro bílkoviny a peptidy může být právě gel používaný v CGE. Kromě chemických gelů, jež jsou pevně zachyceny v separační kapiláře a jež jsou velmi náchylné k nevratnému poškození, lze s výhodou využít gelů fyzikálních, nazývaných též propletenými polymery. Fyzikální gely lze jednoduše připravit rozpouštěním pevného polymeru ve vhodném základním elektrolytu, lze je snadno naplnit do separační kapiláry a lze je velmi jednoduše vyměnit v separační kapiláře před každou analýzou. Tato práce je zaměřena na porovnání CZE a CGE s fyzikálními gely jako účinnými separačními nástroji pro bílkoviny a peptidy, tedy klíčové látky v proteomice. Separací možnosti a účinnost CZE a CGE s fyzikálními gely byly hodnoceny na základě výsledků získaných s bílkovinami lišícími se svými  $M_r$  a pI, peptidy lišícími se svojí délkou a zastoupením jednotlivých aminokyselin, a peptidy pocházejícími z hydrolytického štěpení bílkovin trypsinem. Získané výsledky ukázaly, že CGE skýtá větší separační možnosti a účinnosti pro biolátky v porovnání s prostou CZE, avšak nemusí být vždy tou lepší alternativou z hlediska citlivosti, účinnosti, reprodukovatelnosti a jednoduchosti provedení. Na CZE a CGE lze tedy pohlížet jako na komplementární vysoce účinné separační nástroje, které mají nezastupitelné místo

v dnešní proteomice.

*TK a PC děkují za finanční podporu grantovému projektu GA ČR 203/07/0392, ZB a JS děkují výzkumnému záměru MŠMT MSM0021620857 a ET děkuje projektu Kontakt ME895.*

### 3P-08

#### ANALÝZA LIDSKÉHO SPERMATU KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU

**OLGA RYPAROVÁ<sup>a,b</sup>, JAN PETR<sup>a</sup>, PETRA HINNEROVÁ<sup>a</sup>, JOANNA ZNALEZIONA<sup>a</sup>, RADIM KNOB<sup>a</sup>, VÍTĚZSLAV MAIER<sup>a</sup>, JURAJ ŠEVČÍK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc, <sup>b</sup> Gymnázium Hranice, Zborovská 293, 753 01 Hranice olga.ryparova@yahoo.com

Kapilární elektroforéza (CE) patří k vysoce účinným separačním technikám používaných v moderní chemii. Tato technika je využívána jak pro separaci malých anorganických iontů, tak pro separaci složitějších molekul jako jsou sacharidy, proteiny, fragmenty nukleových kyselin a dokonce i pro separace nanočástic, virů, bakterií a eukaryotických buněk.

Poměrně netradiční využití CE bylo ukázáno v roce 2003, kdy skupina prof. D. W. Armstronga publikovala studii životnosti býčích spermií pro inseminační účely právě pomocí CE s LIF detekcí<sup>1</sup>. Cílem naší práce bylo studium podmínek pro CE analýzu lidských spermií především pro účely forenzní analytiky, která se v této oblasti zabývá problémem oddělení mužských pohlavních buněk od poševního sekretu v případech sexuálních zločinů pro získání DNA pachatele. CE přináší do této oblasti nové možnosti, vyvinutou metodou za použití elektrolytu obsahujícím Tris, citrát a fruktosu bylo možné analyzovat spermie a zároveň je oddělit od ostatních složek dávkovaného vzorku.

*Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (Výzkumný záměr číslo MSM6198959216 a Program Kontakt ME 895) za finanční podporu práce. OR a JP děkují projektu Badatel (STM-Morava 2E06029) za poskytnutou podporu.*

#### LITERATURA

1. He L., Jepsen R. J., Evans L. E., Armstrong D. W.: Anal. Chem. 75, 825 (2003).

### 3P-09

#### STANOVENÍ POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ V SEDIMENTECH ŘEKY MORAVY V OBLASTI CHKO LITOVELSKÉ POMORAVÍ

**MICHAL ZAPADLO<sup>a</sup>, JANA SENAJOVÁ<sup>a</sup>, PETER HEKERA<sup>b</sup>, LUBOMÍR ČÁP<sup>a</sup> a PETER BARTÁK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, <sup>b</sup> Katedra ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fa-

kulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc mikzap@seznam.cz

CHKO Litovelské Pomoraví patří k nejvýznamnějším chráněným územím Olomouckého kraje. Jádro CHKO a současně hlavní přírodovědný fenomén oblasti tvoří vnitrozemská říční delta, vytvářená přirozeným meandrováním toku řeky Moravy a větvením do mnoha ramen a tůní. Jedná se o unikátní lokalitu s mnoha zajímavými živočichy a rostlinami.

V této studii byl sledován obsah polycyklických aromatických uhlovodíků (16 PAU dle US EPA 610) jednak v sedimentech samotné řeky Moravy na vstupu a výstupu z jižní části CHKO mezi Litovlí a Olomoucí a také v sedimentech významných přítoků v samotné jižní části CHKO.

Pro izolaci a prekoncentraci PAU byla použita soxhletova extrakce a vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PSE). Analýza analytů byla provedena plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem v SIM modu z důvodu zvýšení citlivosti metody.

Limity detekce (LOD) se pohybovaly v rozmezí 0,02 až 0,2 ppm a limity kvantifikace (LOQ) byly 0,1–0,4 ppm.

Byl stanoven obsah vybraných 16 PAU a zhodnocen vliv řeky Moravy na celkovou akumulaci těchto sloučenin v sedimentech řeky Moravy v CHKO Litovelské Pomoraví.

*Tato práce vznikla za podpory MŠMT ČR (grant MSM 6198959216) a Národního programu výzkumu II (projekt č. 2B060101).*

#### LITERATURA

1. Kostkan V., Lehký J.: Global Ecol. Biogeogr. Letts. 6, 307 (1997).
2. Giergielewicz-Mozajska H., Dabrowski L., Namiesnik J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 31, 149 (2001).
3. Richter B.E.: J. Chromatogr., A 874, 217(2000).
4. Buseti F., Hertz A., Cuomo M., Badeor S., Traverso P.: J. Chromatogr., A 1102, 104 (2006).

### 3P-10

#### IONTOVÉ KAPALINY A POLYMERNÍ ELEKTROLYTY PRO CHEMICKÉ SENZORY PLYNŮ

**MARTINA NÁDHERNÁ<sup>a,b,\*</sup>, FRANTIŠEK OPEKAR<sup>b</sup> a JAKUB REITER<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., 250 68 Řež, <sup>b</sup> Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, 128 40 Praha 6 nadherna@iic.cas.cz

Iontové kapaliny jsou perspektivními látkami pro základní i aplikovaný výzkum díky svým výborným vlastnostem: nulová tenze par, vysoká tepelná stabilita (až do 400 °C) a nízká toxicita<sup>1</sup>. Také jejich výborné elektrochemické vlastnosti umožňují jejich použití nejen v lithno-iontových bateriích<sup>2,3</sup>, ale také v elektrochemických senzorech plynů. Současný výzkum je zaměřen na vývoj nových kompozitních materiálů polymer-iontová kapalina pro elektrochemický senzor NO<sub>2</sub>. Zde bude tento materiál sloužit jako elektrolyt a zároveň

jako matrice pro dispergované částice indikační elektrody (Au, Pt, retikulovaný skelný uhlík).

Vzhledem ke značně odlišné polaritě polymeru a iontové kapaliny byly použity více polární monomery s -OH nebo  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  skupinou v molekule a hydrofobní iontové kapaliny na bázi 1-methylimidazolu. Příslušné polymerní elektrolyty byly připraveny přímou, tepelně iniciovanou radikálovou polymerizací výchozí směsi monomeru, iontové kapaliny a iniciátoru polymerizace (2,2'-azobis(isobutyro-nitril)). Elektrochemická charakterizace připravených elektrolytů byla provedena na potenciostatu PGSTAT 30 (Eco Chemie, Holandsko).

Jako nejvhodnější pro další výzkum byl vybrán elektrolyt polyethylenglykol methylether methakrylát (PEGMEMA) – hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia ( $\text{BMIPF}_6$ ), u kterých vzorky vykazují dobré mechanické vlastnosti. Impedanční měření ukázalo přijatelnou iontovou vodivost  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$  u vzorku PEGMEMA- $\text{BMIPF}_6$  43 : 57 mol.%. Voltametrická měření na platinové elektrodě ukázala široké potenciálové okno od  $-2,3$  do  $2,5 \text{ V vs. Cd-Cd}^{2+}$ . Výše popsané elektrolyty budou nyní testovány ve vlastním elektrochemickém senzoru vyvinutém během předchozího výzkumu<sup>4,5</sup>.

*Tato práce vznikla za podpory Akademie věd ČR (AV0Z40320502), MŠMT ČR (LC523 a MSM0021620857) a Grantové agentury AV ČR (B400320701).*

#### LITERATURA

1. Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M.: *Inorg. Chem.* 35, 1168 (1996).
2. Ohno H. (ed.): *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. John Wiley, NY 2005.
3. Reiter J., Vondrák J., Michálek J., Mička Z.: *Electrochim. Acta* 52, 1398 (2006).
4. Hrnčířová P., Opekar F., Štulík K.: *Sens. Actuators, B* 69, 199 (2000).
5. Hoherčáková Z., Opekar F.: *Sens. Actuators, B* 97, 379 (2004).

