

THE NEW THEORY OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

ERNŐ PUNGOR

Bay Zoltán Foundation for Applied Research, Budapest, Hungary
e-mail: pungor@bzaka.hu

It was more than 40 years when I have introduced a new field into the literature named ion-selective electrodes. Till that time it was only a sensor the glass electrode which was able to measure the ion activities.

Now I want to stress my problems with the interpretation of the glass electrodes.

At the beginning of the 1900 s, the phenomenon observed by Haber and Clemenswith¹ was a great surprise among electrochemical phenomena, namely that the glass electrode produced an electrochemical signal in response to the acidity of solutions (the definition of the pH was given later). It was also a surprise that this potential signal could only be measured by electrometers of high input resistance (impedance), in contrast to the method worked out earlier by the Nernst school.

For electrodes of the first kind, the transfer of electrons was the potential-determining reaction, but this interpretation did not seem to be applicable for glass electrodes. A few years after the discovery of this phenomenon, a new experiment was made by Donnan². He separated a solution of an alkali halide from a solution of a protein by a membrane, and found that there was an equilibrium, if the protein, which did not diffuse through the membrane, and the halide, which diffused through the membrane, established an electrochemical equilibrium, as a consequence of which an electrical potential could be measured across the membrane. Such an explanation of this experiment was plausible and clear. But it was not clear why this explanation could be applied to the phenomena of the glass electrode and why it was assumed that the glass electrode worked on the principle that ions diffused into and through the glass electrode membrane, *i.e.* why the transport mechanism was introduced for the interpretation of the operation of the glass electrode.

When other ion-selective electrodes were also developed besides glass electrodes, this transport mechanism was applied for them, too. In Figs. 1 and 2 we illustrate the application of this theory for the interpretation of the working mechanism of electrodes. In Fig. 2 the trajectories are given, but they have never been measured through the membrane profile.

A further question of interpretation was raised by Guggenheim³, who deduced the electrochemical potential from the chemical potential by applying the new term of the Galvani potential, which changes proportionally to the electrochemical potential. Hereby the only real measurable term in the equation was the chemical potential. He assumed that on both sides of the membrane (inside and on the solution side) the electrochemical potentials have to be defined, and in the case of equilibrium we can obtain a measurable electrical potential.

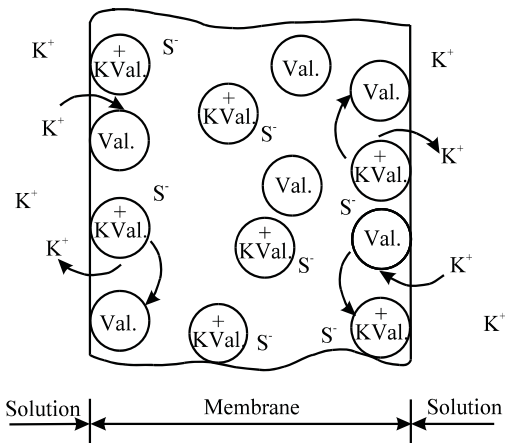


Fig. 1. Negatively-sited membrane (mobile or fixed sites S^-) containing dissolved neutral carrier, valinomycin, exposed to bathing solutions of counter ion K^+

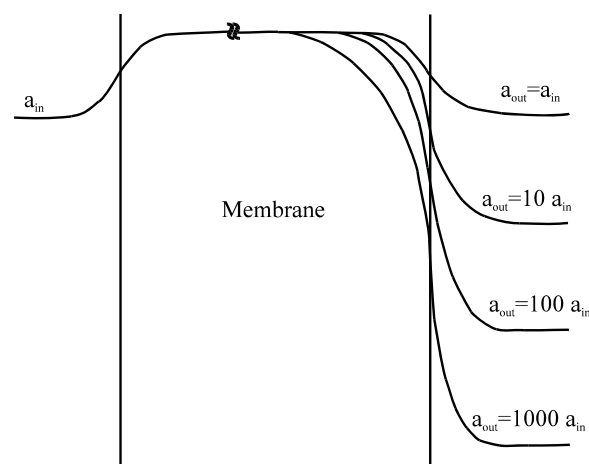


Fig. 2. Potential profile for a membrane containing exchangeable cations, with lower cation concentration in the membrane than in either bathing solution. The membrane is bathed on one side at constant activity a_{in} and at a variety of activities on the sample or 'outer' side (theoretical investigation) a_{out} and a_{in} curve labels correspond to +1 ions for negative ions (-1 charge); the lower three labels correspond to $0.1 a_{in}$, $0.01 a_{in}$, and $0.001 a_{in}$.

EXPERIMENTAL

Using the Donnan potential concept, various types of investigations were conducted on glass electrodes, *e.g.* studies on the transfer of Na^+ , Li^+ , *etc.*, but even so, it was difficult to understand the behaviour of glass electrodes. Just therefore, to clear up the phenomena, we decided to investigate the physical and chemical characteristics of membrane electrodes containing different compounds. The aim of one of these fundamental experiments was to examine whether the transport of ions can really be measured. For this purpose we prepared "sandwich electrodes"⁴ as follows: we put silicon-rubber based silver iodide electrode membranes on both sides of a metal plate⁵. The sandwich electrode thus prepared was immersed in an

electrolyte solution, and the potential of the electrode was measured *versus* a reference. We changed the metal, and applied platinum, silver or aluminium (the surface of the latter was covered by an oxide layer), and in each case, the measured potential values were equal, *i.e.* the quality and thickness of the metal plate did not influence the potential values. We applied the three different metals because, as a first approximation, it was claimed by some researchers that the silver plate covered by the silver iodide membrane could take part in the silver transport. It became clear that this could not be the case with the other metals.

In the 1960 s we developed an instrument for measuring the response times of ion-selective electrodes⁶. With this instrument real electrode response times could be measured (in contrast to systems where the response time was measured in an electrochemical cell assembly in which internal eddy currents influenced the measured response times). The solution was jetted onto the surface of the electrode at a high velocity. For the iodide electrode the concentrations of the solution used were 10^{-2} and 10^{-3} mol dm⁻³. The change of solution at the electrode surface took a very short time, less than 1 ms. We measured the response time of a silver plate electrode, of silver halide electrodes, and later on the response times of potassium ion-selective electrodes which contained a potassium-measuring component⁷ built into a polymer membrane. To our surprise, we obtained in each case practically the same response time of 20 ms. This response time indicated that after changing the concentration of the electrolyte, the components of the new solution need so much time to get onto the surface of the electrode through the stagnant layer of solution (Fig. 3a, 3b, 3c)

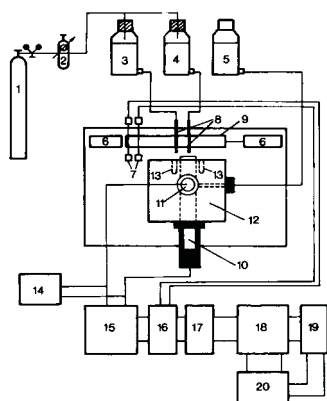


Fig 3. a Measuring set-up for response time studies

1- Nitrogen tank; 2 - high precision reduction valve; 3, 4 - sample solutions of different concentrations; 5 - salt bridge electrolyte; 6 - pneumatic pistons; 7 - optical detectors; 8 - jets; 9 - mobile clamping arrangement for the jets; 10 - ISE; 11 - reference electrode; 12 - electrochemical cell; 13 - drainage holes for sample solutions; 14 - pH-meter; 15 - high impedance amplifier (Keithley 604); 16 - experimental control interface; 17 - HP 82941A BCD interface; 18 - HP-85 desk-top computer; 19 - HP 7470A digital plotter; 20 - HP-226 microcomputer

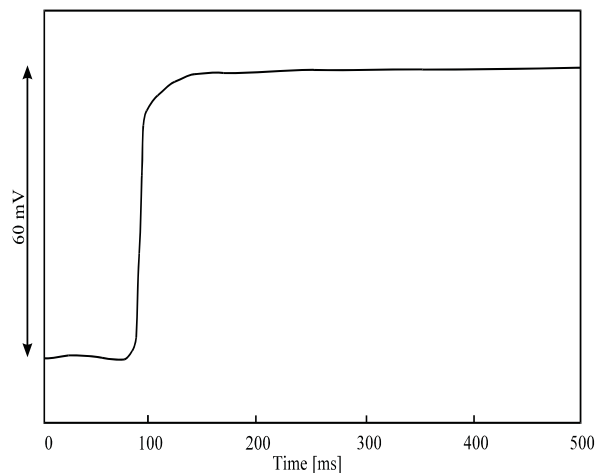


Fig. 3. b Response-time curve of an AgI electrode: change of activity from 10^{-3} to 10^{-2} mol dm⁻³ I⁻

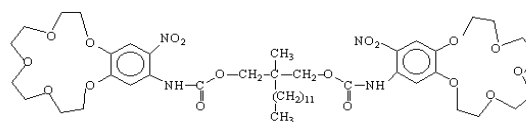
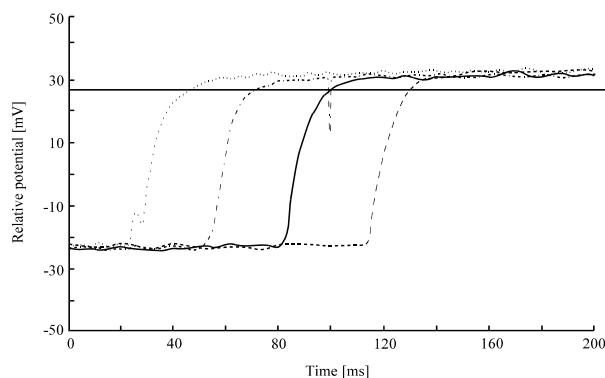


Fig. 3. c Effect of conditioning 10^{-3} mol dm⁻³ KCl solutions on the response time curves of BME-44/DOS based potassium selective electrodes. Activity step: 10^{-2} mol dm⁻³ KCl \rightarrow 10^{-3} mol dm⁻³ KCl. Ionic strength: 0.1 mol dm⁻³ (NaCl); flow rate: 115 ml min⁻¹. (1) - no conditioning; (2) - 67-h cond.; (3) - 10-d cond.; (4) - 13-d cond.

This finding proves that the diffusion of ions into the membrane should be excluded, since diffusion of ions in the membrane is much slower than in the solution, and the establishment of the potential would take a much longer time than the value measured.

The next question was whether the electrode potential could be influenced by changing the electrode surface⁸. The copper sulfide precipitate based copper ion-selective electrode was an excellent example in this respect. When we immersed the electrode with a Nernstian response into the solution of an oxidant, the electrode gradually failed to produce a Nernstian response as a function of the time of oxidation (Fig. 4a, 4b, 4c).

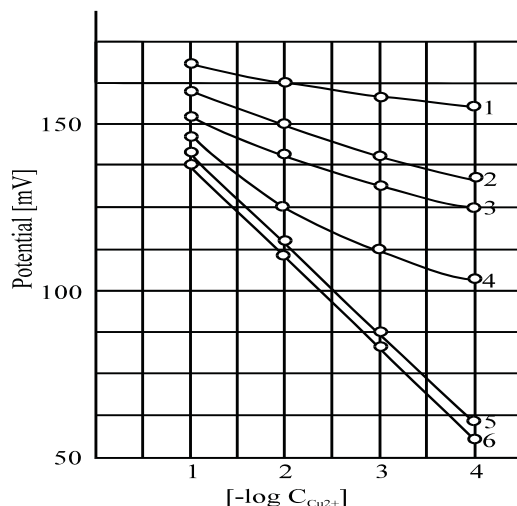


Fig. 4. a Copper(II) response of a pressed pellet electrode after soaking in cerium(IV) solutions and regenerating in ascorbic acid solutions for different times. (1) - soaking for 30 min in Ce(IV); (2) - soaking for 10 min in Ce(IV); (3) - regenerating in ascorbic acid for 1 min; (4) - regenerating in ascorbic acid for 30 min; (5) - regenerating in ascorbic acid for 80 min; (6) - untreated electrode

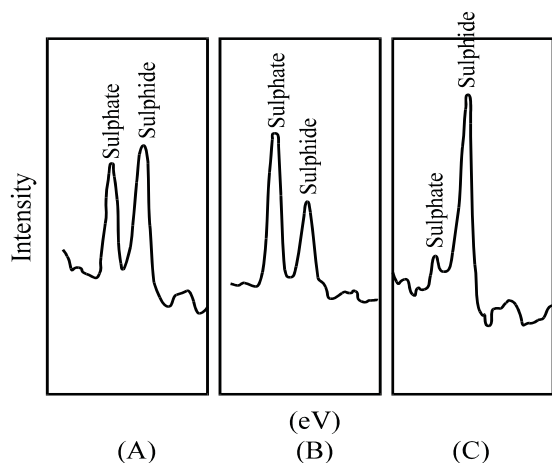


Fig. 4. b Photoelectron spectra. Mg K_{α} x-ray, 6 keV, 40 mA, 240 W, $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa
(A) - Untreated CuS electrode; (B) - electrodes treated in $KMnO_4$; (C) - after treatment with $KMnO_4$ and then ascorbic acid

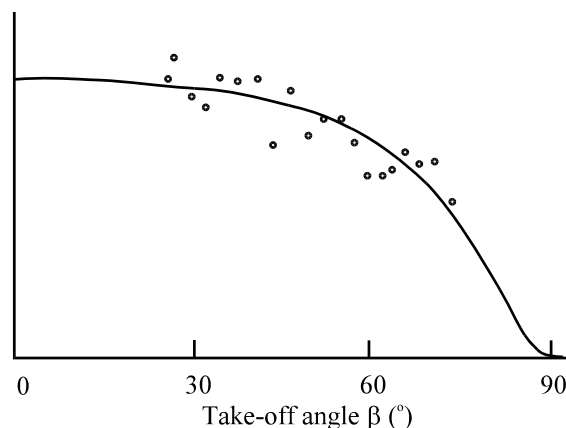


Fig. 4. c Determination of the thickness of the sulphate layer by application of the variable take-off angle technique

Photoelectron spectroscopy revealed that a blocking layer containing sulfate was formed on the electrode surface⁹. The thickness of the layer was measured as 0.8 nm. For this purpose the determination of the take-off angle was used, which indicated molecular dimensions. The Nernstian response of the electrode was restored by treatment with a reducing agent, e.g. ascorbic acid.

A further interesting experiment seemed to be to measure the depth of penetration of the primary ion into the electrode membrane. We made our experiments with two types of electrode: one was a solvent-polymeric membrane responding to potassium ions, and the other was a glass electrode.

The experiment was carried out by ATR-IR technique on polymer membrane electrodes containing a selective complexant of potassium¹⁰. The electrode was soaked for a long period of time in a solution containing either $KSCN$ or KCl . In the presence of the lyophobic SCN^- ions, K^+ ions entered the membrane and during the relatively long time of soaking reached to a depth exceeding that of the penetration depth of the IR rays. In the presence of the lyophilic Cl^- , K^+ ions only enter the outermost surface layers, down to a depth of only 5–10 nm. Thermal diffusion may also have influenced the determination of the penetration depth (Fig. 5a).

Peaks of the complex are at 1590 and 1520 cm^{-1} , the peak of SCN^- at 2300 cm^{-1} .

Composition: 60 % DOS (dioctylsebacate) in PVC with 3 % bis crown ether.

For a better indication of the phenomena, in the experiments with glass electrodes, instead of protons, Ag^+ ions were used, to which glass electrodes also respond¹¹. An electrode was immersed in a $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ solution of Ag^+ for 20–30 s, until the potential was stabilized. The electrode was then dried, and covered by a gold layer. The removal of the surface layers was studied by means of SIMS technique. It was found that the depth distribution of silver and gold was the same. (Fig. 5b).

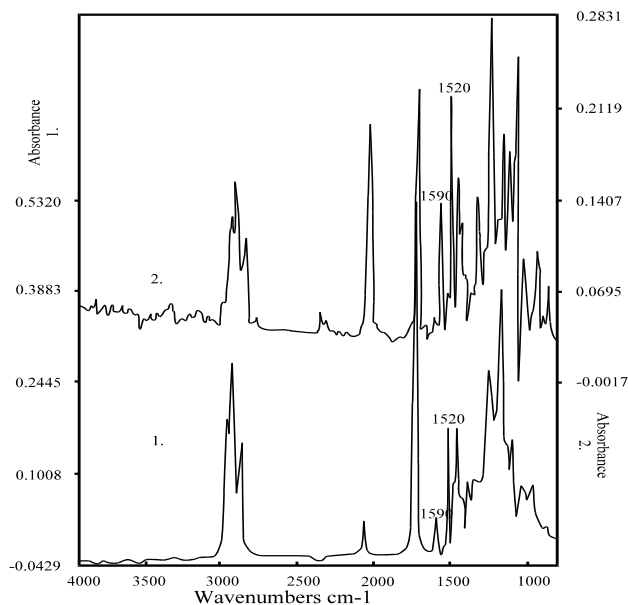


Fig. 5. *a* Spectrum of the K-salt of the bis-crownether, in the case of 1. KCl; 2. KSCN.

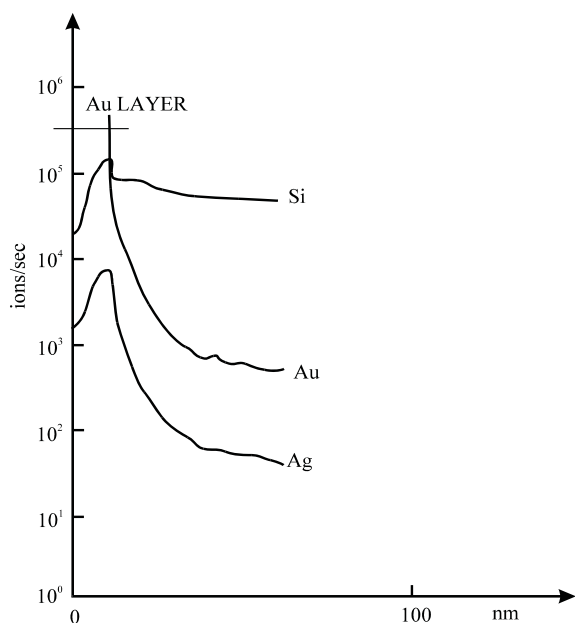


Fig. 5. *b* Results of experiments with a glass electrode

The comparison of the two phenomena verified that the surface of the electrodes is not uniformly plain. All the above findings speak against the phenomenon of ion transfer through the electrode, and we have to reject the assumption that an ion transfer mechanism can be applied for ion-selective electrodes on the basis of the Donnan phenomenon.

A further question that can be raised is whether there may occur any transport of ions through electrode membranes. Yes,

there may, but only if we apply an external voltage greater than the potential of the membrane electrode. The electrode then operates as a resistance, through which the current flows. In case of transfer, there can also be a selective partner (ionophor) conducting the current through the electrode, as the experiment of Professor Simon excellently proved. If we do not produce a coulometric system, *i.e.*, we do not apply an external voltage, the transfer cannot be established. In an ideal case we cannot measure any current across the electrodes, if the resistance of the electrode can be considered negligible compared to the input impedance of the measuring system. When we apply an electrometer for measuring the potential of electrodes, we achieve a situation where negligible polarization current flows in the system. Practically, the impedance of the measuring system should be about 10000-fold that of the impedance of the electrode.

The comparison of the two phenomena verified that the surface of the electrodes is not uniformly plain. All the above findings speak against the phenomenon of ion transfer through the electrode, and we have to reject the assumption that an ion transfer mechanism can be applied for ion-selective electrodes on the basis of the Donnan phenomenon¹².

SUPER NERNSTIAN POTENTIAL RESPONSE

Typical examples of unscientific misinterpretation are papers defining super-Nernstian potentials for ion-selective electrodes. A number of papers have been published with this strange claims which contradicts the rules of thermodynamics. The phenomenon misinterpreted here can be traced back to the phenomena appearing at the surface of electrodes. We approached the interpretation of this phenomenon as follows:

We applied a microcell (Fig. 6*a*)^{13,14}, in which the electrode surface to volume of solution ratio was great, and the equilibrium was set up at the electrode in a few minutes.

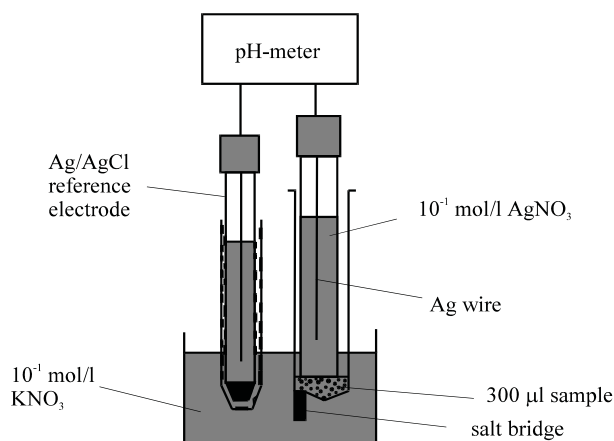


Fig. 6. *a* Arrangement for the measurement of the electrode potential

We used various sorts of electrodes in these experiments. As such (super-Nernstian) phenomenon was published in the literature for silver halides and silver sulfide, we made our experiments with silver iodide and silver sulfide-based electrodes (Fig. 6*b*, 6*c*).

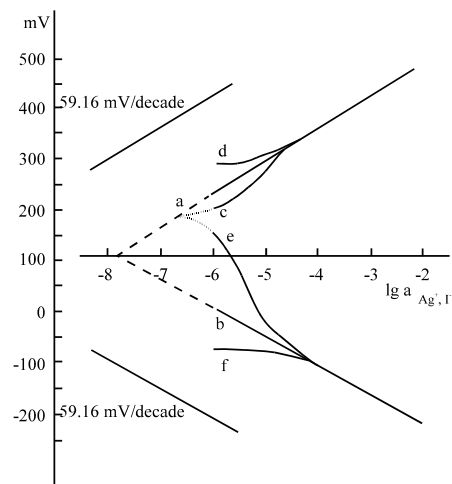


Fig. 6. *b* Calibration curves taken with the silver iodide ion selective electrode:

(*a*) - silver calibration curve in 50 cm³ solution volume; (*b*) - iodide calibration curve in 50 cm³ solution volume; (*c*) - silver calibration curve taken in 300 μL solution volume, the electrode conditioned in distilled water; (*d*) - silver calibration curve taken in 300 μL solution volume, the electrode conditioned in 10⁻¹ mol dm⁻³ silver nitrate solution; (*e*) - iodide calibration curve taken in 300 μL solution volume, the electrode conditioned in distilled water; (*f*) - iodide calibration curve taken in 300 μL solution volume, the electrode conditioned in 10⁻¹ mol dm⁻³ potassium iodide solution. Composition: 5 % AgI in polysilicone rubber.

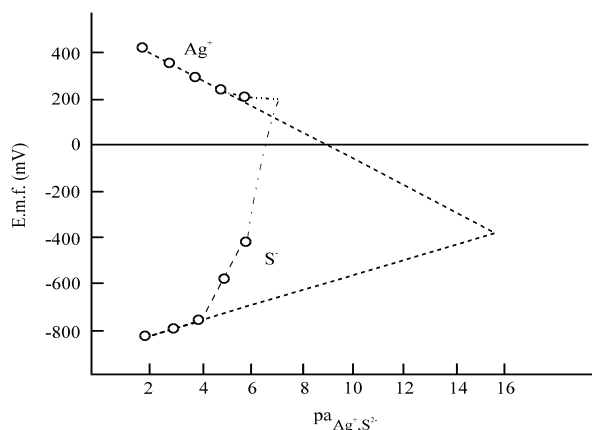


Fig. 6. *c* Calibration curves for silver and sulphide ions measured

The results represented by the figures verified that the pretreatment of the electrodes, *i.e.* whether the electrode had been soaked in the solution of one or the other ion of the components of the membrane material, was reflected by the potential of the electrode, *i.e.* a sort of memory effect was measured. After the equilibrium was set up, *i.e.* a stable electrode potential was measured, we analyzed the solution in the microcell by means of an independent method and found that the potential data corresponded to the actual concentrations measured, assuming a Nernstian response.

If this is true, *i.e.* the measurable potential depends only on

the ionic composition of solution at the surface of the electrode after equilibrium, then we can influence the concentration at the surface by means of a coulometric method, by applying an external current. It can be seen in the figure that the limit of electrode response is shifted to lower concentrations (Fig. 7).

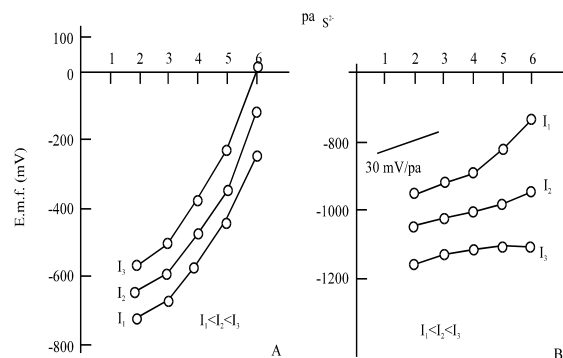


Fig. 7. Calibration curves for sulphide: (A) with anodic current; (B) with cathodic current; Applied current: $I_1=5,9 \mu\text{A}$; $I_2=11,8 \mu\text{A}$; $I_3=17,7 \mu\text{A}$. Composition: Ag₂S dispersed in polysilicone rubber

Accordingly, the super Nernstian relation is a false interpretation of the measured data. Of course, a sub-Nernstian relation can also be obtained. In the latter case, further parallel reactions can produce this effect.

HOW IS THE ELECTRODE POTENTIAL PRODUCED?

The establishment of an electrode potential is caused by charge separation at the surface of the electrode. The interpretation is connected with the chemisorption of the primary ion from the solution phase onto the surface of the electrode. In this case counter ions accumulate in the solution phase, and this is the charge separation. A further informative finding was that by using potassium electrodes containing different complexing agents (valinomycin or a bis-crown-ether compound) we measured the same potential for the same potassium ion concentration of the solution. This can be understood only if the chemical potential of the solute is responsible for the electrochemical signal. To express the thermodynamics, the Gibbs-Duhem relation can be given as:

$$-\Delta G = n F E \quad (1)$$

where ΔG is the change of chemical potential of the solute, n the number of charges, F the Faraday constant and E the electrical potential.

CLASSIFICATION OF THE ELECTRODES

The electrodes used currently can be divided into two groups:

1. basic electrodes suitable for measurement of ions and
2. electrodes suitable for measurement of molecules.

The signal is provided by a so-called basic electrode and the measured component is produced, by some chemical (*e.g.* enzyme reaction) or physical (diffusion *etc.*) reactions, from the molecules.

According to our present knowledge, the basic electrodes can also be divided into two groups:

1. Electrodes giving chemisorption, the three types of which are as follows:
 - a) electrodes based on the principle of acid-base reactions,
 - b) electrodes based on the principle of precipitation reactions,
 - c) electrodes based on the principle of complexation reactions.
2. Electrodes whose operation is based on the lyotropic series, for which the ideal Nernstian relation is not always valid, the potential is shifted in time *etc.*

REFERENCES

1. Habber F., Clemensiewicz Z.: *Z. Phys. Chem.* 67, 385 (1909).
2. Donnan F. G.: *Z. Electrochem.* 17, 572 (1911).
3. Guggenheim resp. Kortum G., Bockris I. O' M.: "*Textbook of Electrochemistry*". Elsevier, Amsterdam 1951.
4. Data collected in laboratories, not published
5. Pungor E., Hollos-Rokosinyi E.: *Acta. Chim. Hung.* 27, 63 (1961).
6. Tóth K., Gavallér I., Pungor E.: *Anal. Chim. Acta* 57, 131 (1971).
7. Stefanac Z., Simon W.: *Chimica* 20, 436 (1966).
8. Pungor E., Tóth K., Pápay M. K., Pólos L., Malissa H., Grasserbauer M., Hoke E., Ebel M. F., Perry K.: *Anal. Chim. Acta* 109, 279 (1979).
9. Pungor E., Tóth K., Nagy G., Pólos L., Ebel M. F., Wernisch I.: *Anal. Chim. Acta* 147, 23 (1983).
10. Tóth K., Lindner E., Pungor E., Zippel E., Kellner R.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 448 (1988).
11. Pungor E.: *Electroanalysis* 8, 348 (1996).
12. Simon W., Morf W. E.: *Ion-Selective Electrodes. Symp. held in Mátrafüred, Hungary, 23-25 October 1972, Akadémiai Kiadó, Budapest.*
13. Harsányi E. G., Tóth K., Polos L., Pungor E.: *Anal. Chem.* 54, 1094 (1982).
14. Harsányi E. G., Tóth K., Pungor E.: *Anal. Chim. Acta* 161, 333 (1984).

HISTÓRIA VÝUČBY CHÉMIE V PODMIENKACH TECHNICKÉHO VYSOKÉHO ŠKOLSTVA SO ŠPECIÁLNYM ZAMERANÍM NA TRADÍCIE BANSKEJ AKADEMIE V BANSKEJ ŠTIAVNICI

OTTO TOMEČEK

Ústav teórie a dejín vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: tomecek@fpv.umb.sk

Koncom roka 1762, cisárovná Mária Terézia rozhodla o zriadení novej vysokej školy technickej orientácie, s koncepciou teoreticko-praktického vyučovania. Dvorská komora vo Viedni určila ako najvhodnejšie sídlo tejto školy dolnouhorské banské mesto Banskú Štiavnicu, ktorá bola v tej dobe technicky najlepšie vybaveným baníckym a hutníckym

centrom monarchie. V rozhodnutí sa okrem iného uvádzalo „vzhľadom na to, že sú tam poruke úplné, vodné a vzdušné stroje, Štangenkusty, t.j. čerpacie zariadenia s kývavým pákovým prevodom, ktoré na iných miestach chýbajú. Na týchto zariadeniach môže profesor dopĺňať svoje teoretické prednášky a poslucháči si môžu rýchlo overovať svoje teoretické poznatky. Naskytuje sa tu príležitosť osvojiť si chémiu, nakoľko súvisí s metalurgiou“.

Nie náhodou preto bola ďalším dekrétom 13. júna 1763 zriadená ako prvá katedra novej vysokej školy „Katedra chémie, mineralógie a metalurgie“. Súčasne bol menovaný prvý profesor tejto katedry Mikuláš Jozef Jacquin (1727-1817), významný predstaviteľ vedy druhej polovice 18. storočia, učenec s veľkými teoretickými vedomosťami, ale aj praktickými skúsenosťami. Profesor Jacquin nastavil veľmi vysoko latku odbornej výučby chémie, ale aj vedeckej práce. Po nástupe do Banskej Štiavnice požiadal Dvorskú komoru o odklad prednášok o jeden rok, aby sa mohol oboznámiť s banskými a hutníckymi závodmi a zariadeniami regiónu. Predovšetkým ale, aby vybudoval chemické laboratórium, ktoré považoval za najdôležitejšie zariadenie katedry. Tu plánoval robiť so študentami praktické cvičenia z chémie a skúšobníctva i sám výskumne experimentovať. V žiadosti uviedol „Teória, ak sa súčasne nespája s experimentom nemá opodstatnenie“. Dvorská komora odklad povolila. Jacquin vybudoval chemické laboratórium v Kreczmárovskej dome, kde bola aj poslucháreň, sklady i byt profesora. Tu odznela aj prvá prednáška z chémie 18. septembra 1764 pre vyše štyridsať poslucháčov. Rukopis Jacquinových prednášok z roku 1765 „*Collegia Chymica*“ sa zachoval. Je uložený v rukopisnom oddelení Krajinskej Széchényiho knižnice v Budapešti.

V roku 1765 bola zriadená druhá katedra (matematiky, mechaniky a hydrauliky) a v roku 1770 tretia (nauky o banských dielach). Súčasne dostala škola úradný názov Banská akadémia (Bergwesens - Academie).

Chemické laboratórium považovali aj nástupcovia Jacquina za najdôležitejšie pracovné zariadenie katedry. V roku 1770 sa katedra chémie presťahovala do Belházyovského domu. Nové laboratórium sa tu ale dostávalo až po roku 1775 zásluhou profesora G.A. Scopoliho (1723-1788). Podstatné vylepšenie a dobudovanie uskutočnil ale až jeho žiak a nástupca Anton Ruprecht (1748-1814), ktorý pôsobil v Banskej Štiavnici od 1779 do 1792 roku, kedy bol vymenovaný za dvorského radcu a prešiel do Viedne. O kvalite jeho laboratória a vysokej úrovni výučby sa dozvedáme z ohlasov mnohých zahraničných návštevníkov Akadémie a stážistov katedry. Predovšetkým ale od účastníkov verejnej demonštrácie Bornovej amalgamácie v roku 1786. Uskutočňovala sa v Sklených Tepliciach. Účastníci sa v Tepliciach i Banskej Štiavnici zdržovali niekoľko týždňov, niektorí i mesiacov. Okrem amalgamačných skúšok sa zúčastňovali na výučbe chémie a prác i výskumov v Ruprechtovom laboratóriu. Obdivovali vybavenie laboratória, najmä špeciálnu pec, v ktorej robil pokusy žihania zemín. Dosahoval v nej teplotu vyše 1 600 °C, a ako sám uvádzal podarilo sa mu v nej roztaviť platínu.

Stretnutia v Sklených Tepliciach sa zúčastnilo vyše tridsať odborníkov odborov chémie, metalurgie a baníctva. Spoločne diskutovali nielen o probléme amalgamácie, ale aj ďalších aktuálnych otázkach metalurgie a chémie. Toto stretnutie môžeme považovať za prvý medzinárodný kongres. Význam tohto zhromaždenia podčiarkuje skutočnosť, že tu založili prvú medzinárodnú vedecko - technickú spoločnosť na svete

„Sozietät der Bergbaukunde“. Mala niekoľko národných sekcií. Jej členmi boli viacerí významní chemici (A. L. Lavoisier, S. Tennant, J. L. Proust, J. a F. d'Elhuar, M. del Rio, J. Gahn, M. H. Klaproth, ale aj J. Watt, J. W. Goethe a ďalší). Spoločnosť vydávala aj vlastný časopis. Bohužiaľ neskôr vojnové udalosti v Európe zapríčinili jej zánik.

Najväčšia prestávka laboratórií v Belházyovskom dome prebehla až za profesora Š. Scheneka (1830-1909), ktorý v druhej polovici 19. storočia zriadil špecializované laboratória. Boli už vybavené plynom a mali kvalitné vetranie. Navyiac ich spolu s posluchárňou katedry vybavil elektrickým osvetlením akumulátormi vlastnej konštrukcie, ktoré zostrojil spolu s profesorom Š. Farbakym (1837-1928). Bolo to vlastne prvé osvetlenie elektrickým prúdom v Rakúsko – uhorskej monarchii. Podľa ich patentu z roku 1881 boli neskôr osvetlené miestnosti rektorátu (Fritzov dom), miestnosti banského riaditeľstva i viedenskej Opery.

Zásadnú reorganizáciu priestorov na výučbu chémie uskutočnil začiatkom 20. storočia profesor Róbert Schelle (1837-1928). Zaslúžil sa o výstavbu novej budovy Ústavu chémie Vysoké školy banickej a lesnickej (bola premenovaná v roku 1904). V novej budove veľkorysej stavby bolo zriadených okrem prednáškovej sály 8 špecializovaných laboratórií (kvalitatívna analýza, kvantitatívna analýza, fyzikálna chémia, elektrochémia, spektroskopia, analýza plynov, miestnosť na pyrotechnické skúšky a laboratórium na analýzu organických látok). Navyiac tu bolo k dispozícii fotolaboratórium, váhovňa, miestnosť na destiláciu vody, sklady, knižnica a čítareň, pracovňa a laboratórium profesora, pracovne a laboratórium asistentov katedry. Tieto nové priestory boli slávnostne otvorené a dané do užívania na jeseň roku 1912. Dnes je tu umiestnená Stredná priemyselná chemická škola.

Katedra chémie prechádzala v priebehu svojej 155 ročnej existencie viacerými reorganizáciami. menili sa nielen laboratória, ale aj učebné plány a obsahová náplň výučby. Učivo sa prispôbovalo celosvetovým trendom vývoja chémie. Zavádzali sa nové metódy experimentálnej práce. Rozširoval sa obsah výučby o nové oblasti teoretickej a aplikačnej chémie. V súvislosti so zmenami obsahu sa postupne od chémie oddeľovali niektoré odbory a menil sa aj názov katedry. Na katedre sa od jej založenia do odsťahovania vystriedalo celkom 13 profesorov chémie, ktorí podľa vtedajšej tradície zastávali súčasne funkciu vedúceho katedry. Zmeny názvu katedry poukazujú na diferenciaciu vedných odborov. Súvisí to z rozširovaním a prehľbovaním poznatkovej sústavy chémie a postupnou špecializáciou na jednotlivé odbory. Rovnako aj s vývojom ďalších vedných a technických odvetví. Postupne dochádzalo k nasledovným zmenám názvu a špecializácie katedry:

- 1763 až 1841 – Katedra chémie, mineralógie a metalurgie (M. J. Jacquin, G. A. Scopoli, L. A. Ruprecht, M. Patzier, M. Höring, A. Wehrle, J. Ertl – suplent, J. Bachmann).
- 1841 až 1866 - Katedra chémie a metalurgie (J. Bachmann, A. Hauch, I. Curter). Od katedry sa oddelila mineralógia a zriadila sa nová katedra mineralógie, geológie a paleontológie.
- 1866 až 1872 - Katedra chémie a fyziky (R. Richter, Š. Schenek). Od katedry sa oddelila metalurgia. Vznikla samostatná Katedra hutníctva a skúšobníctva (1866-1872), ktorá sa potom rozdelila na Katedru kovohutníctva (1870-1918) a Katedru železohutníctva (1872-1918). Katedru

hutníctva a skúšobníctva a potom železohutníctva viedol Anton Kerpely (1837-1907). vynikajúci odborník a zakladateľ moderného železiarskeho priemyslu v Uhorsku.

- 1872 až 1918 - Katedra všeobecnej chémie (Š. Schenek, R. Schelle, L. Tomašovský).

V roku 1884 vznikla samostatná katedra lesnickej chémie na čele s profesorom Gregorom Benzem.

Profesori chémie mali na Akadémii veľkú autoritu a právomoc. Skoro automaticky, na rozdiel od profesorov iných katedier, dostávali titul banského radcu, čo malo rad výhod, predovšetkým materiálneho charakteru. Na druhej strane aj nevýhod. Boli totiž členmi kolégia Hlavného Komorského grófa. Museli sa zúčastňovať pravidelných zasadnutí a referovať o stave a kontrolách hutníckych závodov v skúšobníckych laboratóriách regiónu. Na objednávku museli robiť rôzne analýzy. Boli poverovaní Dvorskou komorou a Hlavnými komorskými grófmí úlohami, ktoré mnoho raz s chémiou a metalurgiou ani nesúviseli (Hlavný komorský gróf zastával súčasne až do roku 1873 funkciu riaditeľa Akadémie, potom boli za riaditeľov menovaní profesori školy. Od roku 1904 bol na čele školy rektor.)

Katedra chémie v 18. stor. a v prvej polovici 19. stor. patrila medzi popredné európske pracoviska. Aj neskôr si zachovala veľmi dobrú úroveň. Profesori sa snažili udržiavať krok s vývojom chémie. Napríklad ako prvé pracovisko v Európe, po univerzitách vo Francúzku, zásluhou Ruprechta a Patziera už prednášali chémiu v duchu oxidačnej teórie. Čo osobitne oceňoval aj jej autor A. L. Lavoisier. Do laboratórnych cvičení zaraďovali nové metodiky práce na moderných prístrojoch a zariadeniach (elektroanalýza, spektrálna analýza, viskozimetria, vodivostné merania, volumetrické metódy stanovenia plynov, meranie rádioaktivity a mnohé ďalšie).

VÝUČBA CHÉMIE NA BANSKOŠTIAVNICKEJ AKADÉMII

Do zriadenia Akadémie v Banskej Štiavnici sa chémia v Habsburskej monarchii, podobne ako aj v iných krajinách, vyučovala len na Lekárskych fakultách univerzít spolu s botanikou. Bola ešte aj na konci 18. stor. poznačená alchymistickým učením o živloch a paracelsovskou iatrochémiou. Uplatňovali sa nejasné teórie a hypotézy, ktoré až na malé výnimky neboli podnecujúcim faktorom vývoja chemickej vedy. Zriadenie katedry chémie v Banskej Štiavnici predstavoval výrazný medzník vývoja chemickej vedy v oblasti teórie a praxe nielen u nás, ale aj v európskom meradle.

Na vývoj chémie mala veľký vplyv, okrem iného, aj metalurgia, predovšetkým skúšobníctvo. Chemici – skúšachi uskutočňovali analýzy rúd, minerálov, hornín, surovín i hotových výrobkov. Robili metalurgické procesy v malom merítke. Museli poznať zloženie skúmaných látok. Techniku a metodiku experimentálnej práce prispôbovať podmienkam. Izolácia kovov z rúd sa stávala zložitejšia. Dobývané rudy z väčších hĺbok mali komplikovanejšie zloženie a menšiu kovnosť. Prax si vynútila hlbšie štúdium chémie na vyššej teoretickej úrovni. Tak sa chémia stávala nielen prostriedkom zdokonaľovania výrobných metalurgických a skúšobníckych procesov, ale aj vlastného odboru. Zriadenie katedry chémie na vznikajúcej vysokej škole v Banskej Štiavnici bolo zákonným a logickým aktom.

Systém výučby chémie sa tu od začiatku vyznačoval

osobitosťou. Dôsledné uplatňovanie nových vyučovacích metód spočívajúcich v úzkom spojení teoretickej výučby s praxou. Tento spôsob výučby zaviedol na banskoštiavnickej akadémii už profesor Jacquin. Prednášky – Collegia, ktoré boli povinné, doplnil názornými metódami. Používal demonštračné pokusy, ukážky, modely a nákresy. Okrem motivačnej funkcie plnili aj funkciu názornosti vo výučbe. Po každej prednáške museli poslucháči absolvovať laboratórne cvičenia. Okrem predpísaných povinných experimentov (príprava rôznych chemických látok, skúšobnícke operácie, poznávanie zloženia minerálov a rúd) mohli robiť aj pokusy podľa vlastného uváženia. Chemikálie, pomôcky a laboratórne sklo a ďalšie náklady financoval erár. Čo bolo rovnako v porovnaní s inými vysokými školami neobvyklé. Katedra chémie mala dokonca k dispozícii špeciálnu skláreň v Sihli neďaleko Brezna. Táto skláreň dodávala katedre všetko potrebné laboratórne sklo, ale aj sklenené nádoby objednané podľa návrhu profesora chémie.