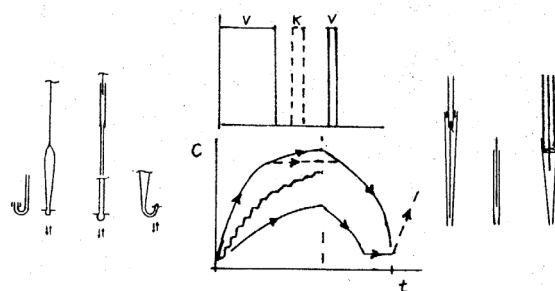
#### 3P-11

##### UŽITÍ MINI- AŽ NANOOBJEMŮ ELEKTROD ZAHRNÚJÍCÍCH SKLENĚNÉ ČI PLASTOVÉ (VYMĚNITELNÉ) ÚSTÍ, NA BÁZI RTUTI, AMALGAMU, KOMPOZITŮ (AMALGAM) ČI PAST

LADISLAV NOVOTNÝ

Univerzita Pardubice, FCHT, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice 19, ČR  
nvt.l@seznam.cz

Součástí hledání a rozšiřování možností studia, diagnostiky a analýzy eko- a bioaktivních látek<sup>1,2</sup> je i užití nově navržených<sup>3-7</sup> konstrukcí, pracovních režimů či funkčních módů elektrod zejména na bázi rtuti, amalgam, past, inkoustů, gelů a dalších pevných nebo rheologicky vhodných materiálů. Příkladem toho jsou elektrody se širokým rozsahem funkčních parametrů ve formě kapek, menisků, disků, válečku,



Obr. 1. Příklady pracovních schémát

vrstviček apod., ve velikostech obvyklých, mini-, semimikro-, mikro- až nanoobjemů, zahrnujících kapilární, skleněná či plastová podle potřeby i vyměnitelná ústí na bázi rtuti, amalgam kompozitů či kompozitních amalgam, past apod., v módech jako jsou HMDE, SMDE, DME, menisky, po stupních rostoucí, kompresně-expanzní a jiné průběhy, s orientací ústí dolů nebo nahoru, s využitím specifické elektrochemické předúpravy či jiné modifikace atp. Jde o dostupné elektrody (senzory, přinášející v oblasti měření i diagnostiky stávající i nové možnosti.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR (VZ 0021627502-UPa a LC06035).*

#### LITERATURA

1. Paleček E., Fojta M.: *Anal. Chem.* 73, 74A (2001).
2. Štulík K., Yosypchuk B., Kouřilová A., Novotný L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 74, 4788 (2002).
3. Novotný L.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998); 363, 55 (1999).
4. Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 1240 (2000); 8, 135 (1996).
5. Novotný L.: *Chem. Listy* 95, 147 (2001).
6. Novotný L.: *Čs. patenty PUV 7103-1997; PV 1-2001; PUV 19501-2007.*
7. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32 (2), 141 (2002).

#### 3P-12

##### PODSTATA ELEKTROCHEMICKÉHO ČIŠTĚNÍ/ OBNOVOVÁNÍ RTUŤOVÝCH A PŘÍBUZNÝCH ELEKTROD

LADISLAV NOVOTNÝ a PETRA POLÁŠKOVÁ

Univerzita Pardubice, FCHT, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice 19, ČR  
polaskovap@centrum.cz

Opakované užívání elektrod pro citlivá elektrochemická (zejm. elektroanalytická) měření si žádá průběžné obnovování jejich povrchu<sup>1-3</sup>. U rtuťových kapkových elektrod se dosud osvědčilo např. mechanické obnovení kapky<sup>4,5</sup>. Snaha minimalizovat spotřebu rtuti, miniaturizovat rozměry elektrody a dále automatizovat měření vedla k pokusu alespoň do znač-

né míry nahradit mechanické obnovení povrchu jeho elektrochemickým čištěním či obnovováním. Využívá se při tom poznatku, že lze při vhodně zvolených (nalezených) potenciálech, polarizačních režimech a dalších experimentálních podmínkách posílit žádané elektrochemické procesy a potlačit děje nežádoucí. Tak např. platí, že bez přítomnosti povrchové aktivní látky PAL v roztoku a v přítomnosti PAL lze pro povrchové napětí elektrody psát:

$$d\gamma_0 = -\gamma_0 dE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

$$d\gamma = -q dE - \Gamma_{\text{PAL}} d\mu_{\text{PAL}} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

kte  $\gamma$ ,  $q$ ,  $E$ ,  $\Gamma$  a  $\mu$  značí povrchové napětí, hustotu náboje, potenciál, povrchovou koncentraci a chemický potenciál. Změny  $E$ ,  $q$  nebo dalších veličin vyvolávají tedy žádoucí změny  $\Gamma_{\text{PAL}}$ . Experimenty provedené zatím s vybranými anorganickými a více méně reverzibilně adsorptivními organickými depolarizátory či látkami ukázaly, že kombinace občasného mechanického a pravidelného elektrochemického obnovování uvedených elektrod může být v praxi dobře využitelná. V rámci dalšího studia možností využití popsaných experimentálních režimů probíhají nebo budou provedena měření i v systémech obsahujících silně adsorptivní, katalyticky, chemisorpčně či jinak aktivní látky.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR (VZ 0021627502-UPa a LC06035).*

#### LITERATURA

1. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH Publ., New York 1994.
2. Barek J.: *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii*. PACI (Eds: ESF; VŠCHT), Praha 2006.
3. Štulík K., Kalvoda R. (ed.): *Electrochemistry for Environmental Protection*. UNESCO ROSTE, Venice 1996.
4. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. NČSAV, Praha 1962.
5. Novotný L.: Chem. Listy 95, 147 (2001).

### 3P-13

#### MODIFIKACE UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODY JEDNOVRSTVÝMI NANOTRUBIČKAMI

**ZUZANA JEMELKOVÁ\*, JIŘÍ ZIMA a JIŘÍ BAREK**

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
Zuzana.Jemelkova@seznam.cz*

Uhlíkové nanotrubičky objevené v roce 1991 (cit.<sup>1</sup>) představují nový typ uhlíkového materiálu s jedinečnými strukturálními, geometrickými, mechanickými i chemickými vlastnostmi<sup>2</sup>. Jde o grafitový list stočený do trubičky. Podle počtu stočených listů se nanotrubičky dělí do dvou skupin. SWNT (z ang. single-wall nanotube) tvořené jedním listem a MWNT (z angl. multi-wall nanotube), které obsahují několik listů o různém průměru, z nichž nejmenší je 2,2 nm (cit.<sup>1</sup>). Pro

schopnost chovat se jako kovy či polovodiče jsou nanotrubičky využívány jako biosenzory<sup>2</sup>, např. ve formě uhlíkových pastových elektrod<sup>3–6</sup>.

Uhlíková pastová elektroda modifikovaná 10, 20 nebo 30 % (m/m) SWNT byla použita pro voltametrické stanovení adrenalinu a získané výsledky byly porovnány s čistou uhlíkovou pastovou elektrodou. Nanotrubičky byly přečištěny promýváním v 2,2 M kyselině dusičné podle dříve popsaného postupu<sup>7</sup>. Pro přípravu pasty byly nejprve nanotrubičky promíchány s uhlíkovým práškem a ke směsi byl přidán minerální olej. Měřeno bylo technikou DPV v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru. Nejprve byl studován vliv pH na voltametrické chování adrenalinu a ve vybraném prostředí pH 6 byly měřeny kalibrační závislosti adrenalinu. Metodou AdS DPV byla testována také schopnost nanotrubiček ovlivnit akumulaci adrenalinu na uhlíkovou pastovou elektrodu.

Přidávání nanotrubiček do uhlíkové pasty vedlo ke zvýšení citlivosti metody pro stanovení adrenalinu a k akumulaci adrenalinu na povrch uhlíkové pastové elektrody. Na čistou uhlíkovou pastovou elektrodu se adrenalin neakumuluje.

*Práce byla finančně podporována Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt 34607/2007/B) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekty LC 06035 a MSM 0021620857).*

#### LITERATURA

1. Ijima S.: Nature 354, 56 (1991).
2. Zhao Q., Gan Z., Zhuang O.: Electroanalysis 14, 1609 (2002).
3. Rivas G. A., Rubianes M. D., Pedano M. L., Ferreyra N. F., Luque G. L., Rodriguez M. C., Miscoria S. A.: Electroanalysis 19, 823 (2007).
4. Zheng L., Song J.: Talanta 73, 943 (2007).
5. Chicharro M., Sanchez A., Bermejo E., Zapardiel A., Rubianes M. D., Rivas G. A.: Anal. Chim. Acta 543, 84 (2005).
6. Rubianes M. D., Rivas G. A.: Electroanalysis 17, 73 (2005).
7. Valentini F., Amine A., Orlanducci S., Terranova M. L., Palleschi G.: Anal. Chem. 75, 5413 (2003).

### 3P-14

#### VYUŽITÍ NETRADIČNÍCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ HERBICIDU DINOSEBU

**JAN FISCHER, JIŘÍ BAREK, KAROLINA PECKOVÁ a JIŘÍ ZIMA**

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

V současné době roste poptávka po citlivých a spolehlivých metodách stanovení stopových množství látek, které znečišťují životní prostředí. Jednou z důležitých cest pronikání biologicky aktivních organických látek do prostředí je chemická ochrana užívaná v zemědělství. Z milionů tun

chemických přípravků, které jsou v zemědělství ročně aplikovány, se méně než 5 % dostane do kontaktu s cílovými organismy<sup>1</sup>.

Jednou z látek využívaných v zemědělství je Dinoseb (2-(1-methylpropyl)-4,6-dinitro-fenol), herbicid používaný při pěstování zeleniny, ovoce a citrusových plodů pro selektivní kontrolu trav a širokolistých plevelů. Je také používán jako insekticid při pěstování vína a jako sušící činidlo obilnin. Dinoseb má ve své struktuře dvě snadno redukovatelné nitroskupiny na aromatickém jádře a také hydroxy skupinu, kterou je možné elektrochemicky oxidovat, tudíž lze k jeho stanovení s výhodou využít moderní polarografické<sup>2</sup> a voltametrické techniky<sup>3</sup>.

Při sledování redukčních dějů se nejčastěji používá rtuťová kapková elektroda, ale manipulace se rtuťí vyžaduje zvýšené nároky na bezpečnost práce vzhledem k její toxicitě. Slibnou alternativou se jeví netoxické tuhé stříbrné amalgámové elektrody, připravené ze směsi stříbrného prášku a rtuťi. Při hledání optimální podmínek byl sledován vliv pH a složení základního roztoku. Pro stanovení stopových koncentrací Dinosebu byla využita i adsorpční rozpouštěcí voltametrie. Pro sledování oxidačních dějů byla použita uhlíková pastová elektroda připravená ze směsi uhlíkového prášku a minerálního oleje. Sledování koncentrace Dinosebu v oxidační části potenciálového okna je možné i v přítomnosti kyslíku, který neruší stanovení.

Další zajímavou novinkou pro sledování oxidačních i redukčních dějů jsou elektrody na bázi bórem dopovaného diamantového filmu. Potenciálové okno u tohoto typu elektrod je relativně velké (až 3,5 V) a umožnilo stanovit Dinoseb na základě jeho oxidace i redukce na jediném elektrodovém povrchu.