Katedra chémie, systémom výučby založenom na dôslednom uplatňovaní samostatnej experimentálnej práce študentov formou pravidelných laboratórnych cvičení sa stala priekopníkom modernej výučby chémie. Patrí jej svetová priorita v uplatňovaní tohto spôsobu experimentálnej práce ako súčasťi vyučovacieho procesu. A. L. Lavoisier metódu označil termínmi „experimentálna metóda“ a „nová metóda“.

Tento originálny spôsob výučby chémie bol v 18. storočí výnimočný. Na iných vysokých školách sa takto nikde nevyučovalo. Nebola náhoda, že keď sa v porevolučnom Francúzsku pripravovala reforma školstva, chemik A. F. Fourcroy (1755-1809), v Národnom konvente predniesol návrh, v ktorom vysoko oceňoval systém výučby chémie v Banskej Štiavnici a doporučoval jej aplikovanie na plánovanom Ústave pre výchovu inžinierov École centrale des travaux publics, ktorá neskôr prešla na École Polytechnique a týmto spôsobom výučby sa aj preslávila.

Systém výučby uplatňovaný na katedre v Banskej Štiavnici neskôr upadol do zabudnutia. Postupne u chemikov a historikov chémie sa rozšíril a prevládol názor, že takýto spôsob výučby chémie zaviedol v prvej polovici 19. storočia na Univerzite v Giessene Justus Liebig (1803-1873). Zriadil tu veľmi dobre vybavené laboratórium, v ktorom formou stáží pracovalo mnoho chemikov Európy. Je pochopiteľné, že po návrate do svojich krajín experimentálnu metódu propagovali. Do Giessenu sa ale systém výučby samostatnou experimentálnou prácou preniesol z Paríža. Liebig bol totiž žiakom a za čas aj asistentom L.J. Gay – Lussaca (1778-1856), žiaka Fourcroya, ktorý štiaavnickú metódu v Paríži zaviedol do výučby. To, že sa táto metóda úspešne zaradila do výučby a používala vyše šesťdesiat rokov pred Liebigom, nikto u nás nepropagoval, aj napriek tomu, že predstavovala jeden z najprogressívnejších prvkov výučby chémie a mala svetový primát.

Banskoštiavnická akadémia spolu s Banickou akadémiou v Freibergu (vznikla v roku 1766) boli dlhé roky jediné vysoké školy s technickou orientáciou na svete. Mali medzinárodný charakter a študovalo na nich mnoho študentov zo zahraničia. Naša štiaavnická akadémia zohrala mimoriadnu úlohu vo výchove a príprave mnohých banských, hutníckych a lesníckych odborníkov. Prispela nielen k vývoju baníctva a hutníctva, ale aj prírodovedných odborov. Technická inteligencia, absolventi školy, nachádzali uplatnenie nielen Rakusko-Uhorskej monarchii i v iných európskych krajinách, dokonca aj v zámorí. Akadémia ovplyvnila budovanie technického školstva u nás i v zahraničí. Aj napriek tomu, že sa v roku 1919 z nášho územia odsťahovala máme plné právo hlásiť sa k tradícii tejto školy, či už priamo na Technických univerzitách v Košiciach a vo Zvolene, ale aj na iných vysokých školách, na ktorých sa pripravujú špecialisti odborov, ktoré sa v Štiavnici pestovali a rozvíjali.

1L-01 SÚČASNÉ MOŽNOSTI ANALYTICKEJ CHÉMIE V OBLASTI STOPOVEJ ANALÝZY

JOZEF LEHOTAY

Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: lehotay@cvt.stuba.sk

Vývoj nových analytických metód v súčasnosti veľmi úzko súvisí s novými legislatívnymi nariadeniami, ktoré sa zaoberajú hlavne ochranou životného prostredia, ochranou spotrebiteľa, čistotou liečiv, prípadne ďalšími oblasťami súvisiacimi s ochranou zdravia obyvateľstva. Legislatívne nariadenia sú stále náročnejšie z hľadiska limitných koncentrácií hlavne toxických látok vo všetkých druhoch vzoriek. Preto trend v analytickej chémii sleduje predovšetkým vývoj nových metód, ktoré umožňujú kontrolu týchto nariadení. Tento trend sa realizuje na dvoch úrovniach vývoja analytických metód:

1. Znižovanie medze stanoviteľnosti analytických metód do koncentračného rozsahu na úrovni až ppt použitím predkoncentračných metód alebo derivatizácie stanovovanej látky. Dnes sú už známe metódy na stanovenie dioxínov vznikajúcich v spaľovniach tuhých odpadov na úrovni až ppq.
2. Nové analytické metódy, zdokonaľovanie analytických metód, vývoj kvalitnejšej prístrojovej techniky.

Hlavným cieľom každého analytického postupu je dosiahnutie správneho a v rámci možnosti aj presného výsledku. Dosiahnutie tohto cieľa je veľmi dôležité pri možných súdnych procesoch, preto vývoj analytickej chémie sleduje predovšetkým metódy, ktoré jednoznačne dávajú odpoveď na prípadné interferencie pri stanovení toxického látky vo vzorkách, čím možno vylúčiť jednu z možností výskytu systematickej chyby. Veľký dôraz sa kladie na používanie identifikačných metód aj ako detekčnej techniky po separácii (hmotnostná spektrometria, infračervená spektrometria a nukleárna magnetická rezonancia). Pri analýze organických látok v zložitých zmesiach prostredia, samotné identifikačné metódy neposkytujú dostatočnú informáciu a z tohto dôvodu sa pozornosť venuje aj vývoju nových separačných techník, ktoré podľa možnosti v on-line spojení s identifikačnými metódami v súčasnosti predstavujú najspoľahlivejšie analytické techniky. Je samozrejmé, že ich zaradenie do normatívnych analytických postupov vyžaduje určitý čas a nie vždy uvedené najnovšie analytické techniky bude možné použiť ako rutinné techniky, hlavne z hľadiska náročných finančných požiadaviek (napríklad LC - MS, LC - NMR, TOF - ICP - MS atď.). Preto, v niektorých prípadoch je možné spoľahlivo použiť aj finančne menej náročné zariadenia, ktoré môžu poskytovať dostatočne robustné informácie o prítomných toxických látkach vo vzorkách. Takéto informácie možno získať napríklad spojením viacerých detektorov za sebou pri správnej selektívite separačného systému.

Medzi progresívnejšie smery vývoja analytických metód, ktoré možno použiť pri analýze možno zaradiť nasledujúce techniky alebo trendy:

- Vysokoúčinná elektrochromatografia (HPE)
- Vývoj nových chemicky viazaných stacionárnych fáz (hlavne chirálnych)

- Micelárna elektrokinetická kapilárna chromatografia (MECC)
- Viacrozmerná chromatografia
- Predkoncentračné metódy
- Derivatizácia stanovovanej látky
- Chirálné separácie
- Kombinácia TOF - ICP - MS
- Kombinácia HPLC - MS
- Termoanalytické metódy
- Chemické senzory

S uvedenými najnovšími technikami a trendami sa súčasne vyvíjala aj modernejšia prístrojová technika predovšetkým zameraná na vývoj nových a citlivejších detektorov [MS, (MS)ⁿ, NMR, laserové detektory, detektor na základe emisnej spektrometrie (AED), fotometrické (termooptické) detektory, detektory na princípe rotačno-optickej disperzie (ORD), 2-hv fluorescenčný detektor, detektory na základe cirkulárneho dichroizmu (CD), detektory na základe fluorescenčného cirkulárneho dichroizmu (FDCD), elektrochemické detektory (EC) a detektory s diódovým poľom DAD].

Pri stanovení organických toxických látok vo vzorkách životného prostredia sa využívajú hlavne kombinácie možných využiteľných selektívnych jednotlivých techník:

- selektivita predkoncentrácie
- selektivita separácie
- selektivita detekcie
- selektivita derivatizácie

Správnou kombináciou uvedených techník a zodpovedajúcou interpretáciou možno dosiahnuť správne výsledky analýz, často bez vysokých finančných nákladov.

Predkoncentračné techniky sú zvlášť vhodné pre analýzy vzoriek životného prostredia a pomocou týchto techník možno znížiť interferencie pri stanovení, ktoré spôsobujú systematickú chybu. Nutnosť použitia predkoncentračných techník vyplýva z nízkej citlivosti a selektivity analytických metód. Často je potrebné stanoviť nízke koncentrácie veľmi toxických látok, ktorých priame stanovenie nie je možné. Vzorky životného prostredia sú často veľmi zložitými zmesami, čo zároveň zvyšuje pravdepodobnosť interferencie pri stanovení danej zložky. Cieľom predkoncentračného procesu je skoncentrovať stanovovanú látku do malého objemu z veľkého objemu vzorky, čím sa zvýši koncentrácia nad medzu stanoviteľnosti analytickej metódy. Počiatočný veľký objem vzorky predkoncentračnou technikou možno zredukovať od 10 krát do 10⁴ krát v závislosti od použitej techniky. Medzi novšie predkoncentračné techniky patrí extrakcia tuhých vzoriek pomocou kvapaliny v nadkritickom stave, tiež nazývaná ako superkritická fluidná extrakcia. Fyzikálne vlastnosti takéhoto extrakčného činidla možno zaradiť medzi fyzikálne vlastnosti kvapalín a plynov, čo umožňuje pomerne jednoducho zvýšiť extrakčnú výťažnosť. Veľká pozornosť sa venuje aj predkoncentračnej technike pomocou kolón so stacionárnou fázou „šitou na mieru“ stanovovanej látky, ktorá sa v technickej literatúre nazýva polymér s odtlačkami molekúl, ktoré sa pripravujú tak že pri polymerácii sa pridá do reakčnej zmesi látka, ktorá sa má sorbovať na povrch polyméru. Po skončení polymerácie sa molekuly tejto látky odstránia, napr. zvýšením teploty, čím vzniknú medzery na povrchu polyméru, ktoré kopírujú tvar molekuly pridanej látky. Pri predkoncentracii tejto látky zo vzorky, potom bude táto látka prednostne zachytávaná na sorbente. Ďalší spôsob predkoncentrácie, Každá látka prechádza

cez membránu inou rýchlosťou a na tomto princípe možno separovať jednotlivé zložky zo vzorky. V poslednej dobe sa objavujú práce, v ktorých sa opisuje ďalší spôsob možnosti predkoncentrácie stanovovanej zložky. Tento spôsob je založený na princípe elektroforetických a chromatografických vlastností danej látky. Táto metóda je v literatúre známa pod názvom elektrochromatografia a možno ju použiť aj pri separácii látok zo zložitých zmesí vzoriek životného prostredia.

V prípade zložitých matrixov vzoriek je nutné uvažovať o správnej selektivitě separácie. Je možné použiť i „viacrozmerný separačný systém“, v ktorom sa menia selektivity separácie. Väčší rozsah zmeny selektivity separácie predovšetkým umožňuje spojenie dvoch separačných princípov do jedného separačného systému. Príkladom môže byť elektrochromatografia, kde možno využiť spoločne elektroforetické a chromatografické vlastnosti látok.

Selektivita detekcie zohľadňuje optické, elektrochemické vlastnosti a štruktúru separovaných látok. Často sa používa viacero detektorov v „on line“ zapojení, aby sa získalo čo najviac navzájom nezávislých informácií o eluovaných zložkách.

Selektivite derivatizácie (pred alebo po-kolónovej) sa venuje stále veľká pozornosť. Používa sa hlavne z dvoch dôvodov: zlepšenie selektivity separácie alebo selektivity detekcie. Zvlášť výhodné je použiť derivatizáciu, ktorá sa uskutočňuje priamo v mobilnej fáze, ktorá obsahuje derivatizačné činidlo. Hlavný cieľ derivatizácie je zvýšenie odozvy detektora pre sledovanú látku alebo zmena fyzikálnych a chemických vlastností separovaných látok, čo má za následok zmenu chromatografických vlastností.

Pri vypracovaní nových metód je potrebné zvážiť tri hlavné stanoviská: finančnú a časovú náročnosť analýzy, prístrojovú dostupnosť aj z ekonomického hľadiska a kritériá na presnosť a správnosť výsledku. Okrem týchto hlavných stanovísk je niekedy potrebné zvážiť použitie predkoncentračných metód a derivatizácie zvlášť pri stopových a ultrastopových analýzach, ktoré predlžujú čas analýzy. Pri navrhovaní nových analytických postupov je nutné uvažovať aj o príprave vzorky k analýze, v prípade tuhých vzoriek ide často o extrakciu organických toxických látok, kde sa musí prešetriť výťažnosť extrakcie vzhľadom na pozadie vzorky.

1L-02

STANOVENIE ENANTIOMERIZAČNEJ BARIÉRY NIEKTORÝCH 3-HYDROXY-1,4-BENZODIAZEPÍNOVÝCH LIEČÍV VYUŽITÍM SUPERKRITICKEJ FLUIDNEJ CHROMATOGRAFIE

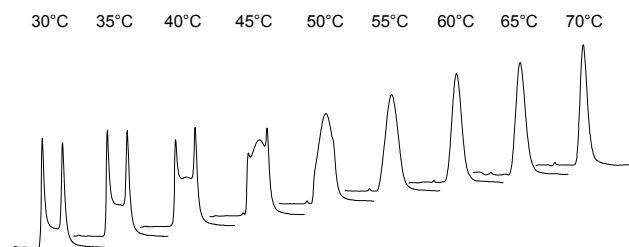
PETER OSWALD^a, KOEN DESMET^b, PAT SANDRA^b, JÁN KRUPČÍK^a, PAVOL MÁJEK^a a DANIEL W. ARMSTRONG^c

^aKatedra analytickej chémie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, Bratislava 81237, Slovenská republika, ^bDepartment of Organic chemistry, University of Ghent, Krijgslaan 281 S4, 9000 Ghent, Belgicko, ^cDepartment of Chemistry, Gilman Hall, Iowa State University, Ames, IA 50011-3111, USA
e-mail: ei@ei.sk

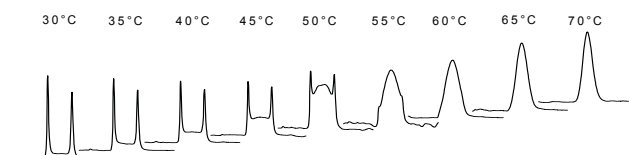
Benzodiazepínové liečivá sa stali jednými z najpredpisovanejších prostriedkov pri liečení úzkosti, záchvatových stavov a depresí. Od roku 1992 sa kladie zvýšená pozornosť na čistotu chirálnych liečív. Benzodiazepíny vzhľadom na fakt, že patria do skupiny najpoužívanejších farmaceutík a zároveň podliehajú keto-enol tautomérii boli vhodným adeptom na určenie enantiomerizačnej bariéry popisujúcej túto tautomériu. Je známy fakt, že terapeutický účinok týchto látok je enantio špecifický. V prípade niektorých 3-hydroxy-1,4-benzodiazepínov dochádza vplyvom zvýšenej teploty k interkonverzii označovanej ako enantiomerizácia. Interkonverzia enantiomérov závisí od energetickej bariéry enantiomerizácie a môže byť stanovená viacerými metódami. Chromatografické metódy patria medzi najefektívnejšie. Počas enantiomérovej separácie interkonverzia je charakterizovaná tvorbou klustrového píku, ktorý obsahuje racemickú zmes oboch enantiomérov. Interkonverzia 3-hydroxy-1,4-benzodiazepínov prebieha cez keto-enolovú tautomériu. Táto reakcia je silne závislá od teploty, charakteru stacionárnej ako aj mobilnej fázy. V danej štúdií bola využitá superkritická fluidná chromatografia (SFC) na stanovenie enantiomerizačnej bariéry. Bolo ukázané, že interkonverzia enantiomérov počas separačného procesu v kolóne môže byť opísaná reakciou prvého poriadku pre nevratné deje. Enantiomerizačné bariéry boli stanovené pre Lorazepam, Temazepam a Oxazepam.

Na výpočet enantiomerizačných bariér sa do odvodených rovníc pre nevratné deje použili plochy enantiomérov (A, B) pred separáciou (A_{A0}, A_{B0}) a po separácii (A_A, A_B). Pre získanie korešpondujúcich plôch píkov bola použitá softvérová dekonvolúcia, ktorá fitovala získaný kluster štyrmi píkmami.

Výsledkom štúdie bol fakt, že z vybraných liečív najväčšiu interkonverznú bariéru a následne najdlhší polčas rozpadu má Temazepam a opakom je Oxazepam (viď obr. 1 a obr. 2).



Obr. 1. Separácia enantiomérov Oxazepamu superkritickou fluidnou chromatografiou pri tlaku 200 barov a izokratickom zložení mobilnej fázy



Obr. 2. Separácia enantiomérov Temazepamu superkritickou fluidnou chromatografiou pri tlaku 200 barov a izokratickom zložení mobilnej fázy

1L-03 STANOVENÍ POMĚRNÉHO ZASTOUPENÍ ENANTIOMERŮ EFEDRINU V ROSTLINĚ *EPHEDRA SINICA* KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU S UV A VODIVOSTNÍ DETEKČÍ

**JAN PETR, VÍTĚZSLAV MAIER, PETR BEDNÁŘ,
ALEŠ GAVENDA a JURAJ ŠEVČÍK***

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká Fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Czech Republic
e-mail: sevcik@prtmw.upol.cz*

Efedrin je významná farmakologicky účinná látka vyskytující se ve čtyřech izomerních formách: (R,S) a (S,R) efedrin a (R,R) a (S,S) efedrin (tzv. pseudo efedrin). Efedrin patří mezi halucinogenní látky a je zároveň výchozí látkou k výrobě dalších psychotropních a návykových látek, proto je sledování zastoupení enantiomerů efedrinu významné. Rostlina *Ephedra sinica* pocházející z teplých oblastí Číny obsahuje malé množství efedrinu. Tato práce prezentuje stanovení enantiomerů efedrinu kapilární elektroforézou v rostlině pěstované v podmínkách střední Evropy.

Kapilární elektroforéza (CE) je výkonná moderní analytická metoda. CE separace je založena na rozdílech v pohyblivosti nabitých částic analytu v elektrickém poli. Separace se vyznačují vysokým stupněm rozlišení a velmi dobrou účinností, což je pro chirální separaci nezbytný předpoklad k úspěchu. Prezentovaná metoda využívá klasické instrumentace s UV detektorem a také s využitím bezkontaktního vodivostního detektoru. UV detekce má obecně vyšší detekční limit než vodivostní detekce, takže použitím vodivostního detektoru se zvýší citlivost stanovení optických izomerů. Prezentovaná metoda využívá jako chirální selektor k separaci enantiomerů hydroxypropyl- β -cyklodextrin, který poskytl nejlepší rozlišení.

1L-04 VYUŽITÍ AFINITNÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE A AFINITNÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY KE STUDIU INTERAKCE PROTEINŮ S LIGANDY

**V PACÁKOVÁ, M. MADĚRA, A VRÁNKOVÁ,
M. TICHÁ a K. ŠTULÍK**

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, Česká republika
e-mail: pacakova@natur.cuni.cz*

HPLC s chemicky vázanými ligandy, konkanavalinem A, heparinem a 3,5-dijodtyrosinem, byla využita ke studiu interakcí biologicky významných látek. Konkanavalin A interaguje specificky s některými cukry a glykoproteiny. Těto interakce bylo využito k izolaci alergenů. Heparin selektivně váže proteiny semenné plasm, které hrají důležitou úlohu v procesu oplodňování. 3,5-dijodtyrosin interaguje s pepsinogeny A a C, jejichž vzájemné zastoupení může být důležitým markerem ranných stadií rakoviny žaludku.

Byla optimalizována příprava afinitních stacionární fázi a dále podmínky adsorpce a eluce testovaných látek. Za optimálních podmínek byly separovány reálné vzorky, t.j. alergeny, proteiny býčí, kančí a lidské semenné plasm a prasečí a lidské pepsinogeny.

Afinitní kapilární elektroforéza byla testována jednak v homogenním roztoku, jednak byly ligandy imobilizovány na vnitřní stěnu kapiláry. Ze změn mobilit studovaných látek byly určeny rovnovážné konstanty.

Tato práce vznikla s podporou grantů FRVŠ 2055/2001, FRVŠ 2792/2003 a GAČR 303/01/1216.

1L-05 UTILIZATION OF LIQUID EXTRACTION FOR ANALYSIS OF ORGANIC AEROSOLS

PETRA KOTIANOVÁ and HANS PUXBAUM

*Institute for Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164/AC - Analytical Chemistry, 1060 Vienna, Austria
e-mail: kotianov@centrum.sk*

Carbonaceous compounds are the an important contributor to the particulate matter in the atmosphere of many highly industrialized and urban areas¹. The composition of particles is interesting atmospheric chemistry and because of potential health effect².

High volume aerosol samples were collected on quartz fiber filter (Pallflex™ 2500QAT-UP-150) at four places in Austria (three urban sites Vienna, Linz, Graz and one rural site Streithofen) during 1999-2001. One quarter of filter was extracted in mild ultrasonic bath. Different extraction procedures were performed with *n*-hexane, cyclohexane, and dichloromethane as extraction reagents.

Gas chromatographic measurements were carried out with a gas chromatograph HP-6890 equipped with a split/splitless

injector (300 °C). 1 µL of the sample was injected to the injector in splitless mode (2 min) with an autosampler HP-7683. Helium was used as a carrier gas. The experiments were performed on a capillary column HP-5 MS (30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm film thickness). The temperature program started at 50 °C for 2 min, followed by 8 °C min⁻¹ to 98 °C, then 6 °C min⁻¹ to 290 °C for 10 min. Gas chromatograph was connected with mass selective detector HP-7683 (70 eV).

Several organic compound were identified in the aerosol samples (e.g. alkanes, carboxylic acids, phthalates, polyaromatic hydrocarbons).

REFERENCES

1. Mészáros E., in: *Fundamentals of atmospheric chemistry*. Chap. 1., Akadémia Kiadó, Budapest 1999.
2. Zheng M., Fang M., Wang F., To K. L.: *Atmos. Environ.* 34, 2691 (2000).

1L-06

NOVÝ PRÍSTUP VYUŽITIA SYSTÉMU RETENČNÝCH INDEXOV V IDENTIFIKÁCI ANALYTOV PYROLÝZNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE

MONIKA ÁDÁMOVÁ, MARTINA JUSTINOVÁ
a **ANDREJ ORIŇÁK**

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: adamovam@kosice.upjs.sk

Pyrolýza kombinovaná s hmotnostnou spektrometriou alebo spojená s kapilárnou plynovou chromatografiou (CGC) sa ukázala ako vysokoúčinná technika na charakterizáciu a identifikáciu polymérov. V pyrolýznej CGC (Py-CGC) analýze je vzorka rýchlo zahriata na vysoké teploty (500–1400 °C) a vznikajúce degradačné produkty sú prenesené on-line do kapilárnej kolóny plynového chromatografu.

V niektorých prípadoch môže byť GC analýza jediný spôsob identifikácie analytov založený na priamom porovnaní retenčných údajov analyzovanej vzorky s retenčnými údajmi štandardov. Avšak nie vždy je možné získať vzorky čistých štandardov pre porovnanie. Dokonca aj keď sa na analýzu použije kombinácia GC s hmotnostnou spektrometriou (MS), často nemôže byť identifikácia uskutočnená len na základe MS údajov. Množstvo zlúčenín má v podstate podobnú štruktúru a po ionizácii, fragmentácii a preskupení dávajú podobné spektrá a preto rozvíjanie teoretických modelov pre výpočet retenčných indexov sa zdá byť nevyhnutné. Dobrá reprodukovateľnosť retenčných indexov, jednoduchý vzťah k štruktúre skúmaných zlúčenín a ich takmer lineárna závislosť na teplote, dáva základ pre systematické tabelované spracovanie ich hodnôt. Použitím kvantitatívno štruktúrno-retenčných vzťahov (QSRR), ktoré vytvárajú vzťah medzi chemickou štruktúrou a chromatografickými retenčnými hodnotami, sa vyberú štruktúrne ako aj topologické, geometrické, elektrónové alebo fyzikálno-chemické deskriptory pre molekuly s podobnými štruktúrnymi črtami, na základe ktorých sa môžu popísať a predikovať retenčné indexy plynovej chromatografie.

Cieľom práce je aplikácia systému retenčných indexov v identifikácii pyrolýznych produktov odpadných plastov s aditívami a hľadanie matematického modelu pre predikciu týchto retenčných indexov. V prvom kroku sme vypočítali retenčné indexy polycyklických aromatických uhlovodíkov (PAH) získaných z analýzy hnedého uhlia plynovou chromatografiou a v ďalšom kroku sa analyzovali zmesi štandardov týchto PAH s monomérmí metylmetakrylátu a cyklohexylmetakrylátu metódou Py-CGC a získali sa retenčné údaje.

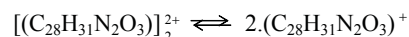
1L-07

INTERKALACE MONTMORILLONITU RHODAMINEM B

ZDENEK KLIKA^a, HELENA WEISSMANNOVÁ^a,
PAVLA ČAPKOVÁ^b a MIROSLAV POSPÍŠIL^b

^aKatedra analytické chémie a zkoušení materiálu, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 7080 33 Ostrava-Poruba, Česká republika, ^bKarlova univerzita, matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 12 116 Praha 2, Česká republika
e-mail: helena.weissmannová@vsb.cz

Interkalace rhodaminu B (RhB) byla studována na vzorku montmorillonitu z Wyomingu (SWy). Barvivo, v závislosti na jeho koncentraci ve vodném roztoku, dimerizuje. Interkalace SWy probíhá na základě iontové výměny mezi kationty alkalických kovů (Na⁺, K⁺) a alkalických zemin (Ca²⁺), které jsou umístěny v mezivrstvi tohoto minerálu a kationty RhB přítomnými ve vodném roztoku. Z výsledku spektrofotometrického studia byla vyhodnocena disociační rovnovážná konstanta reakce $K = 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$:



Pro roztoky o různých koncentracích tohoto barviva, které byly použity pro interkalaci SWy, byl vypočten vzájemný poměr mezi dimerními a monomerními formami. Výpočty ukazují, že při nízkých koncentracích RhB (např. $1.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) je zastoupení monomerní formy asi 80 %, zatímco při koncentraci barviva $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pouze 23 %. Vliv zastoupení monomerních a dimerních forem RhB na interkalaci SWy byl sledován prostřednictvím barvívem plně nasycených vzorků montmorillonitů RhB-SWy. Tyto vzorky byly připraveny mnohonásobně opakovaným sycením montmorillonitu roztokem barviva o stejné koncentraci. Bylo zjištěno, že interkalované vzorky SWy roztokem rhodaminu B o nízké koncentraci (např. $1.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) absorbovaly 0.70 mekv g⁻¹, zatímco při absorpci téhož barviva o vyšší koncentraci (např. $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) absorbovaly 0.90 mekv g⁻¹. Rentgenová difrakční prášková analýza potvrdila v prvním případě existenci fázi s $d(001)$ hodnotami 1.8 a 2.3 nm, zatímco v druhém případě byla zjištěna pouze fáze s hodnotou 1.8 nm.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za poskytnutou finanční podporu v rámci projektu GA 104/02/1464A.

1L-08
ANALYSIS OF SOLID SAMPLES BY LASER
ABLATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
SPECTROMETRY

VIKTOR KANICKÝ

*Laboratory of Atomic Spectrochemistry, Faculty of Science,
 Masaryk University in Brno, Kollářská 2, 611 37 Brno, Czech
 Republic*

e-mail: viktork@chemi.muni.cz

In spite of widely employed solution analysis by ICP spectrometry, most routine samples subjected to elemental inorganic analysis are available in solid state, and therefore, elimination of decomposition stage of sample treatment would be desirable. At present, with the increasing interest in the use of ICP-MS, it has been found that severe limitations of this technique follow from the use of some acids and other reagents applied to the sample dissolution due to resulting spectral isobaric interferences.

Since the construction of the first laser in 1960, analytical spectroscopists have recognized possibilities for the aerosol/vapour generation by the interaction of laser radiation with solid samples – laser ablation (LA). Ablation means a progressive and superficial destruction of a material by melting, fusion, sublimation, erosion, explosion, etc. Laser ablation-based sample introduction systems are capable of providing spatially resolved information about chemical composition together with the ability of treating small samples. For quantitative analytical purposes, an understanding of fundamental processes of LA is necessary and therefore, laser beam-target interactions are to be studied.

When a laser beam is focused on to a solid surface, the irradiance in the spot can lead to a variety of effects including heating, evaporation, degradation, expulsion of solid or molten particles, clusters, atoms or ions. Of particular concern to the analytical chemist are (a) the formation of a microplasma, and (b) the ejection of material from the surface due to the ablation pressure generated by the expansion of the gas in contact with the surface, the expansion of the gas within the sample and/or vaporization/degradation. This plasma may absorb the incoming radiation very strongly, especially in the infrared (IR) region. Consequently, the effectiveness of the direct interaction of the incoming radiation with the sample decreases. On contrary, microplasma formed at the IR laser interaction is heated by the absorption of radiation and can be efficient for sample evaporation due to the heating of the target surface by the microplasma itself. The microplasma (a) is employed as a spectroscopic excitation/ionisation source, and the ablated material (b) can be transported in the stream of carrier gas into some of spectroscopic atomisation/excitation/ionisation sources, of which the most widespread is the ICP.

Microplasma (laser induced plasma - LIP) was used at first directly for atomic absorption measurement (LA-AAS), then for time-resolved laser microprobe optical emission spectrometry (LM-OES) developed in 1962 and for laser microprobe mass spectrometry (LAMMS) in 1963.

The first applications of LA with ICP-AES were published in 1978, and with ICP-MS in 1985. Both ICP-AES and ICP-MS have demonstrated a good potential for the determination of major, minor and trace elements in solids with a minimum

sample preparation. While ICP-MS is highly suited to the analysis of small amounts of materials resulting from a limited number of laser shots, ICP-AES is appropriate for bulk analysis because a large number of ablated material can be injected into the plasma without contamination of the spectrometer. Properties of the design of laser ablation systems are important for analytical performance of LA-ICP spectrometry: wavelength of laser radiation, laser power, beam profile, focusing optics, beam convergence, irradiated spot size, laser mode, repetition rate and ambient gas.

For LA-ICP-AES and MS, solid state and excimer lasers are used. Nd:YAG laser is operated either at its fundamental wavelength (1064 nm) or as a frequency doubled (532 nm), tripled (355 nm), quadrupled (266 nm) or quintupled (213 nm). Excimer lasers are popular because they emit in ultraviolet (UV) region, e.g. XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm), KrCl (222 nm) and ArF (193 nm).

The Q-switched regime is preferred over continuous or pulsed free-running operation for laser sampling because irradiance higher than 10^9 W cm^{-2} is achieved at nanosecond or picosecond pulses. Above this irradiance value the heating of a sample surface is so rapid that vaporization causes the increase of pressure to about 10^5 MPa . This pressure hampers further vaporization until subsequent layer of material is heated to critical temperature. By reaching the critical point, the difference between liquid and vapour disappears and overheated liquid is released from the surface. Due to the rapid heating and explosive releasing of a sample material, the liquid and the resulting aerosol have the same composition as the original sample, and this is crucial for quantitative analysis. At irradiances below that value, thermal effects depending on enthalpy of vaporization, thermal conductivity, specific heat and specific mass of the matrix occur. Thermal effects may result in selective vaporization of individual constituents, which is denoted as fractionation.

Laser wavelength, parameters of the laser beam and physical properties of a sample are important for interaction mechanisms, as they influence both absorption of radiation and aerosol formation, especially particle size distribution and elemental fractionation. Among others, laser beam quality is responsible for crater (pit) and ablated material properties: a laser mode influences pit shape and pit structure, beam homogeneity is responsible for elemental fractionation and spatial resolution, beam divergence causes the defocusing of the focused laser spot with increasing pit depth, beam diameter is important for the selection of optical setup (lens type etc.), irradiance controls the amount of ablated material. Sample surface conditions influence the efficiency of ablation in initial period of ablation.

Comparison of the most used lasers and wavelengths shows that thermal effects, inter-element fractionation and matrix dependence are reduced with decreasing laser wavelength while ablation of transparent samples and spatial resolution are improved. In contrast to Nd:YAG laser, for which the gaussian beam profile is characteristic, excimer laser (193 nm) exhibits "flat top" beam profile, i.e. the energy distribution over the beam crosssection is uniform. This feature allows high spatial resolution and the depth-profile analysis of structured materials, e.g. ceramic coatings and thin films.

Besides the laser itself, composition of the carrier gas transporting the aerosol into the plasma discharge has a considerable importance for LA-ICP spectrometry performance.

Deposition of visible particles around the ablation pit is significantly reduced when helium is used instead of argon. Ablation of redeposited material is therefore reduced which minimises memory effects and matrix interferences. Increase of signals and improved limits of detection were observed using mixed carrier gas (Ar + He) with LA-ICP-MS. Ablation cell design has significant influence on signal and its characteristics. Fundamental studies on laser-material interaction can be found in a series of papers.

Significant fluctuations occur during both the ablation process and transport of the ablated material into the ICP. Besides this, the ablation efficiency varies between samples depending on material properties, causing thus matrix effects. Therefore, the application of matrix matching and internal standardization is necessary for obtaining an acceptable precision, reproducibility and accuracy. The fact of limited availability of solid certified reference materials (CRM) is frequently responsible for rather complicated calibration procedures. Either the solid-liquid calibration by means of two sample introduction channels, or a calibration with in-house prepared solid calibration samples, are employed. Matrix matching is based on dilution of samples by fusion with suitable flux or by pressing of powdered materials either with or without a binder with a suitable internal standard. Examples of LA-ICP-AES applications to the analysis of high-tech materials, silicates, glass, steel, ceramic coatings, tungsten carbides, agricultural soils, milk powder, and the application of LA-ICP-MS to depth-profile analysis are presented.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic, project No. GACR 203/00/0415.

1L-09 POTENCIOMETRICKÝ SENZOR PRO FLUOROVODÍK S VYUŽITÍM PMMA POLYMERNÍCH GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ

**JAKUB REITER^a, JIŘÍ VONDRÁK^a,
FRANTIŠEK OPEKAR^b, MARIE SEDLAŘÍKOVÁ^c,
JANA VELICKÁ^a a BŘETISLAV KLÁPŠTĚ^a**

^aÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, Česká republika, ^bUNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, Česká republika, ^cÚstav elektrotechnologie, FEL, Vysoké učení technické, Údolní 53, 602 00 Brno, Česká republika
e-mail: reiter@iic.cas.cz

Využití polymerních gelových elektrolytů zahrnuje řadu oblastí. Snadná příprava, dlouhodobá stabilita a výborné optické vlastnosti umožňují jejich aplikaci v elektrochemii lithných baterií a v elektrochromních zobrazovacích prvcích^{1,2}. Další aplikační oblastí gelových elektrolytů jsou solid-state elektrochemické senzory. Vyvinuli jsme provozně nenáročný sensor, který sleduje obsah plynného fluorovodíku ve vysokonapěťových přepínačích³. Zde fluorovodík vzniká jako nežádoucí produkt částečného rozkladu fluoridu sírového vlivem elektrických výbojů a působí korozivně na kovové i epoxidové součásti zařízení. Fluorid sírový slouží v těchto

přepínačích jako izolátor a zhášec elektrických výbojů⁴.

Komerčně dodávaná fluoridová ISE (Monokrystaly Turnov) jako elektroda pracovní a speciální PMMA-Cd solid-state elektroda jako referentní byly využity při potenciometrické detekci fluoridových iontů v senzoru. Obě elektrody byly spojeny gelovým elektrolytem s bazickou látkou dibutylaminem. Plynný fluorovodík byl po absorpci v tomto gelového elektrolytu převeden do iontové formy neutralizací dibutylaminem a fluoridové ionty způsobili změnu potenciálu LaF₃-ISE. Sensor reaguje na přítomnost plynného HF v atmosféře v rozsahu 0.1–1.12 obj. % HF poklesem potenciálu o 200–250 mV proti základní linii. Na koncentraci HF nezávisí velikost tohoto poklesu signálu, ale doba, za kterou signál poklesne na určitou hodnotu. Tato doba roste s klesající koncentrací HF.

Speciálně vyvinutá PMMA-Cd elektroda byla úspěšně testována jako referentní systém pro elektrochemická měření v prostředí gelových elektrolytů a v prostředí nevodných organických rozpouštědel⁵. Tato práce navazuje na základní elektrochemický a materiálový výzkum gelových elektrolytů na bázi PMMA⁶.

Tato práce byla vypracována za podpory Grantové agentury ČR (grant č. 104/02/0731), Grantové agentury Akademie věd ČR (grant č. 403 002 a Junior grant B4813302).

LITERATURA

1. Alamgir M., Abraham K. M., v knize: *Lithium Batteries - New Materials, Developments and Perspectives*, sv. 5 (Pistola G., ed.). Elsevier Science, Amsterdam 1994, kap. 3.
2. Vondrák J., Sedlaříková M., Reiter J., Hodal T.: *Electrochim. Acta* 44, 3067 (1999).
3. Reiter J.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova, Praha 2003.
4. Vondrák J., Sedlaříková M., Liedermann K.: *Chem. Listy* 95, 791 (2001).
5. Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 48, 1001 (2003).
6. Reiter J., Vondrák J., Sedlaříková M.: *Chem. Listy* 96, 541 (2002).

1L-10 INTENZIFIKÁCIA STANOVENIA VODY V OLEJI APLIKÁCIOU FTIR METÓDY

JANKA MIHALČOVÁ^a a ERIKA KRAKOVSKÁ^b

^aTribotechnické laboratórium, VLTSÚ, Rampova 7, 041 21 Košice, Slovenská republika, ^bHutnícka fakulta, Technická univerzita, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: llm@vltsu.sk, erika.krakovska@tuke.sk

Obsah vody v leteckom oleji je významným ukazovateľom kvality oleja, nakoľko okrem zmien viskozity oleja voda vyvoláva zvýšenú koróziu motorov. Na stanovenie vody v oleji sa využívajú najmä dve metódy a sice volumetrické stanovenie podľa Karla Fischera a metóda FTIR (Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou). Týmito metódami

bol v syntetickom leteckom oleji ASTO-555 (Aero Shell Turbine Oil -555) sledovaný obsah vody. Metóda Karla Fischera je klasická potenciometrická titrácia na stanovenie obsahu vody v ropných produktoch.

Na kvantitatívne stanovenie vody v oleji bola vypracovaná FTIR spektrometrická metóda, čo si vyžadovalo v prvom rade štúdium infračerveného spektra oleja a prípravu kalibračných štandardov. Študovali sa infračervené absorpčné spektrá syntetického oleja v oblasti valenčných vibrácií (O-H) skupín, ktoré sa prejavujú v spektre výrazným pásom v oblasti 3 400 až 3 700 cm^{-1} . Kalibračné štandardy boli pripravené zmiešaním vypočítaného množstva syntetického oleja ASTO-555 a vody, vážením. Voda v takto pripravených štandardoch bola stanovená metódou Karla Fischera a získané výsledky boli porovnané s vypočítanými (skutočnými) hodnotami koncentrácie vody. Súbežne boli tieto štandardy merané spektrometricky. Pre vlastné stanovenie bola vyhodnocovaná plocha pod krivkou spektra v rozsahu vlnočtov $\tilde{\nu} = (3\ 110 - 3\ 745)\ \text{cm}^{-1}$.

FTIR metóda bola vypracovaná pre obsah vody v oleji do 2 %. Spôľahlivosť metódy FTIR bola overená pomocou akreditovanej potenciometrickej metódy, vypočítaním korelačného koeficientu, ktorého hodnota je 0.94.

1L-11

OPTIMALIZÁCIA METODIKY STANOVENIA ANTIMÓNU A ARZÉNU VYUŽITÍM SEKVENČNEJ EXTRAKCIE METÓDOU AAS S TECHNIKOU GENERÁCIE HYDRIDOV

DANIELA MACKOVÝCH a HENRIETA ŠOLTÝSOVÁ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratória, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovenská republika
e-mail: mackovych@gsrscsnv.sk

Metóda sekvenčnej extrakcie poskytuje informácie o spôsobe viazania prvkov v pôdach a sedimentoch a má veľký význam pre rozlíšenie antropogénneho znečistenia od geochemického pozadia pre danú oblasť. V tejto práci bola použitá päťkroková sekvenčná extrakcia (postup BCR (Fiedler, 1994)), ktorá zatrieduje prvky do piatich skupín: 1. - prvky viazané v anorganických soliach rozpustné vo vode, 2. - prvky viazané adsorpčne a na karbonáty, 3. - prvky viazané na oxidy Fe a Mn, 4. - prvky viazané na organickú hmotu a sulfidy, 5. - prvky viazané na primárne a sekundárne minerály.

Optimalizácia analytického postupu bola vykonaná na pilotných vzorkách riečnych sedimentov a pôd. Arzén a antimón sa stanovili po generácii hydridov metódou AAS. Meranie bolo vykonané na spektrometri SPECTR AA 20 s generátorom hydridov VGA-76, fy Varian, vlnová dĺžka pre As-193.7 nm, Sb-217.6 nm, štrbina - 0.2 nm, prúd lampy 10 mA. Analytický signál bol vyhodnotený metódou kalibračnej krivky a technikou štandardného prídavku. Zloženie kalibračných roztokov (pre As resp. Sb-5, 10, 20, 30 ng cm^{-1})

Tabuľka I a) Porovnanie nameraných a vzťažných hodnôt pre Cr, Cu a Pb v CRM 601

Frakcia	Cr			Cu			Pb		
	a	b	V/%	a	b	V/%	a	b	V/%
2	<1	0.4		7.6	8.3	92	<1	2.3	
3	10	11	98	71	73	98	199	205	97
4	17	20	86	93	79	118	25	20	127
5	128			64			37		
Suma	156			236			261		
Total	151	148	102	246			264	231	

Tabuľka I b) Porovnanie nameraných a vzťažných hodnôt pre Cd, As a Sb v CRM 601

Frakcia	Cd			As		Sb	
	a	b	V/%	a	b	a	b
2	4.1	4.1	99	1.8	-	0.2	-
3	4.2	3.1	136	8.5	-	0.2	-
4	1.4	1.8	77	1.2	-	0.2	-
5				13		2.7	
Suma				25		3.3	
Total	12			26		3.6	

a – nájdená hodnota (mg kg^{-1}), b- vzťažná hodnota (mg kg^{-1}), V – výťažnosť

bolo identické so zložením analyzovanej vzorky. Na zistenie a elimináciu možných interferencií použitých extrakčných činidiel bola použitá technika štandardného prípravku. Bolo zistené, že použité rozpúšťadlá nemajú vplyv na účinnosť generácie hydridu, preto na vyhodnotenie signálu sa zvolila metóda kalibračnej krivky. Na testovanie správnosti extrakcie bol použitý certifikovaný referenčný materiál CRM 601. Keďže hodnoty pre As a Sb nie sú certifikované, správnosť extrakčného postupu potvrdzuje výťažnosť pre certifikované prvky - Cd, Cu, Cr a Pb v jednotlivých frakciách stanovené metódou AES-ICP. Správnosť stanovenia As a Sb je hodnotená porovnaním súčtu obsahov týchto prvkov v jednotlivých frakciách s totálnym obsahom As, Sb stanoveným metódou RFS (tabuľka I a, b).