*Tento výzkum byl finančně podporován MŠMT ČR (projekty LC 06035 a MSM 0021620857).*

#### LITERATURA

1. Kazda J.: *Chemická ochrana rostlin a předpisy*. ČZU, Praha 2005.
2. Polák J.: *Chem. Listy* 77, 306 (1983).
3. Pedrero M., de Villena F. J. M., Pingarron J. M., Polo L. M.: *Electroanalysis* 3, 419 (1991).

#### 3P-15

##### MOŽNOSTI VYUŽITÍ AMALGÁMOVÝCH ELEKTROD PRO STANOVENÍ PROTINÁDOROVÝCH LÉČIV ZE SKUPINY N-NITROSOMOČOVIN

**KAROLINA PECKOVÁ<sup>a\*</sup>, LUCIE VRZALOVÁ<sup>a</sup>, VLADIMÍR BENČKO<sup>b</sup> a JIŘÍ BAREK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 230, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> I. LF UK & VFN, Ústav hygieny a epidemiologie, Studničkova 7, 128 00 Praha 2  
kpeckova@natur.cuni.cz

Protinádorová léčiva ze skupiny N-nitrosomočoviny se využívají při léčbě mozkových a jiných nádorů<sup>1</sup>. Analytické

metody stanovení těchto látek jsou používány při farmakokinetických studiích, dále při stanovení těchto látek ve farmaceutických přípravcích a testování jejich stability či při monitorování jejich obsahu v klinických odpadních materiálech<sup>2</sup>.

Elektroanalýza těchto látek je založena na elektrochemické redukci N-nitroso skupiny, jak bylo v minulosti prokázáno pro rtuťové elektrody<sup>3</sup>. V této studii jsme se zaměřili na využití stříbrné tuhé amalgámové elektrody jako stále rozšířenější netoxické alternativy ke rtuťovým elektrodám<sup>4</sup> pro stanovení carmustinu (BCNU) a lomustinu (CCNU), které patří v klinické praxi mezi stále používané N-nitrosomočoviny. K voltametrickému stanovení látek byla použita metoda DC voltametrie a diferenční pulsní voltametrie, jednostupňová redukce obou látek ve smíšeném vodně-methanolickém (9:1) či vodném prostředí (Ph 2,0–10,0) probíhá při zápornějších potenciálech ( $\Delta \sim 300$  mV) než na rtuťových elektrodách. Kalibrační závislosti BCNU naměřené v Brittonově-Robinsonově pufru (pH 7,0) a CCNU naměřené v 0,05 mol l<sup>-1</sup> octanovém pufru (pH 4,0) jsou lineární v rozsahu (2–100)·10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>, dosažené meze stanovitelnosti se pro oba analyty a zmíněné voltametrické techniky pohybují v rozmezí (2–6)·10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>.

Dále byla pro stanovení modelových analytů ověřena možnost použít indikační stříbrnou tuhou amalgámovou elektrodu v ampérometrické detekční cele ve „wall-jet“ uspořádání pro průtokovou injekční analýzu.

*K. P. děkuje za finanční podporu Grantové agentury České republiky (grant 203/07/P261), výzkum byl dále podporován MŠMT ČR (projekty LC 06035 a MSM 0021620857).*

#### LITERATURA

1. URL: <http://www.chemocare.com/BIO>, staženo 28. 2. 2008.
2. Kiffmeyer T., Gotze H. J., Jursch M., Luders U.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 361, 185 (1998).
3. Snycerski A., Fijalek Z.: *Chem. Anal.* 41, 1025 (1996).
4. Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19-20, 2003 (2007).

#### 3P-16

##### VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ GENOTOXICKÉHO 2-NITRO-9-FLUORENONU NA MENISKEM MODIFIKOVANÉ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ

**VLASTIMIL VYSKOČIL<sup>a\*</sup>, PETRA POLÁŠKOVÁ<sup>b</sup>, KAROLINA PECKOVÁ<sup>a</sup> a JIŘÍ BAREK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra analytické chemie, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice  
vyskocil@natur.cuni.cz

Emise benzínových a dieselových motorů přispívají velkou měrou ke stálému znečišťování životního prostředí. Jistá část výfukových plynů je tvořena nitrovanými polycyk-

lickými aromatickými uhlovodíky, které patří mezi látky přispívající ke zvýšenému výskytu onemocnění rakovinou<sup>1</sup>. Proto neustále roste potřeba mimořádně citlivých a selektivních metod stanovení těchto látek.

Studovaná látka 2-nitro-9-fluorenon (2-NFN), známá jako prokázaná mutagenní složka výfukových plynů<sup>1</sup>, byla stanovována na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě<sup>2</sup> (m-AgSAE) – netoxické alternativě k tradičním rtuťovým elektrodám. Optimální podmínky pro stanovení 2-NFN byly zkoumány ve vodně-methanolickém prostředí pufrovaném Brittonovým-Robinsonovým pufrem. Pro stanovení co nejnižších koncentrací 2-NFN byly zvoleny voltametrické techniky DC voltametrie (DCV) na m-AgSAE a diferenční pulsní voltametrie (DPV) na m-AgSAE. Proměřena byla závislost elektrochemického chování 2-NFN na pH a při optimálních podmínkách byly proměřeny kalibrační závislosti; mez stanovitelnosti je řádově  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> pro metodu DCV na m-AgSAE a  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> pro metodu DPV na m-AgSAE. Získané výsledky byly porovnány s výsledky předchozích stanovení 2-NFN na rtuťových elektrodách<sup>3</sup>. Dále byl učiněn pokus o zvýšení citlivosti stanovení 2-NFN použitím techniky adsorpční rozpouštěcí voltametrie na m-AgSAE. Za pomoci cyklické voltametrie byl zkoumán charakter elektrochemických přeměn studované látky při redukčních procesech na m-AgSAE.

*Tato práce byla finančně podpořena MŠMT ČR (projekty LC 06035 a MSM 0021620857) a GA UK (projekt 6107/2007/B-Ch/PrF).*

#### LITERATURA

1. Bechtold W. E., Henderson T. R., Brooks A. L.: *Mutat. Res.* 173, 105 (1986).
2. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).
3. Vyskočil V., Bologa P., Pecková K., Barek J.: *Proc. 4th International Student Conference* (Opekar F., Svobodová E., ed.), str. 108. Ševčík Consultancy, Prague 2008.

#### Tabulka I

Parametry kalibračních závislostí pro voltametrická stanovení 5-nitrobenzimidazolu

Elektroda / technika	medium BR pufr	koncentrační rozmezí [mol L <sup>-1</sup> ]	směrnice [nA mol <sup>-1</sup> L]	úsek [nA]	korelační koeficient	limit kvantifikace [mol L <sup>-1</sup> ]
DCV / HMDmE	pH 4.0	$(2 - 10) \times 10^{-7}$	$1.69 \times 10^7$	-0.2	0.9977	$3.5 \times 10^{-7}$
DPV / HMDmE	pH 5.0	$(2 - 10) \times 10^{-8}$	$6.57 \times 10^7$	-4.1	0.9858	$2.7 \times 10^{-8}$
DCV / CPE	pH 3.0	$(2 - 10) \times 10^{-5}$	$4.07 \times 10^7$	-114.2	0.9981	$3.0 \times 10^{-5}$
DPV / CPE	pH 3.0	$(2 - 10) \times 10^{-6}$	$5.40 \times 10^7$	+1.3	0.9979	$3.5 \times 10^{-6}$

### 3P-17 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 5-NITROBENZIMIDAZOLU

**DANA DEÝLOVÁ, JIŘÍ BAREK, KAROLÍNA  
PECKOVÁ a VLASTIMIL VYSKOČIL**

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

5-Nitrobenzimidazol (5-NBIA) je genotoxický derivát nitrovaných heterocyklických aromatických sloučenin, jejichž přítomnost může mít negativní dopad na zdravý vývoj organismů. Výskyt této látky lze očekávat v úzkém spojení s chemickými procesy probíhajícími při spalování fosilních paliv<sup>1</sup>. 5-NBIA, látka v minulosti užívaná a polarograficky stanovovaná jako součást roztoku ustalovače pro barevné fotografie<sup>2</sup>, je dnes prokázaným karcinogenem a mutagenem<sup>3</sup>.

Ke stanovení látky bylo využito metod DC voltametrie (DCV) a DP voltametrie (DPV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) a uhlíkové pastové elektrodě (CPE) v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru.

Jako další metoda byla použita cyklická voltametrie (CV), která sloužila především k objasnění mechanismu elektrodové reakce a její reversibility či irreversibility. Pro stanovení počtu vyměněných elektronů byla také použita coulometrie na rtuťovém dně, která potvrdila výsledky z CV.

Optimální podmínky a mechanismus zjištěných lineárních kalibračních závislostí jsou uvedeny v tabulce I.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR 62808 (projekty LC 06035 a MSM 0021620857) a GA UK (projekt 6107/2007/B-Ch/PrF).*

#### LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Electroanalysis* 13, 779 (2001).
2. Canterford D. R.: *J. Photogr. Sci.* 26, 65 (1978).
3. Rosenkranz H. S., Karol M. H.: *Mutat. Res.* 431, 81 (1999).



**3P-18****STANOVENÍ NITROFENOLŮ POMOCÍ HPLC S ELEKTROCHEMICKOU DETEKČÍ NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODĚ****JANA MUSILOVÁ<sup>a</sup>, JIŘÍ BAREK<sup>a</sup>, PAVEL DRAŠAR<sup>b</sup> a KAROLINA PECKOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Jana.Musilova@seznam.cz

V posledních letech roste uplatnění borem dopovaného diamantového (BDD) filmu jako elektrodového materiálu. Mezi jeho výhodné vlastnosti patří mechanická i chemická stabilita, široké potenciálové okno, malá náchylnost k pasivaci, nízký zbytkový proud a nízká adsorpce látek na jeho povrchu<sup>1</sup>. BDD filmové elektrody jsou vhodným elektrochemickým detektorem pro HPLC<sup>2</sup>.

Zdrojem nitrofenolů v životním prostředí jsou produkty degradace pesticidů, zplodiny automobilů a průmyslové odpadní vody z výroby herbicidů, pesticidů, barviv a rozpouštědel. Podle US Environmental Protection Agency (US EPA) patří nitrofenoly mezi přední polutanty a je u nich prokázána či předpokládána karcinogenita a mutagenita<sup>3</sup>. Směs tří nitrofenolů (2-nitrofenol, 4-nitrofenol a 2,4-dinitrofenol) je v zemědělství používána jako stimulant růstu<sup>4</sup>. Nitrofenoly jsou vhodnými modelovými látkami při studiu nitrovaných výbušnin<sup>5</sup>.