1L-12 NEPRIAME EXTRAČNO-SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE CHRÓMU(VI)

MONIKA TELEPČÁKOVÁ a VASIE ANDRUCH

Ústav chemických vied, PF UPJŠ, Moyzesova 11, 040 01
Košice, Slovenská republika
e-mail: monikat@pobox.sk, andruch@kosice.upjs.sk

Zlúčeniny chrómu sú široko využívané v chemickej výrobe, kožiarskom, textilnom a inom priemysle. Stanovenie chrómu je dôležité kvôli rozdielnemu biologickému vplyvu jeho dvoch hlavných oxidačných stavov, chrómu(III), ktorý je esenciálny prvok a toxického chrómu(VI). Spektrofotometria predstavuje stále atraktívnu techniku pre stanovenie kovových iónov ako vo vodnom tak i v organickom prostredí, hlavne kvôli jednoduchosti prevedenia a relatívne nízkej cenovej dostupnosti.

Pre extrakčno-spektrofotometrické stanovenie rôznych prvkov sa často používajú zásadité farbivá. Chróm(VI) môže byť stanovený priamo alebo nepriamo. Priame stanovenie je založené na tom, že Cr(VI) vytvára iónový asociát extrahovateľný s činidlom farbiva. Nepriame stanovenie chrómu je založené na oxidácii jodidov šesťmocným chrómom v kyslom prostredí s následným spektrofotometrickým stanovením jódu vo forme trijodidového iónového asociátu s kationom farbiva.

Bola vypracovaná jednoduchá a rýchla metóda pre nepriame stanovenie šesťmocného chrómu. Táto metóda je založená na redukcii Cr(VI) s KI v kyslom prostredí, pričom v nadbytku jodidových iónov vzniknutý trijodidový anión vytvára s kationom farbiva Cationic Yellow 4Z (CY4Z) iónový asociát, ktorý je ekvivalentný obsahu analytu. Boli skúmané podmienky extrakcie tohto systému do organickej fázy – toluénu. Intenzívne sfarbený komplex iónového asociátu absorbuje pri 430 nm.

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre MŠ SR 1/0448/03 za finančnú podporu.

1L-13 OFF-LINE SPOJENIE ELEKTROCHEMICKEJ A FOTOMETRICKEJ METÓDY A VYUŽITIE TEJTO TECHNIKY NA STANOVENIE ARZÉNU VO VODÁCH

**ALENA MANOVÁ, MILAN STŘELEČ
a ERNEST BEINROHR**

Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská
republika

e-mail: manova@chtf.stuba.sk

V posledných rokoch sa kladie veľký dôraz na rýchlu, presnú a selektívnu metódu, ktorá je vhodná na stanovenie stopových prvkov vo vodách, či už úžitkových, pitných alebo odpadových¹. V tejto práci je popísané off-line spojenie elektrochemickej a spektrálnej metódy na stanovenie škodlivých látok vo vodách. Takto spojené techniky majú nižšiu medzi stanovenia, sú selektívnejšie ako samotné metódy a samozrejme aj univerzálnejšie. Vzhľadom na to, že elektrochemicky sa dá nahromadiť len As³⁺, stáva sa toto spojenie vhodné na špeciáciu foriem arzénu. Spojenie týchto dvoch metód pozostáva z dvoch postupov. V prvom sa analyt nakoncentruje na zlatej pracovnej elektróde z vhodného elektrolytu a v druhom kroku sa nahromadený depozit rozpustí do roztoku 0.01 mol dm⁻³ HNO₃ a stanoví metódou ETAAS. Na prekoncentráciu sa používa pozlátená uhlíková elektróda, pretože má dostatočne veľkú účinnosť nahromadenia (98.3±4.5 %). Ako sa ukázalo, najvhodnejší elektrolyt na prekoncentráciu analytu zo vzorky bol elektrolyt so zložením: 0.1 mol dm⁻³ NaCl a 0.002 mol dm⁻³ HCl. Ďalej sme preskúmali vplyv niektorých interferujúcich látok, medzi ktoré sme zaradili anorganické prvky (Bi, Sb, Se, Cu, Pb), povrchovo aktívne látky (hyamín, triton X-100, dodecylsulfát sodný) a nakoniec sme preštudovali aj vplyv humínových kyselín. Bi, triton X-100 a hyamín znižovali analytický signál pri stanovení As³⁺ v rôznom koncentračnom rozsahu. Po optimalizačných meraniach, na základe ktorých sme navrhli najvhodnejšie parametre merania a validácie, nasledovalo aplikovanie tejto metódy na analýzu reálnych vzoriek. Robili sme analýzu odpadovej vody z chemickej továrne v Japonsku, v ktorej sme stanovili množstvo As³⁺ 34.06±0.15 µg dm⁻³. Off-line spojenie elektrochemickej a fotometrickej metódy, ktoré predchádza on-line spojeniu sa ukázalo ako vhodné, aj vzhľadom na validačné parametre prezentovanej metódy, ktoré sú: dynamický rozsah 3–175 µg dm⁻³, medza detekcie 1.19 µg dm⁻³, medza stanovenia 3.96 µg dm⁻³ pre dávkovaný objem vzorky 1 ml.

LITERATÚRA

1. Kalavská D., Holoubek I.: *Analýza vôd*. ALFA, Bratislava 1987.

1L-14 VZÁJEMNÁ POROVNATELNOSŤ VÝSLEDKŮ CHEMICKÝCH ANALÝZ

ZBYNĚK PLZÁK

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, Česká republika
e-mail: plzak@iic.cas.cz

Schopnosť provádět správná měření je jedním ze základů fungování vyspělé industriální společnosti. Mezi milióny prováděných měření zaujímají analytická stanovení významný podíl, který v posledních několika desiatich stále narůstá a zabírá ve vyspělých zemích více než polovinu všech prováděných měření. Kvalita výsledků produkovaných chemickými laboratoriami je zmapovávaná u systémů, kde je to technicky možné, pomocí mezilaboratorních porovnávaní a ukazuje jak problémy tak i reálnou možnosť zlepšení kvality výsledků analýz. Pouhý analogický prenos osvedčeného systému návaznosti měření a měřidel z oblasti fyzikálních měření do oblasti chemických analýz není principiálne možné. Diversita chemických systémů daná možnou paletou analytů v kombinaci s růzností matic vzorků a koncentračných úrovní poskytuje takřka nekonečné množství měřicích systémů, ktoré by vyžadovaly nekonečné množství etalonů. Kromě toho realizace porovnávacích etalonů je pro mnoho chemických systémů technicky nemožná. Je tedy zřejmé, že neexistuje jednoduché a obecně platné řešení jak dosáhnout a prokázat v chemické laboratorii spoľehlivost a porovnatelnost výsledků a jak doložit, že laborator použila všechny známé postupy jak tuto spoľehlivost a porovnatelnost zajistit. To si vyžaduje vybudování unifikované infrastruktury v oblasti chemických měření – strukturovaného systému chemických měření na národní a mezinárodní úrovni, který by umožňoval analytickým laboratoriam dosahovat a demonstrovat porovnatelnost a návaznosť výsledků jejich měření. Cestou k zajištění věrohodných a porovnatelných analytických výsledků je aplikace a další rozvoj principů metrologie v chemii. Ty pak poskytnou laboratoriam bohatou paletu nástrojů jak návaznosť svých výsledků zajistit a dokladovat. Některé prvky strukturovaného systému chemických měření jako potřebné metrologické infrastruktury jsou již laboratoriam k dispozici.

1L-15 ELEKTROFORETICKÉ SEPARÁCIE A MINIATURIZOVANÉ ANALYTICKÉ SYSTÉMY

DUŠAN KANIANSKY, MARIÁN MASÁR
a RÓBERT BODOR

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity
Komenského, Mlynská dolina CH-2, 84215 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: kaniansky@fns.uniba.sk

Výskum orientovaný na analytické systémy na čipoch ("lab-on-a-chip") vychádza z koncepcie miniaturizovaných totálnych analytických systémov (μ TAS), ktorá bola sformulovaná v roku 1990 (cit.¹). Je previazaný na mikroelektronické a mikrostrojárské výrobné technológie^{2,3} a tým vytvára

predpoklady pre dosiahnutie ekonomicky prijateľných riešení miniaturizovaných analytických systémov. Tomuto prístupu zodpovedajú aj použité materiály a napríklad, zatiaľčo v deväťdesiatych rokoch sa na ich realizáciu používali výlučne sklo a kremeň, v súčasnosti dominuje použitie plastov⁴.

V súčasnosti miniaturizácia smeruje k širšiemu využitiu elektrošeparáčnych metód, pretože ich prenos na čip je prinajmenšom technicky jednoduchší ako u metód chromatografických⁵. Hlavnou úlohou šeparáčnych metód v miniaturizovaných analytických systémoch je predúprava vzoriek v tom najširšom kontexte. Potenciál elektrošeparáčnych metód v tomto ohľade je pozoruhodný: 1. elektroforetické metódy (zónová elektroforéza - ZE, izotachoforéza - ITP a izoelektrická fokusácia - IEF) využívajú identický šeparáčny systém a ich praktická implementácia sa dosahuje prostredníctvom roztokov elektrolytov; 2. ZE, ITP a IEF vytvárajú rozdielnu priestorovú distribúciu látok po ich šeparácii, lišia sa koncentračnou schopnosťou s ohľadom na šeparované látky a navyiac IEF sa vyznačuje selektivitou pre látky amfolytickej povahy; 3. elektroforetické metódy sú navzájom kombinovateľné a to aj spôsobmi, ktorými sa do šeparácii vnášajú prvky multidimenzionality; 4. použitie elektrošeparáčnych metód nie je obmedzené len na látky iónogennej povahy ale sa uplatňuje aj v šeparáciach elektroneutrálnych látok (micelárna elektrokinetická chromatografia - MEKC a elektrochromatografia - EC).

V miniaturizovaných šeparáčnych systémoch je v súčasnosti venovaná pozornosť najmä ZE a príbuzným technikám (MEKC, EC, ZE v géloch). Od týchto sa očakávajú rýchle a vysokoúčinné šeparácie a preto sa na čipoch preferujú krátke šeparáčne trasy veľmi malého prierezu^{2,6}. Tento prístup však vyžaduje extrémnu látkovú citlivosť detektorov, pretože úlohou sa stáva detekcia látok obsiahnutých aj v pl objemoch. Táto požiadavka má, okrem iného, bezprostredný dopad na zmeny v preferencii detekčných techník. Zatiaľčo v konvenčnej kapilárnej ZE prevláda použitie UV fotometrickej detekcie, v ZE na čipoch dominuje fluorescenčná detekcia a UV fotometrická detekcia, neposkytujúca adekvátnu odozvu na šeparované látky, sa doposiaľ prakticky nevyužíva. Na rozdiel od konvenčnej kapilárnej ZE sa v ZE na čipoch významnejšie presadzuje vodivostná a ampérometrická detekcia⁷. Napríklad, nedávno publikované práce^{8,9} ukázali, že vodivostná detekcia je využiteľná aj v detekcii proteínov šeparovaných ZE na čipoch. O tejto možnosti sa v konvenčnej kapilárnej ZE proteínov doposiaľ neuvažovalo.

Práca Walkera a spol.¹⁰ ukázala, že využitím koncentračnej šeparáčnej schopnosti ITP sa k detekcii a identifikácii látok na čipe môže využiť aj Ramanova spektroskopia a to aj v prípadoch ak sú látky obsiahnuté v dávkovanej vzorke na ppb koncentračných úrovniach. Nepochybné, touto cestou sa dá dosiahnuť aj spojenie elektrošeparácie na čipoch s NMR¹¹, najmä ak sa zväží šeparáčny výkon, ktoré ponúkajú čipy, v ktorých je implementovaná technika spájania kolón¹².

Obmedzené možnosti detekcie látok v ich ZE šeparáciach na čipoch prinášajú nové úlohy pre techniky predúpravy vzoriek¹³. Dá sa predpokladať, že analytické uplatnenie ZE, ale aj iných elektrošeparáčnych metód na čipoch bude závisieť od toho ako budú vyriešené otázky predúpravy vzoriek a v akej harmónii budú s vývojom v oblasti detekcie. Vzhľadom na objemy vzoriek (pl- μ l), ktoré sa analyzujú na CE čipoch je priame spojenie predúpravy s finálnou ZE šeparáciou a detekciou najefektívnejšie. Tento trend zreteľne dokumentuje

novší prehľad pojednávajúci o predúprave vzoriek v miniaturizovaných analytických systémoch¹³.

Požiadavka na priame spojenie predúpravy vzoriek s finálnou elektrošeparáciou vytvára široký priestor pre on-line kombinácie elektrošeparčných metód na čipoch. V tomto prípade, využitím "manipulačných" prostriedkov charakteristických pre elektrošeparčné metódy (povaha dosiahnutého priestorového oddelenia separovaných látok, koncentrácia analytov a elektroforetický transport matrice mimo šeparčný priestor), je možné integrovať predúpravu vzoriek s finálnou šeparáciou a detekciou látok, ktoré sú predmetom analytického záujmu. Tieto možnosti veľmi dobre ilustruje on-line spojenie ZE s ITP predúpravou vzoriek na čipoch so systémom spájaných kolón^{12,14-16}. Analytický potenciál tohoto spojenia je pozoruhodný, pretože poskytuje prostriedky pre využitie čipov aj v stopovej a ultrastopovej analýze¹⁴⁻¹⁷.

Miniaturizované analytické systémy spájajúce (elektro)šeparácie ako prostriedky pre isté kategórie predúpravy vzoriek a "priestorové" rozlíšenie látok s detekciou (analytickým meraním) sú nepochybne už v súčasnosti využiteľné na riešenie, niektorých analytických úloh. Je to, ale len jeden z úvodných krokov na (dlhej) ceste k dosiahnutiu "analytického laboratória na čipoch" a jeho vstupu do každodennej analytickej praxe. V každom prípade problematika miniaturizovaných analytických systémov môže byť považovaná za jednu z veľkých výziev súčasnosti pre analytickú chémiu.

Túto prácu podporil grant VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0087/03.

LITERATÚRA

- Manz A., Graber N., Widmer H. M.: *Sensor Actuator B-Chem. J.* 244 (1990).
- Reyes D. R., Iossifidis D., Auroux P. A., Manz A.: *Anal. Chem.* 74, 2623 (2002).
- Auroux P. A., Iossifidis D., Reyes D. R., Manz A.: *Anal. Chem.* 74, 2637 (2002).
- de Mello A.: *Lab Chip* 2, 31N (2002).
- de Mello A.: *Lab Chip* 2, 48N (2002).
- Manz A., Harrison D. J., Verpoorte E. M. J., Fettingner J. C., Paulus A., Ludi H., Widmer H. M.: *J. Chromatogr.* 593, 253 (1992).
- Schwarz M. A., Hauser P. C.: *Lab Chip* 1, 1 (2001).
- Žuborová M., Demianová Z., Kaniansky D., Masár M., Stanislawski B.: *J. Chromatogr. A* 990, 179 (2003).
- Deyl Z., Mikšík I., Eckhardt A.: *J. Chromatogr. A* 990, 153 (2003).
- Walker P. A., Morris M. D., Burns M. A., Johnson B. N.: *Anal. Chem.* 70, 3766 (1998).
- Wolters A. M., Jayawickrama D. A., Larive C. K., Sweedler, J. V.: *Anal. Chem.* 74, 2306 (2002).
- Kaniansky D., Masár M., Bielčíková J., Iványi F., Eisenbeiss F., Stanislawski B., Grass B., Neyer A., Jöhnck M.: *Anal. Chem.* 72, 3596 (2000).
- Lichtenberg J., de Rooij N. F., Verpoorte E.: *Talanta* 56, 233 (2002).
- Bodor R., Madajová V., Kaniansky D., Masár M., Jöhnck M., Stanislawski B.: *J. Chromatogr. A* 916, 155 (2001).
- Bodor R., Žuborová M., Ölvecká E., Madajová V., Masár M., Kaniansky D., Stanislawski B.: *J. Sep. Sci.* 24, 802 (2001).

- Bodor R., Kaniansky D., Masár M., Silleová K., Stanislawski B.: *Electrophoresis* 23, 3630 (2002).
- Wainright A., Williams S. J., Ciambone G., Xue Q. F., Wei J., Harris, D.: *J. Chromatogr. A* 979, 69 (2002).

1L-16

IDENTIFIKÁCIA POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLĽOVODÍKOV V HNEDOM UHLÍ A V UHOĽNOM EXTRAKTE METÓDOU PYROLÝZNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRÁFIE (PY-GC)

MARTINA JUSTINOVÁ^a, JAN T. ANDERSSON^b,
ANDREJ ORIŇÁK^a, MONIKA ÁDAMOVÁ^a
a LADISLAV HALÁS^a

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzešova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bInstitut für Anorganische und Analytische Chemie, Wilhelms-Westfälische Universität, Wilhelm-Klemmstraße 8, 481 49 Münster, Deutschland
e-mail: jusmar@centrum.sk

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAHs) a ich deriváty s rôznymi funkčnými skupinami patria medzi zlúčeniny podieľajúcimi sa na znečisťovaní životného prostredia. Veľkej väčšine z nich sú pripisované mutagénne a/alebo carcinogénne vlastnosti¹. Do prostredia sa dostávajú najmä pri priemyselnej výrobe, napr. počas spaľovania odpadných plastov, biomasy, uhlia². V súčasnosti sa na identifikáciu PAHs v environmente využíva viac analytických metód (TLC, HPLC, GC, GC-MS, MS-MS)^{1,2}. Vzorka sa buď najprv extrahuje vhodnými extrakčnými činidlami (off-line GC-MS), alebo je priamo dávkovaná do pyrolyzéra on-line spojeného s GC-MS (on-line Py-GC-MS). Metóda Py-GC-MS predstavuje vhodnú analytickú techniku umožňujúcou dávkovanie tuhej vzorky, čím sa značne skracuje čas analýzy. Pyrolyzou uhlia v inertnej atmosfére dusíka (do 1000°C) vznikajú PAHs štiepením uhľikového reťazca vysokomolekulových zlúčenín prítomných v danej vzorke, pričom charakter a distribúcia vznikajúcich PAHs závisí od podmienok pyrolyzy (teplota pyrolyzy, tlak nosného plynu, povaha nosného plynu)³. Veľký vplyv na tvorbu PAHs počas pyrolytickej degradácie uhlia má aj prítomnosť rôznych aditív⁴. Pri porovnaní Py-GC-MS práškoveho uhlia s GC-MS uhoľného extraktu je možné pozorovať zmenu v distribúcii PAHs. V porovnaní s MS spektrom uhoľného extraktu je MS spectrum práškoveho uhlia komplikovanejšie, čo súvisí s prítomnosťou veľkého počtu zlúčenín, vrátane pyrolytických produktov.

Táto práca je podporovaná grantovým projektom MŠ SR VEGA 1/0445/03.

LITERATÚRA

- Luthe G., Ramos L., Dallüge J., Brinkman U. A.T h.: *Chromatographia* 57, 379-384 (2003).
- Tyrpien K., Janoszka B., Bodzek D.: *J. Chrom. A* 774, 111 (1997).
- Ericsson I.: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 8, 73 (1985).
- Liu H., Gibbs B. M.: *Fuel* 77, 14 (1998).

1L-17 ŠPECIÁCIA A DISTRIBÚCIA SELÉNU V LOKALITE ŠOBOV

**MAREK BUJDOŠ, ADRIANA MUEOVÁ,
VLADIMÍR STREŠKO, JÁN MEDVEĎ a JANA KUBOVÁ**

*Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita
Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: bujdos@fns.uniba.sk*

Selén je prvok, ktorý je esenciálny pre živé organizmy, avšak vo väčších množstvách pôsobí toxicky. Vo väčšine pôd Slovenska je jeho koncentrácia deficitná, existujú však aj oblasti, kde je jeho obsah vyšší. Takouto oblasťou na Slovensku je Banská Štiavnica-Šobov. V tejto lokalite sa selén mobilizuje a vstupuje do zložiek životného prostredia následkom zvetrávania pyritu a pyrofyilitu, ktoré sú tu hojne zastúpené a obsahujú veľké množstvo selénu.

Na zistenie celkových obsahov Se sme vykonali jeho stanovenie v horninách (5 vzoriek), pôdach (9 vzoriek), povrchových vodách (6 vzoriek) a vegetácii (11 vzoriek) odobratých v lokalite Šobov. Rozklad pevných vzoriek sme vykonali mikrovlnným tlakovým systémom. Pre stanovenie a špeciáciu sme využili AAS s generovaním hydridov a sekvenčno-extrakčný postup¹. Vo vodách sme určili zastúpenie špecií Se(IV) a Se(VI). Zistili sme závislosť pomeru koncentrácií Se(IV) ku Se(VI) vo vodách od pH. Na pôdy a zvetralé horniny sme aplikovali trojkrokový sekvenčno-extrakčný postup, pričom v prvom kroku (0.1M K₂HPO₄-KH₂PO₄, pH 7.0) sme extrahovali ľahko dostupný Se, v druhom kroku (0.1M K₂S₂O₈, 90 °C) prevažne Se viazaný na organické látky a v treťom kroku (HNO₃:H₂SO₄ 1:1, mikrovlnná pec) zvyškový Se. V pôdach a horninách silne prevažoval silne viazaný Se (3. frakcia). V rastlinách bol Se akumulovaný najmä v ich koreňovej časti.

Stanovené obsahy Se v pôdach sme porovnali s obsahom ďalších prvkov (S a As).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/8231/01.

LITERATÚRA

1. Bujdoš M., Kubová J., Streško V.: *Anal. Chim. Acta* 408, 103 (2000).

1L-18 CHEMICKÁ FRAKCIONÁCIA HLINÍKA V ACIDIFIKOVANÝCH PÔDACH

**PETER MATÚŠ, JANA KUBOVÁ
a VLADIMÍR STREŠKO**

*Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita
Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: matus@fns.uniba.sk*

V bežných podmienkach netoxický hliník sa v acidifikovanom prostredí stáva vysoko rizikovým faktorom pre

celý environment. Pri pH < 5 vzniká toxický, tzv. reaktívny Al, operačne definovaná frakcia, tvorená najmä aqua, hydroxo, sulfáto a fluoro komplexami Al, resp. polymérnym Al (Al₁₃).

Reaktívny Al v pôde, postihnutej banskou činnosťou (Šobov, Banská Štiavnica)¹, bol stanovený atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni acetylén-N₂O (FAAS), resp. atómovou emisnou spektrometriou s indukovanou plazmou (OES ICP), po extrakcii pôdných vzoriek s redestilovanou vodou a po separácii analytu na chelatačných ionexoch Iontosorb (Iontosorb, Ústí nad Labem, ČR) s využitím vsádkovej „batch“ techniky^{2,3}. Pre vyhodnotenie a porovnanie výsledkov sa v pôdných vzorkách po extrakcii (KCl, NH₄Cl, CaCl₂, TSPP (pyrofosforečnan sodný), kyselina šťaveľová/šťaveľan amónny, EDTA, HCl) stanovili obsahy tzv. aktívneho Al a aplikovala sa sekvenčná extrakcia (voda, EDTA, TSPP, kyselina šťaveľová/šťaveľan, HNO₃)⁴. Všetky extrakty boli filtrované cez 0.4 μm nitrátocelulózový filter, aby sa odstránili vysokomolekulové organické, resp. anorganické formy Al (cit.²). Správnosť analýzy nemohla byť potvrdená iným nezávislým spôsobom, keďže na trhu neexistujú vhodné certifikované referenčné materiály, v ktorých by sa sledovali dané operačne definované frakcie Al.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA č. 1/0031/03 a VEGA č. 1/8231/01.

LITERATÚRA

1. Šucha V., Kraus I., Zlocha J., Streško V., Gašparovičová M., Lintnerová O., Uhlík P.: *Mineralia Slov.* 29, 407 (1997).
2. Dlapa P., Kubová J., Matúš P., Streško V.: *Fresen. Environ. Bull.* 11, 626 (2002).
3. Matúš P., Kubová J., Streško V.: *Chem. Pap.*, in press.
4. Beckett P. H. T., v: *Advances in Soil Science, Vol.9* (Beckett P. H. T., Bouma J., Farina M. P. W., Fey M. V., Miller W. P., Pavan M. A., Shainberg I., Summer M. E., Tiller K. G., eds.). Springer-Verlag, New York Inc. 1989.

1L-19 VYUŽITIE SPEKTRÁLNYCH METÓD VO FRAKCIONAČNEJ ANALÝZE GRAVITAČNÝCH PRAŠNÝCH SPADOV

**DAGMAR REMETEIOVÁ^a, JARMILA NOVÁKOVÁ^b
a EMÍLIA SMINČÁKOVÁ^a**

*^aTechnická univerzita, Katedra chémie Hutnickej fakulty, Letná
9, 042 00 Košice, Slovenská republika, ^bŠtátny geologický ústav
Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, 052 42 Spišská Nová
Ves, Slovenská republika
e-mail: remetei@tuke.sk*

Gravitačné prašné spady sú tvorené prachovými časticami, ktoré sú schopné spontánnej sedimentácie. Vzhľadom na svoju vysokú sedimentačnú schopnosť sú dostatočne rýchlo odstraňované z atmosféry do iných zložiek životného prostredia, najmä do pôd a môžu ich kontaminovať tými formami prvkov, ktoré sú schopné do nich prechádzať. Na kompletne posúdenie rizika kontaminácie pôd alebo rastlinných porastov prvkovými

formami prachových častíc sa aplikuje celý rad výkonných analytických postupov, ktoré umožňujú získať spoľahlivé informácie o relatívne nízkych obsahoch rôznorodých toxických kovov, ako aj ešte nižších obsahoch ich jednotlivých foriem. Frakcionačná analýza umožňuje izoláciu rôznych prvkových foriem na základe ich rozdielnych fyzikálnych alebo chemických vlastností. Jednou z metódik frakcionačnej analýzy je extrakcia vzorky vybraným extrakčným činidlom, ktoré modeluje správanie sa prvkov napr. v pôdach.

Metódami DTA, RDFA a lokálnou elektrónovou mikroanalýzou boli vo vzorkách prahného spadu potvrdené CaCO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ a MgO , ktoré sú hlavnou súčasťou matrice prachových častíc z oblasti s hutníckou výrobou. Celkový obsah hlavných komponentov stanovený po totálnom rozklade vzorky metódou OES-ICP, klesal v poradí Ca, Fe, Mg, Al, Mn, obsah stopových vybraných prvkov stanovený metódou FAAS klesal v poradí Zn, Pb, Cu, Cd, Ni. Na extrakciu vzoriek boli použité nasledovné extrakčné činidlá: NH_4NO_3 (izolácia mobilných foriem), EDTA (izolácia mobilizovateľných foriem) a HNO_3 (izolácia maximálne potenciálne mobilizovateľných foriem). Na stanovenie obsahu stopových prvkov v extraktach bola použitá metóda FAAS. Na základe frakcionačnej analýzy bolo zistené, že k prvkom predstavujúcim potenciálne riziko kontaminácie pôd z gravitačných prasných spadov patrí predovšetkým Cu, Zn a Cd.

Práca vznikla za podpory grantového projektu VEGA 1/0386/03.

1L-20

ZEFEKTÍVNENIE MONITORINGU MOBILNÝCH A MOBILIZOVATEĽNÝCH PRVKOVÝCH FORIEM V SEDIMENTOCH SPIŠSKO-GEMERSKÉHO REGIÓNU

**VIERA VOJTEKOVÁ^a, ERIKA KRAKOVSKÁ^b
a JARMILA NOVÁKOVÁ^c**

^aUniverzita P. J. Šafárika, Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, AP fyzikálnej a analytickej chémie, Šrobárova 2, 041 80 Košice, Slovenská republika

^bTechnická univerzita, Katedra chémie Hutníckej fakulty, Letná 9, 04200 Košice, Slovenská republika, ^cŠtátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovenská republika
e-mail: vojtekv@kosice.upjs.sk

Finálnou úlohou frakcionačnej analýzy je experimentálne modelovanie lúhovacích podmienok znečisťujúcich prvkov v reálnom prostredí systému voda-sediment. Z hygienického a vodohospodárskeho hľadiska neexistujú kontaminanty „nerozpustné“ vo vodnom roztoku sedimentárneho systému a vývoj chemického zloženia vodného roztoku je nutné študovať

v kontexte geologických, hydrogeologických i ekologických súvislostí. V tomto kontexte sa posúva biotoxikologické hodnotenie tak zložitého a živého systému ako je sediment z oblasti teoretickej do oblasti experimentálnej. V tejto práci je porovnaná informatívnosť frakcionačnej analýzy metódou sekvenčnej extrakcie s jednokrokovým lúhovaním v komplexačnom činidle disódnej soli kyseliny etylédiaminotetraoctovej v lokálnych podmienkach spišsko-gemerského Rudohoria.

Jednokroková extrakcia do disódnej soli kyseliny etylédiaminotetraoctovej poskytuje pre sedimenty zvolených odberových oblastí prvú a dostatočnú informáciu o mobilných a mobilizovateľných formách kadmia olova medi zinku chrómu a niklu, ktoré boli v rámci tejto práce sledované.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0386/03 a 1/0214/03.

1L-21

ANALYTICKÁ CHÉMIA A STAVEBNÁ PRAX

EVA TERPÁKOVÁ

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, KTSaSL, Moyzešova 36, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: Eva.Terpakova@tuke.sk

Význam a dôležitosť analytickej chémie sú nesporné aj pre potreby stavebnej praxe. V podstate už suroviny na výrobu stavebných materiálov musia spĺňať určité kvalitatívne požiadavky. Ich verifikácia sa bez podpory analytických metód nezaobíde. Na každom stupni výroby sa špecificky a vysoko individuálne hodnotia kvalitatívne parametre a to aj medziproduktov, či je to na úrovni firemných resp. akreditovaných laboratórií. Hodnotenie kvality aplikovaných materiálov a výrobkov v praxi, prípadne ich možných vzájomných interakcií s prostredím, vyžaduje pochopiteľne tiež vhodnú analytickú podporu.

Samostatnou kapitolou je postavenie analytickej chémie pri diagnostike stavu stavebných konštrukcií a prvkov¹. V príspevku bude prezentovaný konkrétny mechanizmus aplikácie analytických metód pre účely stanovenia miery degradácie silikátových materiálov. Výsledky analytických stanovení boli podkladom pre vytvorenie matematického modelu miery karbonatácie a chloridovej korózie, ktoré sú významným faktorom ovplyvňujúcim životnosť silikátových materiálov.

LITERATÚRA

1. Priganc S., Terpaková E.: *Diagnostika betónových prvkov*. Tulip, Košice 2003.

1P-01 DVOJDIMENZIONÁLNÍ DETEKTOR PRO KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZU NOVÉ KONSTRUKCE

**MARTIN NOVOTNÝ, FRANTIŠEK OPEKAR
a IVAN JELÍNEK**

*Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie
životního prostředí, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy,
Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika
e-mail: opekar@natur.cuni.cz*

Základním praktickým nedostatkem dříve popsaného dvojdimenzionálního detektoru pro CZE¹, tvořeného kombinací fotometrického a bezkontaktního vodivostního detektoru, byla nemožnost výměny kapiláry např. při jejím poškození, protože tubulární vodivostní elektrody byly s kapilárou pevně spojeny a přesné polohování optických vláken pro přívod záření od zdroje a k detektoru bylo poměrně náročné. V nové konstrukci bylo využito varianty bezkontaktního detekčního systému se semitubulárními elektrodami^{2,3}, které umožňují nenáročnou výměnu kapiláry. Optické vlákno bylo použito pouze pro přívod záření od zdroje a bylo umístěno mezi vodivostní elektrody v pevně zafixované poloze tak, aby se právě dotýkalo separační kapiláry. Záření prošlé kapilárou bylo snímáno velkoplošnou diodou tak, jako je tomu ve standardních UV detektorech pro kapilární separační metody. Detekční systém je tak velice robustní a výměna kapiláry je stejně snadná jako u komerčních UV detektorů.

Vlastnosti detektoru byly demonstrovány analýzou řady reálných vzorků, jako jsou farmaceutické preparáty či vína, pro které je duální detekce metodou velice výhodnou, poněvadž obsahují jak anorganické tak organické ionty.

Práce byla vypracována za finanční podpory GAČR, grant č. 203/01/0653.

LITERATURA

1. Chvojka T., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 433, 13 (2001).
2. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Elektroanalysis* 13, 989 (2001).
3. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 3718 (2002).

1P-02 STUDIUM ANALYTICKÝCH VLASTNOSTÍ METABOLITŮ MELATONINU

MICHAELA HAMERNÍKOVÁ a HANA STAŇKOVÁ

*Farmaceutická fakulta UK, Katedra biofyziky a fyzikální chemie, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika
e-mail: hamernikova@faf.cuni.cz*

Melatonin - neurohormon epifyzy - je předmětem zájmu mimo jiné pro jeho předpokládanou aktivitu ve funkci antioxidantu¹, což pravděpodobně souvisí s otázkou stárnutí organismů². Jeho stanovení v krevní plazmě vyžaduje vzhledem

k nízkým koncentracím užití citlivých způsobů detekce a navíc je komplikováno periodickou sekrecí melatoninu s maximem v noci. Celkové množství za noc vyloučeného melatoninu lze stanovit v moči jako 6-sulfátymelatonin, jehož množství dobře koreluje s množstvím melatoninu³. Dosud publikované způsoby stanovení tohoto hlavního metabolitu melatoninu využívají radioimunoanalýzu nebo chromatografii. Separace a stanovení metabolitů pomocí plynové nebo kapalinové chromatografie bylo dosud prováděno po předcházející enzymové hydrolyze konjugátů⁴.

Cílem této práce bylo vyvinout HPLC metodu přímého stanovení sulfátů 6-hydroxymelatoninu a *N*-acetylserotoninu v moči bez nutnosti předcházející dekonjugace. V rámci přípravy standardů dvou stanovovaných sulfátů jsme se s využitím vybraných modelových látek zaměřili na optimalizaci dosud publikovaných postupů⁵ přípravy sulfátů 6-hydroxymelatoninu a *N*-acetylserotoninu s ohledem na výtěžky reakcí. Standardní postup přípravy esteru založený na reakci hydroxysloučeniny s kyselinou chlorsulfonovou přirozeně poskytuje jako vedlejší produkty rovněž nežádoucí sulfonové kyseliny, jejichž množství lze ovlivňovat teplotou, rozpouštědlem a reakční dobou.

Na modelových sulfátech, sulfonových kyselinách a následně na připravených sulfátech 6-hydroxymelatoninu a *N*-acetylserotoninu byly optimalizovány podmínky iontopárové RP HPLC analýzy.

Tato práce byla podporována grantem GAČR 203/01/D139 a výzkumným záměrem CEZ: 13/98:11600002.

LITERATURA

1. Reiter R. J., Tan D., Osuna C., Gitto E.: *Biomed. Sci.* 7, 444 (2000).
2. Oxenkrug G., Reuintina P., Bachurin S.: *Neuroprotective Agents* 939, 190 (2001).
3. Arkey S. P., Higa S., Shih M., Danforth D. N., Tamarkin L.: *Clin. Chim. Acta* 150, 221 (1985).
4. Fellenberg A. J., Philipou G., Seamark R. F.: *Biomed. Mass. Spectrom.* 7, 84 (1980).
5. Leone A. M., Francis P. L., McKenzie-Gray B.: *J. Pineal Res.* 5, 367 (1988).

1P-03 AUTOMATIZOVANÁ ELEKTROCHROMATOGRÁFICKÁ ANALÝZA

MARTA ZEISBERGEROVÁ^a a VLADISLAV KAHLE^b

*^aPřF Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, ^bÚstav analytické chemie AV ČR, Veveří 97, 611 42 Brno, Česká republika
e-mail: zeisbergerova@iach.cz, kahle@iach.cz*

Kapilární elektrochromatografie (CEC) se v současné době stává standardní analytickou metodou. Zvláště pokrok v oblasti přípravy separačních kolon a nové aplikace umožňují široké využití této techniky. Hlavní překážkou rutinního užití CEC je v současnosti nedostatek specializované instrumentace. Ideální CEC aparatura by měla být plně automatizována, aby její

obsluha byla jednoduchá a měla by také zajišťovat vysokou reprodukovatelnost všech funkcí.

Vyvinuli jsme a otestovali gradientový eluční systém řízený mikroprocesorem, vhodný pro CEC. Byla získána vysoká reprodukovatelnost retenčních časů analýz využívajících gradientovou eluci. (RSD ~0.1 %), demonstrující přesnost automatizovaných gradientových postupů¹. Byly popsány faktory ovlivňující reprodukovatelnost přesnosti nástřiku vzorku v navrženém zařízení a byla provedena optimalizace dávkování vzorku.

Tato práce vznikla s podporou Akademie věd České republiky (grant S4031201) a Grantové agentury České republiky (grant 203/02/1447).

LITERATURA

1. Kahle V., Vázlerová M., Welsch T.: *J. Chromatogr. A* 990, 5 (2003).

1P-04

VPLYV ZLOŽENIA BINÁRNYCH MOBILNÝCH SÚSTAV NA SEPARÁCIU FRUKTOOLIGOSACHARIDOV NA TENKEJ VRSTVE BEZ IMPREGNÁCIE

KATARÍNA REIFFOVÁ a KATARÍNA ŠVOLÍKOVÁ

*Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: reiffova@kosice.upjs.sk*

Fruktooligosacharidy predstavujú špeciálnu skupinu sacharidov, sú nestráviteľné, ale rýchlo fermentovateľné črevnými baktériami, ktoré generujú produkciu mastných kyselín s krátkym reťazcom (octová, propiónová, maslová) potrebných na udržiavanie rovnováhy a obnovu buniek čreva. V práci bol študovaný vplyv zloženia binárnych mobilných sústav na separáciu fruktooligosacharidov na tenkej vrstve. Táto metóda bola zvolená pre nenáročnosť zariadenia a možnosť kontinuálneho sledovania separačného procesu. Ako štandardy boli použité roztoky fruktózy, glukózy a sacharózy s koncentráciou 3 mg cm⁻³. Súčasne boli analyzované prípravky s fruktooligosacharidmi raftilóza a maltodextrín s koncentráciou 15 mg cm⁻³, a raftifeed s koncentráciou 10 mg cm⁻³, používané vo veterinárnej medicíne. Analýza sa uskutočnila na tenkých vrstvách so silikagélom na hliníkovej podložke (Aldrich). Boli použité štyri zmesi binárnych mobilných fáz: metanol-voda, acetonitril-voda, izopropanol-voda a butanol-voda, v rôznych pomeroch. Požiadavkám pre analýzu zo všetkých odskúšaných sústav najviac vyhovovala mobilná sústava, tvorená zmesou izopropanolu a vody v pomere 1:1 (v/v). Chromatografické zóny jednotlivých štandardov monosacharidov ako aj fruktooligosacharidov boli ostro ohraničené, v dostatočnej migračnej vzdialenosti a bez náznaku rozmývania. V mobilných sústavách metanol-voda, acetonitril-voda a butanol-voda boli dosiahnuté optimálne podmienky separácie pri pomere 3:1 (v/v), avšak zóny fruktooligosacharidov boli rozmyté do pásov s náznakom čiastočnej frakcionácie. Na detekciu zón bola použitá

derivatizačná zmes anilín-difenylamin a kyselina fosforečná. Zóny boli vyhodnotené denzitometrom Shimadzu pri vlnovej dĺžke $\lambda = 370$ nm.

Táto práca je podporená grantom VEGA 1/0445/03.

1P-05

STRUKTURNÍ ANALÝZA PROVOZNÍCH A KOPYROLÝZNÍCH DEHTŮ

JIŘINA VONTOROVÁ^a, ERVÍN KOZUBEK^a, ŠÁRKA TOMISOVÁ^b a JAROSLAV BUCHELE^c

*^aKatedra analytické chemie a zkoušení materiálu, FMFI, VŠB-TUO, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika, ^bVysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-TUO, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika, ^cÚstav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha, Česká republika
e-mail: Jirina.Vontorova@vsb.cz*

Surový dehet je hustá černá kapalina charakteristického zápachu. Jedná se o pestrou směs více než 10 tisíc sloučenin^{1,2}, které dodnes nejsou úplně popsány. Je velmi důležitým finálním produktem koksování černého uhlí, které lze z chemického hlediska popsat jako pyrolytický rozklad uhelné hmoty za nepřístupu vzduchu. Mezi nejdůležitější strukturální parametry dehtů patří aromaticita. Jednou z nevhodnějších analytických metod stanovení aromaticity dehtů je NMR spektroskopie. Analýzy byly provedeny na 80 MHz FT HR NMR spektrometru Tesla, BS 587 A. ¹³C NMR spektroskopie dává výsledky přímo, ale analýza je v případě uvedeného NMR spektrometru časově náročná, zatímco ¹H NMR spektrometrie je metodou mnohem rychlejší, ale k jejímu vyhodnocení je nutno znát elementární složení vzorků. Jako alternativní metoda byla využita IČ spektrometrie. Vzorky byly proměřeny na spektrometru Perkin-Elmer FT IR 2000. Obě tyto metody byly použity na analýzu dehtů jak provozních (DEZA, a.s., Valašské Meziříčí), tak získaných laboratorní kopyrolýzou černých uhlí s odpadní pryží a směsným komunálním odpadem (ÚSMH AVČR, Praha).

Obsah přidávaného odpadu v kopyrolýzní směsi byl 0, 15, 30, 60 a 100 %. Výsledkem bylo zjištění, že aromaticita provozních dehtů je 97–99 % a potvrzení předpokladu, že aromaticita kopyrolýzních dehtů s rostoucím přídavkem pryže i směsného komunálního odpadu klesá, což dokazuje jak NMR, tak IČ spektrometrie.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 105/01/0332.

LITERATURA

1. Roubíček V., Buchtele J.: *Uhlí, zdroje, procesy, užití*. Montanex, Ostrava 2002, s. 173.
2. Vymětal J., Plesník M.: *Zpracování černouhelného dehtu a smoly*. Deza, a. s. Valašské Meziříčí 1993, s. 225.