Příspěvek se zabývá nalezením vhodných podmínek pro stanovení nitrofenolů pomocí HPLC s elektrochemickou detekcí na BDD elektrodě a jejich stanovením v porovnání se vsádkovými metodami.

*Tato práce byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt LC 06035 a MSM 0021620857), grantem NATO (CBP.EAP.CLG.982972) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (GA UK 6107/2007/B-Ch/PrF).*

**LITERATURA**

1. Cvačka J., Quaiserova V., Park J., Show Y., Muck A., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 75, 2678 (2003).
2. Compton R. G., Foord J. S., Marken F.: *Electroanalysis* 15, 1349 (2003).
3. Jinadasa K., Mun C. H., Aziz M. A., Ng W. J.: *Water Sci. Technol.* 50, 119 (2004).
4. Kolektiv autorů SRS: List of the Registered Plant Protection Products, The State Phytosanitary Administration, Brno 2006.
5. Zaleska A., Hupka J.: *Waste Manage. Res.* 17, 220 (1999).

**3P-19****MOŽNOSTI STANOVENIA ŤAŽKÝCH KOVŮ ROZLIČNÝMI VOLTAMPÉROMETRICKÝMI METÓDAMI****SILVIA ŠTEFÁNOVÁ a LUBOMÍR PIKNA**

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta TU v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, SR  
silvia.stefanova@tuke.sk*

Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok, ktoré veľmi závažne poškodzujú ľudské zdravie a životné prostredie. Preto je potrebné stále vyvíjať rôzne analytické metódy na ich stanovenie s čo najnižšími hranicami detekcie.

Voltampérometrické techniky ako diferenčná pulzná voltampérometria, anodická alebo katodická stripping voltampérometria umožňujú presné a súčasné stanovenie prvkov v stopových množstvách. Diferenčnou pulznou voltampérometriou je možné pomerne jednoduché a citlivé súčasné stanovenie olova, kadmia a medi použitím octanového tlmivého roztoku<sup>1</sup>.

Uhlíkové nanorúrky sa použili na modifikáciu rôznych konvenčných elektródových povrchov, z ktorých bola zatiaľ najviac opísaná elektróda zo sklovitého uhlíka<sup>2</sup>.

Elektrody modifikované uhlíkovými nanorúrkami boli úspešne použité pri voltampérometrickom stanovení napr. Sudánu I – azofarbiva používaného v chilli alebo kari prášku<sup>3</sup>. Hranica detekcie bola po optimalizácii podmienok  $2 \cdot 10^{-7}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Modifikácia elektródy zo sklovitého uhlíka kompozitným materiálom Nafionu a uhlíkových nanorúrok bola použitá pri elektrochemickom stanovení Pb<sup>2+</sup> vo vzorkách vody<sup>4</sup>.

Cieľom tejto práce je porovnanie možnosti stanovenia vybraných analytov klasickými voltampérometrickými metódami použitím ortuťovej kvapkovej elektródy a elektród modifikovaných uhlíkovými nanorúrkami.

*Príspevok vznikol s podporou agentúry APVV- grant č. 20-009404 a grantovej úlohy VEGA 1/0459/08.*

**LITERATURA**

1. Zehnálek J., Hanuštiak P., Petřek J., Potěšil D., Adam V., Havel L., Babula P., Kizek R.: *LCAŘ* 121, 142 (2005).
2. Wang J., Kawde A. N., Musameh M.: *Analyst* 128, 912 (2003).
3. Ming L., Xi X., Chen T. T., Liu J.: *Sensors* 8, 1890 (2008).
4. Xie X. F., Gan T., Sun D., Wu K. B.: *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 16, 103 (2008).

3P-20

**MATRICOVÝ EFEKT FULLERÉNU A UHLÍKOVÝCH NANORÚROK V HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRII SEKUNDÁRNÝCH IÓNOV****MONIKA STUPAVSKÁ<sup>a</sup>, MONIKA ARANYOSIOVÁ<sup>a,b</sup>  
a DUŠAN VELIČ<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, <sup>b</sup> Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, SR  
stupavska@fns.uniba.sk

Hmotnostná spektrometria sekundárných iónov (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) je metóda na analýzu chemického zloženia rôznych typov povrchov, s vysokou citlivosťou s hodnotou až do ppb<sup>1</sup>.

Metóda SIMS je založená na bombardovaní povrchu vzorky iónmi s energiou 25 keV. Výsledkom je emisia atómov, molekúl a klastrov z povrchu. Pre SIMS analýzu sú dôležité ionizované častice – sekundárne ióny, ktoré sú analyzované na základe doby letu (Time of Flight, ToF). Množstvo sekundárných iónov, ktoré je vyrazené z povrchu – iónový výťažok, závisí na chemickom prostredí – matici. Tento maticový efekt predstavuje množstvo prekážok pri kvantifikácii SIMS analýz, ale vytvára aj možnosť zvyšovania iónových výťažkov prostredníctvom modifikácie chemického prostredia<sup>2</sup>.

Výskum maticového efektu bol zameraný na aplikáciu a možné využitie vysoko stabilnej zlúčeniny fullerénu a uhlíkových nanorúrok, ako vrstiev efektívne transportujúcich energiu v procese tvorby kolíznej kaskády pri SIMS analýze vysokohmotnostného oligosacharidu  $\beta$ -cyklodextrínu. Pritomnosť vrstiev fullerénu zabezpečila pozitívnu modifikáciu chemického prostredia, došlo k výraznému zvýšeniu iónového výťažku analyzovaného  $\beta$ -cyklodextrínu, bolo pozorované aj značné zníženie fragmentácie emitovaných častíc. Teóriu funkčných vrstiev podporili aj merania SEM a AFM, kde sa potvrdilo štruktúrne usporiadanie molekúl na povrchu, čo je jeden z faktorov, ktoré zodpovedajú za spôsob transportu energie v bulku vzorky.

Moderné prístupy k riešeniu problémov maticového efektu v SIMS formou modifikácie chemického prostredia predstavujú nový pohľad na uplatnenie SIMS ako nového snímacieho nástroja, predovšetkým v oblasti biológie a medicíny, kde možno pozorovať vzrastajúci záujem o skúmanie priestorového usporiadania biomolekúl priamo na biologických tkanivách.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/2447/05, APVT-20-029804 a APVV-0491-07.

## LITERATÚRA

1. Vickermann J., Briggs D.: *ToF – SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*. Charlesworth group, Huddersfield 2001.
2. Grade H., Cooks R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5615 (1978).

3P-21

**TRLFS STUDY OF URANYL INTERACTION WITH HUMIC ACID****EVA HOMZOVÁ<sup>a</sup>, JIŘÍ MIZERA<sup>b</sup>, and ALEŠ VETEŠNÍK<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Department of Nuclear Chemistry Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 115 19 Praha 1, <sup>b</sup> Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., AV ČR, 250 69 Řež u Prahy, <sup>c</sup> Radiochemistry and Radiation Chemistry Center Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 115 19 Praha 1  
homzova@jfi.cvut.cz

Study of uranyl speciation in the presence of humic acid (HA) by TRLFS has been based on extremely short fluorescence lifetime of uranyl-HA complex, which cannot be observed by ordinary TRLFS systems. This enables to determine the degree of complexation of U(VI) by the apparently nonluminescent ligand using the static quenching effect, i.e., formation of the UO<sub>2</sub>-HA complex causes a decrease in the fluorescence emission signal without change in its lifetime<sup>1,2</sup>.

Using TRLFS, U(VI) fluorescence in slightly acidic solution in the presence of HA Aldrich was measured in the dependence on uranium concentration. For the experiment evaluation, a calibration curve constructed from the dependence of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> fluorescence intensity on its concentration in solution without HA was used similarly to Czerwinski et al.<sup>2</sup>. The extent of interaction of U(VI) with HA was determined from the emission signal of uncomplexed UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in the dependence on the total uranium concentration ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>) at a constant HA concentration (20 mg l<sup>-1</sup>) and pH (3,2±0,15).

The system containing no other complexing agent besides HA is relatively simple. The only luminescent uranyl forms in the solution are OU<sub>2</sub><sup>2+</sup> and products of its hydrolysis, restricted to UO<sub>2</sub> OH<sup>+</sup> in the sufficiently acidic medium (pH<4). Evaluation of the uranyl fluorescence decay curves within pH range of about 1–4 revealed two species with significantly different lifetimes of 1.4  $\mu$ s (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) and 66  $\mu$ s (UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>). Deconvolution of the fluorescence spectra provided as well two species with the emission bands at 471, 488, 509, 533, 559 nm (UO<sub>2</sub> OH<sup>+</sup>). Although UO<sub>2</sub> OH<sup>+</sup> represent minor species in the slightly acidic solution, its intensive fluorescence is observed from pH>1, and at pH>3 represents a major component in the spectrum.

This research has been supported by MŠMT grant No. MSM 6840770020 and by RAWRA.

## REFERENCES

1. Geipel G.: *Coord. Chem. Rev.* 250, 844 (2006).
2. Czerwinski K.R. et al., *Radiochim. Acta* 65, 111 (1994).

**3P-22****STUDIUM SPECIACE EUROPIA S KYSELINOU GLYKOLOVOU METODOU TRLFS**

**JAN KRMELA<sup>a</sup>, JAROSLAVA JEVÍKOVÁ<sup>a,b</sup>,  
KATEŘINA ČUBOVÁ<sup>a</sup>, ALEŠ VETEŠNÍK<sup>a,b</sup>, KAREL  
ŠTAMBERG<sup>a</sup> a JAN JOHN<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Katedra jaderné chemie, <sup>b</sup> Centrum pro radiochemii a radiační chemii, <sup>a,b</sup> ČVUT v Praze – FJFI, Břehová 7, 115 19 Praha 1

konankr@seznam.cz

Europium je často využíváno jako model štěpných produktů ze skupiny lanthanoidů a zároveň minoritních aktinoidů (Am, Cm). Kyselina glykolová je součástí moderních dekontaminačních roztoků a je rovněž navrhována jako komplexotvorné činidlo při přepracování vyhořelého jaderného paliva. Protože komplexy Eu s kyselinou glykolovou vykazují dobré fluorescenční vlastnosti, byla pro jejich studium zvolena metoda TRLFS (Time-resolved Laser Fluorescence Spectroscopy). Byly provedeny dvě série experimentů. V 1. sérii byla měřena fluorescenční spektra komplexů v roztocích s různou koncentrací kyseliny glykolové, která se pohybovala v rozsahu od 0,01 do 0,5 mol l<sup>-1</sup>, v prostředí 10<sup>-3</sup> M Eu + 0,1 M NaClO<sub>4</sub> při pH 3. Ve druhé sérii byl studován vliv pH na tvorbu komplexů v rozsahu pH 2–12 v prostředí 10<sup>-3</sup> M Eu + 2 M NaClO<sub>4</sub> + 1 M kyselina glykolová. Byla zaznamenávána fluorescenční spektra jednotlivých vzorků a doba fluorescence vzniklých komplexů. Z naměřených dat byly stanoveny rovnovážné konstanty stability komplexů a získané výsledky byly porovnány s publikovanými údaji<sup>1</sup>.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM 6840770020.