1P-06 HPLC MOČOVINY A JEJÍCH DERIVÁTŮ S FORMALDEHYDEM

**LADISLAV SVOBODA, JIŘÍ GAJDOŠ
a ROMAN KOLÁŘ**

*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Katedra anorganické technologie, nám. Čs. legií 565, 532 10
Pardubice, Česká republika
e-mail: ladislav.svoboda@upce.cz*

Močovina a její sloučeniny s formaldehydem jsou obsaženy v řadě průmyslově významných produktů (hnojiva, lepidla, a j.), při jejichž výrobě a výstupní kontrole kvality jsou nezbytné spolehlivé analytické zkušební metody. Jestliže ke stanovení močoviny je k dispozici celá řada metod, včetně kapalinové chromatografie, identifikace a stanovení jejích derivátů s formaldehydem, jakými jsou např. methylo- a methylenmočoviny, jsou v obtížné a v odborné literatuře lze o tom nalézt informace jen ojediněle^{1,2}.

Předmětem výzkumu proto bylo ověření možnosti separace složek močovinoformaldehydových kondenzátů na různých typech chromatografických kolon za podmínek umožňujících analýzu vodných vzorků, nalézt optimální podmínky vhodné pro kvalitativní i kvantitativní analýzu a aplikovat je na reálné vzorky.

Za tímto účelem byly testovány kolony od tuzemských výrobců plněné fázemi na bázi nemodifikovaného i povrchově upraveného silikagelu (Separon SIX, Separon SGX NH₂, Separon SGX CN, Separon SGX RPS, Separon SGX CX, Silasorb DIOL, Biospher SI C18N, Biospher SI 120 C18E,) a polymerními sorbety Separon HEMA 40 a Separon HEMA-S 1000 Q-L, eluty tvořily vodné roztoky acetonitrilu. Jako nejvhodnější se osvědčily kolony Separon SGX NH₂, Separon HEMA-S 1000 Q-L a Separon SGX CX, úspěšně byly použity k separaci a identifikaci sledovaných složek v komerčním močovinoformaldehydovém produktu UMAKOL.

LITERATURA

1. Ludlam P., King G. J.: *Analyst* 111, 1265 (1986).
2. Beck K. R., Leibowitz B. J., Ladisch M. R.: *J. Chromatogr.* 190, 226 (1980).

1P-07 IZOLACE HUMUSOVÝCH KYSELIN PRO ³¹P NMR SPEKTROSKOPII

**FRANTIŠEK NOVÁK^a, RICHARD HRABAL^b
a NATAŠA KALOUSKOVÁ^a**

*^aÚPB AV ČR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Česká republika, ^bNMR laboratoř, VŠCHT Praha, Technická 1905, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: novakf@dale.uek.cas.cz, Richard.Hrabal@vscht.cz*

Huminové kyseliny (HK), spolu s fulvokyselinami (FK) získávané z půdních vzorků extrakcí alkalickými roztoky a souhrnně nazývané „humusové kyseliny“, obsahují významnou

část půdního P. Pro studium vazby P v těchto sloučeninách se od konce 80. let 20. stol. standardně využívá metoda ³¹P NMR spektroskopie. Vzorky pro měření spekter se běžně připravují extrakcí jemnozeme v 0.25–0.5 M NaOH, nebo ve směsných roztocích NaOH s EDTA nebo Chelexem¹. Účinnější činidla však zpravidla extrahují více paramagnetických iontů, což vede k rozšíření linie NMR spektra; navíc může docházet k hydrolyze HK. Obsah Mn²⁺ a Fe³⁺ v extraktu lze snížit na koloně² plněné Chelexem X-100, přitom se však může sorbovat část HK. Pro omezení hydrolyzy HK v 0.4 M NaOH bylo navrženo oddělení hydroxidu po extrakci gelovou chromatografií³.

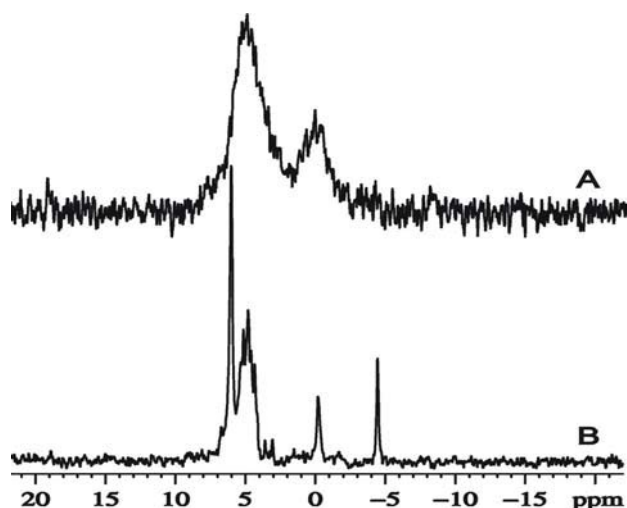
Velmi dobré výsledky poskytuje postup založený na extrakci 0.1 M NaOH, podobný standardní izolaci čistých humusových kyselin⁴. Časově náročnou preparaci, jež může vést k částečné hydrolyze HK, jsme pro potřeby ³¹P NMR spektroskopie upravili tak, že extrakci provádíme po dobu 4 hodin v 0.1 M NaOH. V jejím průběhu je směs 4-krát vystavena 15-ti min. působení ultrazvuku v ultrasonické lázni, aby se rozrušily agregáty a dosáhlo většího výtěžku HK. Extrakt je odstředěn na centrifuze při 1 500 g, supernatant filtrován a přidavkem 0.5 M HCl je sníženo jeho pH na 11.5. V nanofiltrací cele je v atmosféře N₂ promýván destilovanou vodou a koncentrován; přitom se na filtru Amicon 1000 oddělí nízkomolekulární látky. Koncentrát je ihned zmrazen a lyofilizován. Modifikaci tohoto postupu je dekalifikace vzorku půdy 0.1 M HCl před extrakcí, již se odstraní ionty Ca²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ a Al³⁺, které vážou část P, a zvýší se absolutní množství extrahovaných orthofosforečnanů a jejich monoesterů. Nevýhodou tohoto kroku je zánik některých minoritních signálů v ³¹P NMR spektrech, pravděpodobně v důsledku hydrolyzy v kyselém prostředí; jeho hlavní předností je značné zlepšení kvality spekter zejména v těch případech, kdy půda obsahuje paramagnetické ionty (kambizemě, B-horizonty podzolů) (obr. 1).

Naše výsledky ukazují, že postup přípravy extraktu pro měření ³¹P NMR spekter musí být poměrně šetrný a rychlý, extrakt je třeba ihned zmrazit, vysušit lyofilizací a v NaOD rozpouštět až krátce před měřením spektra; ihned po rozpuštění je vhodné snížit přidavkem HCl hodnotu pH měřeného vzorku na cca 12–12.5. Za těchto podmínek jsou výsledky získané ³¹P NMR spektroskopii humusových kyselin spolehlivým základem pro studium transformací P v přírodě.

Tato práce vznikla s podporou grantu 206/02/1504 GA ČR a ÚPB AV ČR č. Z6 066 911.

LITERATURA

1. Cade-Menun B. J., Preston C. M.: *Soil Sci.* 161, 770 (1996).
2. Robinson J. S., Johnston C. T., Reddy K. R.: *Soil Sci.* 163, 705 (1998).
3. Pant H. K., Warman P. R., Nowak J.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 757 (1999).
4. Ponomareva V. V., Plotnikova T. A.: *Agrochimičeskije metody issledovanija počv.* Nauka, Moskva 1975, s. 47.



Obr. 1. ^{31}P NMR spektrum humusových kyselín z kambizemě (jižní Čechy). A - vzorek bez dekalifikace, B – vzorek před extrakcí dekalifikovaný. Měřeno na spektrometru Bruker AMX-3 400 s pracovní frekvencí 161.986 MHz. Délka excitačního pulsu byla 17.0 μs , relaxační čas 2 s, FID byl zpracován s rozšířením linie 10 Hz, chemické posuny jsou vztaženy vůči 85 % H_3PO_4

1P-08
INTRODUCTORY PYROLYSIS GAS
CHROMATOGRAPHY OF CYCLOHEXYL-
METHACRYLATE (CHMA) IN BIOLOGICAL
SAMPLES (ALGAE)

SHARIF ABUBAKER

*Institute of Chemical Sciences, University of P. J. Šafarik,
 Department of Physical and Analytical Chemistry,
 Moyzesova 11, 04154 Kosice, Slovak Republic
 e-mail: abusharif2003@hotmail.com*

Pyrolysis Gas Chromatography (GC) has matured sufficiently now as an analytical technique, that it finds application in many fields such as analysis and identification of the plastics. This technique allows direct analysis of solid samples.

The solid sampling kit consists of a sampling head which is screwed onto the top of the pyrojector furnace. Carrier gas is connected into it.

The bioaccumulation of chemical components into aquatic organisms occurs in the environmental methods for evaluating their environmental impact must follow the distribution and ultimate fate of the compounds.

The objective of this study is to investigate the feasibility of PY-GC method to determine the degree of accumulation of tested (CHMA) components in aquatic organisms. A pyrolysis-capillary gas chromatography system was set up using an SGE pyrojector linked to a standard capillary system. This system is using to study the pyrolysis products of various (CHMA) concentration solutions in Algae test media. After filtration these solutions, a section (tissue) is collected from the sample and conveyed within the quartz tube to the pyrolyser inlet where it is transferred into the furnace. The pyrolysis was done after

one week, two weeks, three weeks and four weeks. The information obtained is "qualitative" but may just as easily be quantified since the bulk sample may be weighed before and after analysis, to determine how much has taken from sample. The CHMA/PY-GC analysis is made by using a combination of a model PYROJECTOR II (SGE) pyrolyzer and a model 9130 Fisons GC.

1P-09
ANALÝZA FRUKTOLIGOSACHARIDOV
V BIOLOGICKÝCH VZORKÁCH TECHNIKOU TLC-
FID

KATARÍNA REIFFOVÁ^a, ANDREJ ORIŇÁK^a
a KAROL FLÓRIÁN^b

*^aPrírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bHutnícka fakulta TU, Katedra chémie, Letná 9, 042 01 Košice, Slovenská republika
 e-mail: reiffova@kosice.upjs.sk*

Systém TLC-FID reprezentuje kombináciu tenkovrstvovej chromatografie na kremeňových tyčinkách potiahnutých vrstvou silikagélu alebo oxidu hlinitého a plameňovo-ionizačného detektora, používaného hlavne v plynovej chromatografii. Tento systém umožňuje analýzu multikomponentných vzoriek s medzou stanovenia nižšou ako 10^{-9} g. Práca sa zaoberá možnosťou využitia techniky TLC-FID v analýze fruktooligosacharidov v biologických vzorkách. Monitorované boli biologické vzorky zvierat, ktorým boli podávané prípravky s fruktooligosacharidmi. Predpokladala sa ich prítomnosť vo vzorkách, pretože patria do skupiny nestráviteľných sacharidov, a teda majú schopnosť dostať sa až do tenkého čreva a tam ovplyvňovať črevnú mikroflóru. Analýza biologických vzoriek sa uskutočnila na tyčinkách Chromarods S III, pričom boli použité dve sústavy mobilných fáz: octan etylový-kyselina mravčia-voda (7:3:1, v/v/v) a butanol-etanol-voda (5:3:2, v/v/v). Ako štandardy boli použité roztoky fruktózy, glukózy a prípravky s fruktooligosacharidmi, podávané zvieratám. V biologických vzorkách bola potvrdená prítomnosť sledovaných analytov metódou TLC-FID, pričom vhodnejšie sa ukázalo použitie mobilnej fázy octan etylový-kyselina mravčia-voda.

Táto práca vznikla z podpory grantu VEGA 1/0445/03.

1P-10

ŠTÚDIUM ACIDOBÁZICKÝCH ROVNOVÁH
3-(2'-HYDROXYFENYL)IMINOXINDOLUALEXANDER HANUDEL^a a ADAM KOŠTURIAK^b

^aImuna Pharm Holding, a.s., Jarková 17, 082 22 Šarišské Michaľany, Slovenská republika, ^bÚstav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
e-mail: kosturiak@kosice.upjs.sk

3-(2'-feny)iminoxindol patrí medzi zlúčeniny izatínu (2,3-dioxindolu), ktorý tvorí základ jeho 3-substituovaných derivátov. Tieto sa vyznačujú vlastnosťami, ktoré je možné využiť pri syntéze farbív, pesticídov, stimulátorov rastu rastlín, preparátov pre lekársku aplikáciu a analytických činidiel¹.

Vzhľadom ku komplexotvorným vlastnostiam derivátov izatínu, t.j. 3-(X'-feny)iminoxindolov bol na základe spektrofotometrických meraní v prítomnosti Zn(II) kationov vybraný 3-(2'-hydroxi-feny)iminoxindol, ktorý nemá výrazné absorpčné maximum a zároveň samotná absorbancia tohto činidla je nízka². Pre štúdium roztoku 3-(2'-hydroxifeny)iminoxindolu s koncentráciou 5×10^{-4} M bol navrhnutý model, ktorý v intervale pH = 7–12 predpokladal existenciu dvoch iónových foriem. V zásaditej oblasti z 3-(2'-hydroxifeny)iminoxindolu vzniká odštiepením kyslého vodíka z hydroxilovej skupiny v polohe 2' iónová forma a následne zvyšovaním pH dochádza k rozštiepeniu päťčlenného kruhu, teda hydrolyze.

Štúdium acidobázických rovnováh sa realizovalo potenciometricky v prostredí 20 % roztoku CH₃OH pri 25 °C a iónovej sile $I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (KCl). Titrovalo sa bázou KOH 1 mol dm^{-3} z mikroburety PK 1250 s presnosťou 0.1 µl. Roztok bol udržiavaný v argónovej atmosfére za občasného prebubľania. Na analýzu potenciometrických meraní bol použitý program MAGEC³ - kalibrácia meracieho elektródového článku a ESAB2M³ pre výpočet navrhnutého chemického modelu. Pri minimalizácii účelovej funkcie boli v programe ESAB2M použité štatistické váhy $w_i = s_i^{-2}$ a terminácia pri výpočte rovnovážnych konštánt navrhnutého chemického modelu pre nernstovsku smernicu $S = 59.156 \text{ [mV/pH]}$ bola pri $pK_1 = 9.34 \pm 0.01$ a $pK_2 = 10.15 \pm 0.02$ so smerodajnou odchýlkou v titre 0.0002 cm^3 .

Pri porovnaní súvislosti medzi distribúciou iónových častíc a maximálnou hodnotou absorbancie komplexnej zlúčeniny Zn(II) pre reakčné podmienky, ktoré sú v oblasti (8.0–8.4) pH pri $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, ($\log \epsilon = 4.4$) najlepšie, bola správnosť chemického modelu acidobázickej rovnováhy potvrdená. Z distribúcie iónových foriem v závislosti od pH sa potvrdilo, že existencia iónovej formy 3-(2'-hydroxifeny)iminoxindolu, kedy dochádza k disociácii atómu vodíka hydroxylvej skupiny v polohe 2', je práve v tejto oblasti pre vznik chelátového cyklu najvhodnejšia lebo ešte nedochádza k roztrhnutiu päťčlenného kruhu a vzniku druhej iónovej formy. Za reakčných podmienok pri pH 8.0–8.4 dochádza k postupnému kvantitatívnemu úbytku nedisociovej formy 3-(2'-hydroxifeny)iminoxindolu za vzniku chelátu Zn(II), kde počet ligandov $n = 2$. Takto bolo možné stanoviť Zn(II) v koncentračnom rozpätí $0.1\text{--}8 \text{ µg cm}^{-3,2}$.

LITERATÚRA

1. Žingietu G. I., Rechter M. A.: *Izatin a jeho proizvodnyje*. Štiinca, Kišinev 1997.
2. Hudák A., Košturiak A.: *Chem. listy* 91, 701(1997).
3. Meloun M., Militký J.: *Zpracování experimentálních dát na IBM PC, Tvorba chemického modelu*. Finish, Pardubice 1992.

1P-11

CHIRAL SEPARATION OF THYROXINE BY HPLC ON A TEICOPLANIN AND THE ENANTIOMERIC PURITY DETERMINATION OF L-THYROXINE USED AS DRUG

TAŤÁNA GONDOVÁ^{a*}, MÁRIA SUCHÁ^a,
and DANIEL W. ARMSTRONG^b

^aInstitute of Chemical Sciences, University of P. J. Šafarik, Department of Physical and Analytical Chemistry, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Gilman Hall, Iowa State University, Ames, IA 50011 USA
e-mail: gondova@kosice.upjs.sk

Teicoplanin is the macrocyclic glycopeptide antibiotic that has been used as the effective chiral stationary phase in high-performance liquid chromatography. It contains a variety of functional groups which enable work in normal phase, reversed phase and polar organic separation modes^{1,2}.

The treatment of thyroid disease is carried out using pharmaceuticals containing L-thyroxine. L-thyroxine is twice as active physiologically as the racemic product, D-form has very little activity³.

In the present study, the teicoplanin chiral stationary phase was used for the enantioseparation and determination of L- and D-thyroxine by HPLC in the reversed-phase mode with detection at 214 nm. The influence of different parameters (composition of the mobile phase, ionic strength and pH of the buffer, flow rate) on the chiral separation and resolution were studied and the separation was optimized. The separation on baseline under optimum conditions was completed in 22 min at the flow rate 0.8 ml min^{-1} . L-thyroxine eluted before D-thyroxine. The detection limits (signal-to-noise ratio of 3) for L-thyroxine and D-thyroxine were 8 ng cm^{-3} and 10 ng cm^{-3} , respectively.

The described method was applied for the enantiomeric purity determination of L-thyroxine in drug.

The results obtained in this paper suggested the usefulness of the proposed method for the purity determination of thyroxine enantiomers in the pharmaceutical analytical practice.

REFERENCES

1. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., Zhou Y., Bagwill C.: *Anal. Chem.* 66, 1473 (1994).
2. Berthod A., Liu Y., Bagwill C., Armstrong D.W.: *J. Chromatogr. A* 731, 123 (1996).
3. Anonymous: *The Merck Index*, 12th edition, 1996.

1P-12 PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY OF PLASTIC WASTES AND ADDITIVES

IBRAHIM A. AMAR

*Institute of Chemical Sciences, University of P. J. Safarik, Department of Physical and Analytical chemistry, Moyzesova 11, 040 01 Kosice, Slovak Republic
e-mail: iba741@hotmail.com*

Plastic waste has become an increase problem in many industrialised countries. The main aim for this study is to find out the effect of additives such as brown coal, cellulose, catalysators and other additives on plastic wastes by using pyrolysis gas chromatography tool. Pyrolysis is the thermal degradation of the organic materials at high temperature under non-oxidative conditions.

Methylmethacrylate monomer is analysed as testing analyte by using SGE Pyrojector II to find out optimum pyrojector temperature for pyrolysis. Sol-gel a new technology capillary column has been used and nitrogen as carrier gas. Mixture of MMA and brown coal is pyrolysed at temperature 750 °C for pyrojector and temperature program is used for chromatographic column. Effect of additives on MMA retention parameters was searched in these analyses. Mixture of polymethylmethacrylate (PMMA) and brown coal will be pyrolysed to realize the effect of additives on polymers. Also use of fingerprints for analyte identification will be discussed.

1P-13 PYROLÝZNA PLYNOVÁ CHROMATOGRÁFIA (PY-GC) A JEJ VYUŽITIE V ANALÝZE BIOLOGICKÉHO MATERIÁLU

LADISLAV HALÁS^a, MARTINA JUSTINOVÁ^a,
JAN T. ANDERSSON^b, ANDREJ ORIŇÁK^a
a MONIKA ÁDÁMOVÁ^a

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, Košice, 040 01, Slovenská republika, ^bInstitut für Anorganische und Analytische Chemie, Wilhelms-Westfälische Universität, Wilhelm-Klemmstraße 8, 481 49 Münster, Deutschland
e-mail: halasl@post.sk

S ochranou životného prostredia úzko súvisí i identifikácia toxických organických zlúčenín vo vode, pôde a v ovzduší (napr. chlorofenoly, polychlorované bifenyly, polyméry). Nebezpečné organické látky sú často vypúšťané do vodných tokov, kde sa môžu kumulovať v telách vodných rastlín a živočíchov (zooplankton, fytoplankton, mikroorganizmy). Mieru bioakumulácie týchto zlúčenín možno určiť rôznymi analytickými metódami (HPLC, TLC, GC). V súčasnosti sa na tento účel využíva pyrolýzna plynová chromatografia často v spojení s hmotnostnou spektrometriou (Py-GC-MS)¹. Py-GC analýza má oproti klasickým metódam niekoľko výhod (LC, GC): analyzujú sa priamo telá vodných organizmov (nevyžaduje sa veľké množstvo jedincov pre extrakciu) a analýza trvá menej ako 1 hodinu. Araki a kol.¹ sledovali

bioakumulačný potenciál 3,4,5-trichloroguaiakolu (345-TCG) patriaceho k skupine chlorofenolov v telách zooplanktonu (*Daphnia magna*) v prítomnosti metylačného činidla tetrametylamonium hydroxid (TMAH). Po 3 týždňovej kultivácii druhu *D. magna* v živnom roztoku s prídavkom 345-TCG bola metódou Py-GC-MS v telách zooplanktonu zistená koncentrácia 345-TCG 0.5 ppm, čo je pod detekčnou úrovňou konvenčných metód ako je GC, LC.

V experimente bola sledovaná bioakumulácia monomérov cyklohexylmetakrylát (CMA) a metylmetakrylát (MMA) v telách zooplanktonu *Daphnia magna* a fytoplanktonu *Chlorella sp.* Po niekoľkodňovej kultivácii v prítomnosti monomérov bola urobená Py-GC-FID analýza tiel organizmov (*D. magna*, *Chlorella*). Zároveň bola vykonaná optimalizácia pyrolytických podmienok.

Práce je podporovaná grantovým projektom MŠ SR VEGA 1/0445/03.

LITERATÚRA

1. Araki H., Tatarazako N., Kishi K., Kuroda K.: J. Anal. Appl. Pyrol. 55, 69 (2000).

1P-14 MOŽNOSTI VYUŽITIA KRYŠTÁLOVEJ VIOLETI V ANALYTICKEJ CHÉMII

TATIANA JAKČIOVÁ a ADAM KOŠTURIÁK*

*Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: kosturiak@kosice.upjs.sk*

Kryštálová violet' je jedným zo základných trifenylnmetánových farbív, ktoré patria do skupiny organických farbív a vyznačujú sa veľkou rozmanitosťou. Základom ich štruktúry je trifenylnmetán. Pri väčšine z nich možno pozorovať zaujímavú vlastnosť: v kryštalickom stave majú iné zafarbenie ako v roztoku, prípadne v jemne rozotrenom prášku. Tieto farbivá sú známe relatívne dlho. V súčasnosti sa vyrába a komerčne dodáva viac ako 60 trifenylnmetánových farbív, ktoré našli uplatnenie v rôznych oblastiach priemyslu, v medicíne predovšetkým ako anhelmentiká, antiseptiká a antimykotiká pri liečení rôznych zápalových a mykotických ochorení, v poľnohospodárstve ako súčasť pesticídnych prípravkov a v analytickej chémii ako metalochrómne indikátory v komplexometrii¹. Názov metalochrómne indikátory bol zvolený pre organické farbivá schopné tvoriť s kovmi sfarbené cheláty, ktoré sa zafarbením podstatne líšia od vlastného zafarbenia farbiva.

Vzhľadom k tomu, že kryštálová violet' patrí medzi základné trifenylnmetánové farbivá, vznikol predpoklad, že bude priamo reagovať s kovovými iónmi pre ich dôkaz.

Študovali sa reakcie kryštálovej violeti s kovovými iónmi za rôznych reakčných podmienok (v kyslom prostredí 0.1 M HCl, v neutrálnom prostredí H₂O, etanol a v zásaditom prostredí 0.1 M NH₄OH), keďže analytické možnosti jej využitia v literatúre neboli dostatočne popísané. Našli sa popísané len reakcie pre

dôkaz tantalu a zinku a stanovenie kovových iónov (As, Au, B, Ir, Sb^V, Si, Ta, Tc, Tl^{III}) pri citlivých extrakčno-fotometrických metódach². Experimenty ukázali, že kryštálová violet reagovala s 18-timi z 22-och odskúšaných katiónov. Tým sa rozšírila jej možnosť analytického využitia v analytickej chémii pre dôkaz katiónov (napr. Ag⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺).

LITERATÚRA

1. Přibil L.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.
2. Marčenko Z.: *Fotometričeskoje opredelenie elementov*. Mir, Moskva 1971.

1P-15

A SIMPLE SAMPLE PREPARATION PROTOCOL FOR GC ANALYSIS OF AMINO ACID ENANTIOMERS IN PEPTIDES

**HELENA ZAHRADNÍČKOVÁ^{a,b}, PETR HARVICH^{a,c},
PETR ŠIMEK^a, and PETR HUŠEK^a**

^aLaboratory of Analytical Biochemistry, Institute of Entomology, Academy of Sciences of Czech Republic, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika, ^bFaculty of Natural Sciences of Masaryk University, Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Brno, Česká republika, ^cCharles University, Faculty of Natural Sciences, Albertov 2043, 120 43 Prague, Czech Republic
e-mail: helenaz@entu.cas.cz

Gas chromatography on a Chirasil Val chiral stationary phase has been a recognised tool in amino acid chiral analysis. A novel sample preparation protocol has been developed for the gas chromatographic analysis of amino acid enantiomers in natural peptides. The procedure involves mild acid hydrolysis followed by derivatization with novel perfluoralkyl chloroformates. The derivatives of most amino acids are volatile and easily separated on a Chirasil Val capillary fused silica column. The advantages and limitations of the novel approach were investigated on the determination of enantiomeric purity in some synthesised peptide of natural origin.

This work was financially supported by the Grant Agency of the Czech Republic, grant No.203/01/1586.

1P-16

PRVNÍ ZKUŠENOSTI S ANALÝZOU REZIDUÍ PO SPÁLENÍ BEZDÝMÝCH PRACHŮ

**ALEŠ EISNER, PETRA MIKULČÍKOVÁ,
VĚRA JEŽOVÁ a KAREL VENTURA**

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
email: ales.eisner@upce.cz

Vzhľadom k neustálemu vývoji nových zbraňových systémů

(náboje, granáty, miny, rakety) se objevuje problém, jak naložit se střeliviny obsaženými ve starých systémech. Dalším problémem je stárnutí. Časem dochází k vyčerpávání stabilizátorů a tím se střeliviny stávají nestabilními. To snižuje jejich užité vlastnosti a může vést až k jejich samovolnému vznícení.

Jednou z běžně používaných metod likvidace nepotřebných střeliviny je jejich přeměna na průmyslové trhaviny. Jelikož takto nelze zpracovat veškerý sortiment střeliviny, další možností je spálení ve speciálních spalovnách. Nejjednodušší metodou likvidace delaborovaných střeliviny je jejich prosté spálení na otevřeném prostranství.

Protože není zatím popsáno jak tento postup zatěžuje životního prostředí je cílem práce je izolovat a identifikovat látky, které vznikají po spálení delaborovaných střeliviny. Mezi používané střeliviny ve zbraňových systémech patří bezdýmé prachy a tuhé pohonné hmoty, které obsahují především nitrocelulosu (obvykle 60–95 %) a další příměsi. Jsou to energetické komponenty (např. nitroglycerin, dinitrotolueny atd.), stabilizátory (např. centrality, difenylamin atd.), tlumiče plamene po výstřelu (většinou soli alkalických kovů) a další.

Menší množství střeliviny bylo spáleno na vrstvě křemenného písku umístěného na hliníkové destičce. Takto získané vzorky byly zpracovány různými extrakčními technikami¹ - extrakce v ultrazvukové lázni, zrychlená extrakce rozpouštědlem a extrakce nadkritickou tekutinou. Extrakty byly analyzovány plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí a v nich byly identifikovány jak látky původně obsažené ve spalovaných střelivinách (dinitrotolueny, centralit 1 a difenylamin), tak i jejich degradační produkty (nitrotolueny, benzylamin, 2-methylfenol a benzen).

Práce vznikla za finanční podpory GA ČR 203/02/0023 a 203/02/001.

LITERATURA

1. Eisner A., Ventura K., Adam M.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice Ser. A* 8, 47 (2002).

1P-17

STANOVENIE BIOGÉNNYCH AMÍNŮV V MĚSE METÓDOU HPLC

**ZUZANA DIČÁKOVÁ, JOZEF SOKOL,
PAVEL BYSTRICKÝ a SLAVOMÍR MARCINČÁK**

Univerzita veterinárskeho lekárstva, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: sokol@uvm.sk

Biogénne amíny (BA) patria z hygienického hľadiska medzi antinutritívne látky, ktoré sa bežne vyskytujú v niektorých potravinách. Vyššie hladiny týchto látok môžu spôsobovať konzumentom rôzne zdravotné ťažkosti a v čerstvých potravinách môžu svedčiť o zníženej kvalite vstupných surovín, alebo nevhodnej technológii výroby.

Cieľom našej práce bolo vypracovať metodiku pre rutinné stanovenie BA v potravinách živočíšneho pôvodu.

Vo vzorkách rôznych mias a mäsových výrobkov sme

stanovovali množstvo tryptamínu (TRY), fenyletylamínu (PHE), putrescínu (PUT), kadaverínu (CAD), histamínu (HIS), tyramínu (TYR) a spermidínu (SPD). Celkový počet analyzovaných vzoriek bol 94. Vzorky mäsa boli homogenizované s 10 % kyselinou trichlóroctovou, centrifugované pri 3000 ot min⁻¹, 10 min., 4 °C a prefiltrované cez 0.45 µm membránový filter. K filtrátu bol pridaný diaminoheptán ako interný štandard, danzylchlorid ako derivatizačné činidlo a hydrogenuhličitan sodný. Vzorky boli inkubované pri 70 °C počas 10 minút a odparené. Odparok bol po rozpustení v acetonitrile použitý na analýzu.

BA boli stanovené metódou HPLC na prístroji Hewlett-Packard HP série 1050. Vzorky dávkané v 10 µl objemoch. Na analýzu izokratickým spôsobom, s tromi mobilnými fázami: metanol (32 %), acetonitril (38 %) a 0.02 N kyselina octová (30 %), bola použitá kolóna Hypersil BDS C₁₈ (3 µm, 100 x 4 mm I. D.). Pri prietoku 0.7 ml min⁻¹ bolo počas 25 minút dosiahnuté optimálne rozdelenie BA. Píky jednotlivých amínov boli detegované pri 254 nm UV detektorom a ich plochy boli vyhodnotené integrátorom HP 3396 II. Amíny boli eluované v poradí: TRY (4.02 min.), PHE (4.97 min.), PUT (6.18 min.), CAD (7.07 min.), HIS (8.46 min.), TYR (15.92 min.) a SPD (23.32 min.). Boli zostavené kalibračné krivky a ich korelačné koeficienty: TRY-0.9998, PHE-0.9995, PUT-0.9999, CAD-0.9999, HIS-0.9999 TYR-0.9986 SPD-0.9992. Pomocou prídavku štandardu boli zistené výťažnosti: TRY (66 %), PHE (73 %), PUT (101 %), CAD (105 %), HIS (89 %), TYR (82 %), SPD (113 %).

Práca bola podporená grantom VEGA SR No. 1/8237/01.

1P-18 DETERMINATION OF PENICILLINS IN MEAT USING HPLC AND PRECOLUMN DERIVATIZATION

JOZEF SOKOL, JOZEF NAGY, EUBOSLAVA LOHAJOVÁ, and ZUZANA DIČÁKOVÁ

*University of Veterinary Medicine, 041 81 Košice, Slovak Republic
e-mail: sokol@uvm.sk*

Penicillins are β -lactam antibiotics that represent an interesting class because of their antimicrobial activity. They are extensively used in veterinary practice for treatment and prevention of infectious diseases. This use has led to the need for methods to monitor residual levels of penicillins in food of animal origin, since traces of this compounds have been incriminated in allergic reaction in humans.

High-performance liquid chromatographic method was developed for the residue determination of five penicillin compounds (penicillin G, amoxicillin, ampicillin, oxacillin and cloxacillin) in meat. The assay involves the extraction and deproteinization of penicillins from meat samples with phosphate buffer (pH 8.5) and sulphuric acid followed by cleanup and concentrations on C₁₈ solid-phase extraction column and precolumn derivatization. Benzoic anhydride was added to the eluate to acylate the aminopenicillins (amoxicillin and ampicillin) at 50 °C for 5 min and 1,2,4-triazole and mercury(II) chloride solution (pH 8.5) at 65 °C for 30 min to

achieve mercury mercaptide derivatives.

The chromatographic separation was realised on the reversed phase C₁₈ column using the isocratic mobile phase containing acetonitrile and phosphate buffer (pH 6). Separated compounds were detected at 325 nm. According to the chromatographic conditions, the analyses were accomplished in 24 min after the injection of the sample. The recovery of preparation procedures were evaluated for fortified samples at the different concentrations levels and they were over 70 %. The method detection limit was approximately 5–11 µg kg⁻¹. Limit of determination was evaluated down than maximal residual limits.

This study was supported by a grant VEGA SR No. 1/0618/03.

1P-19 DETERMINATION OF MALONDIALDEHYDE IN PORK MEAT BY SOLID PHASE EXTRACTION AND HPLC

SLAVOMÍR MARCINČÁK*, JOZEF SOKOL, and PETER TUREK

*Department of Food Hygiene, University of Veterinary Medicine, 041 81 Košice, Slovak Republic
e-mail: marcincak@lycos.com*

Lipid oxidation is one of the major causes of meat quality deterioration. The oxidative deterioration of the polyunsaturated fatty acids (PUFA) of foods leads through formation of hydroperoxides to short-chain aldehydes, ketones and other oxygenated compounds, which are considered to be responsible for the development of rancidity in stored foods. The most important product of PUFA decomposition is malondialdehyde (MDA).

An assay for the determination of malondialdehyde (MDA) levels in pork meat by HPLC is described. The method involves extraction of tissues with 5 % trichloroacetic acid (TCA) and reaction of the TCA extract (2 ml) with 2,4-dinitrophenylhydrazine (100 µl, DNPH). After separation of MDA-DNPH complex using solid-phase extraction C₁₈ column (Supelclean, Supelco, USA) samples were eluted with 1 ml acetonitrile and aliquots of 20 µl acetonitrile were detected by HPLC on reversed-phase C₁₈ column (3 µm, Nucleosil, 125 x 3 mm). The flow rate was maintained at 1.0 ml min⁻¹. The products were eluted isocratically with the mobile phase containing acetonitrile - water - acetic acid (39 : 61 : 0.2; v/v/v) and the UV absorption for all samples with maximum response was observed at 307 nm. The retention time for MDA-DNPH was 6.5 min and the detection limit of this method (20 µl injected) was 0.075 ng, which represents 4.25 µg kg⁻¹ for pork meat sample.

This study was supported by a grant VEGA SR No. 1/8237/01.

1P-20
VÝVOJ INTERFACE PRO SPOJENÍ KAPILÁRNÍ
ELEKTROFORESY A MALDI HMOTNOSTNÍ
SPEKTROMETRIE A JEHO POUŽITÍ K ANALÝZE
PROTEOMU BAKTERIOFÁGA 812

PATRIK VRÁBEL, JAN PREISLER,
PAVEL KRÁSENSKÝ, JAROMÍRA NOVÁKOVÁ
a JOSEF HAVEL

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy
 University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
 e-mail: patrik.vrabel@email.cz, preisler@chemi.muni.cz*

Pro analýzu proteinů s nízkým zastoupením byl na Katedře analytické chemie MU v Brně zkonstruován nový nanášecí off-line systém spojující CE s MALDI MS. Systém umožňuje nanášení kontinuálních i diskretních stop a pracuje za atmosférického i sníženého tlaku. Nanášení eluentů ze separace je prováděno na terčik MALDI MS¹. Nanášení je uskutečňováno v bezkontaktním modu, aplikací statického elektrického pole mezi špičku výstupní kapiláry a kovový terčik. Nanášená směs obsahuje jednotlivé separáty v roztoku matrice, takže je umožněna krystalizace a vznik MALDI vzorku po nanesení na terčik. Terčik s nanesenými stopami pak slouží přímo k MS analýze.

Měření je uskutečňováno pohybem pulzního laseru hmotnostního spektrometru po sledované stopě a skenováním spekter. Vzniká tak série časově rozlišených MS spekter, odpovídajících průběhu separace jednotlivých eluentů. Zobrazení výsledků analys ve 2 D spektrech² (jedna osa je časová, druhá *m/z* a pozorované jsou intenzity signálů) pak umožňuje interpretaci znásobeného množství údajů o sledované směsi. Aplikaci tryptického štěpení je možné zvýšit informační a identifikační hodnotu celé analýzy³, což může vést, u proteomu bakteriofága 812, i k nalezení dosud nepopsaného proteinu.

Práce byla součástí grantového projektu GA ČR č. 203/03/0515.

LITERATURA

1. Rejtar T., Hu Ping, Juhasz P., Campbell J. M., Vestal M. L., Preisler J., Karger B. L.: *Journal of Proteome Research* 2, 171 (2002).
2. Preisler J., Hu P., Rejtar T., Karger B. L.: *Analytical Chemistry* 20, 4785 (2000).
3. Aebersold R., Goodlet D. R.: *Chemical Reviews* 2, 269 (2001).

1P-21
VÝHODY KOMBINÁCIE HPLC-TLC S
HMOTNOSTNOU SPEKTROMETRIOU A JEJ
VYUŽITIE V IDENTIFIKÁCI TERPENOIDNÝCH
KYSELÍN

PETER TOMČÍK^a, ANDREJ ORIŇÁK^a,
HEINRICH F. ARLINGHAUS^b
a MARTINA JUSTINOVÁ^a

*^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
 Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika,
^bPhysikalisches Institut, Wilhelms-Westfälische Universität,
 Wilhelm-Klemmstraße 10, 481 49 Münster, Deutschland
 e-mail: tomcik2@pobox.sk*

On-line spojenie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s tenkovrstvovou chromatografiou (HPLC-TLC) predstavuje sľubnú dvojdimenzionálnu techniku, pretože umožňuje kombináciu dvoch rozdielnych separačných princípov. Nielenže sa zvýši separačná účinnosť, ale táto kombinácia umožní aj možnosť ďalšej detekcie imobilizovaného analytu na tenkej vrstve (často v spojení s hmotnostnou spektrometriou, TOF-SIMS)¹. Táto metóda umožňuje identifikovať aj látky, ktoré sú klasickými metódami (HPLC-UV, TLC-UV) nedetekovateľné. Príkladom sú niektoré biologicky účinné terpenoidné kyseliny (kyselina giberilínová, kaurénová)². Hofstraat a kol.³ použili ako rozhranie na prenos efluentu z HPLC kolóny na tenkú vrstvu zatavenú silikónovú kapiláru, ktorej jeden koniec bol spojený s vývodom UV detektora a druhý koniec ústil do rozprašovača (spray-jet), ktorý zabezpečoval efektívnu aplikáciu efluentu na tenkú vrstvu. Zachytené analyty na TLC vrstve boli následne identifikované spektrofotometricky s denzitometrom. Stan a kol.¹ dávkovali efluent na tenkú vrstvu počítačom riadeným autosamplerom CAMAG ATS3-C, čo umožňovalo zachytenie iba tých analytov, ktoré neboli detekované UV detektorom. Zachytené analyty boli podrobené analýze AMD (Automated Multiple Development).

HPLC technika v tejto kombinácii zohráva dôležitú úlohu v separácii analytov, kým TLC technika, kvôli jej nižšej separačnej účinnosti, má skôr význam vo vyšších detekčných možnostiach (napríklad TOF-SIMS), ktoré HPLC technika neumožňuje.

Podporené grantom MŠ SR VEGA 1/0445/03.

LITERATÚRA

1. Stan H.-J., Schwarzer F.: *J. of Chrom. A* 819, 35 (1998).
2. Michaels S. D., Amasino R. M.: *Developmental Genetics* 25, 194 (1999).
3. Hofstraat J. W., Engelsma M., van der Nesse R. J., Gooijer C., Velthorst N. H., Brinkmann U. A. Th.: *Anal. Chim. Acta* 186, 247, (1986).

1P-22
VYUŽITÍ METODY HPLC/MS PRO STANOVENÍ
NĚKTERÝCH NOVÝCH ANTIDEPRESIV
A ANTIPSYCHOTIK

BARBORA MARALÍKOVÁ^a, PETR KURKA^b,
MAGDALENA STAŇKOVÁ^b, PETRA MIKULČÍKOVÁ^a
a KAREL VENTURA^a

^a*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika,* ^b*Ústav soudního lékařství, Fakultní nemocnice s poliklinikou Ostrava, Syllabova 19, 703 86 Ostrava*
 email: barbuch@email.cz

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií zaujímá důležitou pozici v soudní a klinické toxikologii. Je to citlivá a specifická metoda pro stanovení polárních léčiv. Důležitou třídou léčiv v soudní a klinické analýze jsou antidepresiva a antipsychotika.

Naše studie je zaměřena na analýzu tianeptinu (Stablon[®], Coaxil[®]) a quetiapinu (Seroquel[®]). Tianeptin¹ je nové tricyklické antidepresivum, které ulehčuje vstřebávání serotoninu v mozku. Quetiapine² je nové antipsychotikum užívané pro léčení schizofrenie a jiných psychotických poruch. Na rozdíl od starších konvenčních antipsychotických léků má široké spektrum účinnosti (vyšší účinnost v negativním, kognitivním a náladovém symptomu) a nižší riziko extrapyramidálního symptomu (EPS).

Analytický proces zahrnuje extrakci kapalina/kapalina a kapalinovou chromatografii v systému obrácených fází. Separace byla provedena na přístroji LCMS 2010 (Shimadzu). Byla použita ionizace elektrospřejem v pozitivním módu za použití kvadrupólového analyzátoru. Zkoumané látky byly současně detekovány photo-diode array detektorem.

Hlavním účelem této studie je vyvinutí snadné a rychlé metody pro terapeutické monitorování léčiv pacientů, kteří podstupují terapii s tianeptinem a quetiapinem a pro identifikaci možného zneužití a předávkování tímto léčivem.

Práce byla provedena díky finanční podpoře grantových projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR - FRVŠ 03/0220 a Grantové agentury ČR 203/03/1062.

LITERATURA

1. <http://www.biopsychiatry.com/stablon.html>.
2. Tandon R., Jibson M. R.: *Psychoneuroendocrinology* 28, 9 (2003).