## LITERATURA

1. Stumpf T., Franghanel T., Grenthe I.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 20, 3799 (2002).

**3P-23****EVALUATION OF MESOPHASE PROPERTIES BY MICROSCOPY, THERMAL ANALYSIS AND FT-IR SPECTROSCOPY**

**VĚRA ŠUGÁRKOVÁ, EVA PLEVOVÁ a LENKA  
VACULÍKOVÁ**

Ústav geoniky AV ČR, v.v.i., Studencká 1768, 708 00 Ostrava  
plevova@ugn.cas.cz

Currently, we understand coal to be also a source of valuable carbochemical compounds. Some authors have suggested the options of „a direct transformation“ of coal to some suitable form of carbon. We can put forward investigations of Prof Marsh, especially his publications<sup>1</sup>, as well as his principal works. Another reason is represented by the fact that coal tar, as an aromatic raw product, contains not only hydrocarbons but also a remarkable amount of oxygen, nitrogen, and sulphurous compounds<sup>2</sup>. It also contains substances produced by processing of distillation fractions and tars. These are often

subject of thermal and atmosphere oxygen exposure; at which point a kind of a polycondensation reaction of particular compounds takes place. This represents another reason for the investigation of transformation processes at tempering of tar products<sup>3</sup>.

This project investigated effect of final temperature on coal tar mesophase properties. A precursor coal tar pitch was brought into a temperature range of 450–490 °C with heating rate 0,7 °C min<sup>-1</sup> inside of aluminium calottes. Obtained mesophase was investigated by microscopy, thermal analysis and infrared spectroscopy.

Microscopy analysis indicated different rate in anisotropy as well as different anisotropic texture occurrence. Thermal analysis implied that best structure had appeared at samples with the highest temperatures of oxidation velocity. Infrared spectra of more or less heated samples show appreciable differences in the CH stretching region. IR spectra of the samples heated at lower temperature display more intensive bands in the 3000–2800 cm<sup>-1</sup> region, where the CH stretching vibrations of aliphatic hydrocarbons occur. In contrast, the higher intensities of absorption bands at 3400–3000 cm<sup>-1</sup>, corresponding to C-H stretching vibrations of aromatic hydrocarbons, were observed in IR spectra of samples heated at higher temperature.

The resultant data from microscopy analysis, thermal analysis and infrared spectroscopy well corresponded together. A more detailed evaluation including screening and RTG analysis will be subject of further investigation.

This project has been supported by CEZ: AV0Z30860518.

## REFERENCES

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.: *Science of Carbon Materials*, 674 (2000).
2. Fernandez A. L., Lee T. Y., Reyes C., Prock A., Giering W. P.: *Energy Fuels* 12, 949 (1998).
3. Mora E.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68, 409 (2003).

**3P-24****FT-IR SPECTROSCOPY – A USEFUL TOOL IN STRUCTURAL ANALYSIS OF POLYSACCHARIDE DERIVATIVES WITH DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS**

**VLASTA SASINKOVÁ<sup>a</sup>, ANNA MALOVÍKOVÁ<sup>a</sup>,  
ANNA EBRINGEROVÁ<sup>a</sup>, ALŽBETA ČÍŽOVÁ<sup>b</sup>,  
ZDENKA HROMÁDKOVÁ<sup>a</sup>, and IVA SROKOVÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Center for Glycomics, Slovak Academy of Sciences, 845 38 Bratislava, <sup>b</sup> Faculty of Industrial Technologies, Trenčín University of Alexander Dubček, 020 32 Púchov, Slovakia  
chemsasi@savba.sk

Due to the increasing demand for polysaccharide materials of new and/or improved functional properties, tailored chemical modification has been the most investigated. FTIR spectroscopy is a very useful tool for monitoring the modification process. In the recent years it became of importance also in direct quantification of various functional groups in

polysaccharides, such as of carboxyl, acetyl, acyl and amide groups<sup>1–4</sup>. The techniques are usually based on calibration curves, constructed either with low molar mass standards containing the corresponding functional groups studied or by mixing of unmodified polysaccharide with well defined derivatives of the same polysaccharide. Calibration can be also achieved with the help of other techniques, such as chemical methods or the time-consuming NMR spectroscopy. Problems occur at very low degrees of substitution or in cases, when similar functional groups are native to the parent polysaccharide or different functional groups are simultaneously introduced.

The aim of the present study was to evaluate the applicability of FT-IR spectroscopy in characterization fatty acid esters of various polysaccharide types from the viewpoint of qualitative and semi-quantitative analysis. For this purposes, series of:

- (i) fatty acid derivatives of hydroxyethylcellulose (HEC) and carboxymethylstarch (CMS),
- (ii) octenyl succinates of CMS and
- (iii) C<sub>4</sub>- and C<sub>12</sub>-alkyl amides of citrus pectate and methoxylated citrus pectin (DE 89 and 60%) were characterized by changes in the regions of ester carbonyl, carboxylate, OH stretching, and amide vibrations, and the FT-IR results were discussed in terms of their mutual relations.

#### REFERENCES

1. Sinitsya A., Čopíková J., Prutyánov V., Skoblyá S., Machovič V.: *Carbohydr. Polym.* **42**, 359 (2000).
2. Malovíková A., Kohn R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **48**, 3154 (1983).
3. Chatjigakis A. K., Pappas C., Proxenia N., Kalantzi O., Rodis P., Polissiou M.: *Carbohydr. Polym.* **37**, 395 (1998).
4. Pappas C. S., Malovíková A., Hromádková Z., Tarantilis P. A., Ebringerová A., Polissiou M. G.: *Carbohydr. Polym.* **56**, 465 (2004).

#### 3P-25

##### TOTAL LUMINESCENCE SPECTRA OF LIGNITE HUMIC ACID AND SODIUM HUMATE

**NADĚŽDA FASUROVÁ** a **TOMÁŠ MLČOCH**

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno  
fasurova@fch.vutbr.cz*

Humic acids are known as compounds which bind heavy metals and besides fulvic acids as the next class of humic substances they can positively influence the quality of humus. The aim of present work was to investigate differences in fluorescence spectral characteristics between lignite humic substances.

Fluorescence spectroscopy (Total luminescence spectra = TLS, excitation spectra, emission spectra and synchronous fluorescence spectra = SFS) can be used for characterization of humic substances. These mixtures (humic acids = HA, fulvic acids = FA) contain aromatic moieties like phenolic groups, coumarins etc. Total luminescence spectra (1,2,3) can

be displayed in two ways: 3D spectra or contour plot diagrams.

Lignite humic acids were isolated from lignite (locality of Mikulčice, South Moravia of Czech Republic) by alkaline extraction. Lignite sodium humate (HU) was prepared from lignite humic acid solution by titration with HCl solution to pH 7, dialyzed and freeze-dried. Sample of humic acid was prepared by dissolving HA in 0,5 M-NaOH at pH 13 and sodium humate solution by dissolving HU in MiliQ water at pH 7. Concentration of the samples was 50 mg l<sup>-1</sup>. Fluorescence measurements were done on spectrofluorimeter Aminco Bowman, Series2 at temperature 20 °C.

TLS spectra were corrected at 900 V. Range of excitation was set to 300–500 nm, 430–525 nm and for emission from 300 to 600 nm, 370–470. Slits of both monochromators were 4 nm. Step of scanning was set to 1 nm. Contour plots were generated using Origin 6.1. software.

Fluorescence spectra of lignite humic acid and sodium humate are different. TLS-contour plot of lignite HA exhibited three peaks at  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ =448/506, 395/490 nm, 355/458 nm. TLS of lignite humate contains three peaks at 450/504, 420/491 and 359/470 nm. From examining the peak positions we can tell that spectra of humate have higher relative intensity of fluorescence and third peak is shifted to the longer wavelength. In accordance with literature, fluorophores of lignite samples emit at wavelengths that Leonardite humic acid standard (IHSS).

*This project was supported with help of GA ČR 103/05/D135.*

#### REFERENCES

1. Alberts J. J., Takács M.: *Org. Geochem.* **35**, 243 (2004).
2. Sierra M. M. D., Giovanella M., Parlanti E., Soriano-Sierra E. J.: *Chemosphere* **58**, 715 (2005).
3. www.ihss.gatech.edu

#### 3P-26

##### METHOD FOR SEPARATION, PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM

**JAROSLAV BAZEL<sup>a\*</sup>**, **TAĀANA KULAKOVA<sup>b</sup>**, **JAROSLAV STUDENYAK<sup>b</sup>**, and **RASTISLAV SERBIN<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>P.J. Šafárik University in Košice, Faculty of Sciences, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia, <sup>b</sup>Uzhorod National University, Faculty of Chemistry, Pidhirna 46, 880 00, Uzhorod, Ukraine  
yaroslav.bazel@upjs.sk*

The specificity of extractive separation, preconcentration and spectrophotometric determination of platinum in the form of ion associate (IA) with thiocyanate ions and the basic polymethine dye Astra Phloxine FF from aqueous and aqueous-organic media was studied. An introduction of the water-soluble donor-active organic solution, DAS substantially increases the extraction of IA and suppresses simultaneously that of the ordinary dye salts. Toluene (amyl acetate) was used as extractant for further experiments due to its lower toxicity. The concentration of DAS necessary for reaction the

maximum extraction of IA reduced in the row of solvents: formamide-*N*-methylformamide-*N,N*-dimethylformamide-*N,N*-diethylformamide-*N,N*-diethylacetamide-hexamethylformamide. In the optimum condition of complexation and extraction the basic chemico-analytic characteristics of the coloured extracts were found. The molar absorptivities of the IA extracts are  $(8.1-13.3) \cdot 10^4$ .