1P-23
PŘÍPRAVA VZORKU A VYSOKOÚČINNÁ
KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE PRO ANALÝZU
KORTIKOSTERONU Z BIOLOGICKÉ MATRICE

PETRA MIKULČÍKOVÁ^a, IVAN MIKŠÍK^b,
BARBORA MARALÍKOVÁ^a a KAREL VENTURA^a

^a*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika,* ^b*Fyziologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika*
 email: petkam@email.cz

Steroidy patří mezi kategorie sloučenin, které mají podstatný vliv na morfologické uspořádání živých organismů a jejich fyziologické funkce. Kortikosteron patří mezi endogenní 21-uhlíkové glukokortikoidy, je produkován kůrou nadledvinek a má, mimo jiné, vliv na řízení metabolismu sacharidů v těle.

V předložené práci jsme se zabývali vývojem metody pro přípravu vzorků a separačním procesem. Byly použity dvě řady vzorků: první řada byla s přidavkem kortikosteronu, druhá řada bez přidavku. Jako metoda přípravy biologického materiálu (modelově homogenizovaná vepřová játra, sérum) byla vyvinutá kyselá hydrolyza ve spojení s metodami extrakce, a to jak s extrakcí kapalina–kapalina (LLE), tak i extrakcí na pevné fázi (SPE).

K vlastní analýze kortikosteronu bylo využito vysokoúčinné kapalinové chromatografie na obrácené fázi (kolona Discovery C 18) za použití gradientové eluce (methanol – voda). Detekce byla provedena při vlnové délce 242 nm a k identifikaci steroidů bylo využito on-line spřažení s hmotnostním detektorem. Byla rovněž stanovena a ověřena reprodukovatelnost celého analytického postupu.

Práce vznikla za finanční podpory GA ČR (grant č. 203/03/1062) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR - FRVŠ 03/0220.

1P-24
LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS
OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTS
OF *GINKGO BILOBA* LEAVES

MILENA BÁRTLOVÁ^a, HELENA SOVOVÁ^a,
and LUBOMÍR OPLETAL^b

^a*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic,* ^b*Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University in Prague, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic*

Ginkgo biloba extracts have a notable influence on platelet aggregation and have been used in the treatment of cerebral post-stroke damage, poor blood-flow in legs, and post-heart attack conditions. They are among the most frequently used phytomedicine products. Their active constituents include flavonoids and terpene lactones.

We have investigated supercritical fluid extraction of three

major terpene trilactones: (-)-Bilobalide (BB), ginkgolides A (GA) and B (GB) from *Ginkgo biloba* leaves. The solvent was carbon dioxide modified by addition of ethanol, water, or their mixtures at temperature of 60 °C and pressure of 20–27 MPa.

The extracts were analysed using high-performance liquid chromatography in reversed-phase mode (RP-HPLC) with UV detection. Two non-linear multistep gradient elution systems^{1,2} have been compared. The RP-HPLC elution systems consisted of water and methanol (GRAD1) or water and acetonitrile (GRAD2). Good separation of GA and GB was achieved with GRAD1 ($R_{s(BB,GA)} = 19.44$ and $R_{s(GA,GB)} = 2.23$). The separation of BB from other compounds contained in the extracts by GRAD2 is better than by GRAD1.

The project is carried out within the grant no. 203/01/0550, Grant Agency of the Czech Republic.

REFERENCES

1. Choi Y. H., Kim J., Yoo K.-P.: *Chromatographia* 55, 753 (2002).
2. van Beek T. A.: *J. Chromatogr. A* 967, 21 (2002).

1P-25

THE EFFECT OF THE ELECTRODE GAP ON THE EVAPORATION OF SOLID SAMPLES IN A D. C. ARC DISCHARGE

SILVIA RUŽIČKOVÁ and **LADISLAV KOLLER**

*Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic
e-mail: Silvia.Ruzickova@tuke.sk, Ladislav.Koller@tuke.sk*

The effect of the electrode gap on the evaporation of solid samples in a d. c. arc discharge has been studied within the frame of the optimisation a technique for direct analysis of solid samples. This technique is based on evaporation of solid sample by a d. c. arc discharge between carrier and counter electrodes in a cell for production of aerosol followed by an excitation of the aerosol in a separated plasma source. A water-cooled cell for the production of vapours of solid samples is connected with the plasma source by Marinković. Argon is used as transport gas. Emitted radiation from plasma source is registered by a spectrometer SPECTROFLAME made by SPECTRO Ltd., equipped with optical fibre input. The choice of studied elements depends on adjusted channels of the spectrometer: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sc, Ti, and V. The basic experiments have been carried out with model mixtures prepared from element oxides (1000 ppm of each element) and graphite powder.

The evaporation of elements was investigated at 10 and 15 A discharge current in the cell for production of aerosol. Evaporation curves of spectral line intensity of the studied elements in the plasma have been measured. The most elements evaporate within 60 s, but the signals of refractory elements (Ti, V) occur after 60 s, only at 15 A discharge current. It confirms the need to use high current discharge for evaporation of elements.

The evaporation process was performed at different

electrode distances (2, 4, 6, 8 mm). The effect of electrode distances at the evaporation of elements on spectral line intensities of elements is ambiguous, but the decrease of the fluctuation of signals with enhancement of electrode distance is significant. It is probably the result of uniform heating of the carrier electrode with solid sample at higher distance. While at 2 mm distance the random moving of discharge spot on carrier electrode occurs, at 8 mm distance, due to higher electric field, the discharge is stable and the carrier electrode is uniform ablaze. The advantage of the use of higher electrode distance for evaporation of solid samples for quantitative analysis is evident.

1P-26

STUDIUM RETENČNÍHO CHOVÁNÍ POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH DUSÍKATÝCH HETEROYKLŮ (PANH) NA REVERSNÍCH STACIONÁRNÍCH FÁZÍCH TYPU SiC 18, POUŽÍVANÝCH K JEJICH SEPARACI

KAMILA KOČÍ a **ZDENĚK ŠIMEK**

*Vysoké Učení Technické Brno, Fakulta Chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká Republika
e-mail: koci@fch.vutbr.cz*

Práce je zaměřena na studium retenčního chování polycyklických aromatických dusíkatých heterocyklů (PANH) v průběhu jejich separace metodou HPLC na reversních fázích typu SiC 18. PANH představují z hlediska separace na výše uvedených stacionárních fázích nehomogenní skupinu, jejíž retenční chování je odlišné nejen mezi jednotlivými zástupci PANH, ale také mezi nominálně identickými stacionárními fázemi stejného charakteru (SiC 18), ale různého původu. Proto byla pro realizaci experimentů vybrána početná skupina heterocyklů zahrnující představitele všech základních skupin PANH (akridinů se sterickou překážkou, akridinů bez sterické překážky a karbazolů) a dvě různé stacionární fáze typu SiC 18 pocházející od dvou různých výrobců. Použité analyty dvou- a tří-jaderných heterocyklů: chinolin a jeho methylderiváty, isochinolin, benzo[h]chinolin, akridin, fenanthridin, indol a jeho methylderiváty, karbazol.

Klíčovým úkolem studie bylo posouzení povrchových vlastností zvolených stacionárních fází (se zaměřením na stanovení aktivity silanolových skupin a určení hydrofobicity kolony) a zhodnocení retenčního chování vybrané skupiny PANH na těchto kolonách za účelem objasnění separačního mechanismu PANH v tomto systému. K hodnocení povrchových vlastností vybraných kolon byla použita empirická metoda založená na získání a vyhodnocení chromatografických dat vhodně zvolených testovacích látek. Separací experimenty byly mnohokrát opakovány s postupně obměňovanými elučními podmínkami jako je koncentrace organického modifikátoru mobilní fáze (acetonitril, methanol) pH, koncentrace nebo iontová síla tlumiče mobilní fáze. Všechny separační experimenty probíhaly za podmínek izokratické eluce, k detekci jednotlivých solutů byl použit spektrofotometrický detektor.

Práce vznikla za finanční podpory grantu MŠMT G1/893/2003.

1P-27
APLIKÁCIA PRIETOKOVEJ COULOMETRIE
PRI ŠPECIÁCIÍ OLOVA A CHRÓMU V PÔDACH
A ZEMINÁCH

EVA KOZÁKOVÁ a PAVOL BOLOGA

*Katedra analytickej chémie, Univerzita Komenského
 Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH 2, 842 15
 Bratislava, Slovenská republika
 e-mail : pavol_bologa@post.sk*

Vzhľadom na nízke koncentrácie väčšiny prvkov v životnom prostredí, treba používať na ich stanovenie metódy vyvinuté pre stopovú analýzu. Pokiaľ ide o elektrochemické metódy, dôležité je použitie prietokovej coulometrie. Patrí medzi najcitlivejšie analytické metódy a jej výhodou je možnosť stanovenia viacerých prvkov súčasne. Umožňuje tiež štúdium špeciácie kovov, resp. foriem v akých sa jednotlivé ťažké kovy vyskytujú či už v pôde, vo vode alebo v potravinách.

Z mnohých publikácií ale i z reálneho života vyplýva, že problémy s toxickými kovmi z ekologického hľadiska narastajú a sú mimoriadne zložité a dosiaľ málo prebádané. Medzi takéto kovy patria aj olovo a chróm.

Väčšina prác využívajúcich elektrochemické rozpúšťacie metódy sa zameriava na uplatnenie meraní v nádobovom usporiadaní bez prietoku meraného roztoku. Preto bolo cieľom predkladanej práce vypracovať analytické postupy umožňujúce merať vymeniteľné formy olova a toxické formy chrómu modernými elektrochemickými metódami v pôdnych výluhoch.

Boli navrhnuté analytické postupy pre stanovenie vymeniteľných foriem olova pre reálne pôdne vzorky. Ich správnosť sa overila na štandardných referenčných materiáloch pôd so známymi celkovými obsahmi olova a navrhovanými biopristupnými obsahmi olova (metódou AAS).

Vzhľadom na rozdielnú toxicitu chrómu v oxidačnom stupni (III) a (VI) bolo cieľom overiť postup na izoláciu labilného a stabilného chrómu v oxidačnom stupni (VI) zo vzoriek kontaminovaných zemín. Na konečné stanovenie chrómu v oxidačnom stupni (VI) v uvedených výluhoch sa využili :

1. Metóda elektrochemickej rozpúšťacej analýzy na ortuťovej visiacej kvapkovej elektróde (HMDE),
2. Metóda vnútroelektródovej coulometrickej titrácie na poréznej uhlíkovej elektróde.

1P-28
MNOHOŠTANDARDOVÁ a MONOŠTANDARDOVÁ
KALIBRÁCIA V PRIAMEJ (BEZROZKLADOVEJ)
SPEKTROGRAFICKEJ ANALÝZE

P. RUTAROVÁ^a, V. VOJTEKOVÁ^a, J. HASSLER^b
a K. FLÓRIÁN^c

*^aÚstav chemických vied PF UPJŠ, Moyzešova 11, 041 57
 Košice, Slovenská republika, ^bWacker Ceramics, 874 71
 Kempton, P. O. Box, Germany, ^cKatedra chémie HF TU
 v Košiciach, 042 00 Košice, Letná 9, Slovenská republika
 e-mail: juergen.hassler@wacker.com,
 Vojtekova@kosice.upjs.sk, Karol.Florian@tuke.sk*

Hlavným problémom priamych (bezrozkladových) spektrochemických metód je adekvátna kalibrácia. Väčšinou je dostupný len obmedzený počet zodpovedajúcich certifikovaných referenčných materiálov (CRM). Preto sa navrhol iný kalibračný proces, nazývaný aj metódou jediného štandardu, podľa vzoru roztokových štandardov. Zmeny nezávisle premennej – koncentrácie – sa dosahujú použitím rôznych navážok jediného štandardu. V práci sa porovnáva klasická kalibrácia s použitím sady referenčných materiálov s vyššie popísanou metódou jediného štandardu.

Vypočítali sa niektoré prerekvizitné kritéria (normalita, homogenita rozptylov) a po použití metódy najmenších štvorcov aj validačné charakteristiky ako linearita, presnosť metódy, atď., modelom bolo stanovenie niekoľkých typických kovových prvkov v riečnych a jazerných sedimentoch použitím tak klasickej spektrografie, ako aj spektrometrickej analýzy s modernizovaným jednosmerným oblúkovým budením.

1P-29
PRIAMA ANALÝZA OXIDU ZIRKONIČITÉHO
METÓDOU SOS-ETAAS

PETRA JANÍČKOVÁ a VILIAM KRIVÁŇ

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra
 analytickej chémie, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava,
 Slovenská Republika
 e-mail: capakova@fns.uniba.sk*

Oxid zirkoničitý patrí do skupiny moderných keramických high-tech materiálov a je dôležitý pre rôzne technologické odvetvia. Vyznačuje sa vysokou odolnosťou voči šokovým zmenám teploty a tlaku, chemickou stálosťou pri vysokých teplotách, vysokou povrchovou tvrdosťou, nízkou elektrickou vodivosťou a ďalšími špeciálnymi vlastnosťami, na ktorých sa zakladá jeho použitie. Mnohé z týchto vlastností sú do značnej miery ovplyvnené obsahom stopových nečistôt, z čoho vyplýva dôležitosť analytickej kontroly tohto materiálu.

Niektoré technologicky výhodné vlastnosti oxidu zirkoničitého majú za následok, že sa radí k najťažším matriciam pre prvkovú stopovú analýzu roztokovými spektrálnymi metódami. Jeho rozklad možno dosiahnuť len za extrémnych podmienok a spôsobuje značné zníženie výkonnosti spektrálnych metód vrátane ETAAS.

Táto skutočnosť viedla k vyvinutiu ETAAS metódy

založenej na priamom dávkovaní práškových vzoriek do atomizátora, ktorá sa v posledných rokoch už úspešne použila pre niekoľko iných materiálov. Oxid zirkoničitý sa ukázal byť veľmi vhodnou maticou pre priame stanovenie Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni a Zn. Pre tieto analyty nebolo potrebné použiť žiadnu modifikáciu, lebo priaznivý modifikačný účinok samotnej matrice dovoľuje aplikovať bežné pyrolyzačné teploty (500–1300 °C). Na druhej strane nedochádza ani k neúplnému uvoľňovaniu žiadneho z týchto analytov v priebehu atomizácie. Pre kvantifikáciu sa použila metóda kalibračnej krivky, pričom vodné štandardné roztoky sa pipetovali na zbytok zostávajúci na platforme po atomizácii vzorky. Správnosť výsledkov bola overená porovnaním s publikovanými výsledkami troch nezávislých metód pre ten istý materiál. Dosaiahnuté detekčné limity pre zohľadnené analyty sú v rozmedzí od 0.06 ng g⁻¹ (pre Cd) do 10 ng g⁻¹ (pre Ni) a sú až do 250 krát nižšie (pre Cd a Cu) v porovnaní s roztokovou ETAAS metódou. Zároveň sa podstatne skráti čas analýzy.

1P-30**ATÓMOVÁ SPEKTROCHÉMIA KERAMICKÝCH PRÁŠKOV****SLÁVKA BAČENKOVÁ a KAROL FLÓRIÁN**

Katedra chémie, Hutnícka Fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: Slavka.Bacenkova@tuke.sk

Vývoj moderných spektrochemických metód priamej (bezrozkladovej) analýzy keramických práškov sa orientoval dvoma smermi: na priame vnášanie práškovej vzorky do ICP použitím špeciálneho téglika, alebo na oddelenú produkciu pár analytov (elektrotermické vyparenie) a ich následný prívod do ICP.

V minulosti úspešná technika priamej analýzy založená na vyparení a buzení vzoriek v oblúku jednosmerného prúdu predstavuje alternatívne riešenie pre analýzu keramických práškov. Maximálna dosiahnuteľná teplota v oblúku jednosmerného prúdu umožňuje úplný rozklad aj takých matrixov, ako napr. SiC a súčasne úplne vyparenie najdôležitejších analytov nachádzajúcich sa v SiC. Pri diskutovaní možností analytického postupu pre analýzu keramických práškov bolo poukázané aj na nutnosť používania vhodne volených spektrochemických prídavkov – modifikátorov.

Tento príspevok je venovaný štúdiu vyparovacích procesov najdôležitejších analytov SiC a štúdiu závislosti presnosti (RSD) na type a charaktere vzorky (zrornosť, homogenita), ako aj na priebehu vyparovania. Existuje súvislosť medzi typom prášku SiC a vyparovacími charakteristikami, ako aj presnosťou metódy. Zistilo sa, že vyparovanie je prvkovo špecifické a to aj pri použití prídavku – modifikátora. Dosaiahnutá presnosť pre jednotlivé prvky do určitej miery závisí od zrnosti vzorky, najvhodnejšie výsledky sa získali pri vzorke so strednou zrornosťou (< 35 μm).

1P-31**SPEKTROGRAFIA ŤAŽKÝCH KOVOV V SEDIMENTOCH****JOLANA BAJUSZOVÁ a KAROL FLÓRIÁN**

Katedra chémie, Hutnícka Fakulta, Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: Jolana.Bajuszova@tuke.sk

Budenie v oblúku jednosmerného prúdu zohralo významnú úlohu v spektrografickej analýze, prednostne ako typický postup priamej (bezrozkladovej) analýzy. Vývojom moderných spektrometrických techník založených na buzení v ICP stratili klasické metódy založené na buzení v oblúkovom výboji svoj význam. Skutočnosť, že použitie metód založených na buzení v ICP pri spojení s elektrotermickou atomizáciou (ETV) je obmedzené maximálnou pracovnou teplotou 2900 °C, dodala nové impulzy aj pre tradičné budenie v oblúkovom výboji. Teplota oblúka (4000 °C) dosiahnuteľná pri použití vysokoodporových elektród (amorfný uhlík) umožňuje rozklad aj takých zložitých matrixov ako sú riečne alebo jazerné sedimenty a ich úplné vyparenie. Existuje dostatok poznatkov o dnes už taktiež sčasti zabudnutej frakčnej destilácii pri priamej analýze práškov (známe vyparovacie rady). Vyparovanie analytov z matrixu v tuhom skupenstve sa dá ovplyvniť (a frakčná destilácia potlačiť) použitím rôznych spektrochemických prídavkov.

Príspevok je venovaný štúdiu vplyvu rôznych spôsobov prípravy vzorky (s prídavkami alebo bez nich) na vyparovanie vybraných analytov (Cu, Cr, Pb a Zn) z viacerých typov certifikovaných referenčných materiálov sedimentov (jazerné a riečne sedimenty BCR-, GWB-) s čiastočne rozdielnym matrixom a homogenitou. Študoval sa taktiež vplyv spôsobu prípravy vzoriek a ich charakteru na presnosť (RSD) metódy.

1P-32**THERMOCHEMICAL AND SPECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME EAST-SLOVAKIAN LAKES SEDIMENTS****SILVIA RUŽIČKOVÁ and MIKULÁŠ MATHERNY**

Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic
e-mail: Silvia.Ruzickova@tuke.sk

The significant complicated factor of DC arc OES is the fact that thermochemical sample decomposition often makes fire of powder material from the electrode crater. This phenomenon can be markedly pressed by preburning of powder sample. This one can cause loss (partial vaporization) of easily volatile inorganic components. It is possible to find out by this way that minimal temperature which must be applied at preburning.

Lake sediments were obtained down the axis of reservoirs "Bukovec" and "Domaša" namely from the inflow of feeding lapse till to the outlet. The thermogravimetric (thermogravimetric analyse - TG) and differential thermal (differential thermal analyse - DTA) dependences at actual temperature which slope was linear were observed. The mass

loss in the some definite temperature ranges was regarded in the TG curves.

The exothermic maxima and the endothermic minima in the DTA curves we could distinguish¹. The exothermic maxima were caused wholly by burning of organic parts of studied sediments. The maxima of these curves were determined by minimal temperatures for thermochemical samples homogenization.

Finally the losses of easily volatile elements (As, Cd, Hg, and Pb) were determined in the samples.

1P-33

ETAAS DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF GOLD IN ENVIRONMENTAL SAMPLES ATTACKED BY ACID MINE DRAINAGE

JÁN MEDVEĎ*, MAREK BUJDOŠ, PETER MATUŠ, and VLADIMÍR STREŠKO

Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: medvedj@fns.uniba.sk

A method for determination of trace amounts of gold in environmental samples (rocks, soils, sediments) by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ETAAS) after preconcentration using a chelating sorbent Spheron-Thiol 1000 is described¹. The method accurately determines gold between 0.001 and several tens grams per ton in samples having complex variations in mineralogy. Pulverized samples are roasted at 600 °C to oxidize any sulfide and/or carbonaceous material. Samples are then subjected to a series of acid attacks to eliminate any silica matrix and to dissolve the sample. The Spheron-Thiol is added to a sample solution and with sorbed of gold is filtered out, washed and ignited at 600 °C. A residue is dissolved in aqua regia, evaporated and dissolved in distilled water, transferred to a volumetric flask and analyzed by ETAAS. The accuracy of the method is verified by analysis of certified reference materials, and by comparison acquired analyses with results from OES independent method. The obtained analytical results are in good agreement with attested values. The developed method was applied for gold determination in rocks, soils, and sediments affected by the acidification (acid mine drainage which is mainly a product of pyrite oxidation) from open quartzite mine in Šobov region² situated N-E of city of Banská Štiavnica (Slovakia).

This work was financially supported by the VEGA Slovak Grant Agency, Grant No. 1/0047/03 and the Grant VEGA No. 1/8231/01.

REFERENCES

- Polakovičová J., Medveď J., Streško V., Kubová J., Čelková A.: Acta Chim. Slov. 42, 329 (1995).
- Šucha V., Kraus I., Zlocha J., Streško V., Gašparovičová M., Lintnerová O., Uhlík P.: Mineralia Slov. 29, 407 (1997).

1P-34

APLIKÁCIA EXTRAKCIE TUHOU FÁZOU (SPE) VO FRAKČIONAČNEJ ANALÝZE

JAROSLAV TOMKO, ERIKA KRAKOVSKÁ a DAGMAR REMETEIOVÁ

Katedra chémie Hutnickej fakulty Technickej Univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: jaro.tomko@tuke.sk, remetei@tuke.sk

Toxicita kovových prvkov, ich mobilita v životnom prostredí a tendencia akumulovať sa v živých a neživých systémoch úzko súvisí s ich chemickými formami a preto poznatok o ich celkovej koncentrácii poskytuje len málo informácií o ich potenciálnom riziku. V poslednom období sa na poli environmentálnych vied sústreďuje veľká pozornosť na chemickú špeciáciu, ktorá vyšla z potreby stanoviť koncentráciu hlavne špecií charakterizovaných vysokou toxicitou a pohyblivosťou v životnom prostredí. Úlohou frakcionácie, na rozdiel od špeciácie, je distribuovať jednotlivé prvky študovaného systému do vopred charakterizovaných skupín na základe rozdielnosti ich fyzikálnych alebo chemických vlastností (ako napr. rozpustnosť, reaktivita) a v rámci týchto skupín určiť ich koncentráciu.

Modelová vzorka gravitačného prašného spadu bola extrahovaná pomocou jednostupňovej extrakcie týmito činidlami: NH₄NO₃, EDTA a HNO₃. Extrakty sa nakoncentrovali na nakondicionovaných SPE kolónkach (LiChrolut). Účinnosť prekoncentrácie bola študovaná na roztokoch jednotlivých analytov (Cd, Zn, Pb, Fe), ako aj na ich zmesi. Za účelom zistenia miery prekoncentrácie sa použili metódy FAAS a ICP OES. Na základe predbežných štúdií bola prevedená extrakcia gravitačného prašného spadu Košickej sídelnej aglomerácie. Na prekoncentráciu získaných extraktov sa aplikovala opäť prekoncentrácia pomocou SPE kolóniek. Výťažnosť extrakcie bola stanovená jednak analýzou roztokov pomocou FAAS a ICP OES a jednak priamou analýzou sorbentu s nasorbovanými analytmi pomocou XRF.

Práca bola vypracovaná za finančnej podpory VEGA MŠ SR a SAV, grant. číslo 1/0386/03.

1P-35

STANOVENÍ MINERÁLŮ V LIDSKÉM POTU

HANA STRÍTECKÁ^a, JIŘÍ CHALOUPKA^a, LADISLAV SVOBODA^b a PETR BĚLINA^b

^aKatedra vojenskej hygieny, Vojenská lékařská akademie JEP, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Česká republika,
^bKatedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Universita Pardubice, Nám. Čs.Legii 565, 53210 Pardubice Česká republika
e-mail: Stritecka@pmfhk.cz, Ladislav.Svoboda@upce.cz

Práce v klimaticky extrémních podmínkách vede ke zhoršení pracovní schopnosti a zdravotního stavu člověka. U pracovníků, kteří používají během výkonu povolání ochranné oděvy, dochází ke zhoršení výměny tepla s okolím. V důsledku

akumulace tepla v organismu dochází k růstu teploty tělesného jádra, zvyšuje se energetický výdej. Zároveň dochází ke ztrátám tělesných tekutin (dehydrataci) a minerálů (demineralizaci). Ztráty okolo 5 % tělesné hmotnosti sice zhoršují praceschopnost organismu, ale je to jev reparable. Při vyšších ztrátách tekutin a minerálů již dochází k přetížení organismu s možností kolapsu, jenž v extrémních případech může končit i smrtí. Z důvodu ochrany zdraví, pro optimální stanovení pracovního a odpočinkového režimu pracovníků v ochranných oděvech, je potřeba znát přibližné ztráty tekutin a minerálů při daném typu fyzické a termické zátěže.

Současný výzkum na našem pracovišti se zabývá možností stanovení ztrát tělních tekutin a minerálů během modelové fyzické a termické zátěže. Dobrovolníci jsou vystaveni různým kombinacím teploty a vlhkosti při třístupňovité fyzické zátěži. U potu, který je během výkonu odebírán, je stanovován obsah základních minerálů. Obsah Na^+ a K^+ iontů je stanovován pomocí plamenové fotometrie – metodou optické emisní spektrometrie (AA spektrometr GBC Avanta 906, emisní čára pro Na 589.6 nm, pro K 766.5 nm, budící zdroj plamen acetylen–vzduch) a Cl^- iontů pomocí iontové kapalinné chromatografie (sep. kolona Separon HEMA-S 1000 Q-L 150x3mm, 10nm, předkolonka 30x3mm se stejným sorbentem, fotomet. detektor LCD 2040, mobilní fáze – vodný roztok hydrogenftalanu draselného o koncentraci 6 mmol dm^{-3} a pH = 4).

Tato práce vznikla s podporou grantového výzkumného úkolu RN 2002 2003 003.

1P-36

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE MANGÁNU

N.URBANOVÁ^a, V. ANDRUCH^a a J. BALOGH^b

*^aPrírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bKatedra chémie, Univerzita Nyíregyháza, Sóstói u.31/B, 4400 Nyíregyháza, Maďarsko
e-mail: nicolau@pobox.sk*

Mangán je biologicky veľmi dôležitý stopový prvok. Preto je nevyhnutné vypracovať citlivé a presné analytické metódy pre kvantitatívne stanovenie mangánu. Existuje niekoľko metód vhodných na stanovenie mangánu (II), ako atómová absorpčná spektrometria, spektrofluorometria a spektrofotometria. Z týchto metód sa v bežnej analýze často používajú spektrofotometrické metódy.

Predbežné štúdie ukazujú, že mangán(II) reaguje s farbivom 2-[2-(4-metoxi-fenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimetyl-3H-indolchloridom extrahovateľným do organického rozpúšťadla. Túto reakciu je možné aplikovať na vývoj novej metódy na stanovenie mangánu.

Príspevok sa zaoberá štúdiom faktorov vplyvujúcich na absorbciu farebných extraktov ako: kyslosť prostredia, charakter a koncentrácia ligandov, koncentrácia farbiva, charakter rozpúšťadla. Boli stanovené vhodné podmienky pre reakciu mangánu s uvedeným činidlom.

Autori ďakujú Vedeckej Grantovej agentúre Ministerstva školstva SR a Slovenskej Akadémii Vied (Grant 1/0448/03) za finančnú podporu.

1P-37

PERSPEKTÍVY VYUŽITIA OPTICKÝCH CHEMOSENZOROV PRE STANOVENIE ZINKU

N.URBANOVÁ^a, K. TÓTH^b, I. BITTER^b, M. KÁDÁR^b a V. ANDRUCH^a

*^aPrírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bInštitút všeobecnej a analytickej chémie, Univerzita Technológie a ekonómie-Budapešť, Szt. Gellért tér 4, 1111 Budapešť, Maďarsko
e-mail: nicolau@pobox.sk*

Schopnosť monitorovať koncentrácie analytu v reálnom čase a mieste použitím chemosenzorov nachádza využitie v rôznych oblastiach lekárskej diagnózy, pri kontrole životného prostredia a v bunkovej biológii. Veľká pozornosť sa venuje skúmaniu týchto chemosenzorov. Chemosenzory sú také analytické látky, ktoré sú vhodné na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie iónov a molekúl. Z mnohých druhov chemosenzorov poskytujú mnoho výhod fluorescenčné typy, pretože luminiscenčné merania sú zvyčajne veľmi citlivé, jednoducho uskutočniteľné a univerzálne.

V súčasnosti sú v popredí merania koncentrácií zinočnatých katiónov v prítomnosti katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemín v biologických vzorkách. Tieto katióny zohrávajú dôležitú úlohu ako vnútrobunkové prenášače pri regulácii funkcií buniek.

V tomto príspevku sa venujeme skúmaniu fluorescenčných spektier komplexov Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} s originálnou organickou molekulou a stanovením stechiometrie týchto komplexov.

Prvá autorka ďakuje Domus Hungarica Scientarium et Artium za poskytnutie dvojmesačného štipendia.

1P-38

SPECIAČNÍ ANALÝZA SELENU V BIOLOGICKÝCH MATERIÁLECH

MARCELA DREXLEROVÁ, MARTINA KŘEČKOVÁ, EVA ŠENKEŘÍKOVÁ a MIROSLAV FIŠERA

*^aFakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká Republika
e-mail: kreckova@fch.vutbr.cz*

Názor na vliv selenu na lidský organismus se v průběhu minulého století měnil. Nejprve byl selen považován za silně toxický až karcinogenní. Postupem času bylo zjištěno, že má v lidském organismu nezastupitelnou úlohu. Dnes je řazen mezi esenciální stopové prvky. V lidském organismu je součástí mnoha enzymových systémů, např. glutathionperoxidázy, a jako součást antioxidantního obranného systému má výrazný

preventivní význam proti kardiovaskulárním a nádorovým onemocněním.

Zajímavou skutečností je relativně úzké rozmezí mezi dávkami s příznivými a toxickými účinky selenu na lidský organismus. Toxicita selenu je závislá nejen na jeho obsahu, ale i na chemické formě (oxidační stupeň, organická či anorganická forma výskytu, případně zastoupení jednotlivých izotopů), proto se speciace sloučenin selenu stává nezbytnou. Příkladem speciace selenu může být: Se(IV), Se(VI), selenomethionin (SeMet) a selenocystein (SeCys).

Speciální analýza vycházela z předchozí izolace a separace jednotlivých forem selenu s použitím účinných separačních postupů za účelem možnosti detekce specií prvku metodami atomové spektrometrie. Chromatografická separace anorganických forem selenu byla provedena pomocí iontoměničů ve spojení s nízkotlakou pumpou, k separaci organických specií selenu bylo využito vysokotlaké kapalinové chromatografie. Rozdělené formy byly detekovány analytickými metodami stopové a ultrastopové analýzy, jakými jsou ICP-OES a ETA-AAS.

Vybranými reálnými vzorky byly potravinové doplňky se selenem. Selen byl obsažen ve formě seleničitanu sodného a ve formě kvasnic kultivovaných v selenem obohaceném substrátu. Analýza vzorků obsahujících seleničitan potvrdila přítomnost této specií selenu. Ve vzorcích s organicky vázaným selenem bylo dokázáno, že v přípravku nejsou jen organické formy selenu, ale je zastoupen i anorganický selen, který je v analyzovaných vzorcích přítomen v největším množství. To dokazuje, že přeměna anorganické formy na organickou pomocí kvasinek kultivovaných v médiu se selenem byla nedokonalá.

1P-39

STANOVENÍ OXIDU DUSNÉHO V AUTOMOBILOVÝCH EMISÍCH

PETR KULA^{a†}, PAVEL DANIHELKA^b, KAREL BOROVEC^c a ZUZANA NAVRÁTILOVÁ^a

^aÚstav geoniky AV ČR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

^bVysoká škola báňská-TUO, FBI, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika, ^cVysoká škola báňská-TUO, VĚC, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika
e-mail: kula@ugn.cas.cz, pavel.danihelka@vsb.cz, Karel.Borovec@vsb.cz

Pro stanovení oxidu dusného v emisích byla vypracována metodika, která používá pro kontinuální měření IR analyzátoru MIR 9000 (Émission s.a., Francie) a pro současné, kontrolní stanovení v bodových vzorcích plynové chromatografie s detektorem elektronového zachytu.

Rušivé vlivy – oxid siřičitý, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodní páry – byly odstraněny způsobem odběru emisí. Odběrová trať je sestavena z chladničky, reaktoru pro katalytickou konverzi oxidu uhelnatého na uhličitý, praní v roztoku hydroxidu sodného a dosušení pevným hydroxidem sodným.

Vypracovaná metodika byla použita ke stanovení v emisích zážehových a vznětových motorů, a ke studiu vlivu parametrů motoru, automobilových katalyzátorů a paliva na obsah oxidu

dusného v emisích.

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky, grant číslo 101/01/0785.

1P-40

ATMOSPHERIC ORGANIC AEROSOL (MARKERS AND SOURCE/RECEPTOR MODEL)

PETRA KOTIANOVÁ and HANS PUXBAUM

*Institute for Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164/AC - Analytical Chemistry, 1060 Vienna, Austria
e-mail: kotianov@centrum.sk*

The chemical composition of the emissions from individual sources can be used to estimate source contribution to atmospheric samples taken at air monitoring site. When the correlation between concentration of analytes in the source and in the atmosphere is known, the air pollution can be predicted according information about emissions. One useful method for assigning ambient particulate matter concentration increments to the source from which they originate is the chemical balance technique (CBM)¹.

The particles suspended in the air consist of elements, inorganic and organic species, which are either emitted from sources on the Earth's surface (e.g.: vegetative detritus, wood smoke, vehicles exhaust, tire wear debris) or come into being in the air by gas-to-particles conversation.

Because of aerosol sample complexity, the analysis is not easy task. The aerosol analysis and air pollution monitoring is simplified - only target analytes, so called markers, are observed. Marker is characteristic compound of a specific source.

Our interest is pointed on organic compounds, which could be used in source/receptor model as CBM.

REFERENCE

- Schauer J. J., Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T.: Atmos. Environ. 30, 3837 (1996).

1P-41

NOVEL APPROACH TO ANALYTICAL CALIBRATION BY MEANS OF THE INTEGRATED METHOD

ANNA FUDALIK, MALGORZATA HERMAN, MARCIN WIECZOREK, JOANNA KOZAK, and PAWEŁ KOŚCIELNIAK*

*Department of Analytical Chemistry, Jagiellonian University, R. Ingardena Str. 3, 30-060 Kraków, Poland
e-mail: koscieln@chemia.uj.edu.pl*

A new proposal how to perform the analytical procedure according to the integrated calibration method (ICM)¹ is

presented. An original flow injection system has been designed for this purpose. When using only a single standard solution, the measurement information gathered during a single analytical course permits construction of four calibration graphs and calculation of so many as four independent estimations of the analyte concentration in the sample examined. As the calibration method applied integrates the set of standards method and the standard addition method, the estimations are obtained in both the interpolative and the extrapolative manner and the final result has a chance to be effectively verified in terms of accuracy.

The system developed was tested on the example of spectrophotometric determination of chromium and iron in synthetic and pharmaceutical samples. It has been theoretically and experimentally proved that with a number of analyses increased the accuracy of an analytical result obtained by the ICM has a chance to be more and more greater than the accuracy of the results obtained by conventional calibration ways.

The following additional benefits of the new ICM procedure has been also revealed: *a)* it is performed basing on a simple and clear concept, and with low reagent and time consumption, *b)* it provides the analytical results of very good repeatability, *c)* it can be easy adapted to realisation of any analysis of a real sample, *d)* it can be fully computerised and automated.

Owing to the instrumental simplicity and analytical efficiency the system developed is expected to be useful for routine analysis.

REFERENCE

1. Kościelniak P.: *Anal. Chim. Acta* 438, 323 (2001).

1P-42

VYUŽITÍ NIR SPEKTROSKOPIE PŘI ANALÝZE VSTUPNÍCH SUROVIN

LENKA DOBROVOLNÁ a JIŘÍ BRÁT

*Unilever ČR spol. s r.o., Povltavské tukové závody, Nelahozeves
163, 277 51, Česká republika
e-mail: Lenka.Dobrovolna@unilever.com,
Jiri.Brat@unilever.com*

Analýza vstupních kosmetických surovin běžnými analytickými metodami je časově náročná, proto se hledají metody, které by je nahradily. Jednou z nich by mohla být blízká infračervená spektroskopie (NIR spektroskopie). K měření bylo použito pouze složky difuzní reflexe. Vzorokly byly různé suroviny používané pro výrobu, tedy látky lišící se svým složením a skupenstvím. Nejdříve se naměřila referenční spektra a ta pak byla použita pro porovnání se spektrem vzorku. Z výsledků měření vyplývá, že se NIR spektroskopie dá při analýze vstupních kosmetických surovin využít.

2L-01

COPPER (II) COMPLEXES – PERSPECTIVE ANTIINFLAMMATORY DRUGS

MILAN MELNÍK

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Acetylsalicylic acid (aspirin), the first commercially available non-steroidal anti-inflammatory drug, was introduced into medicine in 1889¹. The copper bracelet has long been used as a folk remedy for the treatment of arthritis². The curative behaviours of copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs is not however, without reference and has led to the development of numerous such copper(II) complexes^{3,4}. Notwithstanding such intense interest, little is known about their mechanism of action, pharmacology and disposition in biological matrices.

Fenamates (flufenamic acid, mefenamic acid, niflumic acid and diclofenic acid) constitute an important group of analgesics which are believed to act, like other anti-inflammatory analgesics, through the inhibition of prostaglandin biosynthesis⁵. Therefore, interaction of copper(II) atom with drugs administered for therapeutic reasons is subject of considerable interest.

The search for safer and more effective anti-inflammatory drug treatments we must take into account inflammation as a whole. Inflammation is a disease condition in which body tissues are affected by heat, redness swelling and pain. Very little is known, as yet, about the absorption and distribution of copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs⁶, however, it is proposed that the lipophilic nature of the respective copper(II) complexes may facilitate absorption of the metal complex across the gastrointestinal tract⁷.

There are three types of copper(II) complexes, which can be very promising as a new non-steroidal anti-inflammatory drugs, namely copper (II) fenamates (flufenamate, mefenamate, niflumate and diclofenate), copper(II) salicylates (acetylsalicylate, halogenosalicylate, aminosalicylate and nitrosalicylate), and copper(II) propionates (halogenopropionate, tiaprofenate, naproxenate and *p*-isobutylphenylpropionate). In the series of copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs, we prepared and studied a number of CuX₂L and CuX₂L₂ complexes (where X = RCOO⁻ and L = water, nicotinamide or 3-pyridylmethanol). While the structures of CuX₂L complexes are dimeric or polymeric, the structures of CuX₂L₂ complexes are monomeric or polymeric.

We prepared several tens of such copper(II) complexes and characterized by spectral and magnetic methods, as well as determined their structures by direct method of X-ray analysis. We tried to show whether or not some correlation between the structures and physico-chemical behaviours of the respective complexes. Bio-activities of the complexes were also measured and tried to correlate the activities with their structures.

Correlations between the composition, structural parameters and biological activities of the respective copper (II) complexes will be discussed.

This work was supported by the Slovak Grant Agency VEGA by grant 1/6106/20.

REFERENCES

1. Goodman L. S., Gilman A. (Eds.): *The Pharmacological Basis Therapeutics*. 5th ed., Macmillan, New York 1975, p. 1704.
2. Walker W. R., Beveridge S. J., Whitehouse M.: *Agents Action Suppl.* 8, 359 (1981).
3. Hangarter W.: *Copper-Salicylate in Rheumatoid Arthritis and Similar Degenerative Diseases*, 1st ed., Humano Press, New Jersey 1982, p. 439.
4. Sorenson J. R. J.: *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids*. vol. 2, 1st ed., Marcel Decker, New York 1995, p. 19.
5. Flower R. J.: *Pharm. Rev.* 26, 33 (1974).
6. Sorenson J. R. in Rainsford K. D., Milanino R., Sorenson J. R. J., Velo G. P. (Eds.): *Copper and Zinc in Inflammatory Degenerative Diseases*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1998, p. 120.
7. Weder J. E., Hambly T. W., Kennedy B. J., Lay P. A., MacLachlan D., Branley R., Delfs C. D., Murray K. S., Moubaraki B., Warwick B., Biffin J. R., Regtop H. L.: *Inorg. Chem.* 38, 1736 (1999).

2L-02

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI N-SALICYLIDÉNGLUTAMÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV S DERIVÁTMI IMIDAZOLUMÁRIA KOHÚTOVÁ^a, ALADÁR VALENT^a, VRATISLAV LANGER^b a DALMA GYEPESOVÁ^c

^a*Katedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, 832 32 Bratislava, Slovenská republika,*
^b*Department of Inorganic and Environmental Chemistry, Chalmers University of Technology, 41296 Gothenburg, Sweden,*
^c*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, 842 37 Bratislava, Slovenská republika*

V práci¹ boli charakterizované *N*-salicylidénglutamátomeďnaté komplexy obsahujúce ako molekulový ligand imidazol a jeho deriváty. Na základe výsledkov infračervených a elektrónových spektier a vyriešenej štruktúry² východiskového komplexu [Cu(sal-L-glu)(H₂O)₂]-H₂O sa v tejto skupine meďnatých komplexov predpokladalo tetragonálne pyramídálne usporiadanie jeho zložiek. Tento predpoklad sa potvrdil vyriešením kryštálovej a molekulovej štruktúry zlúčenín zloženia Cu(sal-L-glu)(1-Meim) a Cu(sal-L-glu)(2-Meim), kde (sal-L-glu) predstavuje Schiffovu zásadu odvodenú od salicylaldehydu a kyseliny L-glutámovej. Výsledky rtg. analýzy³ potvrdili predpokladané štvorcovo pyramídálne zoskupenie zložiek komplexu, pričom v základni pyramídy je tridentátne koordinovaná Schiffova zásada a štvrté miesto obsadzuje N-donorový atóm derivátu imidazolu. Uvedené štvorcovo planárne usporiadanie ligandov je interakciou s kyslíkom zo susednej komplexnej jednotky doplnené na tetragonálnu pyramídu.

Práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/0508/03.

LITERATÚRA

1. Kohútová M., Valent A., Mišíková E., Mlynarčík D.: Chem. Papers 54, 87 (2000).
2. Krátsmár - Šmogrovič J., Pavelčík F., Soldánová J., Sivý J., Seressová V., Zemlička M.: Z. Naturforsch. 46 b, 1323 (1991).
3. Langer V., Gyepesová D.: nepublikované výsledky.

2L-03

INTERAKCE CYTOSTATICKY AKTIVNÍHO VANADOCENDICHLORIDU S BIOLIGANDY

**JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a
a PETR NACHTIGALL^b**

^aKatedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
e-mail: hohonza@post.cz

Vanadocendichlorid (Cp_2VCl_2) patří mezi cytostaticky aktivní lomené metaloceny (Cp_2MCl_2 M=Ti, V, Nb, Mo) s nepatrnými vedlejšími účinky¹. Jako nejaktivnější se ukázaly komplexy Cp_2TiCl_2 a Cp_2VCl_2 (cit.²). Biologické testy ukazují, že mechanismus cytostatického účinku souvisí s interakcí lomeného metalocenu s DNA nebo s enzymy umožňujícími replikaci DNA. Komplexy karboxylových kyselin a aminokyselin pak můžeme chápat jako modelové sloučeniny pro předpokládanou interakci s proteiny. Tyto komplexy jsou zajímavé i z hlediska strukturálního. Pro řešení strukturálních problémů bylo použito EPR spektroskopie. Tato spektra mají vysokou vypovídací schopnost, pokud se týká vazby kovligand. Obzvláště struktura hyperjemného štěpení jádrem ⁵¹V(I=7/2, 99.6 %) poskytuje cenné informace o míře delokalizace nepárového elektronu na ligandech. V případě interakce vanadocenového fragmentu s nejjednoduššími monokarboxylovými kyselinami byl sledován vliv rozdílného typu karboxylátového ligandu R-COOH (R = -H, -CCl₃, -CF₃). V případě interakce vanadocenového fragmentu s dikarboxylovou kyselinou můžeme očekávat dva typy sloučenin. Komplex s jednou chelátově vázanou dikarboxylovou kyselinou nebo komplex s dvěma monodentátně vázanými dikarboxylovými kyselinami. Rovněž reakci s aminokyselinou může vznikat chelátový komplex nebo komplex s dvěma monodentátně vázanými aminokyselinami. Experiment i teoretické výpočty EPR spekter ukazují, že je možné rozlišit komplexy s pěti- nebo šestičlennými chelátovými cykly od komplexů s monodentátně vázanými dikarboxylovými kyselinami na základě rozdílných konstant hyperjemného štěpení.

Tato práce vznikla s podporou grantu FR 330233 MŠMT.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin.Pharmacol 47, 1 (1994).
2. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).

2L-04

PRÍPRAVA A VLASTNOSTI ANORGANICKO-ORGANICKÝCH HYBRIDNÝCH ZLÚČENÍN NA BÁZE OXOVANADIČNANOV

**D. JONIAKOVÁ^a, P. SCHWENDT^a, R. GYEPES^b
a Z. MIČKA^b**

^aPrírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra anorganickej chémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bPrírodovedecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra anorganické chemie, Albertov 6, 128 43 Praha, Česká republika
e-mail: schwendt@fns.uniba.sk

Anorganicko-organické hybridné zlúčeniny obsahujú väčšinou dva rôzne prechodné kovy, z ktorých jeden tvorí izopolyzlúčeniny (napr. V, Mo). Organickú časť zlúčeniny tvoria organické molekuly, obsahujúce atóm dusíka ako donorový atóm (napr. phen, en, bpy).

Na našom pracovisku sme sa zamerali na prípravu a charakterizáciu zlúčenín, vznikajúcich v systéme $Cu^{II}-1,10-phen-V^V-H_2O$. Doteraz boli pripravené komplexy $[Cu(phen)_2]_4V_{10}O_{29} \cdot 6H_2O$ (cit.¹) a $[Cu(phen)(H_2O)V_2O_6]$ (cit.²). Pripravili sme 7 rôznych nových anorganicko-organických hybridných zlúčenín:

$[Cu(phen)_2Cl]_3H_3V_{10}O_{28} \cdot 7H_2O$ (vyriešená štruktúra) (cit.³), $[Cu(phen)_3](VO_3)_2 \cdot 20H_2O$ (cit.⁴), $[Cu(phen)(VO_3)_2]$ (cit.⁵), $[Cu(phen)_2](VO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (vyriešená štruktúra) (cit.⁵), $[Cu_2(phen)_2V_4O_{12}] \cdot 5H_2O$ (cit.⁴), $[Cu_2(phen)_4V_4O_{12}] \cdot 3H_2O$ (vyriešená štruktúra) (cit.⁵), $[Cu(phen)_3]_2V_4O_{12} \cdot phen \cdot nH_2O$ ($n = 16, 22$) (vyriešená štruktúra) (cit.⁵). Sledovali sme termické vlastnosti niektorých komplexov⁶.

Táto práca vznikla s podporou grantu č.1/8201/01 MŠ SR, Projekt VTS 160/202 SR-ČR.

LITERATÚRA

1. Zhang X. M., Tong M. L., Chen X. M.: Chem. Commun. 2000, 1817, (2000).
2. Nandini Devi R., Zubieta J.: Inorg. Chim. Acta 343, 313 (2003).
3. Rakovský E., Joniaková D., Gyepes R., Schwendt P., Mička Z.: Cryst. Res. Technol., zaslané do tlače.
4. Schwendt P., Joniaková D., Gyepes R., Mička Z.: Solid State Phenom. 90-91, 423, (2003).
5. Joniaková D., Gyepes R., Schwendt P., Mička Z.: pripravené do tlače.
6. Kucsera R., Joniaková D., Žúrková E.: J. Therm. Anal., zaslané do tlače.

2L-05 DEALKYLSILYLAČNÍ A ADIČNÍ REAKCE ALUMAZENU

JIŘÍ LÖBL^a, JIŘÍ PINKAS^a a HERBERT H. ROESKY^b

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika,* ^b*Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, 370 77 Göttingen, Germany*
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

Iminoalany (RAINR)_n jsou sloučeniny, u nichž se výrazně mění stupeň agregace v závislosti na velikosti substituentu R a R'. Reakcí trimethylhliniku s 2,6-diisopropylanilinem byl připraven dosud jediný známý zástupce¹ trimerních poly(N-alkyliminoalanů), 1,3,5 – trimethyl – 2,4,6 – tris (2,6 – diisopropylfenyl) alumazen, a studovali jeho chemickou reaktivitu.

S cílem připravit nové klecovité aluminofosfonáty jsme studovali reakce alumazenu s trimethylsilylestery fosforečných a fosfonových kyselin. Reakce alumazenu s tris(trimethylsilyl) esterem kyseliny fosforečné poskytla produkt², který podle výsledků rentgenové strukturní analýzy představuje aminoaluminofosfát s klecovitou strukturou analogickou adamantanu. Při reakcích alumazenu s trimethylsilylesterem kyseliny methylfosfonové vzniká produkt, který jsme charakterizovali pomocí NMR spektroskopie a rentgenové strukturní analýzy. Ze sterických důvodů zde nedochází ke vzniku adamantoidní sloučeniny, ale vzniká jen bicycklý produkt. Tato molekula představuje model meziprojektu reakce alumazenu s tris(trimethylsilyl)esterem kyseliny fosforečné. Při reakci alumazenu s trimethylsilylesterem kyseliny methansulfonové dochází ke vzniku bicycklého produktu který vytváří pomocí donor-akceptorových vazeb supramolekulární agregát – cyklický hexamer.

Dále jsme studovali reakce alumazenu s organickými nitrily. Ve všech případech dochází ke vzniku aduktů. V závislosti na substituentu dochází ke vzniku bis- nebo tris- aduktů s rozdílnou konfigurací. Produkty reakcí byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenové strukturní analýzy.

Tato práce byla finančně podporována grantem GAČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Waggoner K. M., Power P. P.: J. Am. Chem. Soc. 113, 3385 (1991).
2. Pinkas J., Löbl J., Dastych D., Nečas M., Roesky H. W.: Inorg. Chem. 41, 6914 (2002).

2L-06 STUDIUM PŘÍPRAVY DIFLUORIDU KYSELINY IMIDO-BIS(SÍROVÉ), JEHO ANALOGŮ A SOLÍ TĚCHTO LÁTEK

MARTIN BERAN a JIŘÍ PŘÍHODA

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: vonlibanic@centrum.cz, prihoda@chemi.muni.cz

Práce se zabývá studiem reakcí halogenosírových kyselin s močovinou a kyselinou amidosírovou v prostředí thionylchloridu. Cílem studia bylo navrhnout jednoduchou a levnou syntézu, použitelnou pro průmyslovou výrobu difluoridu kyseliny imido-bis(sírové) (F-SO₂-NH-SO₂-F) (I), resp. jeho draselné soli (F-SO₂-NK-SO₂-F) (II), v čisté formě. Tato sůl se používá jako pevný elektrolyt lithiových akumulátorů.

Dále byly studovány možnosti přípravy vybraných, doposud nepopsaných, solí difluoridu kyseliny imido-bis(sírové). Zejména se jedná o lithnou sůl.

Rovněž byla studována příprava sloučenin analogických (I), např. CF₃-SO₂-NH-SO₂-F, a jejich solí. V literatuře se sice podařilo najít informace o této látce, avšak zmiňovaná syntéza se jeví jako pochybná. K identifikaci produktů studovaných reakcí jsme používali především ¹⁹F-NMR, infračervenou a Ramanovu spektroskopii.

Reakce kyseliny fluorosírové s močovinou v prostředí thionylchloridu vede ke vzniku směsi (I) a fluoridu-chloridu kyseliny imido-bis(sírové). Směs podobného složení byla získána rovněž jako produkt reakce kyseliny fluorosírové s kyselinou amidosírovou v thionylchloridu. V případě reakce kyseliny chlorosírové s kyselinou amidosírovou v thionylchloridu byl produktem čistý dichlorid kyseliny imido-bis(sírové). Další studium těchto reakcí se proto zaměřilo na převod vzniklých produktů na čistou (II). Jako optimální se ukázala být reakce připravených meziprojektů s bezvodým KF bez rozpouštědla při 180 °C. Následná extrakce horké směsi butylacetátem a tetrahydrofuranem vedla k čisté draselné soli difluoridu kyseliny imido-bis(sírové) ve vysokých výtěžcích.

Analogickým způsobem, spočívajícím v reakci trifluormethansulfonamidu s kyselinou chlorosírovou v thionylchloridu a v následné reakci vzniklého meziprojektu s bezvodým fluoridem draselným, byl připraven (fluorosulfonyl)-(trifluoromethylsulfonyl)amid draselný (CF₃-SO₂-NK-SO₂-F) ve vysokém výtěžku. Tento typ reakce se tudíž zdá být vhodný i pro přípravu dalších analog difluoridu kyseliny imido-bis(sírové), resp. jejích solí.

2L-07

X-RAY CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF THE COMPLEXES OF LANTHANIDE INORGANIC SALTS WITH HEXAMETHYLENE -TETRAAMINE**TADEUSZ J. BARTCZAK, RAFAL KRUSZYNSKI, AGATA TRZESOWSKA, and MALGORZATA ZALEWICZ***X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry Group, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, 90-924 Łódź, Poland*

The chemistry of lanthanide complexes, especially containing Ln(III) species, is extensively developed during the last decades¹⁻³. This is mainly caused by wide variety of applications of compounds containing Ln. As example can be used Michael addition, Diels/Alder reaction, asymmetric Aldol reaction, or cleavage of the phosphate ester bond, which are effectively catalysed by chiral Ln(III) complexes in homogeneous reactions⁴⁻⁸. Thus the unravelling the geometry and properties of lanthanides coordination spheres and factors by which they are determined are very meaningful and can lead to generalisation of the catalysts transitions states formation, and projecting new synthetic routes. The lanthanides have the rich coordination geometry, which is not fully known even it is extremely investigated^{9,10}, what raise mostly from difficulties of these compound studies in aqueous solutions or in organic solvents due to strong hydrolytic properties of metal cations and highly oxidative affinity in case of Ln³⁺(cit.²).

It is commonly known that Ln ions radii decrease continually with the increasing of the element atomic number ("lanthanide contraction"), thus the determination of changes or invariability of the coordination sphere with changing the size of ions is crucial importance, because of differences in catalytic properties of compounds within different coordination classes. In this field of research we explore by X-ray methods the complexes of lanthanide inorganic salts with hexamethylenetetraamine (HMTA) in the outer coordination sphere^{11,12}. This model compounds are very beneficial, because in the structure coparticipates the hydrated inorganic salts creating inner coordination sphere and HMTA molecules which are rich in tetrahedral nitrogen atoms with two lone electron pairs and thus can create multiple hydrogen bonds, like in mentioned organic synthesis reactions. In different salts the coordination sphere present different geometrical behaviour. For example the coordination sphere geometry of Ln chloride complexes is the same through whole lanthanide group¹³, and for nitrate complexes it adopts three different polyhedrons: tetradecahedron (La-Nd), tricapped trigonal prism (Sm-Gd) and bicapped trigonal prism (Dy-Lu)¹⁴.

This study was created with the support of KBN grant No. 7T09B 110 21.

REFERENCES

1. Hou Z., Wakatsuki Y.: *Coord. Chem. Rev.* 231, 1 (2002). And references therein.
2. Kritikos M., Ma G., Bodor A., Glaser J.: *Inorganica Chimica Acta* 331, 224 (2002). And references therein.
3. Bombieri G., Del Pra A., Benetollo F., Zinner K., Araujo

- Melo D. M., Belarmino L. D., Vicentini G.: *Inorganica Chimica Acta* 348, 254 (2003). And references therein.
4. Jacobsen E. N., Pfaltz A., Yamamoto H. (Eds.): *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Springer, New York 1999. And references therein.
5. Carmona D., Lamata M. P., Oro L. A., *Coord. Chem. Rev.* 200-202, 717 (2000). And references therein.
6. Mikami K., Terada M., Matsuzawa H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 41, 3554 (2002). And references therein.
7. Morrow J. R., Butterery L. A., Shelton V. M., Berback K. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1903 (1992). And references therein.
8. Epstein D. M., Chappell L. L., Khalili H., Supkowski R. M., Horrocks W. D., Morrow J.R.: *Inorg. Chem.* 39, 2130 (2000). And references therein.
9. Wang H., Zhao S., Quia P., Dai J., Cao Z., Yu K.: *Polyhedron* 14, 407 (1995). And references therein.
10. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L., Valkonen J.: *Inorg. Chem.* 19, 1207 (1980). And references therein.
11. Zalewicz M., Bartzak T. J.: *J. Cryst. Spectrosc. Res.* 23, 417 (1993).
12. Oczko G., Zalewicz M.: *J. Mol. Struct.* 407, 63 (1997).
13. Bartzak T. J., Zalewicz M.: Unpublished results.
14. Bartzak T. J., Kruszynski R., Zalewicz M.: *Acta Cryst. A* 58, c129 (2002).

2L-08

PENTACOORDINATED COPPER(II) COMPOUNDS AND STRUCTURAL CRITERIA DESCRIBING THE SHAPE OF THEIR COORDINATION POLYHEDRON**IVAN POTOČŇÁK, KLÁRA BALOGHOVÁ, and MILAN BURČÁK**

*Institute of Chemical Sciences, University of P. J. Šafárik, Department of Inorganic Chemistry, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovak Republic
e-mail: potocnak@kosice.upjs.sk, klarabaloghova@zoznam.sk, burcakm@kosice.upjs.sk*

Understanding the shape of coordination polyhedra (SCP) in the case of five-coordination is one of the pertaining problems of coordination chemistry and, therefore, a number of different structural parameters have been used in the past to describe the geometries of five-coordinated compounds. With the aim to verify the reliability of these parameters and to choose the best one, we have previously studied structures of coordination compounds containing [Cu(L)₂X]⁺ cation, where L = 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine, and X = pseudohalogenide anions^{1,2}. In this contribution we widen the series by the compounds with X = Cl⁻, Br⁻ or I⁻ anion and discuss the shape of their coordination polyhedron, which is more or less distorted trigonal-bipyramidal. Moreover, we describe newly devised criterion, which is based on the distance of the copper atom from the basal plane of a square pyramid and we verify this criterion by its comparing with the sum of angular deviations³ and the τ parameter⁴.

This work was supported by the VEGA 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants.

REFERENCES

1. Potočník I., Dunaj-Jurčo M., Mikloš D., Jäger L.: Monatshefte für Chemie 132, 315 (2001), and citation therein.
2. Potočník I., Dunaj-Jurčo M., Mikloš D.: *Development of Materials Science in Research and Education*, Gabčíkovo 1999, p. 59.
3. Holmes R. R., Deiters J. A.: J. Am. Chem. Soc., 3318 (1977).
4. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1349 (1984).

2L-09

SYNTEZA A STRUKTURA NOVÝCH DERIVÁTŮ
CYKLO-TRIFOSFAZENŮ

**LENKA JABLONSKÁ^a, JAN TARABA^a,
DALIBOR DASTYCH^a a JIŘÍ PŘÍHODA^{b*}**

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, ^bKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: lenka.jablonska@email.cz, prihoda@chemi.muni.cz

Fosfazeny, které obsahují ve své molekule pravidelně se střídající atomy fosforu a dusíku, jsou významnou skupinou sloučenin v chemii fosforu. Studiu cyklo-trifosfazenů je věnována pozornost již od 19. století, kdy byly některé z nich poprvé připraveny^{1,2}.

Amidoderiváty hexachloro-cyklo-trifosfazenu³ byly zvoleny jako výchozí látky pro přípravu nových, dosud nepopsaných fenoxamidoderivátů, které by následně mohly být využity jako prekurzory pro syntézu složitějších cyklických sloučenin. Připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí fyzikálně-chemických metod vhodných pro studium struktury látek (NMR, MS, IČ a RTG strukturní analýza).

LITERATURA

1. Liebig J., Wöhler F.: Ann. Chem. 11, 139 (1834).
2. Rose H.: Ann. Chem. 11, 131 (1834).
3. Alberti M., Břínek J., Marek J.: Z. anorg. allg. Chem. 623, 637 (1997).

2L-10

INSERTION OF ARSENIC INTO NINE- AND TEN-
VERTEX DICARBABORANES

**LIBOR MIKULÁŠEK^{a,b}, BOHUMÍR GRÜNER^a,
and BOHUMIL ŠTÍBR^a**

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež, Czech Republic, ^bFaculty of education of Jan Evangelista Purkyně University, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Czech Republic
e-mail: mikulas@iic.cas.cz, mikulasek@pf.ujep.cz

Some arsa- analogues of nido 7,8,9,10-C₄B₇H₁₁ tetracarborane series was prepared by insertion of arsenic into the various dicarbaboranes using two decades old method developed by Todd and Little based on reactions between borane or carborane anions and P(III) or As(III) halides in the presence of dehydrohalogenation agents (usually Et₃N, recently PS)^{1,2}. After the isolation of nido-7,8,9,11-As₂C₂B₇H₉, nido-7,9,8,10-As₂C₂B₇H₉ and nido-7,8,9,10-As₂C₂B₇H₉ together with their halogenderivatives³, the synthesis of nido-7,8,9-AsC₂B₈H₁₁, nido-[7,8,9-AsC₂B₈H₁₀]⁻, nido-7,8,11-AsC₂B₈H₁₁, nido-[7,8,11-AsC₂B₈H₁₀]⁻ was managed.

All new individual compounds were characterized by mass spectrometry and multinuclear (¹¹B, ¹H and ¹³C) spectroscopy combined with two-dimensional [¹¹B-¹¹B]-COSY NMR measurements and some of them were also determined by X-ray diffraction analysis.

All theoretically possible structures including the really prepared molecules were geometry-optimised at the DFT-B3LYP/6-31G* level.

Supports from the Ministry of Education of the Czech Republic (Project LN00A028) is kindly appreciated. We are also grateful to Dr. J. Fusek for the NMR spectra, Dr. Císařová for X-ray analysis and Dr. Z. Plzák for the mass spectra.

REFERENCES

1. Todd L. J.: in *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Eds. Wilkinson G., Stone F. G. A., Abel E., Pergamon 1982, Part I, p. 543.
2. Todd L. J.: in *Metal. Interactions With Boron*. Clusters, Ed. R. N. Grimes, Plenum, New York 1982, p. 145.
3. Mikulášek L., Grüner B., Císařová I., Štíbr B.: Dalton Trans. 7, 1332 (2003).

2L-11

VÝZKUM A VÝVOJ TECHNOLOGIE VYSOCE
ČISTÉHO SÍRANU AMONNO-HLINITÉHO

**LUKÁŠ HORA^a, JOSEF KOZLER^a, ALENA RODOVÁ^a
a JIŘÍ HOSTOMSKÝ^b**

^aVýzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Revoluční 84, Ústí nad Labem, Česká republika, ^bÚstav anorganické chemie AV ČR, Řež, Česká republika
e-mail: lukas.hora@vuanch, hostom@iic.cas.cz

V současné době je vysoce čistý dodekahydrát síranu

amonno-hlinitého (dále kamencec) v České republice vyráběn technologií vycházející z rozpouštění kovového hliníku v kyselině sírové. Následuje amoniakalizace roztoku síranu hlinitého kapalným amoniakem a po ochlazení vzniklého roztoku dojde k vyloučení krystalů kamencec.

Cílem našeho projektu bylo vyvinout technologii výroby vysoce čistého kamencec, který by byl dále využitelný pro výrobu oxidu hlinitého pro syntetické monokrystaly, pro keramiku včetně transparentní a pro katalyzátory organických syntéz.

Velkou nevýhodou stávající technologie je značně časově a energeticky náročná fáze rozpouštění kovového hliníku. Současně dochází při rozpouštění i ke vzniku plynného vodíku, který vedle tepelných ztrát představuje i ekologický problém.

K zamezení těchto nežádoucích faktorů byla výchozí hliníkatá surovina, kovový hliník, nahrazena hydroxidem hlinitým. Jak se ukázalo, má hydroxid hlinitý řadu výhod – výrazné zkrácení doby rozpouštění, eliminace vzniku nežádoucího vodíku, možnost poměrně přesného nastavení poměru Al/SO₄.

Při procesu amoniakalizace bylo velice důležité dosáhnout optimálního poměru NH₄/Al, aby při krystalizaci došlo ke vzniku kamencec s co největším výtěžkem. Tento poměr byl charakterizován hodnotou pH roztoku po skončení amoniakalizace. V procesu krystalizace byl navržen režim probíhající podle zvolené teplotní křivky. Tím bylo možné použít poměrně rychlého ochlazení při zachování vysoké čistoty vzniklého kamencec. Vysoké kvality vyrobeného kamencec lze dosáhnout pouze důkladným promýváním získaných krystalů po jejich separaci z mateného roztoku.

Tato práce vznikla s podporou grantu MPO ČR ev. č. FA-E3/021.

2L-12

STANOVENÍ NELINEÁRNÍHO INDEXU LOMU n_2 EXPONOVANÝCH A NEEPONOVANÝCH TENKÝCH VRSTEV SYSTÉMU As-Ge-S

RADEK STON a MIROSLAV VLČEK

*Katedra obecné a anorganické chemie FCHT, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: radek.ston@upce.cz*

Chalkogenidová skla jako nelineární média s vysokými hodnotami nelineárního indexu lomu n_2 , jsou materiály vhodné pro potencionální využití v telekomunikační technice jako ultrarychlé optické spínače či pasivní prvky NOLM, neboť např. hodnota nelineárního indexu lomu As₄₀S₆₀ vlákna je 80-krát větší než čistého křemene při vlnové délce 1.5 μm. Naším cílem bylo vedle stanovení dalších optických parametrů (optické šířky zakázaného pásu E_{opt}^s , spektrální závislosti lineárního indexu lomu n a absorpčního koeficientu α) chalkogenidových skel systému As_{40-x}Ge_xS₆₀ ($x = 0, 10, 20, 30, 40$) určit i hodnoty nelineárního indexu lomu n_2 a případné fotoindukované změny všech těchto optických parametrů.

Objemové vzorky daného složení byly připraveny přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Metodou vakuového napařování byly připraveny z objemových vzorků tenké vrstvy

na podložní mikroskopická sklička. Tenké vrstvy byly exponovány halogenovou lampou (250 W a $I = 10 \text{ mW cm}^{-2}$). Optické vlastnosti tenkých vrstev a objemových skel (n , α , E_{opt}^s) daného složení byly stanoveny Swanepoelovou metodou z měření optické propustnosti vzorků na UV-VIS spektrometru Jasco V-570. Nelineární index lomu n_2 objemových vzorků, čerstvě napařených a exponovaných tenkých vrstev byl stanoven z Bolingova vztahu mezi nelineárním indexem lomu n_2 a lineárním indexem lomu n vycházejícího z Wemple-DiDomenicovy modelu jednoduchého oscilátoru a z relace mezi lineárním indexem lomu n a nelineární optickou susceptibilitou χ využívající Millerova zákona.

Bylo prokázáno, že již malá substituce arsenu germaniem ve stechiometrickém As₄₀S₆₀ vede k potlačení fotoindukovaného růstu nelineárního indexu lomu n_2 pozorovaného u vzorku binárního systému As₄₀S₆₀. Vyšší koncentrace Ge ve složení vrstev pak dokonce vedou k poklesu hodnot parametru nelineárního indexu lomu n_2 expozicí. Zjištění, že přidávkem Ge do složení skel systému As-S lze eliminovat, resp. obracet charakter expozicí indukovaných změn nelineárního indexu lomu n_2 , může být technicky zajímavé zejména při aplikacích, kde se vyžaduje konstantní hodnota nelineárního indexu lomu n_2 .

Tato práce byla finančně podporována MŠMT, grant č. ME471.

2L-13

STRUCTURAL ASPECTS OF Cu(II) COMPLEXES WITH BIO-ACTIVE LIGANDS

MARIAN KOMAN, MILAN MELNÍK, and JÁN MONCOE

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: koman@cvt.stuba.sk*

It is well known that some metals have in biological systems very important role and copper is not exception. Bioactivity of copper in biosystems is in quite range. Major roles for copper in physiological processes comprise requirements for the formation of blood and its presence in many oxidation enzymes. Also, it is well known that copper atom itself, as well as with a suitable combination of ligands, display an antirheumatic activity. Copper carboxylates are of such important group.

Copper(II) carboxylates have been the subject of numerous investigations, especially with nitrogen donor ligands¹. Some carboxylic acids and their derivatives also play an important role in biological processes^{2,3,4}. In order to better understand some aspects of copper(II) atom - drug interaction, we have studied the complexation of bioactive ligands.

Over three hundred new Cu(II) coordination compounds with bio-active ligands were prepared by us. On the ground the crystal and molecular structures of 55 new copper(II) coordination compounds with the composition of CuX₂L and CuX₂L₂ (fenamates, propionates and salicylates, as well as their derivatives) and L = nicotinamide, N,N-diethylnicotinamide, 2,6-dimethanolpyridine, 2-, 3- or 4-pyridincarbinol, was outline

the scheme of their structural types.

Crystal structures of copper(II) carboxylates in the scheme can be classified into a several structural types. Different coordination modes of carboxylato groups lead to the formation of mononuclear, binuclear (partly tetranuclear) and polynuclear structures. From the evident trends in the scheme of the structural types, it is possible to predict with a high probability, the structure of new compounds with a similar type of ligands. X-ray analysis of $[\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2\text{sal})_2(\text{Et}_2\text{nia})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{3,5-Br}_2\text{sal} = \text{3,5-dibromosalicylate}$ and $\text{Et}_2\text{nia} = N,N\text{-diethylnicotinamide}$) shows, that the Et_2nia is a non-chelated bidentate (Fig. 1), which is first example, in which the Et_2nia serve as a bridge and create a polymeric structure. In all other $\text{Cu}(\text{II})$ complexes of the general formula $\text{CuX}_2(\text{Et}_2\text{nia})_2$, each Et_2nia ligand coordinated only by N atom of the pyridine ring.

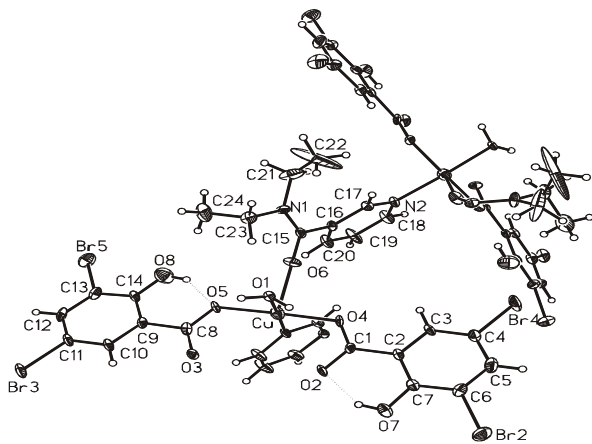


Fig. 1. The molecular structure of $[\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2\text{sal})_2(\text{Et}_2\text{nia})(\text{H}_2\text{O})]$

Structural data of $[\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2\text{sal})_2(\text{Et}_2\text{nia})(\text{H}_2\text{O})]$ are discussed and correlated with those found in familiar copper(II) complexes.

REFERENCES

1. (a) Melník M.: *Coord. Chem. Rev.* 42, 259 (1982). (b) Kato M., Muto Y.: *Ibid.* 92, 45 (1988).
2. Kozlevčar B., Lah N., Leban I.: *Croat. Chim. Acta* 73, 733 (2000).
3. Melník M., Koman M., Hudecová D., Moncol J., Dudová M., Glowiak T., Mrozinski J., Holloway C.: *Inorg. Chim. Acta* 308, 1 (2000).
4. Koman M., Melník M., Moncol J., Glowiak T.: *Inorg. Chem. Comm.* 3, 489 (2000).
5. Moncol J., Palicová M., Segřa P., Koman M., Melník M., Valko M., Glowiak T.: *Polyhedron* 21, 365 (2002).

2L-14

ŠTRUKTÚRA KYANOSTRIEBORNANOV

**JOZEF CHOMIČ^a, JURAJ ČERNÁK^a
a ĽUBICA TRIŠČÍKOVÁ^b**

^a*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika,* ^b*KM FPV ŽU, Hurbanova 15, 010 26 Žilina, Slovenská republika*
e-mail: chomic@kosice.upjs.sk

Koordináciou kyano liganda na atóm $\text{Ag}(\text{I})$ sa môžu tvoriť lineárny anión $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, jeho dimérny kondenzát $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]$, anión $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, ako aj anióny polymérneho charakteru. Navyše, jednotlivé anióny môžu v štruktúrach vystupovať vo funkcii diskretného aniónu, jednofunkčného liganda, alebo mostikového liganda. Analýzou údajov o reálnych kryštálových štruktúrach sa pozorovali nasledovné kombinácie spôsobov viazania horeuvedených častíc:

1. diskretný anión; 2. jednofunkčný ligand; 3. mostikový ligand; 4. diskretný anión a mostikový ligand; 5. jednofunkčný a mostikový ligand; 6. jednofunkčný ligand a diskretný anión; 7. štruktúry so zoskupením $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]$; 8. štruktúry s koordináciou $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; 9. štruktúry s tetraedrickou koordináciou atómu $\text{Ag}(\text{I})$; 10. štruktúry obsahujúce izokyanidy.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0447/03.

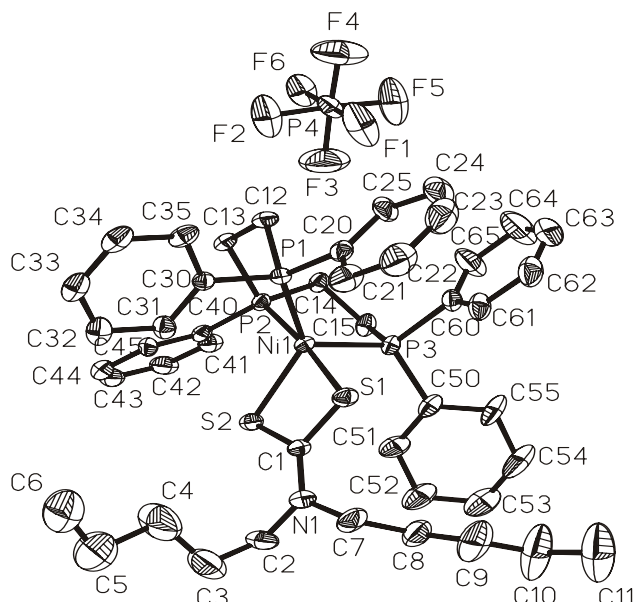
2L-15

STRUKTURA NOVÉHO KOMPLEXU S NiP_3S_2 CHROMOFOROM

**JIRÍ KAMENÍČEK, BORIS CVEK
a RICHARD PASTOREK**

Katedra anorganickej chémie PřF UP, Křížkovského 10, 77147 Olomouc, Česká republika
e-mail: kamen@risc.upol.cz

V rámci systematického štúdia nesymetrických dithiokarbamátových $\text{Ni}(\text{II})$ komplexů s ďalšími S- a P-donorovými ligandami bola syntetizovaná nová komplexná sloučenina o složení $[\text{Ni}(\text{dpdte})(\text{triphos})](\text{PF}_6)$, $\text{dpdte} = \text{dipentylidithiokarbamát } \text{S}_2\text{C}_{11}\text{N}^+$, $\text{triphos} = \text{bis}(2\text{-difenylfosfinoethyl})\text{fenylfosfín } \text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_3$ (obr. 1). Látka bola pripravená reakciou východného komplexu $[\text{Ni}(\text{dpdte})_2]$ s ligandom triphos a KPF_6 (molárny pomer 1:1:1) v smesi aceton : methanol (1:1). Výsledky fyzikálne chemického štúdia včetně monokrystalové rentgenostruktúrne analýzy potvrdily, že centrálny atóm niklu se nachází v NiP_3S_2 chromoforu s koordinačným číslom 5, ktoré je u tohoto typu komplexu veľmi neobvyklé a že skupina PF_6 leží zcela mimo koordinačnú sféru centrálného atómu. V prednáške bude podrobne rozobraná syntéza uvedenej látky i závery plynoucí z fyzikálne chemického štúdia včetně rentgenostruktúrne analýzy.

Obr. 1. Molekula komplexu [Ni(dpdc)(triphos)](PF₆)

2L-16 SYNTÉZA A STRUKTURA DONORY STABILIZOVANÝCH KATIONTŮ [B·POX₂]⁺, [B₂·POX]²⁺ A [B₃·PO]³⁺ (X = F, Cl, Br, B = 4-DIMETHYLAMINOPYRIDIN)

PAVEL ROVNANÍK, JAN TARABA a MILOŠ ČERNÍK

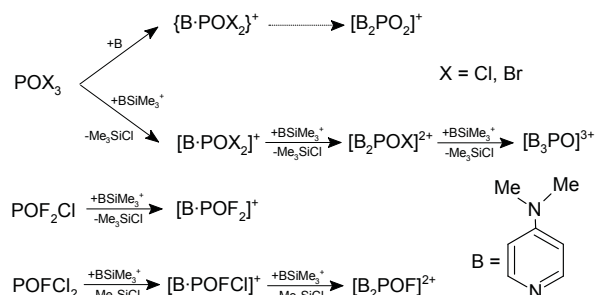
*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta
Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: pauli@mail.muni.cz*

Reakcí 4-dimethylaminopyridinu (B) s POCl₃ v molárním poměru 3:1 byla připravena oniová sůl [OP(B)₃]⁺[Cl⁻]₃¹.

V rámci našeho studia této reakce však byla jako konečný produkt identifikována a rtg. strukturní analýzou charakterizována sloučenina [B₂PO₂]⁺Cl⁻, obsahující kation dioxofosfonia, [PO₂]⁺, stabilizovaný dvěma molekulami donorů². Studium reakčního mechanismu pomocí ³¹P NMR spektroskopie vedlo k závěru, že úvodní stádium reakce představuje tvorba iontového páru [B·POCl₂]⁺Cl⁻. Sloučeninu však nebylo možné izolovat, protože se za daných podmínek účastní následných reakcí provázených intermolekulární výměnou Cl/O ligandů.

Příprava prvé soli s kationtem [B·POCl₂]⁺ se proto zdařila až poté, když byl náboj kationtu kompenzující Cl⁻ nahrazen jiným, méně bazickým aniontem. Místo volné báze byl proto k reakci s POCl₃ použit trifluoromethansulfonan *N*-trimethylsilyl-4-dimethylaminopyridinia. S tímto reaktantem pak bylo možné uskutečnit částečnou nebo úplnou substituci chloru v POCl₃ molekulami báze za vzniku trifluoromethansulfonanů donory stabilizovaných kationtů [B·POCl₂]⁺, [B₂·POCl]²⁺ a v [1] předpokládaného [B₃·PO]³⁺. Analogicky je možné substituovat rovněž atomy bromu

v POBr₃ anebo atomy chloru v chloridech-fluoridech fosforu, POF₂Cl a POFCl₂. Vazba P–F je v uvedených smíšených halogenidech i v POF₃ vůči substituci rezistentní i při teplotách do 100 °C.



LITERATURA

- Weiss R., Engel S.: *Synthesis* 10, 1077 (1991).
- Rovnaník P., Černík M., Žák Z.: *Chem. listy*, 54. sjezd chemických společností, Brno 2002.

2L-17 INTERKALÁTY FOSFOREČNANU VANADYLU S ORGANICKÝMI KYSLÍKATÝMI DONORY

**LUĐVÍK BENEŠ, VÍTEŽSLAV ZIMA
a KLÁRA MELÁNOVÁ**

*Společná laboratoř chemie pevných látek ÚMCh a Univerzity
Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: ludvik.benes@upce.cz*

α_1 modifikace fosforečnanu vanadylu je vrstevnatá látka schopná koordinovat Lewisovy báze a vytvářet interkalační sloučeniny. Nejběžnějším takovým interkalátem je VOPO₄·2H₂O, ve kterém je jedna molekula vody vázána donor-akceptorovou vazbou k atomu vanadu. Byly studovány interkaláty s neutrálními organickými hosty obsahujícími hydroxylovou, etherickou nebo karbonylovou skupinu. Je diskutováno složení, uspořádání hostěných molekul v mezivrstevném prostoru, teplotní stabilita a stabilita na vzduchu jednotlivých interkalátů v závislosti na charakteru funkčních skupin, jejich počtu a umístění v molekule pro:

- hosty obsahující hydroxylovou skupinu – alifatické alkoholy, alkoholy s rozvětvenými řetězci, nenasycené alkoholy, 1,ω- a 1,2-dioly;
- hosty obsahující ketonickou skupinu – aceton, benzochinon, alifatické a aromatické aldehydy;
- hosty obsahující etherickou skupinu – diethylether a cyklické ethery;
- hosty obsahující dvě různé funkční skupiny – polyethylenglykoly, karboxylové kyseliny, laktony.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 202/01/0520.

2L-18

**INTERKALACE γ -BUTYOLAKTONU
DO FOSFOREČNANU VANADYLU A ARSENIČNANU
NIOBYLU**

**KLÁRA MELÁNOVÁ^a, LUDVÍK BENEŠ^a,
VÍTĚZSLAV ZIMA^a, MIROSLAVA TRCHOVÁ^b
a JIŘÍ DYBAL^b**

^aSpolečná laboratoř chemie pevných látek ÚMCh a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice, Česká republika,
^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám 2, 162 06 Praha, Česká republika
e-mail: klara.melanova@upce.cz

Nové interkaláty fosforečnanu vanadylu a arseničnanu niobylu s γ -butyrolaktonem byly připraveny náhradou molekul 1-propanolu v $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ a $\text{NbOAsO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Oba interkaláty jsou stabilní na vzduchu. Složení interkalátů bylo určeno elementární analýzou (C, H): pro $\text{VOPO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ vypočteno 19.37 % C a 2.44 % H; nalezeno 19.61 % C a 2.39 % H; pro $\text{NbOAsO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ vypočteno 14.39 % C a 1.81 % H; nalezeno 14.25 % C a 1.87 % H. V difraktogramu interkalátu fosforečnanu vanadylu jsou kromě série ostrých (00l) difrakčních linií přítomny i difrakční linie typu (hkl), což svědčí o vzniku pravidelné struktury. U interkalátu arseničnanu niobylu jsou difrakční čáry (hkl) rozšířeny. Mřížkové parametry tetragonální struktury jsou $a = 6.2163(8)$ Å, $c = 9.6681(9)$ Å pro interkalát VOPO_4 a $a = 6.6557(8)$ Å, $c = 9.805(3)$ Å pro interkalát NbOAsO_4 .

Charakter vazby mezi γ -butyrolaktonem a vrstvou hostitele byl studován pomocí IČ a Ramanových spekter.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 202/01/0520.

2L-19

KOORDINAČNÉ SUPERMOLEKULY $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$

GREGOR ONDREJOVIČ a ADELA KOTOČOVÁ

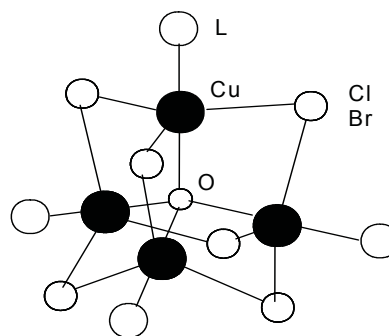
Katedra anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: ondrejov@chtf.stuba.sk

Komplexné molekuly typu $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ možno pokladať za koordinačné supermolekuly. Ich štruktúra pozostáva z troch druhov navzájom sa prestupujúcich polyédrov: koordinačného tetraédra OCu_4 , nekoordinačného oktaédra OX_6 a štyroch koordinačných trigonálnych bipyramid CuOX_3L (obr. 1). Takúto molekulovú štruktúru potvrdila röntgenová štruktúrna analýza 32 chlorokomplexov, 4 bromokomplexov a 1 trichlorotribromokomplexu. V týchto komplexoch bolo 7 O-donorových a 21 N-donorových ligandov L najrozmanitejšej veľkosti a väzbových vlastností. Intramolekulové valenčné interakcie sprevádzajú zložité intermolekulové nevalenčné interakcie, do ktorých sa často zapájajú (v 18 prípadoch) aj solvátované molekuly rozpúšťadiel. Ich vlastností možno meniť zamenou ligandov X (Cl, Br) a L (N-, P-, As-, Sb-, O-, S-donorové ligandy).