Recovery of the extraction of platinum IA by aromatic hydrocarbons and esters of acetic acids is 84–96 % at the ratio of aqueous : organic phase (1–50) : 1. A new extractive-spectrophotometric method for the determination of micro amounts of platinum in the presence of various elements such as Cu, Ag, Pb, Pd, Ir, Rh, Ru was developed. The method optimized for the determination of platinum was applied to the drugs Cykloplatin.

*This work has been supported by the Scientific Grant Agency VEGA (Project VEGA N 1/4450/07) and MVTs (Project Mad'/Ukr/SR/UPJŠ07) of the Ministry of Education Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences.*

### 3P-27 THE DEVELOPMENT OF NEW *IN VITRO* METHODS FOR EVALUATION OF SUNSCREEN'S UVA PROTECTION AND PHOTOSTABILITY

**ANDREA MEDOVČÍKOVÁ\***, JARMILA HOJEROVÁ,  
MILAN MIKULA, and MARTINA BOREKOVÁ

*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia  
medov.ann@gmail.com*

Although sunscreens with UVB filters have been for 60 years on the market, skin cancer is increasing at an alarming rate. Nowadays has been recognized a necessity to protect organism against UVA rays, because of the reactive oxygen species' are created which caused acute and chronic injury. The next important question is stability of UV filters, because of the possibility of photoprotection decrease. While *in vivo* measurement of the UVB protection (SPF – Sun Protection Factor) has been used for years, adequate methods for the assessment of the UVA protection and photostability should be standardised in the EU only. Preference should be given to *in vitro* methods as *in vivo* methods raise ethical concern. The aim of present study was an implementation of techniques *in vitro* UVA protection and photostability, because nowadays is neither verified in Slovakia. As models were tested 11 sunscreens from the European market with the same SPF 20. Evaluation were based on measurements of UV transmission through  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  (as by *in vivo* COLIPA method) layer of sunscreens applied on UV-transparent substrate by UV/VIS Spectrophotometer 1601 Shimadzu and UV/VIS/IR Spectrophotometer 3600 with integrating sphere Shimadzu, Japan. UVA and UVB protection and critical wavelength were calculated. Photostability was investigated as UV transmission before and after exposure by solar simulator (xenon long-arc lamp, Applied Photophysics, UK). Each sample was exposed to  $4200 \text{ J m}^{-2}$ , so 20 Minimal Erythematous Doses (MEDs).

Although the same SPF 20 labelled, 3 sunscreens offered

no UVA protection, 6 insufficient UVA protection and 2 sunscreens offered good UVA protection, only.

An "ideal" sunscreen absorbs a constant part of the applied dose before exposition and after exposition. Sunscreen that is photounstable, absorbs a downward amount of UV dose when exposed to ultraviolet radiation. An absolutely photostable under exposition 20 MEDs were 3 sunscreens only, nearly photostable (90 %) were 3 sunscreens, 5 sunscreens were photounstable ( $\leq 80 \%$ ).

The verified *in vitro* methods are suitable to predict of the sunscreen's UV protection and photostability. Determination of the critical wavelength provides an inexpensive and reliable way to measure of the broad-spectrum protection' size.

*The research was realized as diploma thesis of Bc. Andrea Medovčíková with a support of the scientific grant agency of Slovak Republic under the project VEGA 1/0438/08, 1/0746/08 and 1/0815/08.*

### 3P-28 SLEDOVÁNÍ FOTOCHEMICKÝCH ZMĚN FLUOROFORŮ V HUMINOVÝCH LÁTKÁCH POMOCÍ EEMS

**DALIBOR KRÍŽ** a ŠÁRKA KLEMENTOVÁ

*Přírodovědecká fakulta JU, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice  
Dalibor.Kriz@prf.jcu.cz*

Fluorescenční metoda vyhledání maxim  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ , tj. excitační vlnové délky, při níž je emise maximální (Fluorimetr Shimadzu R 1501, programové vybavení Panorama Fluorescence 1.1) huminových látek izolovaných z vrchních půdních horizontů z oblasti Šumavy a ke sledování fotochemických přeměn huminových fluoroforů UV zářením (300–400 nm, reaktor Rayonet, lampy 3500 Å). Nalezené maximum  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 315/435 \text{ nm}$  odpovídá dvojici skupin „humic – like“ fluorescence podle klasifikace P. Coble<sup>1</sup>. Při ozařování dochází ke snižování intenzity fluorescence (po 12 h ozařování pokles na 8 % původní intenzity). Stanovení organického uhlíku (analýzátor Shimadzu, TOC 5000A) prokázalo mineralizaci organické hmoty (po 24 h ozařování je 88 % organického uhlíku mineralizováno).

Přídavek  $\text{Fe}^{3+}$  iontů urychlil všechny pozorované změny ve fluorescenci. Přídavek iontů  $\text{Al}^{3+}$  vedl k vytvoření nového fluoroforu s  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 325/425$  s nižší intenzitou fluorescence, což je v rozporu s údajným zvyšováním fluorescence huminových látek po přidávku hlinitých iontů<sup>2</sup>. Nový fluorofor je nestabilní vůči ozařování, po 4 h ozařování klesla intenzita fluorescence na 50 %, po 7 h ozařování vymizela úplně.

Dusičnany jakožto zdroje hydroxylových radikálů v přírodních vodách<sup>3</sup> nevykazovaly žádný vliv na změny fluorescence huminových látek.

*Tato práce vznikla za podpory projektu GA ČR 206/06/0410.*

#### LITERATURA

1. Coble P. G.: Mar. Chem. 51, 325 (1996).

- Sharpless C. M., McGown L.: Environ. Sci. Technol. 33, 3264 (1999).
- Vaughan P., Blough N. V.: Environ. Sci. Technol. 32, 2947 (1998).

**3P-29****CHEMOMETRICKÉ ŠTÚDIUM ANESTETICKEJ AKTIVITY ESTEROV ALKOXYFENYL-KARBÁMOVÝCH KYSELÍN A ICH MOLEKULOVÝCH VLASTNOSTÍ****TATIANA ĎURČEKOVÁ<sup>a</sup>, JÁN MOCÁK<sup>a,b</sup>, JOZEF LEHOTAY<sup>a,b</sup> a JOZEF ČIZMÁRIK<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Katedra chémie, Univerzita sv. Cyrila a Metoda, J. Herdu 2, Trnava, 917 01, <sup>b</sup> Ústav analytickej chémie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, <sup>c</sup> Katedra farmaceutickej chémie, Univerzita Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, SR  
tatianadurcekova@ucm.sk

Predmetom štúdia bola anestetická aktivita morfolinoetyl-, piperidinoetyl-, piperidinopropyl- a azepanoetyl- esterov alkoxyfenylkarbámovej kyseliny. Vzájomné súvislosti vlastností a štruktúry boli študované chemometrickými technikami. Povrchová anestetická aktivita,  $\log A$ , a infiltračná anestetická aktivita,  $\log B$ , boli korelované s lipofilitou, vyjadrenou logaritmom HPLC retenčného faktora,  $\log k$ , dĺžkou postranného alkoxy reťazca, danou počtom uhlíkových atómov  $n$  a mólovou hmotnosťou  $M$ . Oba typy anestetické aktivity spomínaných zlúčenín boli korelované s chemickými posunmi  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra. Spolu päť  $^1\text{H}$  NMR chemických posunov a deväť  $^{13}\text{C}$  NMR chemických posunov bolo simulovaných pomocou softvérového balíka ACD Labs, ver. 7.0. Niektoré z posunov významne korelovali s  $\log A$  a/alebo s  $\log B$ . Bola zistená významná závislosť  $\log A$  a  $\log B$  s  $\log k$  a hlavne s  $\delta\text{CH}_3$  ( $^1\text{H}$  NMR posun metylovej skupiny). Významné boli tiež nasledovné závislosti:  $\log A - n$ ,  $\log A - M$ ,  $\log B - \delta\text{NH}$ , kde  $\delta\text{NH}$  je  $^1\text{H}$  chemický posun protónu esterovej NH skupiny. Výsledky klastrovej analýzy potvrdili, že anestetická aktivita  $\log A$  závisí hlavne od počtu uhlíkov postranného alkoxy reťazca  $n$ , potom od  $M$  a od  $\log k$ . Klastrovou analýzou sa zistila podobná, ale slabšia korelácia aj pre  $\log B$ . Medzi NMR posunmi bola zistená významná korelácia medzi  $\delta\text{CH}_3$  a  $\log A$  ako aj  $\log B$ . Analýza hlavných komponentov a hlavne discriminačná analýza boli použité na predikciu obidvoch typov anestetické aktivity esterov alkoxyfenylkarbámovej kyseliny.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/3584/06 a APVV - 0057-06.

**LITERATÚRA**

- Hatrik Š., Lehotay J., Čizmárik J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1410 (1995).
- Hatrik Š., Lehotay J., Čizmárik J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 960 (1995).

**3P-30****EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ****MICHAELA ELCNEROVÁ<sup>a</sup>, KAREL KOMÁREK<sup>a</sup>, MIRKA ŠAFAŘIKOVÁ<sup>b</sup> a IVO ŠAFAŘÍK<sup>b,c</sup>**

<sup>a</sup> Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, <sup>b</sup> Oddělení biomagnetických technik, Institut systémové biologie a ekologie AV ČR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, <sup>c</sup> Katedra obecné biologie, Fakulta biologických věd, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice  
M.Elcnerova@seznam.cz

Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE) je metodou vsádkové prekoncentrace stanovených analytů např. xenobiotik a biologicky aktivních látek, organických látek z vodných vzorků a i ze vzorků z klinické praxe. Výhodou MSPE je možnost provést extrakční kroky velmi jednoduše, bez potřeby drahého vybavení. Prekoncentraci cílových analytů je možné provádět nejen z čirých vodných vzorků, ale i ze vzorků obsahující suspendované částice<sup>1</sup>.

Při extrakci magnetickou tuhou fází se cílový analyt zpravidla sorbuje na magneticky modifikovaný sorbent, z něhož je v dalším kroku eluován rozpouštědlem. Potom je eluát analyzován různými instrumentálními technikami.

Pro separace v magnetickém poli je potřebné základní vybavení, především vhodně zvolený magnetický sorbent a vhodný magnetický separátor.