Koordinačné supermolekuly $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ majú tri pozoruhodné vlastnosti, ktoré sme podrobnejšie analyzovali. V prvom rade ide o znášanlivosť malých i veľkých deformácií molekulových polyédrov¹, bez hrozby zániku vlastnej štruktúry. Kým objemný trifenyfosfánoxid prakticky deformačne nepôsobí, pyridín a najmä 2-metylpyridín patria k najviac deformujúcim ligandom. Piperidín a nikotín vyvolávajú značnú deformáciu koordinačného tetraédra OCu_4 , 7-azaindol, 1-metylimidazol a dietylnikotín významne ovplyvňujú deformáciu nekoordinačného oktaédra OX_6 . Pôvod deformácií môže byť zložitý. Napríklad, deformácie polyédrov v molekule $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{py})_4$ sa pripisujú sterickým potrebám koordinovaného pyridínu, ale v molekule $\text{Cu}_4\text{OBr}_6(\text{py})_4$ sú deformácie pravdepodobne výsledkom medzimolekulového odpudzovania.

Druhou významnou vlastnosťou koordinačných supermolekúl $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ je ich veľká tolerancia rozdielov v redoxných účinkoch mostíkových X i koncových ligandov L. Redoxný vplyv sme menili zamenou ligandov X (Cl, Br) i L (N-, P-, As-, Sb-, O-, S-donorové ligandy). Chloroligandy a N- a O-donorové ligandy výrazne stabilizujú oxidačný stav Cu(II). Ich koordinačné supermolekuly sa prakticky zahrievaním redoxne nerozkladajú. Bromoligandy a P-, As-, Sb- a S-donorové ligandy ako sú trifenylderiváty fosfánu, stibánu a bizmutánu, ako aj tiomočovina a jej deriváty spôsobujú redoxný rozklad supermolekúl² za vzniku Cu(I) už pri pomerne nízkych teplotách (20 až 95 °C). Redoxné vlastnosti supermolekúl v nitrometáne, ako ukazujú polvlnové potenciály, závisia od donorovo-akceptorových vlastností ligandov L, pričom bromokomplexy majú väčšie kladné hodnoty polvlnových potenciálov ako chlorokomplexy.

Treťou významnou vlastnosťou koordinačných supermolekúl $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$ je ich elektrónová flexibilita - prenášanie elektrónovej hustoty medzi ligandmi prostredníctvom centrálného atómu. Vypracovali sme metódu³, ktorá umožňuje z experimentálnych údajov vypočítať čiastkové náboje na ligandoch, centrálnych atómoch medi i na stredovom atóme kyslíka. Podľa hodnôt čiastkových nábojov na ligandoch sa ukázalo, že nasýtené N-donorové ligandy pyrrolidín, piperidín a chinuklidín sú slabé donory elektrónov, nenasýtené N-donory pyridín a najmä 4-metylpyridín sú silné donory, pričom 3-metylpyridín je celkovo veľmi slabý akceptor a izochinolín veľmi silný akceptor. Imidazol je silný donor, ale jeho deriváty 1-metyl-, 1-etyl- a benzimidazol sú pomerne silné akceptory.



LITERATÚRA

1. Jorík V., Koman M., Makáňová D., Mikloš D., Broškovičová A., Ondrejovič G.: *Polyhedron* 15, 3129 (1996).
2. Ondrejovič G., Valigura D., Makáňová D., Koman M., Kotočová A., Jorík V., Broškovičová A.: *New J. Chem.* 21, 661 (1997).
3. Ondrejovič G., Kotočová A.: *Chem. Pap.* 55, 221 (2001).

2L-20

OXIDOVÉ MOLEKULY (KLASTERY) M_xO_y
V SPEKTROSKOPICKEJ PLAZME ISKRY
A PERIODICKEJ SÚSTAVE

T. GÁL, A. HEGEDŮSOVÁ a L. MORVAY

Katedra fyziky, Fakulta prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika
e-mail: tgál@ukf.sk

Atómy rôznych chemických prvkov nevytvárajú len molekuly s pomerne veľkou stabilitou, ktoré slúžia ako najmenšie a pre danú látku chemicky najcharakteristickejšie základné zložky rôznych makroskopických látok (pary – plyny, kvapaliny, skupina tuhých rôznych organických a anorganických látok). V posledných desaťročiach sa podarilo stotožniť také polyatómové častice, ktoré nezodpovedajú spomínanej všeobecnej molekulovej teórie. Tieto polyatómové častice nazývame vo fyzike aj v chémii klastermi^{1,2}.

Významnou experimentálnou metódou výskumu klasterov je hmotnostná spektrometria. Pomocou tejto metódy je možné spoľahlivo určiť neznáme polyatómové častice, ich relatívne zaastúpenie a termodynamické parametre potrebné k určeniu ich štruktúrálnej vlastnosti.

Na začiatku 60-tich rokov náš výskum bol zameraný na zdokonaľovanie určitých plazmotechnologických procesov. Postupne sme venovali pozornosť základnému výskumu: skúmaniu vertikálnych a diagonálnych zmien elementárnych vlastností prvkov periodickej sústavy, odzrkadľujúce sa aj vo výsledkoch klasterovej chémie³. Boli vykonané ďalšie hmotnostnospektrometrické vyšetrenia s vysokou presnosťou a citlivosťou a rozšírená práca aj na dôkaz existencie diagonálnych príbuzností prvkov (Be-Al, B-Si-As).

Po identifikácii molekulových iónov (klasterov) bola zistená korelácia medzi chemickými vlastnosťami a náklonnosťou prvkov periodickej sústavy a vytváraním klasterov M_xO_y týchto prvkov.

LITERATÚRA

1. Cornides I., Gál T.: *High Temp. Sci.* 10, 171 (1978).
2. Kordis J., Gingerich K. A. J.: *Chem. Phys.* 66, 483 (1997).
3. Gál T., Sidó Sz., Cornides I.: *Rapid Com. in Mass Spekt.* 10, 465 (1996).

2L-21

VYUŽITÍ SILANOLŮ K PŘÍPRAVĚ MOLEKULÁRNÍCH
METALOSILIKÁTOVÝCH SLOUČENINZUZANA BRLEJOVÁ^a, JIŘÍ PINKAS^{a*}
a HERBERT W. ROESKY^b

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika,* ^b*Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, 37077 Göttingen, Germany*
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

Molekulární metalosilikátové sloučeniny slouží jako modelové látky pro studium heterogenních katalytických systémů a dále jako strukturní analoga stavebních jednotek zeolitů. Pokud při přípravě těchto sloučenin vycházíme ze silantriolů¹, $RSi(OH)_3$ (R = organický substituent), získáme klecovité metalosilikátové sloučeniny. Použití silandiolů², $R_2Si(OH)_2$, vede obvykle k cyklickým sloučeninám.

My jsme se zaměřili především na reakce silantriolu - *N*-trimethylsilyl-*N*-trihydroxysilyl-2,6-diisopropylanilinu se sloučeninami typu $M(OR)_n$ ($n = 3, 4$) nebo $RMCl_3$, kde M může být například křemík, bor, titan a jiné prvky kovového i nekovového charakteru. Jako příklad lze uvést reakce výše uvedeného silantriolu s $RSiCl_3$, kde R = Ph, *t*Bu, Me a H, za přítomnosti triethylaminu či pyridinu jako akceptoru chlorovodíku.

Dále jsme se zabývali přípravou nových silandiolů obecného vzorce $R'Si(OH)_2$ a jejich následnými reakcemi s vhodnými reakčními partnery tak, aby vznikaly cyklické metalosilikátové sloučeniny. Tyto sloučeniny jsme charakterizovali pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy a u některých sloučenin jsme potvrdili jejich molekulovou strukturu pomocí RTG strukturní analýzy.

Tato práce byla finančně podporována GAČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M. G., Roesky H. W.: *Chem. Rev.* 96, 2205 (1996).
2. Chandrasekhar V., Nagendran S., Butcher R. J.: *Organometallics* 18, 4488 (1999).

2L-22

OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY MOLEKULÁRNÍCH
KUBICKÝCH HLINITOFOSFONÁTŮJAN KRATOCHVÍL^a, JIŘÍ PINKAS^{a*}
a HERBERT W. ROESKY^b

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika,* ^b*Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, 370 77 Göttingen, Germany*
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

Třidimenzionální a vrstevnaté metalofosfonáty jsou sloučeniny, které kromě fosfonátových jednotek obsahují ve své

struktúre kov ve vazbách M-O-P. Tyto hybridní anorganicko-organické materiály lze použít jako iontové vodiče, membrány s póry o průměru odpovídajícímu velikosti molekul (molekulová síta), sorbenty a katalyzátory. Naším cílem je připravit molekulární hlinitofosfonáty jako modelové sloučeniny pro stavební jednotky a studovat jejich chemické a spektroskopické vlastnosti.

Prováděli jsme reakce cyklohexylfosfonové kyseliny s trimethylhliníkem, triethylhliníkem a triisobutylhliníkem a reprodukovali jsme již publikovanou reakci¹ *terc*butylfosfonové kyseliny s *isobutyl*hliníkem za různých experimentálních podmínek v bezvodých organických rozpouštědlech s cílem optimalizovat syntézu a připravit příslušné tetramerní molekulární hlinitofosfonáty v analytické čistotě. Produkty reakcí jsme studovali pomocí spektroskopických metod (IR, NMR, MS). Podařilo se nám optimalizovat syntézu [C₆H₁₁PO₃AlEt]₄, [C₆H₁₁PO₃Al^{*i*}Bu]₄ a [C^{*i*}BuPO₃Al^{*i*}Bu]₄ tak, že vzniká pouze tetramer bez dalších polymerních produktů. Připravené molekulární aluminofosfonáty chceme podrobit dalším reakcím, které mohou vést k novým hybridním anorganicko-organickým materiálům.

Práce byla finančně podporována grantem GAČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Yang Y., Schmidt H. G., Noltemeyer M., Pinkas J., Roesky H. W.: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3609 (1996).

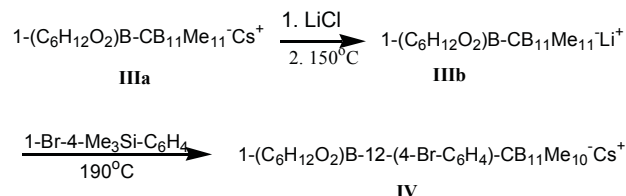
2L-23

Li(+)- CATALYZED NUCLEOPHILIC β -ARYLATION ON THE MONOCARBADODECABORANE ANION CAGE

ZBYNĚK JANOUŠEK^{a,b}, UWE LEHMAN^b, and JOSEF MICHL^b

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague, Czech Republic, Research Centre for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice, ^bUniversity of Colorado at Boulder, Boulder, CO 80302
e-mail: janousek@iic.cas.cz, michl@eefus.colorado.edu

We are interested in the 12-vertex *closo*-carborane CB₁₁H₁₂⁻ (*I*) with aryls substituents in positions 1 and 12 and its permethylated derivative, CHB₁₁Me₁₁⁻ (*II*) (cit.¹) in connection with the synthesis of rod like structures^{2,3}. Several years ago we published the synthesis of β -arylated compounds, 12-Ar-CB₁₁H₁₁⁻ (cit.⁴), based on the reaction of 12-I-CB₁₁H₁₁⁻ with aryl Grignard reagents in the presence of [PdCl₂(PPh₃)₂], similar to Kumada coupling reaction. Unfortunately, attempts to synthesize monoaryl- and permethyl derivatives of (*II*) using methyl triflate as a methylating agent failed. Presented here is a novel, high yielding synthesis of 12-Aryl-1-Boronic Ester analogs starting from *closo*-carborane (*I*). Scheme 1 shows the synthesis of 1-(C₆H₁₂O₂)B-12-(4-Br-C₆H₄)-CB₁₁Me₁₀ (*IV*).



Scheme 1

This work was supported by the Office of Advanced Technology Projects, USA and the Ministry of Education of the Czech Republic (project no. LN00A028).

REFERENCES

1. King B. T., Janoušek Z., Grüner B., Trammel M., Noll B. C., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 118, 3313 (1996).
2. Muler J., Baše K., Magnera T. F., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 114, 9721 (1992).
3. Yang X., Jiang W., Knobler C. B., Hawthorne M. F.: J. Am. Chem. Soc. 114, 9719 (1992).
4. Gruner B., Janoušek Z., King B. T., Woodford J. N., Wang C. H., Vřetečka V. and Michl J.: J. Amer. Chem. Soc. 121, 3122 (1999).

2L-24

SOME CHEMISTRY OF THE ‘HELMET ANION’; HYPHO-[C₂B₆H₁₃]⁻

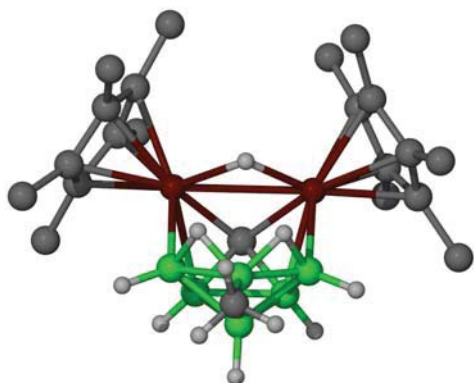
MICHAEL LONDESBOROUGH, ZBYNĚK JANOUŠEK, and BOHUMIL ŠTÍBR

*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež, Research Centre for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice, Czech Republic
e-mail: michaell@iic.cas.cz*

The geometries and electron-counts of the vast majority of known carborane species fall under the structural categories of *closo*, *nido* and *arachno* carboranes. The *hyp*ho structural series of carboranes, which consists of compounds with an 2*n*+8 (where *n* is the number of polyhedral vertices) electron count is, as yet, solely represented by the [C₂B₆H₁₃]⁻ anion. The synthesis of this species, referred to as the ‘Helmet Anion’ due to its helmet-like appearance, was reported some years ago¹. Since this discovery, however, little investigation into the reactive properties of this anion has been made. In this context, we present here the results from part of an investigation into the reactivity of *hyp*ho-[C₂B₆H₁₃]⁻. These studies have so far revealed some interesting and novel polyhedral species such as the rhodium-containing metallocarborane compound shown below. These and other compounds will be described.

This work was supported by the Ministry of Education of Czech Republic (project No. LN00A028). Special thanks to Prof. Illnerová and to the British Council for their kind financial

support to M. Londesborough. Additional thanks to Dr. I. Čiřarová for her single-crystal X-ray diffraction work.



REFERENCE

1. Jelínek T., Plešek J., Heřmánek S., Štíbr B.: Main Group Met. Chem. 10, 401 (1987).

2L-25

VODÍKOVÁ VAZBA A JEJÍ VÝZNAM PRO STRUKTURU A VLASTNOSTI HYDROGENSOLÍ ANORGANICKÝCH KYSELIN

ZDENĚK MIČKA, VÍT CHUDOBA, IVAN NĚMEC a DAVID HAVLÍČEK

Přirodovědecká fakulta University Karlovy, Albertov 2030, 12840 Praha 2, Česká republika
e-mail: micka@natur.cuni.cz, vit.chudoba@natur.cuni.cz, agnemecc@natur.cuni.cz, havlicek@natur.cuni.cz

Velká skupina sloučenin s vodíkovými vazbami, především hydrogenolů a aduktů aminokyselin s anorganickými kyselinami a anionty je v současné době středem zájmu chemiků a fyziků. Fyzikální vlastnosti těchto sloučenin a jejich fázové přechody jsou ovlivněny chováním protonů ve vodíkových vazbách. Případné změny fyzikálních vlastností jsou vždy úzce spojeny s přechodem protonů ve vodíkových vazbách a) do uspořádaných poloh (mechanismus typu "disorder-order") za vzniku nízkoteplotních fází s významnými dielektrickými vlastnostmi (feroelektrika)¹, b) do neuspořádaných poloh (mechanismus typu "order-disorder") za vzniku superioritových fází (rychlé protonové vodiče)².

Nejzajímavější fází, do které mohou některé krystaly s vodíkovými vazbami při snižování teploty přejít, je fáze feroelektrická. Feroelektrické látky patří do skupiny dielektrik, které jsou v určitém teplotním rozmezí spontánně polarizovány a na rozdíl od pyroelektrik lze vnějším elektrickým polem vektor spontánní polarizace P_s změnit. Nutnou podmínkou, aby krystal mohl vykazovat uvedené fyzikální vlastnosti, je jeho vhodná symetrie (musí vykazovat symetrii odpovídající jedné z 10 necentrosymetrických bodových grup). Fázové přechody

jsou zde vyvolány přechodem protonů do pevných poloh ve vodíkových vazbách. Tím dochází ke změně celé symetrie krystalu na vyhovující bodovou grupu. Proto se při studiu těchto sloučenin významně uplatňují rtg-difrakční a spektroskopické metody, studující krystaly při různých teplotách.

Na našem pracovišti byla v této oblasti pozornost soustředěna na systematický výzkum kyselých seleničitanů a selenanů a aduktů aminokyselin s anorganickými kyselinami. Na základě získaných výsledků byly odvozeny některé podmínky, které musí struktury látek s vodíkovými vazbami splňovat, aby mohly poskytnout fázové přechody případně vznik feroelektrického stavu. Uvedené závěry přispívají k cílené syntéze nových látek s významnými dielektrickými vlastnostmi.

Při zvyšování teploty lze u řady sloučenin s vodíkovými vazbami pozorovat opačný přechod, tj. přechod protonů z pevných poloh ve vodíkových vazbách na polohy dynamicky neuspořádané za uplatnění tunelového efektu. Takovýto přechod může vést ke vzniku látek typu superioritových pevných vodičů, ve kterých je vodivost umožněna transportem protonů v krystalech v tzv. kanálech, případně přes společné stěny a hrany polyedrů základních stavebních částic. Studium tohoto prospektivního směru výzkumu materiálů se na našem pracovišti v současné době zaměřuje na sloučeniny typu hydrogenoselenanů a hydrogentelluranů velkých alkalických kovů. V poslední době byla pozornost zaměřena na látky typu fosforečnanů, hydrogenfosforečnanů a hydrogenoseleničitanů organických bází, z nichž některé navíc vykazují zajímavé nelineární optické vlastnosti³.

V rámci systematického studia poslední skupiny látek, tj. hydrogenolů organických dusíkatých bází, bylo připraveno 23 v literatuře dosud nepopsaných sloučenin, které byly charakterizovány termoanalytickými metodami včetně DSC, molekulovou spektroskopií a rentgenografickými metodami (vyřešeno 22 struktur). U vybraných látek byly provedeny orientační pokusy měření SHG aktivity a protonové vodivosti. Získané výsledky umožnily vyvození obecných závěrů o vazebných poměrech v dané skupině látek včetně charakteru možných fázových přechodů. Z krystalochemického hlediska vyřešení rtg. struktur vedlo ke klasifikaci studovaných látek podle charakteristických motivů uspořádání aniontů a k popisu závislosti mezi vlastnostmi kationtů a výsledným strukturálním uspořádáním. Získané výsledky umožňují navrhnout nové sloučeniny dané skupiny látek s požadovanými vazebnými vlastnostmi a vhodným strukturálním uspořádáním, které předurčují jejich případné a z hlediska využití zajímavé fyzikální vlastnosti.

Práce vznikla za podpory grantových projektů GAČR 203/01/D136/B a GAUK 247/2001/B CH a je součástí výzkumného záměru MSM 11310001.

LITERATURA

1. Březina B., Glogar P.: *Feroelektrika*. Academia, Praha 1973.
2. Merinov B. V., Shuvalov L. A.: *Kristallografiya* 37, 410 (1992).
3. Aaheroy C. B., Hitchcock P. B., Seddon K. R.: *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.* 7, 553 (1992).

2L-26 STUDIUM KANCEROSTATICKY AKTIVNÍHO Cp_2VCl_2 EPR SPEKTROSKOPIÍ

**JAROMÍR VINKLÁREK, JAN HONZÍČEK
a JANA HOLUBOVÁ**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Jaromir.Vinklarek@upce.cz*

Objev cytostatických vlastností *cis*-diammindichloroplatnatého komplexu stimuloval zájem pátrat po jiných koordinačních nebo organokovových sloučeninách vhodných pro „metaloterapii“ rakoviny. Koncem 70.let objevili Köpf a Köpfová-Maierová protinádorové účinky u některých lomených metallocendihalogenidů typu Cp_2ML_2 ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $M =$ přechodný kov skupiny 4,5 nebo 6, $X =$ halogenid nebo pseudohalogenid). Ve většině experimentů byl neaktivnějším metallocenovým komplexem titanocendichlorid (Cp_2TiCl_2 , TDC), následovaný vanadocendichloridem (Cp_2VCl_2 , VDC) (cit.¹). Toxikologický obraz, na rozdíl od komplexů platiny, TDC ani VDC nejví. Z těchto důvodů byl TDC podroben klinickým zkouškám².

Klíčovou otázkou dalšího výzkumu těchto metallocenových cytostatik je odhalení mechanismu jejich antitumorového působení na molekulové úrovni. Dosavadní poznatky plynoucí ze studií biologických, cytologických i chemických ukazují, že podstatou cytostatického účinku metallocendihalogenidů je inhibice biosyntézy DNA v rakovině buňce. Pro řešení předložených problémů jsme zvolili paramagnetický vanadocendichlorid. Jeho jaderný spin (^{51}V : $I=7/2$, přirozené zastoupení 99,8 %) z něho činí vhodnou EPR strukturální sondu. Rozdílný typ vazby se podstatně odráží v magnetických parametrech měřených EPR spekter. V případě absence RTG dat můžeme na základě srovnání experimentálních a teoretických magnetických parametrů rozhodnout zda se teoreticky navržená struktura blíží k experimentální.

V předneseném sdělení budou podány následující výsledky a závěry: 1) objasnění povahy částic vznikají z vanadocendichloridu ve vodném, terapeutickém a fyziologickém prostředí na základě měření spekter EPR, 2) příprava modelových sloučenin pro studium interakce metallocenový fragment – DNA kyselina.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin.Pharmacol. 47, 1 (1994).
2. Lummen G. *et al.*: Cancer Chemotherapy and Pharmacology 42, 415 (1998).

2L-27 BIOLOGICALLY ACTIVE ZINC(II) COMPLEXES

**K. GYÖRYOVÁ^a, M. ZALEWICZ^b, J. CHOMIC^á,
D. HUDECOVA^c, and V. ZELENÁK^a**

*^aÚstav chemických vied, Katedra anorganickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^bInstitute of General and Ecological Chemistry, Technical University, Lodž, Poland, ^cKatedra biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: gyoryova@kosice.upjs.sk*

Zinc is one of the most important trace elements in the organism. There is a large number of studies that demonstrates the extent of the impact of zinc on the various cell and body function.

The zinc ion is a good Lewis acid and can generate localized hydroxide ion which can attack other molecules or form zinc esters or amide substrates complexes, and thus polarize reactive groups of the native molecules.

The structural role of zinc due to its high binding to cysteine and histidine, zinc can fold cysteine – and histidine – rich proteins, forming new conformational structures (zinc fingers) with specific biological properties. Zinc fingers constitute the motif for DNA recognition. In addition, plasma – membrane – associated protein kinase C, which has a crucial role in signal transduction for a variety of biologically active substances, possesses two cysteine – rich domains that form zinc fingers which are required for its activation.

The regulatory role of zinc is supported by a body of evidence showing the capacity of various molecules to bind many zinc ions, and the dependency of the degree of this binding on the availability of free zinc ions. The concentration of free zinc ions in a given biological system, therefore may regulate the functional activity of those proteins.

This paper presents results of the synthesis, thermoanalytical study and biological activity of new zinc(II) formate, acetate, propionate and butyrate complexes with heterocyclic ligands, such as theophylline, nicotinamide, antipyrine, *etc.*^{1,2}.

Studied zinc complexes were tested for their antifungal activity (*Rhizopus oryzae*, *Alternaria alternata*, *etc.*) and antimicrobial activity under *in vitro* conditions against G⁻ and G⁺ bacteria (*Salmonella düsseldorf*, *Lactobacillus paracasei*, *etc.*)³.

This work was supported by Slovak Ministry of Education project VEGA No. 1/9247/02.

LITERATÚRA

1. Zelenák V., Györyová K., Mlynarčík D.: Metal Based Drugs 8, 269 (2002).
2. Györyová K., Szunyogová E., Kovářová J.: J. Thermal Anal. and Cal. 72, 587 (2003).
3. Szunyogová E., Györyová K., Kovářová J.: J. Thermal Anal. and Cal. 71, 967 (2003).

2P-01

**PROTIZÁPALOVÁ AKTIVITA DIAKVA
2-NITROFENOXYOCTANU MEĎNATÉHO
A -ZINOČNATÉHO****MÁRIA BLAHOVÁ^a, JOZEF SOKOLÍK^a,
INGRID TUMOVÁ^b a PAVEL ŠVEC^b**^a*Katedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra farmakológie a toxikológie, Farmaceutická fakulta UK, Kalinčiaková 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika*

Štúdium protizápalovej aktivity akva-fenoxy-, chlór-fenoxy-, naftoxy- a krezoxycetátomeďnatých a -zinočnatých komplexov potvrdilo ich významnú aktivitu^{1,2}. V práci bola pletyzmometrickou metódou hodnotená protizápalová aktivita diakva-bis(2-nitrofenoxycetát)meďnatého a -zinočnatého komplexu zloženia $[M^{II}(H_2O)_2(2-NFOAc)_2]$, kde $M^{II} = Cu^{II}$ a Zn^{II} a 2-NOFOAc⁻ = 2-nitrofenoxycetátový anión, na dextránovom a karagenínovom edéme na potkanoch. Testované zlúčeniny boli aplikované *i.p.* ako suspenzie v jednorazovej dávke 50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti zvierat'a (počítané na RCOO-fragment). Účinok testovaných komplexov bol porovnávaný s voľnou kyselinou 2-nitrofenoxycetátovou a priradenými štandardmi: kyselinou salicylovou, jej meďnatou a zinočnatou soľou. Z celkových priemerných hodnôt redukcie na karagenínovom edéme vyplynulo, že oba komplexy zreteľne tlmia vyvolanú zápalovú reakciu (78 a 72 %) v porovnaní s kyselinou 2-nitrofenoxycetátovou (51 %). Na dextránovom edéme boli priemerné hodnoty redukcie oboch komplexov nižšie (49 a 46 %), pričom kyselina 2-nitrofenoxycetátová mala nižší účinok (40 %). Uvedené výsledky testovania potvrdili význam iónov Cu^{2+} a Zn^{2+} prítomných vo vhodnej forme pri ovplyvňovaní zápalového procesu. Keďže miera protizápalovej aktivity testovaných komplexov je porovnateľná s účinkom štandardov (60/57; 69/59 a 62/64 %), môžeme ich pokladať za potenciálne antiflogistiká. Zistená aktivita komplexov je diskutovaná vo vzťahu k ich štruktúre.

Táto práca vznikla s podporou grantu 1/0508/03.

LITERATÚRA

1. Sokolík J., Sedláčková Š., Račanská E., Blahová M., Švec P.: Českoslov. Farm. 42, 133 (1993).
2. Blahová M., Sokolík J., Tumová I., Švec P.: Pharmazie 55, 150 (2000).

2P-02

**PRÍPRAVA A ŠTRUKTÚRA KOMPLEXOV
[Cu(L)₂(DCA)]CF₃SO₃, KDE L = 2,2'-BIPYRIDÍN ALEBO
1,10-FENANTROLÍN A DCA = DIKYÁNAMIDOVÝ
ANIÓN N(CN)₂⁻****MILAN BURČÁK a IVAN POTOČŇÁK***Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Katedra analytickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika**e-mail: burcakm@kosice.upjs.sk, potocnak@kosice.upjs.sk*

Dikyánamid môže vystupovať ako monodentálny ligand viazaný cez kyanidový alebo amidový atóm dusíka alebo ako mostíkový bi-, tri- alebo dokonca tetradentálny ligand a tak vytvárať rôzne typy štruktúr. V našej predchádzajúcej práci sme študovali kryštalové štruktúry komplexných zlúčenín všeobecného vzorca $[Cu(L)_2(dca)]X$, kde $L = \text{bpy}$ a $X = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, PF_6^- ($\text{bpy} = 2, 2'$ -bipyridín a $\text{dca} = \text{N}(\text{CN})_2^-$), a $L = \text{phen}$ a $X = \text{C}(\text{CN})_3^-$, PF_6^- ($\text{phen} = 1, 10$ -fenantrolín)^{1,2} s cieľom sledovať tvar ich koordinačného polyédra a faktory, ktoré ovplyvňujú tento tvar.

V tomto príspevku popisujeme prípravu a štruktúru dvoch zlúčenín s $L = \text{bpy}$ a phen , a $X = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$. Obidve látky sú tvorené komplexnými kationmi $[Cu(L)_2(dca)]^+$ a nekoordinovanými aniónmi CF_3SO_3^- v zabrzdenej konformácii a štruktúry sú okrem iónových väzieb stabilizované slabými vodíkovými väzbami a možnými $\pi-\pi$ interakciami. V koordinačných polyédroch atómov Cu(II), ktorých tvar určený pomocou hodnôt parametra τ^3 je na rozmedzí trigonálnej bipyramídy a tetragonálnej pyramídy, sú dve axiálne Cu-N väzby približne rovnako dlhé a sú takmer kolineárne. Dve ekvatoriálne Cu-N väzby sú približne o 0.1 Å dlhšie ako tretia ekvatoriálna Cu-N väzba (kyanidový atóm N z monodentátne koordinovaného dca), ktorá je rovnako dlhá ako axiálne väzby.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA č. 1/0447/03 a APVT-20-009902.

LITERATÚRA

1. Potočňák I., Burčák M., Wagner Ch., Jäger L.: Acta Cryst. C 59, m252 (2003).
2. Burčák M., Potočňák I., Baran P., Jäger L.: Materials Structure, prijaté do tlače.
3. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1349 (1984).

2P-03

SOME NEW SALICYLATO-COPPER(II) COMPLEXES AND THEIR BIOLOGICAL PROPERTIES

**DANIELA HUDECOVÁ^a, PETRA DITTEOVÁ^a,
DUŠAN VALIGURA^b, JOZEF AUGUSTÍN^c,
and MILAN MELNÍK^b**

^aDepartment of Biochemistry and Microbiology, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, ^cDepartment of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: hudecova@chtf.stuba.sk

Copper ions play a very important role in a number of different biological processes (e.g. chemotherapy of some rheumatic diseases as nonsteroid anti-inflammatory drugs). Aspirin - acetylsalicylic acid and its copper complexes were found to have anti-inflammatory, anti-ulcer, antidiabetic, antimutagenic, radioprotective and clearly, antimicrobial activity. The new halogenosalicylato-copper(II) complexes of composition CuX_2 and CuX_2L , {where X = halogenosalicylato anion (ClSal, BrSal, Isal), L = nicotinamide (nia)}, containing in some cases also H_2O have been prepared and characterized mainly by elemental analysis, infrared, electronic and EPR spectra. The assessment of bioactivity of tested compounds was concentrated primarily at the determination of antimicrobial activity against bacteria, yeasts and filamentous fungi. Inhibitory concentration IC_{50} and MIC were determined by the macrodilution technique with vigorous shaking (bacteria, yeasts) and during static culturing (filamentous fungi).

The results of antimicrobial study show greatly increased activity of the substances, which have been already biologically active with the addition of the copper ion. Presence of halogenosalicylates influence the antimicrobial activities of the complexes under investigation and their activities increase in the sequence ClSal < BrSal < Isal. The highest antifungal effects against *C. parapsilosis*, *R. oryzae*, *A. alternata*, *T. viride*, *B. cinerea*, *M. gypseum* were manifested by $Cu(3,5-I_2sal)_2(H_2O)_2$. The same compound demonstrated no mutagenic activity in Ames assay. Effect of $Cu(3,5-I_2sal)_2(H_2O)_2$ on energy yielding and energy requiring processes in *S. typhimurium* was also studied. This compound influencing incorporation rate (^{14}C) adenine and (^{14}C) leucine into the biomolecules and also markedly inhibits oxygen consumption. All tested halogenosalicylates inhibited sporulation of *A. alternata*, elicited changes in morphology of hyphal tips of *B. cinerea*, and increased permeability of the plasmalemma of plant cells.

This work was supported by the Grant Agency VEGA grants No. 1/0109/03 and 1/9251/02.

2P-04

VPLYV DOPLNKOVÉHO MOLEKULOVÉHO LIGANDA NA ANTIPEROXONITRITOVÚ AKTIVITU MEĎNATÝCH CHELÁTOV N-SALICYLIDÉN-DL-ALANÍNU

**OEĽGA ŠVAJLENOVÁ^a, JAN MUSELÍK^b,
JARMILA MOTÚSOVÁ^a a JÁN VANČO^b**

^aKatedra chemickej teórie liečiv, FaF Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav chemických liečiv, FaF Veterinárni a farmaceutické univerzity, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika
e-mail: kchtl@fpharm.uniba.sk, muselikj@vfu.cz, vancoj@vfu.cz

Peroxonitrit $ONOO^-$ patrí medzi patofyziologicky významné reaktívne formy dusíka, ktoré ovplyvňujú vznik a rozvoj závažných ochorení (zápalové procesy, nádorové ochorenia, zmeny v procese starnutia). So zámerom testovať antiperoxonitritovú účinnosť bola zosyntetizovaná skupina 7 meďnatých chelátov zloženia $Cu(sal-DL-ala)(L)$, kde L je molekulový O-donorový ligand (voda, močovina), S-donorový ligand (tiomočovina, 2-chlórfenyltiomočovina) alebo N-donorový ligand (pyrazol, pyridín, chinolín) a sal-DL-ala je dianión N-salicylidén-DL-alanínu, ktorý koordinuje na Cu(II) ako O,N,O' -trojdonorový ligand. Spektrálne vlastnosti komplexov i štruktúra akvakomplexu $[Cu_2(sal-DL-ala)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ukazujú na rôznou mierou deformovanú štvorcovú, resp. štvorcovo-pyramídálnu koordináciu centrálnemu atómu s O-, S- alebo N-donorovým doplnkovým ligandom obsadzujúcim štvrté koordinačné miesto v jej základni. Antiperoxonitritová aktivita bola testovaná chemickou metódou založenou na konkurenčnej reakcii tyrozínu a testovanej látky v reakcii s roztokom peroxonitritu za vzniku 3-nitrotyrozínu, ktorého obsah bol stanovený pomocou HPLC. Parametrom hodnotenia aktivity testovaných komplexov bolo percento inhibície vzniku 3-nitrotyrozínu (% INH) v porovnaní s kontrolou. Komplexy s S-donorovými ligandami redukčných vlastností boli trojnásobne účinnejšie (% INH = 82–86 %) ako komplexy s O- alebo N-donorovými ligandami (% INH = 27–32 %). Komplexy s S-ligandami redukčných vlastností prejavili významnú antiperoxonitritovú aktivitu, vyššiu ako kyselina močová, významný vychytávač peroxonitritu, ktorá bola použitá ako štandard.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0508/03; MŠMT ČR MSM 16370003.

2P-05

ŠTRUKTÚRA, VLASTNOSTI A BIOLOGICKÁ AKTIVITA IZOTIOKYANÁTO-(N-SALICYLIDÉN-DL-VALINÁTO)MEĎNATANU DRASELNÉHO**OEĽGA ŠVAJLENOVÁ^a, JÁN VANČO^b
a JAROMÍR MAREK^c**

^aKatedra chemickej teórie liečiv FaF UK, Kalinčiaková 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav chemických liečiv FaF VFU, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika, ^cLaboratoř funkční genomiky a proteomiky, Přírodovědecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: kchtl@fpharm.uniba.sk, vancoj@vfu.cz

Ako súčasť štúdia štruktúry komplexných izotiokyanátomeďnatanov s trojdonorovými Schiffovými zásadami typu *N*-salicylidénaminokyselín a ich významných biologických aktivít (antidiabetickej, rádioprotektívnej) bola študovaná štruktúra, spektrálne vlastnosti, antimikróbná a antiradikálová aktivita

di- μ -izotiokyanátok ν : κ S-bis[(*N*-salicylidén-DL-valinátok ν : κ^3 O,N,O') meďnatanu] didraselného. V tuhom skupenstve centrosymetrický komplexný dianión je tvorený časticami [Cu(sal-D(L)-val)] spojenými trojátómovými mostíkmi Cu-NCS-Cu' ambidentátneho liganda. Každý atóm Cu(II) uplatňuje štvorcovo-pyramidálnu koordináciu s tromi O, N, O-donorovými atómami dianiónu *N*-salicylidénvalínu a

N-atómom μ -NCS liganda v základni, doplnenú vo vrchole pyramídy S-atómom susednej jednotky so vzdialenosťou Cu-S = 2.9332 Å. Štúdiom antimikróbnej aktivity bola u komplexu zistená dobrá účinnosť proti kmeňom *S. aureus* a *Microsporum gypseum*. Pri testovaní antiperoxidovej aktivity komplex prejavil SOD-mimetickú účinnosť zrovnateľnú s podobnými meďnatanmi iných α -aminokyselín (IC₅₀ = 3.12.10⁻² mol dm⁻³). Biologická účinnosť chelátu pravdepodobne súvisí so špecifickým tvorcovo - pyramidálnym usporiadaním koordinačného polyédra, vhodným pre vznik koordinačne nenasýtených častíc [Cu(sal-DL-val)] v roztoku.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0508/03; MŠMT ČR MSM 16370003 a MSM 143100008.

2P-06

EFFECT OF THE LIGAND'S CHAIN LENGTH ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) DICYANOARGENTATES**EUBICA TRIŠČÍKOVÁ^a, IVAN POTOČŇÁK^b,
and JOZEF CHOMIČ^b**

^aKM FPV ŽU, Hurbanova 15, 010 26 Žilina, Slovak Republic, ^bÚstav chemických vied, Přírodovědecká fakulta UPJŠ, Katedra anorganickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovak Republic
e-mail: triscikova@fpv.utc.sk, potocnak@kosice.upjs.sk, chomic@kosice.upjs.sk

The structures of the Cu(L)₂Ag₂(CN)₄ compounds, where L are 1,2-diaminoethane¹ (*I*), 1,3-diaminopropane (*m*)² (*II*) and 1,2-diaminopropane³ (*III*) have been recently studied. While the

structure of *I* is one-dimensional, the structure of *II* contains dinuclear [Cu(*m*)₂Ag(CN)₂]⁺ species and is essentially ionic, and the crystal structure of *III* is molecular. With the aim to investigate the effect of the chain length of the N-donor ligands on the structure type, we used in our syntheses somewhat larger 1,4-diaminobutane (*dabn*) ligand. As a result, [Cu₂(*dabn*)₂(NH₃)Ag₄(CN)₈]:2H₂O (*IV*) has been prepared and here we present the results of its spectral, thermal and structural study.

IR spectrum confirmed the presence of characteristic functional groups in *IV*. In the first stage of the thermal decomposition of *IV*, all ligand molecules are liberated, while in the second stage, redox decomposition of the cyano groups occurs. The structure of *IV* consists of a unique combination of parallel planes and chains thus forming layers, which are held by argentophilic interactions. To the best of our knowledge, this structure pattern has no precedent analogue – only chain-chain or plane-plane structures⁴ are known.

This work was supported by the VEGA 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants.

REFERENCES

1. Černák J., Gérard F., Chomič J.: Acta Cryst. C 49, 1294 (1993).
2. Černák J., Abboud K. A., Chomič J., Meisel M. W., Orendáč M., Orendáčová A., Feher A.: Inorg. Chim. Acta 311,126 (2000).
3. Triščíková E., Chomič J., Potočňák I., Abboud K. A., Park J.-H., Meisel M. W., Černák J.: in preparation.
4. Iwamoto T.: J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 24, 61 (1996).

2P-07

ANTIMIKRÓBNA AKTIVITA MEĎNATÝCH KOMPLEXOV**ALADÁR VALENT^a, MÁRIA KOHÚTOVÁ^a,
MILAN MELNÍK^b, DANIELA HUDECOVÁ^c
a BARBORA DUDOVÁ^c**

^aKatedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra anorganickej chémie, ^cKatedra biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Meď v oxidačnom stupni II vykazuje významnú antiflogistickú, antiulceróznu, antineoplastickú, radioprotektívnu a tiež antimikróbnu aktivitu¹. Jej komplexotvorné vlastnosti sa prejavujú výrazne v zlúčeninách tridentátnych Schiffových zásad, odvodených od salicylaldehydu a kyseliny L-glutámovej. Pripravené zlúčeniny charakterizuje trikoordinácia² O,N,O-donorových atómov dianiónu Schiffovej zásady, z ktorých jeden atóm kyslíka je fenolický, druhý karboxylový, atóm dusíka azometínový. Reakciou východiskového monohydrátu diakva (salicylidén-L-glutamát)meďnatého s ligandmi typu pyridínu a chinolínu boli pripravené komplexy zloženia Cu(sal-L-glu)L. Ťažisko práce

bolo ďalej sústredené na stanovenie antimikróbnej účinnosti týchto komplexov na modelové mikroorganizmy. Inhibícia rastu baktérií a kvasiniek sa sledovala dilučnou metódou počas recipročnej kultivácie, účinok na vláknité mikromycéty sa hodnotil počas statickej kultivácie na agarových médiach. Miera účinnosti zlúčenin bola charakterizovaná pomocou hodnôt IC_{50} a MIC. Na základe nameraných hodnôt ako najúčinnější sa ukázal Cu(II) komplex obsahujúci izochinolín.

Práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/0508/03.

LITERATÚRA

1. Sörenson I. R. I.: J. Med. Chem. 27, 1747 (1984).
2. Krátsmár-Šmogrovič J., Pavelčík F., Soldánová J., Sivý J., Seressová V., Zemlička M.: Z. Naturforsch. 46 b, 1323 (1991).

2P-08

DIPENTYL- (RESP. DIBENZYL-) DITHIOKARBAMÁTY NIKLU S P,P-LIGANDY V KOORDINAČNÍ SFÉRE

**BORIS CVEK, RICHARD PASTOREK,
JÍŘÍ KAMENÍČEK, ZDENĚK TRÁVNÍČEK
a ZDENĚK ŠINDELÁŘ**

*Katedra anorganické chemie, Univerzita Palackého,
Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika
e-mail: cvekb@seznam.cz*

Výchozí zelené dithiokarbamáty o složení $[Ni(R_2dte)_2]$ ($R =$ pentyl, benzyl; $dte = S_2CN^-$) byly připraveny reakcí CS_2 s příslušným aminem (R_2NH) v ethanolu a přidáním roztoku $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ve vodě (mol. poměr 1 : 1 : 0.5). U první z těchto dvou látek se podařilo získat monokrystaly a úspěšně určit její molekulovou strukturu¹. Reakcí výchozích dithiokarbamatů s P-ligandy (PPh_3 , resp. $PBut_3$, kde Ph = fenyl, But = butyl) vznikla celá řada látek, které jsme publikovali již dříve².