MSPE se uplatňuje v mikrobiologii, lékařství, biochemii a v ekologii<sup>1</sup>. Pomocí MSPE byly analyzovány ve vzorcích kontaminovaných vod organická barviva, neionické tenzidy<sup>2,3</sup>, letecký petrolej, nafta<sup>4</sup> a MEŘO<sup>5</sup>.

Tato práce vznikla za podpory grantu FRVŠ ČR 879/2008.

**LITERATURA**

- Šafaříková M., Šafařík I.: Chemické listy 89, 280 (1995).
- Šafaříková M., Kibriková I., Ptáčková L., Hubka T., Komárek K., Šafařík I.: J. Magn. Magn. Mat. 293, 377 (2005).
- Šafaříková M., Luňáčková P., Komárek K., Hubka T., Šafařík I.: J. Magn. Magn. Mat. 311, 405 (2007).
- Komárek K., Šafaříková M., Šafařík I., Kandelová M.: Chem. listy 100, 711 (2006).
- Elcnerová M., Komárek K., Opatrná L., Kandelová M., Šafaříková M., Šafařík I.: Sborník 2. konference HYDROANALYTIKA 2007, VŠCHT Praha, 2007, str. 165.

### 3P-31 SORPCE ALKYLAMONIOVÝCH KATIONTŮ NA MONTMORILLONIT

**LENKA VACULÍKOVÁ<sup>a</sup>, ZUZANA NAVRÁTILOVÁ<sup>b</sup>,  
PAVLA KRAJANCOVÁ<sup>b</sup>, VĚRA ŠUGÁRKOVÁ<sup>a</sup> a EVA  
PLEVOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Ústav geoniky AV ČR, v.v.i., Studencká 1768, 708 00 Ostrava,  
<sup>b</sup> Ostravská univerzita v Ostravě, Dvořákova 7, 708 00  
Ostrava 1  
vaculikova@ugn.cas.cz

Sorpce alkylamoniových solí – hexadecyltrimethylamonium (HDTMA) bromidu a benzyldimethylhexadecylamonium (BDHDA) chloridu byla studována na různých typech montmorillonitu. Byly použity standardy montmorillonitů Společnosti pro jílové minerály, USA: MMT(SWy-2) (naleziště Crook County, USA, velikost částic pod 10 μm), MMT(SAz-1) (naleziště Apach County, USA, velikost částic pod 5 μm) a dále MMT(JP) (oblast Jelšového Potoka (Slovensko) s velikostí částic pod 1 μm). Sorpce byla prováděna vsádkovou technikou z vodných roztoků o různé koncentraci alkylamoniových kationtů za podmínek, které byly již dříve odzkoušeny<sup>1</sup>. V oblasti nízkých koncentrací se sorpce benzyldimethylamonium chloridu řídila sorpční izotermou Freundlichova typu<sup>2</sup>. Infračervená spektroskopie potvrdila přítomnost alkylamoniových kationtů v modifikovaných montmorillonitech. S rostoucí koncentrací kationtu použitého k sorpci (příp. alkylamoniového kationtu) se současně zvyšovala intenzita a plocha absorpčních pásů 2928 a 2855 cm<sup>-1</sup> odpovídajících valenčním vibracím C-H vazeb. Rtg difrakce potvrdila interkalaci alkylamoniového kationtu pouze při vyšších koncentracích alkylamoniového kationtu. V případě MMT(SAz-1) nedošlo po provedení sorpce ke zvýšení hodnoty  $d(001)$  až do koncentrací 2,6 mmol l<sup>-1</sup>. Pokud byla koncentrace vyšší (např. 0,1 mol l<sup>-1</sup>), došlo ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti ve struktuře MMT. Charakter DTA křivek vzorků montmorillonitu modifikovaných HDTMA i BDHDA se nijak výrazně nezměnil ve srovnání s původním minerálem. Došlo pouze k mírnému posunu teplot jednotlivých píků v závislosti na koncentraci přidaného alkylamoniového kationtu. S rostoucí koncentrací obou kationtů došlo k mírnému snížení teploty příslušející ztrátě sorbované vody a ke zvýšení teploty příslušející destrukci mřížky montmorillonitu. Sorpce alkylamoniových kationtů na montmorillonity je značně závislá na koncentraci sorpčních roztoků, k interkalaci kationtů dochází až při vyšších koncentracích. Termická charakteristika připravených modifikovaných montmorillonitů je rovněž závislá na koncentraci sorbovaného kationtu.

*Tato práce vznikla za podpory CEZ: AV0Z30860518.*

#### LITERATURA

1. Navrátilová Z., Wojtowicz P., Vaculíková L., Šugárková V.: Acta Geodyn. Geomater. 4/3, 59 (2007).
2. Krajancová P.: *Bakalářská práce*. Ostravská Univerzita v Ostravě, Ostrava 2008.

### 3P-32 ELEKTROKINETICKÁ DEKONTAMINACE ZEMINY

**KAMILA ŠTASTNÁ<sup>a,b</sup>, MOJMÍR NĚMEC<sup>a,b</sup>,  
JAN JOHN<sup>a,b</sup> a DANIEL KOBLIHA<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Centrum pro radiochemii a radiační chemii, <sup>b</sup> Katedra jaderné chemie, <sup>a,b</sup> ČVUT v Praze - FJFI, Břehová 7, 115 19 Praha 1  
kamila.stastna@fffi.cvut.cz

Elektrokinetická dekontaminace využívá působení elektrického pole k odstranění radionuklidů, těžkých kovů, případně některých organických sloučenin z půdy. Vložením elektrického potenciálu na elektrody umístěné v půdě dochází k pohybu iontů kontaminantu směrem k elektrodám opačného náboje. Zároveň dochází k elektrolyze vody a tím změnám pH, které výrazně ovlivňují průběh dekontaminačního procesu. Zatímco vznik vodíkových iontů na anodě a jejich pohyb směrem ke katodě mohou napomáhat uvolnění kontaminantu z půdy, produkce hydroxidových aniontů na katodě a jejich pohyb k anodě mohou způsobit vysrážení kontaminantu v půdě a tím znemožnit jeho odstranění.

Změny pH v půdě a okolí elektrod vlivem elektrického napětí byly sledovány na nekontaminované půdě s použitím acidobazických indikátorů. Účinnost odstraňování kontaminantu byla demonstrována na půdě uměle kontaminované mědi za použití vody nebo roztoku kyseliny octové jako katolytu. Formy mědi deponované na katodě byly charakterizovány RTG difrakční analýzou. Použitelnost metody bude dále testována pro dekontaminaci půdy znečištěné radioaktivním cesiem.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MPO FI-IM4/176.*

#### LITERATURA

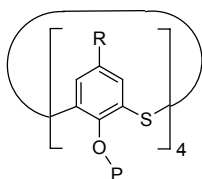
1. Acar Y. B., Gale R. J., Alshawabkeh A. N., Marks R. E., Puppala S., Bricka M., Parker R.: J. Hazard. Mater. 40, 117 (1995).
2. Lageman R., Clarke R. L., Pool W.: Eng. Geol. 77, 191 (2005).

### 3P-33 STUDIUM EXTRAKČNÍCH VLASTNOSTÍ THIACALIX[4]ARENŮ

**IRENA ŠPENDLÍKOVÁ<sup>a</sup>, JAN JOHN<sup>a,b</sup>,  
JAN KROUPA<sup>c</sup>, PAVEL LHOTÁK<sup>c</sup> a VÁCLAV ČUBA<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Katedra jaderné chemie, <sup>b</sup> Centrum pro radiochemii a radiační chemii, <sup>a,b</sup> ČVUT v Praze – FJFI, Břehová 7, 115 19 Praha 1, <sup>c</sup> VŠCHT Praha, Ústav organické chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6  
spendire@fffi.cvut.cz

Jedním z hlavních současných cílů výzkumů zaměřených na přepracování vyhořelého jaderného paliva popř. vysokoaktivního odpadu je vývoj optimálního činidla pro extrakci aktinoidů a lanthanoidů z kyselých nitrátových roztoků a pro jejich vzájemnou separaci. Mezi studovaná extrakční činidla patří i thiocalixareny<sup>1</sup>. Cílem této práce bylo prostudovat ex-



Obr. 1. Struktura thiacalix[n]arenu

trakční vlastnosti sady derivátů základního thiacalix[4]arenu (obr. 1) obsahující konformery látek s  $R = -C(CH_3)_3$  nebo  $-CH_2SCOCH_3$  a  $P = -H, -CH_2COOEt, -CH_2COOH, -(CH_2)_3PO(OEt)_2$  nebo  $-(CH_2)_2CH_3$ , v některých případech byla skupina  $=S$  oxidována na  $=SO$ , případně až  $=SO_2$ .

Pro testování extrakčních vlastností byly prováděny kapalinové extrakce, případně kapalinová extrakční chromatografie. Bylo studováno rozdělení Eu a Am mezi roztoky samotných thiacalixarenů, případně jejich synergických směsí s cosany a chloro-, resp. bromocosany, v nitrobenzenu a vodnou fází v rozsahu od pH 6 až do 3 M  $HNO_3$ . Kromě hodnot rozdělovacích poměrů  $D$ , resp. hmotnostních rozdělovacích koeficientů  $D_g$ , pro europium a americium byly sledovány také hodnoty jejich vzájemného separačního faktoru.

Získané výsledky ukázaly, že samotné thiacalixareny neposkytují příliš vysoké hodnoty  $D$ , resp.  $D_g$ . Perspektivnějšími se ukázaly studované synergické směsi.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 104-07-1242.

## LITERATURA

1. Lhoták P.: Eur. J. Org. Chem. 8, 1675 (2004).

## 3P-34

## ÚLOHA BIOMEMBRÁN V PŘÍJMU TĚŽKÝCH KOVŮ ROSTLINAMI

**TOMÁŠ NAVRÁTIL<sup>a,\*</sup>, JANA JAKLOVÁ DYTRTOVÁ<sup>b</sup>, MICHAL JAKL<sup>b</sup> a IVANA ŠESTÁKOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>b</sup> Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6  
Tomas.Navratil@jh-inst.cas.cz

Biomembrány jsou vytvořeny podle principu lehce rozpustných tekutých krystalů a struktura těchto membrán je často vysvětlována jako fluidní mozaikový model, složený z lipidů a proteinů<sup>1</sup>. Lipidy jsou uspořádány do dvojvrstvy a bílkoviny jsou do této dvojvrstvy inkorporovány.

Studiu biomembrán předchází studium lipidových monovrstev (např.<sup>2-4</sup>) a následně umělé vytváření fosfolipidových dvojvrstev na špičkách mikropipety<sup>5</sup>.

Znalost mechanismů transportu živin, exudátů ale

i toxických látek přes biomembrány je zásadní v pochopení mechanismů příjmu a uvolňování těchto látek do životního prostředí. Zejména studium mechanismů příjmu těžkých kovů přes rostlinné membrány je zásadní v posouzení vlivu kontaminace životního prostředí na jednotlivé organismy.

Je známo, že rostliny do svého bezprostředního okolí (rhizosféry) uvolňují látky, které svou povahou buď blokují příjem těžkých kovů<sup>6</sup>, nebo naopak (u hyperakumulujících rostlin<sup>7</sup>) těžké kovy rostlinám zpřístupňují.

Ionty mohou být přes biomembránu transportovány především iontovými kanály na základě změny potenciálu membrány v daném místě<sup>8</sup> nebo pravděpodobně ve formě komplexu. Přenos komplexů těžkých kovů přes biomembránu dosud nebyl prokázán, ale některé studie jej nevyklučují<sup>9</sup>.

Autoři děkují za finanční podporu grantů GA AV (č. IAA 400400806) a GA ČR (č. 521/06/0496, č. 203/07/1195).

## LITERATURA

1. Murray R. K., Granner K. D., Mayes P. A., Rodwell J. W.: Harperova Biochemie. 23 ed., H&H, Jirčany 2002.
2. Marecek V., Janchenova H., Brezina M., Betti M.: Anal. Chim. Acta 244, 15 (1991).
3. Janchenova H., Stulik K., Marecek V.: J. Electroanal. Chem. 604, 109 (2007).
4. Janchenova H., Stulik K., Marecek V.: J. Electroanal. Chem. 591, 41 (2006).
5. <http://alma.karlov.mff.cuni.cz/bcm094/Biomembrany-amembr-transport.pdf>, staženo 14.4.2008.
6. Jones D. L., Dennis P. G., Owen A. G., van Hees P. A. W.: Plant Soil 248, 31 (2003).
7. Pollard A. J., Powell K. D., Harper F. A., Smith J. A. C.: Crit. Rev. Plant Sci. 21, 539 (2002).
8. Dunlop J.: J. Exp. Bot. 25, 1 (1974).
9. Jaklova Dytrtova J.: Ph.D. Thesis, Czech University of Life Sciences Prague, Prague, 2008.

## 3P-35

## STANOVENIE GLYKOVANÉHO HEMOGLOBÍNU – VÝBER VHODNEJ ANALYTICKEJ METÓDY

**VIERA MRÁZOVÁ<sup>a</sup>, JÁN MOCÁK<sup>a</sup>, PAVEL BLAŽÍČEK<sup>b</sup> a IVETA JAKUBCOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UCM, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava, <sup>b</sup> Oddelenie klinických laboratórií, Nemocnica Ministerstva obrany, Cesta na Červený most 1, 833 31 Bratislava, SR  
viera.mrazova@ucm.sk

Cieľom tejto práce je správne štatistické porovnanie laboratórných metód pomocou regresie, čo sa využilo na stanovenie glykovaného hemoglobínu. V klinických laboratóriách sa na jeho stanovenie používa imunoturbidimetrická metóda (IT), ako aj novšia metóda nízkotlakovej kvapalinovej chromatografie (TPLC). Obidve metódy sa v klinickej praxi vykonávajú automatickými analyzátormi. Pre kompatibilitu výsledkov obidvoch metód je dôležité zistiť, či sú štatisticky zhodné alebo rozdielne. Použitie obvyklého spôsobu regresnej



analýzy principiálne nie je vhodné, pretože v tomto prípade obidve regresné premenné sú zaťažené náhodnými chybami.

Glykovaný hemoglobín (HbA<sub>1c</sub>) je frekventovane využívaným dlhodobým ukazovateľom koncentrácie glukózy v organizme, keďže jeho hodnoty vyjadrujú stav za obdobie 6–8 týždňov. Jeho stanovenie je dôležité pri diagnostike trvalej hyperglykémie, pri priebežnej kontrole liečby diabetes mellitus (cukrovky) a porovnávaní rôznych liečebných postupov<sup>1</sup>. Pre svoju dôležitosť v diabetologickej praxi sa analýza HbA<sub>1c</sub> vykonáva viacerými metódami, ktoré stanovujú rôzne subtypy HbA<sub>1c</sub> (cit.<sup>2,3</sup>).

Vykonané podrobné štúdium porovnania dvoch laboratórných metód stanovenia glykovaného hemoglobínu svedčí o tom, že laboratórna metóda TPLC je jednoznačne výhodnejšia, než metóda IT, pretože poskytuje signifikantne presnejšie výsledky, o čom svedčia výsledky F-testu. Aj zhodnosť výsledkov porovnania metódy TPLC s referenčným materiálom je výrazne lepšia, než v prípade laboratórnej metódy IT. Pri skúmaní výsledkov laboratórných metód IT a TPLC pomocou pokročilých regresných techník sa zistil ich nesúhlas pre nulovú hodnotu priesečníka regresnej čiary so zvislou osou. Jednoznačné potvrdenie uvedenej chyby úseku poskytuje aj graf odchýlok (diagram Blanda-Altmana).

#### LITERATÚRA

1. Roszyk L., Faye B., Sapin V., Somda F., Tauveron I.: *Ann. Endocrinol.* 68, 357 (2007).
2. Fleming J. K.: *Clin. Biochem.* 40, 822 (2007).
3. Schnedl W. J., Lahousen T., Wallner S. J., Krause R., Lipp R. W.: *Clin. Biochem.* 38, 88 (2005).

#### 3P-36

##### UPLC-MS/MS METODA PRO ANALÝZU FENOLICKÝCH KYSELIN

**JIRÍ GRUZ, ONDŘEJ NOVÁK a MIROSLAV STRNAD**

*Laboratoř růstových regulátorů, ÚEB AVČR & UP Olomouc, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc  
jiri\_gruz@centrum.cz*

Fenolické kyseliny (FK) jsou sekundární metabolity rostlin, strukturně odvozené od kyselin benzoové a skořicové. Běžně se vyskytují ve formě esterů, glykosidů a vázané v buněčné stěně. Často nejsou konečným produktem sekundárního metabolismu, ale meziprodukty ze kterých jsou dále syntetizovány složitější metabolity jako flavonoidy, kumariny, lignany a taniny. Velký zájem o studium FK je spojen převážně s jejich profylaktickým a chemoprotektivním působením na lidský organismus.

Nezbytnou podmínkou pro studium FK je jejich správná a rychlá kvantifikace. Konvenční přístupy využívají spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV nebo hmotnostní detekcí. Tyto postupy však vyžadují složitou prekoncentraci vzorku, která vede k částečné nebo úplné degradaci analytů. FK a jejich deriváty jsou totiž snadno oxidovány enzymatickou i neenzymatickou cestou. Této oxidaci lze sice zabránit přidáním vhodných antioxidantů, ale důsledkem jsou nežádoucí interference, redukce oxidovaných forem a nadhodnocení množství fenolických látek ve vzorku.

Proto byla vyvinuta validovaná UPLC-MS/MS metoda, která umožňuje analýzu surových extraktů a eliminuje tak většinu prekoncentračních kroků, které jsou hlavním zdrojem degradačních reakcí. Tato metoda umožňuje současnou kvantifikaci sedmnácti FK pomocí interních izotopově značených standardů kyselin [2,3,5,6-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>] *p*-hydroxybenzoové a [3,4,5,6-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>] salicylové. Identifikace i kvantifikace využívá vysoce selektivního MRM (Multiple Reaction Monitoring) módu. Doba jedné analýzy je oproti konvenční kapalinové chromatografii cca šestinásobně kratší. UPLC-MS/MS metoda byla aplikována při analýze zeleného čaje, grepového džusu a bílého vína. V analyzovaných nápojích bylo stanoven celkem dvanáct FK v koncentracích od 40,8 do 9046 μg L<sup>-1</sup>.

*Tato práce vznikla za podpory grantu KAN 200380801 a MŠM 6198959216.*

#### 3P-37

##### POROVNANIE ELEKTROD POUŽITÝCH NA STANOVENIE DUSIČNANOV VO VODÁCH METÓDOU TENKOVRSSTVOVEJ COULOMETRICKEJ TITRÁCIE

**STANISLAVA HLÚBIKOVÁ, ZUZANA HANKOVÁ a ERNEST BEINROHR**

*Ústav analytickej chémie, Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR  
stanislava.hlubikova@stuba.sk*

Metóda tenkovrstvovej coulometrickej titrácie sa ukázala ako vhodná metóda na stanovenie dusičnanov vo vodách. Princíp metódy spočíva v elektrochemickej redukcii dusičnanov na amóniové ióny na povrchu elektrochemicky upravenej medenej elektródy. Výhodou metódy je rýchlosť, jednoduchá úprava vzoriek a možnosť priamo analyzovať zafarbené a zakalené roztoky. Na stanovenie sme použili pracovné elektródy s označením E-CA/Cu (zapuzdrená elektróda s tenkou vrstvou roztoku) a E 53/Cu (mikropórovitá elektróda). Hlavné validačné parametre pre pracovnú elektródu E-CA/Cu sú nasledovné: detekčný limit 0,7 mg dm<sup>-3</sup>, medza stanoviteľnosti 2,09 mg dm<sup>-3</sup>, opakovateľnosť 1,66 %, reprodukovateľnosť 6,47 %, lineárny rozsah 2,09 až 50 mg dm<sup>-3</sup>. validačné parametre pre elektródu E 53/Cu sú: detekčný limit 0,04 μg dm<sup>-3</sup>, medza stanoviteľnosti 0,13 μg dm<sup>-3</sup>, opakovateľnosť 2,4 %, reprodukovateľnosť 2,5 %, lineárny rozsah 0,13 až 200 mg dm<sup>-3</sup>. Ako rušivé látky sa prejavili hlavne ióny chloridov, humínové látky, z povrchovo aktívnych látok to bol hyamín. Správnosť výsledkov sa potvrdila analýzou reálnych vzoriek a porovnaním výsledkov s hodnotami získanými fotometrickým stanovením.

*Práca bola financovaná grantovou agentúrou VEGA (projekt č. 1/0500/08) a APVV(č. projektu APVV-0057-06).*