Smícháním $[Ni(R_2dte)_2]$ s nikelnatou solí ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiBr_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NCS)_2 \cdot 2H_2O$) a s P,P-ligandem ($dpph=1,6-bis(bifenylofosfan)hexan$, $dppb=1,4-bis(bifenylofosfan)butan$, $dppe=1,2-bis(difenylofosfan)ethan$, $dppf=1,1'-bis(difenylofosfan)ferrocen$) v methanolu (1 : 1 : 1) a zahříváním vzniklé suspenze pod refluxem (asi 10 hodin) jsme obdrželi látky o složení $[Ni(R_2dte)(dpp)]X$, resp. $[Ni_2(\mu-dpp)(R_2dte)_2X_2]$ ($dpp = P,P$ -ligand; $X =$ aniont anorganické kyseliny). Červeně zbarvené látky s chromoforem NiS_2P_2 , resp. NiS_2PX byly blíže studovány pomocí magnetochemických měření, IR a UV/VIS spektroskopie a měřením molární vodivosti.

U látky $[Ni(Pe_2dte)(dppf)]ClO_4$ ($Pe =$ pentyl) probíhá v současné době určování struktury z rentgenografických dat, která byla získána RTG-analýzou vhodného monokrystalu.

LITERATURA

1. Kameníček J., Pastorek R., Cvek B., Taraba J.: Z. Kristallogr. NCS, 2003, přijato do tisku.
2. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: J. Coord. Chem., 2003, přijato do tisku.

2P-09

PŘÍPRAVA A STUDIUM KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN BENZYL BUTYL DITHIOKARBAMATU NIKELNATÉHO S P-LIGANDY

**JOSEF HUSÁREK, RICHARD PASTOREK,
ZDENĚK ŠINDELÁŘ a MAREK PAVLÍČEK**

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecká fakulta Univerzity
Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika
e-mail: johus@seznam.cz*

V této práci jsme navázali na naše dlouhodobé studium a zkušenosti s výzkumem dithiokarbamatových sloučenin, s cílem rozšířit naše vědomosti o reakčních možnostech výchozího nikelnatého dithiokarbamatového komplexu s P-ligandy a také o vlivu donorových ligandů ve vnitřní koordinační sféře atomu niklu na tvar a vlastnosti koordinačního polyedru.

Výchozí komplex o složení $[Ni(bzbutdc)_2]$ ($bz =$ benzyl, $bu =$ butyl, $dte = S_2CN^-$) jsme připravili reakcí sirouhlíku s *N*-benzylbutylaminem a vodným roztokem $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ v prostředí ethanolu v molárním poměru 2:2:1. Touto cestou jsme obdrželi tmavě zelenou diamagnetickou látku chovající se v roztoku *N,N*-dimethylformamidu jako neelektrolyt. Na základě těchto výsledků můžeme u tohoto komplexu předpokládat čtvercové uspořádání koordinační sféry (chromoforu NiS_4).

Dále jsme se zaměřili na preparaci červenofialových sloučenin o složení $[NiX(bzbutdc)(PPh_3)]$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-$; $PPh_3 =$ trifenylofosfan) a $[NiX(bzbutdc)(PBU_3)]$ ($X = Br^-, NCS^-$; $PBU_3 =$ tributylfosfan). Všechny tyto komplexy byly připraveny podobně jako v našich predešlých pracích^{1,2} a to reakcí jemné chloroformové suspenze $[Ni(bzbutdc)_2]$ s $[NiX_2(PR_3)_2]^3$ v molárním poměru 1:1. Komplexy tohoto složení jsou diamagnetické, v roztoku nitromethanu se chovají jako komplexní neelektrolyty, u kterých na základě fyzikálně-chemického studia předpokládáme čtvercové uspořádání chromoforu NiS_2PX . Nyní se snažíme vypěstovat monokrystal od některé z těchto sloučenin pro RTG-analýzu, která by naše experimentální výsledky jednoznačně potvrdila.

Nově izolované koordinační sloučeniny obou strukturních typů byly charakterizovány elementární analýzou, magnetochemickým a vodivostním měřením, IR a UV-VIS spektroskopii a termickou analýzou.

LITERATURA

1. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Duffý N. V.: Polyhedron 18, 2879 (1999).
2. Husárek J., Pastorek R., Pavlíček M.: Chem. Listy 96, 369 (2002).
3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nickel.*, Teil C, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim 1969, p. 1043.

2P-10**BINUCLEAR AND TRINUCLEAR NICKEL COMPLEXES WITH CARBOXYLIC ACIDS****PAVEL KOPEL^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^{a,b}, and JERZY MROZINSKI^c**

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Palacky University, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic, ^bLaboratory of Growth Regulators, Faculty of Sciences & Institute of Experimental Botany AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Czech Republic, ^cFaculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50 383 Wrocław, Poland
e-mail: kopol@risc.upol.cz

In our recent studies on carboxylic acid compounds we have prepared copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline (phen) and pentamethyldiethylenetriamine (pmdien)¹. These [(phen)₂Cu(μ-tdga)Cu(phen)](NO₃)₂·5H₂O and [(H₂O)(pmdien)Cu(μ-tdga)Cu(pmdien)(H₂O)](ClO₄)₂ complexes have been characterized by single crystal X-ray analysis, magnetic and EPR studies. It has been found that the complexes are binuclear with different coordination mode of thiodiglycolate dianion. Very weak antiferromagnetic interactions between Cu(II) centres have been found. At present, we deal with the study of nickel(II) mixed-ligand complexes with thiodiglycolic (H₂tdga) and benzenetricarboxylic (H₃btc) acids. We have prepared and characterized by single crystal X-ray analysis the following homopolynuclear Ni(II) complexes: [Ni₂(en)₂(H₂O)₂(μ-tdga)]₂·4H₂O (en = ethylenediamine) and [Ni₃(pmdien)₃(H₂O)₃(μ-btc)](ClO₄)₃·4H₂O. The results of magnetochemical studies of the complexes over the temperature range of 1.8–300 K will also be discussed.

This work was partly financial supported by the Polish State Committee for Scientific Research, Grant No. 4T09A 11523.

REFERENCE

1. Kopel P., Trávníček Z., Marek J., Korabik M., Mrozinski J.: Polyhedron 22, 411 (2003).

2P-11**SYNTÉZA A STUDIUM NITROPRUSSIDŮ A TETRAKYANONIKELNATANŮ MĚDNATÝCH****JIŘÍ MIKULÍK, HANA STRNADOVÁ, ZDENĚK TRÁVNÍČEK a ZDENĚK SMĚKAL**

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika
e-mail: smekal@risc.upol.cz

Na našem pracovišti se dlouhodobě zabýváme studiem vztahů mezi strukturou a magnetickými vlastnostmi koordinačních sloučenin, které obsahující paramagnetické atomy mědi(II) můstkované diamagnetickými komplexními anionty jako jsou [Fe(CN)₅NO]²⁻ a [Ni(CN)₄]²⁻ (cit.^{1,2}).

Sloučeniny tohoto typu slouží jako molekulová síta, měniče iontů a prekurzory bimetalických katalyzátorů, nanočástic a tenkých vrstev³.

V poslední době jsme studovali reakce Cu(II) s bidentátními, tridentátními nebo tetradentátními N-ligandy a [Ni(CN)₄]²⁻ nebo [Fe(CN)₅NO]²⁻ ve vodném prostředí. Připravené koordinační sloučeniny byly charakterizovány pomocí chemické analýzy prvků (C,H,N), infračervených (IR) a elektronových (UV-VIS) spekter a měření magnetické susceptibilitý za pokojové teploty. U tří komplexů byla provedena kompletní rentgenová strukturní analýza. Sloučenina [Cu(meen)₂][Fe(CN)₄(NO)-μ-(CN)-Cu(meen)₂-μ-(NC)-Fe(CN)₄(NO)]·2H₂O (meen = N-methylethylenediamin) má iontovou strukturu a obsahuje jednojaderný komplexní kation a trojjaderný komplexní anion. Sloučeniny [Cu(bapen)-μ-(NC)-Fe(CN)₄NO]·H₂O (bapen = N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamin) a [Cu(haato)-μ-(NC)-Fe(CN)₄NO]·2H₂O (haato = 1,3,6,9,11,14-hexaazatricyklo [12,2,1,1^{6,9}] oktadekan) mají dvojjadernou strukturu s pentakoordinovaným atomem mědi(II).

LITERATURA

1. Směkal Z., Kameníček J., Svoboda I., Escuer A.: Collect. Czech. Chem. Commun. 66, 1490 (2001).
2. Směkal Z., Císařová I., Mroziński J.: Polyhedron 20, 3301 (2001).
3. Černák J., Orendáč M., Potočňák I., Chomič J., Orendáčová A., Skoršepa J., Feher A.: Coord. Chem. Rev. 224, 51 (2002).

2P-12**PŘÍPRAVA A STUDIUM OKTAEDRICKÝCH Ni(II)-DITHIOKARBAMÁTŮ ODVOZENÝCH OD HEXAMETHYLENIMINU S VYBRANÝMI BIDENTÁTNÍMI N-LIGANDY****MAREK PAVLÍČEK^a, RICHARD PASTOREK^a a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^{a,b}**

^aKatedra anorganické chemie PřF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika, ^bLaboratoř růstových regulátorů PřF UP a Ústav experimentální botaniky AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Česká republika
e-mail: pavlicek@rupnw.upol.cz, trav@aix.upol.cz

V rámci systematického studia Ni(II)-komplexních sloučenin, obsahujících jednu či dvě dithiokarbamátové skupiny¹⁻³ (R₂NCS₂⁻, R = alkyl, aryl), jsme se zaměřili na přípravu a studium nových, méně častých, oktaedrických sloučenin obsahujících ve své koordinační sféře tuto skupinu, doplněnou o dva bidentátní N-ligandy. Reakcí výchozího [Ni(hmidtc)₂] (cit.⁴) s 1,10-fenanthrolinem resp. 2,2'-bipyridylem v přítomnosti NiCl₂·6H₂O a sloučeniny obsahující příslušný anion X⁻ v molárním poměru 1:4:1:2 byly připraveny koordinační sloučeniny obecného složení [Ni(hmidtc)(N-N)₂]X (hmi = C₆H₁₂; dtc = S₂CN⁻; N-N = 1,10-fenanthrolin resp. 2,2'-bipyridyl; X = ClO₄⁻, SCN⁻, BPh₄⁻, PF₆⁻).

Tyto komplexní sloučeniny byly charakterizovány na základě chemické analýzy prvků (C, H, N, Cl, Ni), elektronových a infračervených spekter, vodivostních a

magnetochemických mĚření. Připravené látky byly studovány také z hlediska jejich termické stability. U $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{phen})_2]\text{SCN}$ a $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{bpy})_2]\text{ClO}_4$ se podařilo připravit vhodný monokrystal a pomocí kompletní rentgenostrukturní analýzy vyřešit krystalovou a molekulovou strukturu.

LITERATURA

1. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: *J. Coord. Chem.* 55, 1301 (2002).
2. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: *Polish. J. Chem.* 76, 1545 (2002).
3. Pavlíček M., Pastorek R., Trávníček Z., Marek J.: *Transition Met. Chem.* 28, 260 (2003).
4. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Nickel. Teil C, Lief. 2, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1969, p. 987.

2P-13

ŠTÚDIUM PRÍPRAVY A VLASTNOSTÍ PROPIONÁTOZINOČNATÝCH KOMPLEXOV S NIKOTÍNAMIDOM A FENAZÓNOM

ERIKA JUHÁSZOVÁ a **KATARÍNA GYÖRYOVÁ**

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Katedra anorganickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika

e-mail: juhasze@kosice.upjs.sk

Zinok je jeden z najdôležitejších a nevyhnutných kovov pre život. Má antimikróbné účinky, inhibuje rast napr. *Escherichia coli*, *Streptococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* a niektorých pôdnych baktérií¹. Koordináčné zlúčeniny zinku majú veľmi dôležité využitie vo farmácii².

Propionát-zinok komplex (prop)₂Zn.2nikotínamid a (prop)₂Zn.2fenazón sme pripravili reakciou propionátu zinočnatého s heterocyklickým ligandom. U pripravených zlúčenín boli študované ich spektrálne, termické a biologické vlastnosti.

Z rozdielu hodnôt valenčnej asymetrickej a symetrickej vibrácie karboxylátovej skupiny sme určili hodnotu separácie Δ_{COO^-} , ktorá u oboch zlúčenín je menšia ako 200 cm⁻¹ a preto možno predpokladať bidentátnu koordináciu karboxylátovej skupiny na atóm zinku³.

Pri štúdiu tepelných vlastností pripravených komplexov sme zistili, že po ich dehydratácii dochádza kuvoľneniu organického ligandu. Pyrolýzou karboxylátového aniónu sa uvoľní dietylketón a oxid uhličitý. Konečným produktom termického rozkladu je oxid zinočnatý.

Antimikróbná aktivita pripravených zlúčenín bola skúmaná na vybraných predstaviteľoch G⁺ a G⁻ baktérií, kvasinek a vláknitých húb. Zistilo sa, že kvasinky

C. parapsilosis boli citlivé na zlúčeninu (prop)₂Zn.2fenazón v nízkej koncentrácii 1 mmol dm⁻³ a zlúčenina (prop)₂Zn.2nikotínamid vykazuje silnú antimikróbnu aktivitu voči *Escherichia coli* a *Salmonella düsseldorf*.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/9247/02.

LITERATÚRA

1. Györyová K., Kovářová J., Melník M.: *J. Thermal. Anal.* 56, 503 (1999).
2. Andogová E., Györyová K., El-Dien F. A. N.: *J. Thermal. Anal.* 56, 245 (2002).
3. Szunyogová E., Györyová K., Kovářová J., Juhászová E.: *J. Thermal. Anal.* 71, 967 (2003).

2P-14

EFFECT OF SOME ZINC(II) COMPOUNDS ON GROWTH AND METAL ACCUMULATION IN MAIZE SEEDLINGS

KATARÍNA KRÁĽOVÁ^a, **DARINA RÚRIKOVÁ^a**,
ELENA MASAROVICHOVÁ^a,
and **KATARÍNA GYÖRYOVÁ^b**

^aFaculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Chemical Sciences, P. J. Šafárik University in Košice, Faculty of Natural Sciences, Department of Inorganic Chemistry, 041 54 Košice, Slovak Republic

e-mail: kralova@fns.uniba.sk, gyoryova@kosice.upjs.sk

The effect of ZnCl₂, zinc acetate dihydrate (I), zinc propionate (II), zinc α-chloropropionate (III) and zinc β-chloropropionate (IV) on some production characteristics (length of shoot and primary root, cumulative root and shoot length, root and shoot dry mass) of young maize cultivated hydroponically for 7 d in Knop solution (photoperiod 16 h light/8 h dark; irradiance 100 μmol m⁻² s⁻¹ PAR; pH = 7.2) as well as on the metal accumulation in plant organs was investigated. The applied concentrations of Zn(II) compounds varied from 0.1 to 1000 μmol dm⁻³. The most inhibited parameter was the cumulative root length. The stem length was more inhibited than the primary root length. The greatest toxicity exhibited ZnCl₂ and compound IV. The inhibitory activity of compounds I and II was lower than that of halogencarboxylatozinc(II) compounds III and IV. At low metal concentration some zinc compounds showed stimulating effects on the studied production parameters of maize plants. The majority of uptaken metal was allocated in roots. The specific metal content in plant organs (roots, stems or leaves) depended on the applied Zn(II) compounds. The effectiveness of metal translocation from roots into the shoots depended on the structure as well as on the applied external concentration of Zn(II) compounds.

This study was supported by grant No. 1/0089/03, 1/0100/03 and 1/9247/02 of Slovak Grant Agency VEGA.

2P-15
THERMODYNAMIC STABILITY OF ZINC(II)
COMPLEXES WITH PYRIDINECARBOXYLIC ACIDS

ZUZANA VARGOVÁ^a, PETR HERMANN^b,
IVAN LUKŠ^b, and KATARÍNA GYÖRYOVÁ^a

^a*Department of Inorganic chemistry, Institute of Chemistry, University of P. J. Šafárik, 04154 Košice, Slovenská republika,*

^b*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 2030, 128 40 Praha, Česká republika*

e-mail: vargovaz@kosice.upjs.sk, petrh@natur.cuni.cz

The dissociation constants of pyridinecarboxylic acids (picolinic acid L^1 , nicotinic acid L^2 , dipicolinic acid L^3) were determined by potentiometric titration (25 °C and $I = 0.1(\text{KNO}_3)$). The $\log K_1$ ($5.24(L^1)$, $6.24(L^2)$, $4.67(L^3)$) values correspond to dissociation of the carboxylic acid groups and $\log K_2$ ($6.48(L^1)$, $6.85(L^2)$, $6.71(L^3)$) to dissociation of the protonated nitrogens of the pyridine rings. Substitution of the ring hydrogen by carboxylic group causes increase of the acidic properties of COOH group and decrease of basicity of pyridine, except for picolinic acid, where carboxylic group becomes more acidic and nitrogen basicity is similar that found for pyridine. This is ascribed to the intramolecular hydrogen bond between nitrogen of the pyridine and hydrogen of the carboxylic group. Furthermore, zwitterion $[(L^1)^\pm, (L^2)^\pm \text{ and } (L^3\text{H})^-]$ is prevalent species present in water solution in pH region 3–5¹.

The picolinic and dipicolinic acids form the chelate species $\text{Zn}^{\text{II}}(L^1)_2^-$ ($\log \beta = 9.68$), $\text{Zn}^{\text{II}}(L^1)_3^-$ ($\log \beta = 13.61$) and $\text{Zn}^{\text{II}}(L^3)_2^{2-}$ ($\log \beta = 12.94$) in high abundance. Thermodynamic stability constants of Zn(II) complexes with nicotinic acid $\{\text{Zn}^{\text{II}}(L^2)^+ \text{ (} \log \beta = 2.15 \text{) and } \text{Zn}(L^2)_2 \text{ (} \log \beta = 4.1 \text{)}\}$ are significantly lower than that determined for picolinic acid and dipicolinic acids. We assume, that these complex are not stabilized by formation of the chelates through the studied range of pH.

This work was financially supported by Grant no 1/9247/02 of the Ministry of the Education of the Slovak Republic.

REFERENCE

1. Millero F. J., Ahluwalia J. C., Hepler L. G.: The Journal of Physical Chemistry 68, 3457 (1964).

2P-16
AN EPR STUDY OF BIS(CYCLOPENTADIENYL)
VANADIUM CARBOXYLATES

JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a,
and IVANA ČISAŘOVÁ^b

^a*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

^b*Department of Inorganic Chemistry, Charles University, Hlavova 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic*

e-mail: hohnonza@post.cz

Vanadocene dichloride is intensively investigated for its antitumor activity. Carboxylate complexes can be used as model systems for interactions of active specie with biomolecule of tumor cell^{1,2}.

The compounds $\eta^5\text{-Cp}_2\text{VX}_2$ have been synthesized with monodentate ligands ($X = \text{OOCH}, \text{OCCCl}_3, \text{OCCF}_3$) and with bidentate ligands ($X_2 = \text{OOC}(\text{COO}), \text{ and } \text{OOC}(\text{CH}_2\text{COO})$). They were prepared by reaction of vanadocene dichloride with carboxylic acids in water medium. The molecular structures of complexes were proposed on the bases of the IR and Raman spectra. The structures of $\text{Cp}_2\text{VOOC}(\text{COO})\cdot 0.5(\text{COOH})_2$ and $\text{Cp}_2\text{V}(\text{OCCCl}_3)_2$ were validated by X-ray diffraction.

The isotropic and anisotropic EPR spectra of prepared complexes were measured. The complexes of monocarboxylic acids have similar hyperfine coupling constant (HCC) values ($A_{\text{iso}} = 220 \sim 222 \text{ MHz}$; $T_x = 145 \sim 148 \text{ MHz}$; $T_y = 16 \sim 20 \text{ MHz}$; $T_z = -161 \sim -165 \text{ MHz}$). Chelate complexes with 5 and 6-membered ring have isotropic HCC smaller than unchelated complexes. Also the anisotropic part differs ($\text{Cp}_2\text{VOOC}(\text{COO})$: $A_{\text{iso}} = 189.8 \text{ MHz}$; $T_x = 117.3 \text{ MHz}$; $T_y = 52.0 \text{ MHz}$; $T_z = -169.4 \text{ MHz}$; $\text{Cp}_2\text{VOOC}(\text{CH}_2\text{COO})$: $A_{\text{iso}} = 208.1 \text{ MHz}$; $T_x = 126.0 \text{ MHz}$; $T_y = 47.0 \text{ MHz}$; $T_z = -173.0 \text{ MHz}$). The geometries and HCC were calculated at the DFT level using B3PW91 functional. Very good agreement between calculated and measured HCC was obtained. It is shown that the HCC correlates well with the geometrical parameters.

This work was supported by the grant FR 330233 MŠMT.

REFERENCES

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin.Pharmacol. 47, 1 (1994).
2. Harding M. M., Mokdsi G.: Current Medicinal Chemistry 7, 1289 (2000).

2P-17

HYDROLÝZA VANADOCENDICHLORIDU A INTERAKCE S UHLIČITANY**JAN HONZÍČEK, JAROMÍR VINKLÁREK a JANA HOLUBOVÁ**

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: hohonza@post.cz

Vanadocendichlorid Cp_2VCl_2 je v současné době intenzivně studován pro svoji cytostatickou aktivitu¹. Pro pochopení cytostatického účinku vanadocendichloridu je nutné důkladně popsat jeho hydrolyzu, určit jaké konkrétní částice vznikají při fyziologickém pH a jak tyto částice interagují s ostatními částicemi biologického prostředí. Vanadocendichlorid okamžitě po rozpuštění ve vodě odštěpuje oba chloridové ligandy za vzniku diaquakomplexu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, jehož přítomnost v roztoku byla potvrzena pomocí EPR spektroskopie². Diaquakomplex je stabilní pouze v kyselém prostředí. V neutrálním prostředí dochází ke vzniku vícejaderných komplexů, které jsou EPR neaktivní.

Diaquakomplex reaguje s uhličitany v neutrálním prostředí za vzniku komplexu s chelátově vázaným uhličitánem (Cp_2VOOCO) ($A_{\text{iso}} = 63\text{G}$). Tento komplex je stabilní jak v neutrálním, tak ve slabě zásaditém i ve slabě kyselém prostředí. DFT výpočty potvrdily snížení hodnoty A_{iso} oproti diaquakomplexu ($A_{\text{iso}} = 80\text{G}$) a poukázaly na skutečnost, že by komplex s chelátově vázaným uhličitánem měl štěpit EPR signál jádrem uhlíku ^{13}C ($I = 1/2$). Toto štěpení se projevilo při použití uhličitánu značeného uhlíkem ^{13}C .

Tato práce vznikla s podporou grantu FR 330233 MŠMT a výzkumného záměru CZ 310006.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin. Pharmacol. 47, 1 (1994).
2. Pavlík I., Vinklárek J.: European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 28, 815 (1991).

2L-18

ŠTRUKTÚRY DEKAVANADIČNANOV S ORGANICKÝMI A KOMPLEXNÝMI KATIÓNNI**ERIK RAKOVSKÝ^a, RENÁTA KUCSERA^a, ROBERT GYEPES^b a EUDMILA ŽÚRKOVÁ^a**

^a*Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina 2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika,* ^b*Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty University Karlovy, Albertov 6, 128 00 Praha, Česká republika*
e-mail: rakovsky@fns.uniba.sk, gyepes@natur.cuni.cz

V rámci štúdia chémie polyoxozlúčenín vanádu boli na našom pracovisku boli pripravené nové zlúčeniny (BdaH_2)₆V₁₀O₂₈ · 6 H₂O (I), (BdaH_2)₂H₂V₁₀O₂₈ (II) (cit.¹), $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (III) (cit.²) a taktiež boli

vyriešené ich štruktúry (BdaH_2^{2+} – kation 1,4-butándiamónny, phen – 1,10-fenantrolín). Látka (I) kryštalizuje v priestorovej grupe $\text{P2}_1/n$ ($a = 10.6500(4) \text{ \AA}$, $b = 17.6350(4) \text{ \AA}$, $c = 10.9640(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.0370(16)^\circ$, $R_F = 0.0411$ pre $F_o > 4\sigma(F_o)$). Látka (II) kryštalizuje v priestorovej grupe Pbca ($a = 10.2270(1) \text{ \AA}$, $b = 16.7200(2) \text{ \AA}$, $c = 18.2310(2) \text{ \AA}$; $R_F = 0.0211$ pre $F_o > 4\sigma(F_o)$). V štruktúrach (I) a (II) sú medzimolekulové interakcie tvorené vodíkovými väzbami medzi $-\text{NH}_3^+$ skupinami katiónu a kyslíkovými atómami dekanadičnanového aniónu, resp. molekulami kryštálovej vody a dekanadičnanovým aniónom v prípade zlúčeniny (I). V prípade látky (III) sú medzimolekulové interakcie tvorené prevažne π - π interakciami aromatických systémov 1,10-fenantrolínových ligandov. Vo všetkých troch zlúčeninách sa uplatňujú aj slabé C—H...O interakcie s dĺžkou nad 3.1 Å. Štruktúry dekanadičnanových aniónov sú pomerne rigidné so symetriou blízkou ideálnej D_{2h} symetrii. Pri dihydrogendekavanadičnane (II) pozorujeme menej bežný typ protonizácie dekanadičnanového aniónu na navzájom centrosymetricky usporiadaných μ -OV₃ skupinách, v prípade trihydrogendekavanadičnanu (III) pozorujeme bežný typ protonizácie na kolíneárne usporiadaných μ -OV₂ a μ -OV₃ skupinách.

LITERATÚRA

1. Rakovský E., Joniaková D., Gyepes R., Schwendt P., Mička Z.: Cryst. Res. Technol., zaslané na publikovanie.
2. Žúrková L., Kucsera R., Drábik M.: Chem. Papers 54 (4), 203 (2000).

2P-19

INTERAKCE VANADOCENOVÉHO FRAGMENTU SE SLOŽKAMI OBSAŽENÝCH V PBS ROZTOCÍCH POUŽÍVANÝCH PŘI PREKLINICKÝCH TESTECH**JAROMÍR VINKLÁREK, JAN HONZÍČEK a JANA HOLUBOVÁ**

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Jaromir.Vinklarek@upce.cz

Bis (η^5 -cyklopentadienyl)dihalogenidové komplexy Cp_2ML_2 přechodných kovů 4, 5 a 6 skupiny jsou v současné době předmětem intenzivního zájmu v souvislosti s jejich biologickou aktivitou¹. Pro pochopení antitumorového účinku je nutné nalézt částici odpovědnou za cytostatický efekt. Pro řešení předložených problémů jsme zvolili jeden z neúčinnějších metalocenů, vanadocendichlorid Cp_2VCl_2 . Jeho jaderný spin (^{51}V : $I = 7/2$, přirozené zastoupení 99.8 %) z něho činí vhodnou EPR strukturální sondu. Vanadocendichlorid okamžitě po rozpuštění ve vodě odštěpuje oba chloridové ligandy za vzniku diaquakomplexu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, jehož přítomnost v roztoku byla potvrzena pomocí EPR spektroskopie². Stejně tak po vnesení do fosfátových pufrů (PBS) jež jsou používány při preklinických testech dochází k odštěpení obou chloridových ligandů. Jak ukazují EPR spektra, vzniká částice odlišná svými magnetickými parametry od popsaného diaquakomplexu. Jak

bude diskutováno, vzniká komplex vanadocenového fragmentu s chelátovú väzaným fosforečnanom. Toto usporiadání bylo navrženo na základě shody experimentálních EPR parametrů a teoretických EPR parametrů získaných kvantovým výpočtem z navržené struktury. Dalším již jednoznačným důkazem chelátového usporádání je výskyt štěpení jádrem $^{31}\text{P}(I=1/2)$. Toto štěpení bylo v literatuře popsáno pro komplex jež je poměrně blízkým strukturálním analogem námi navrhovaného komplexu. Pomocí kvantově chemických výpočtů se pro chelátové usporádání podařilo štěpení fosforem potvrdit. Stabilita chelátu, přestože se jedná o čtyřčlenný cyklus, je poměrně vysoká. Na tento komplex přechází po vnesení do PBS většina nám známých ve vodě rozpustných vanadocenových komplexů (MeVDC, halogeny, karboxyláty, acetylacetyty). Chelátový komplex je pak zřejmě tou částí jež je testována v biologických studiích.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin. Pharmacol. 47, 1 (1994).
2. Pavlík I., Vinklár J.: European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 28, 815 (1991).

2P-20

**BIMETALLIC COORDINATION POLYMER
[Cd(en)]₃[Fe(CN)₆]₂·2H₂O**

**JURAJ KUCHÁR^a, MIROSLAVA MALÁROVÁ^a,
JURAJ ČERNÁK^a, and WERNER MASSA^b**

^aInstitute of Chemistry, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovak Republic, ^bFachbereich Chemie der Philipps-Universität, 35032 Marburg, Germany
e-mail: malarova@kosice.upjs.sk

Magnetic materials based on coordination polymers with cyano ligands are intensively studied at present. Previously, as a part of our study on magnetic materials based on cyanocomplexes, we have isolated [Et₄N][Cd(en)]₄[Fe(CN)₆]₃ (*I*) (Et = ethyl, en = 1,2-diaminoethane) from the aqueous system Et₄N⁺ – Cd²⁺ – en – [Fe(CN)₆]³⁻. Its structure is 3-dimensional with the tetraethylammonium cations placed in the voids of the cyanometallate framework. In our following synthetic procedures we have used more voluminous [Pr₄N]⁺ and [Bu₄N]⁺ cations (Pr = propyl, Bu = butyl) in order to see the size effect of the cation on the structure of the cyanometallate framework. From both new reaction mixtures only red cubes of X-ray quality exhibiting composition [Cd(en)]₃[Fe(CN)₆]₂·2H₂O (*II*) crystallised which does not contain organic cation despite its presence in the reaction mixture.

The results of X-ray structure analysis of *II* (monoclinic, *I2/a*, *a* = 14.559(3), *b* = 11.239(1), *c* = 21.157(3) Å, *b* = 95.59(2)°, *Z* = 4, *R*₁ = 0.0215 for observed and 0.0254 for all data) showed that its structure is also polymeric, but contrary to *I* the cyanometallate skeleton is electrically neutral. Both crystallographically independent Cd(II) atoms are hexacoordinated by one chelate bonded *en* molecule and four N-bonded μ_2 -bridging cyano groups. The Fe(III) atom is hexacoordinated by six C-bonded μ_2 -bridging cyano ligands. The disordered water molecules are placed in the cavities of the

formed structure.

We acknowledge the support from the part of VEGA Grant No 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants. One of the authors (JK) thanks DAAD for scholarship.

2P-21

**SYNTEZA, ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI
TROJJADROVÉHO KOBALTITÉHO
ANIONOKOMPLEXU *N*-SALICYLIDÉN- β -ALANÍNU**

**JÁN VANČO^a, OĽGA ŠVAJLENOVÁ^b,
JAROMÍR MAREK^c, RADEK MAREK^d
a FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^e**

^aÚstav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická Univerzita, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika, ^bKatedra chemické teorie léčiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^cLaborator funkční genomiky a proteomiky, Přírodovědecká fakulta MU, ^dNárodní centrum pro výzkum biomolekul, Kottlářská 2, 611 37 Brno, ^eChemický ústav PriF UK, pavilón CH-2, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: vancoj@vfu.cz, kchtl@fpharm.uniba.sk, marek@chemi.muni.cz, rmarek@chemi.muni.cz,

Neustály záujem o štúdium komplexov kobaltu so Schiffovými zásadami z hľadiska schopnosti fixácie a prenosu kyslíka *in vitro* i významnej inhibičnej aktivity na rôzne druhy proteáz a antineoplastickej alebo antivirotickej aktivity, bol jedným z dôvodov pre štúdium komplexu pripraveného reakciou octanu kobaltnatého, salicylaldehydu a β -alanínu vo vodno-metanolickom prostredí za refluxu počas 60 minút. Po 7 dňoch izolované tmavočervené kryštály boli podrobené monokryštálovej röntgenovej analýze a charakterizované pomocou NMR, EPR, UV-VIS a ESI-MS spektier. Röntgenová difrakčná analýza odhalila trojjadrovú štruktúru komplexu s mostíkovou komplexnou časticou [trans-Co(H₂O)₄]³⁺ oktaédricky koordinovanou vo vrcholoch O-atómov karboxylovej skupiny β -alanínu z dvoch komplexných aniónov [Co(sal- β -ala)₂], kde sal- β -ala je dianión *N*-salicylidén- β -alanínu. Neprítomnosť signálov v EPR spektre a štúdium UV-VIS spektier potvrdilo oktaédrickú koordináciu centrálnych atómov s parametrami zodpovedajúcimi komplexom Co(III). Metódami NMR a ESI-MS v metanolickom roztoku (resp. DMSO-d₆) bolo potvrdené zachovanie usporiadania aniónových častíc [Co^{III}(sal- β -ala)₂] aj v roztoku za podmienok merania.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0508/03; MŠMT MSM 16370003 a MSM 143100008.

2P-22
STUDIUM ELEKTRONOVÉ STRUKTURY KOMPLEXŮ
TYPY CP'TiX₃ NMR SPEKTROSKOPIÍ

MILAN ERBEN, MICHAL PICKA a IVAN PAVLÍK

*Katedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
 e-mail: erben@atlas.cz*

V poslední době jsou intenzivně studovány metalloceny, jež vykazují katalytickou aktivitu pro polymerace olefinů. Tyto metallocenové komplexy lze podle struktury rozdělit do několika skupin, z nichž nejvyšší aktivity vykazují sloučeniny s jedním η^5 -vázaným cyklopentadienylovým kruhem¹. Monocyklopentadienylové komplexy jsou schopny iniciovat stereospecifickým způsobem a s velmi vysokými výtěžky² (až 25t PE / 1g katalyzátoru / 1 hod) nejen homopolymerace olefinů, ale i kopolymerace různých olefinů navzájem. Ačkoli se již takové systémy využívají v některých průmyslových procesech, o jejich molekulové a elektronové struktuře je v literatuře jen malé množství údajů.

Byly připraveny monocyklopentadienyltitanické komplexy typu Cp^cTiX₃ (Cp^c je substituovaný či nesubstituovaný η^5 -cyklopentadienyl; X = halogenid, alkoxyd). U studovaných komplexů byla změřena ¹H, ¹³C a ^{47,49}Ti NMR spektra v roztoku a elektronová spektra v UV-VIS oblasti. Ve zjištěných chemických posunech δ ^{47,49}Ti) byl nalezen netypický trend, kdy s rostoucí elektronegativitou ligandů X vázaných k centrálnímu atomu titanu roste stínění tohoto jádra. Stejně tak roste stínění jádra titanu i s klesajícím počtem elektrondonorových substituentů na cyklopentadienylovém kruhu. Tato závislost byla označena jako *inverzní*. Pokud vyneseme do grafu hodnoty chemického posunu δ (⁴⁹Ti) vs $\lambda_{\max}^{1.CT}$ (energie 1. CT pásu v elektronových spektrech) získáme lineární průběh (korelační koeficient $r = 0.98$)³. Obdobné závislosti byly nalezeny⁴ i pro chemické posuny jader ¹H a ¹³C. Tyto jevy byly vysvětleny na základě tzv. „kruhových proudů“ v aromatických sloučeninách a dominancí paramagnetického příspěvků σ_p k celkovému stínění.

Tento projekt byl financován výzkumným záměrem CZ 310006 Univerzity Pardubice.

LITERATURA

1. Ewart S. W., Baird M. C.: *Metallocene-based Polyolefins*. 119, (2000).
2. Feldman D., Barbalata A.: *Synth. Polymers*. Campman & Hall, 1996.
3. Erben M., Pavlík I.: *Sci. Pap. Uni. Pardubice A* 8, 111 (2002).
4. Erben M.: *Spektroskopické studium monocyklopentadienylových komplexů*. Disertační práce. Univerzita Pardubice 2003.

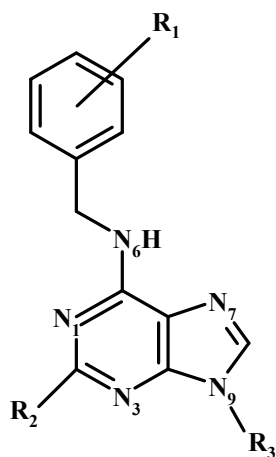
2P-23
REAKCE K₂PdCl₄ S DERIVÁTY
6-BENZYLAMINOPURINU V PROSTŘEDÍ 2M HCl

MICHAL ŠIPL^a, MICHAL MALOŇ^b, LUCIE SZUČOVÁ^a
a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^{a,b}

*^aPřírodovědecká fakulta Palackého Univerzity, Katedra anorganické chemie, Křížkovského 10, 771 47, Olomouc, Česká republika ^bLaboratoř růstových regulátorů, Přírodovědecká fakulta Palackého Univerzity & Ústav experimentální botaniky AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Česká republika
 e-mail: trav@aix.upol.cz*

V rámci našeho systematického studia koordinačních sloučenin vykazujících protinádorovou aktivitu jsme se zaměřili na přípravu Pd(II)-komplexů s cytokininovými deriváty, t.j. substitučními deriváty 6-benzylaminopurinu. Cytokininy představují skupinu rostlinných hormonů, jejichž hlavním účinkem je stimulace buněčného dělení. Nejvýznamnější praktickou aplikací cytokininů a jejich substitučních derivátů je využití v rostlinných biotechnologiích jako složek kultivačních medií. Nedávno bylo zjištěno, že některé tyto látky jsou specifickými inhibitory cyklin-dependentních kináz příbuzných k Cdc-2¹ a vykazují silnou *in vitro* i *in vivo* protinádorovou aktivitu vůči některým lidským nádorovým liniím². Dosud neznámější sloučeninou je *Roskovitin* (CYC202), tj. {6-(benzylamino)-2-[1-(hydroxymethyl)propylamino]-9-isopropylpurin}, látka, která je v současnosti ve 2. fázi klinických testů. Sloučeniny disponují schopností zablokovat buněčný cyklus živočišných buněk ve specifických bodech, zejména v přechodech G1/S a G2/M. Jak bylo v našich předcházejících pracích zjištěno, protinádorová aktivita těchto sloučenin může ještě zvýšena koordinací na vhodný přechodný kov (Pt, Cu, Ni, Fe, ...) ³⁻⁶.

Tato práce se zabývá studiem reakčních produktů připravených reakcí K₂PdCl₄ s vhodným derivátem 6-benzylaminopurinu (obr. 1) v prostředí 2M HCl. Byly získány komplexy obecného vzorce [Pd(LH⁺)Cl₃], kde L = 6-(2-methoxybenzylamino)purin, 6-(3-methoxybenzylamino)purin, 6-(4-methoxybenzylamino) purin, 6-(2-hydroxybenzylamino)purin, 6-(3-hydroxybenzylamino) purin, 6-(4-hydroxybenzylamino) purin, 6-(2-chlorobenzylamino) purin, 6-(3-chlorobenzylamino) purin, 6-(4-chlorobenzylamino) purin, 6-(2-fluorobenzylamino) purin, 6-(3-fluorobenzylamino) purin, 6-(4-fluorobenzylamino) purin a Roskovitin. Komplexy byly charakterizovány pomocí chemické analýzy prvků (C, H, N), vodivostních měření, ES+ hmotových, ¹H a ¹³C NMR a far/mid-FT IR spekter. Bylo provedeno *in vitro* testování cytotoxicity připravených látek na vybraných lidských nádorových liniích (*G-361*, *HOS*, *K-562* a *MCF7*) a tyto výsledky budou v rámci prezentace diskutovány.



Obr. 1. Strukturní vzorec trisubstituovaných derivátů 6-benzylaminopurínu

LITERATURA

1. Veselý J., Havlíček L., Strnad M., Blow J. J., Donella-Deana A., Pinna L., Letham D. S., Kato J. Y., Detivaud L., Leclerc S., Meijer L.: *Eur. J. Biochem.* 224, 771 (1994).
2. Oh C. H., Lee S. C., Lee K. S., Woo E. R., Hong C. Y., Yang B. S., Baek D. J., Cho J. H.: *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 332, 187 (1999).
3. Trávníček Z., Maloň M., Šindelář Z., Doležal K., Rolčík J., Kryštof V., Strnad M., Marek J.: *J. Inorg. Biochem.* 84, 23 (2001).
4. Trávníček Z., Maloň M., Popa I., Doležal K., Strnad M.: *Transition Met. Chem.* 27, 918 (2002).
5. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M., Zbořil R., Mašláň M., Marek J., Doležal K., Rolčík J., Kryštof V., Strnad M.: *Inorg. Chim. Acta* 323, 119 (2001).
6. Trávníček Z., Maloň M., Zatloukal M., Doležal K., Strnad M., Marek J.: *J. Inorg. Biochem.* 94, 307 (2003).

2P-24

STRUCTURAL STUDY OF METAL *N*-ETHYL-*N*-PHENYL-DITHIOCARBAMATES AND THEIR INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF VULCANIZATES

**DARINA ONDRUŠOVÁ^a, EUGEN JÓNA^a,
MARIAN KOMAN^b, and PETER ŠIMON^c**

^aDepartment of Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Faculty of Industrial Technologies, TnU AD, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, Slovak Republic, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^cDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: sprusanska@stuba.sk

Special interest in the study of metal dithiocarbamates was aroused because of the striking structural features presented by this class of compounds and also because of its diversified applications. *N*-ethyl-*N*-phenyldithiocarbamates (epdte) used in the process of vulcanization of rubber compounds form a group of ultra-accelerators of the curing process¹. The present paper is devoted to the study of structural properties of Co(epdte)₃, Hg(epdte)₂ and Pb(epdte)₂ by X-ray structural analysis² and their influence on the kinetics of cure of rubber compounds, by means of differential scanning calorimetry (DSC)³. Co(epdte)₃ exhibits an octahedral coordination of the central Co atom⁴. The dimeric complex Hg(epdte)₂ exhibited distorted tetragonal pyramidal coordination. Pb(epdte)₂ with two independent molecules in the unit cell, exhibited distorted tetragonal pyramidal coordination with the lead atom in the top of the pyramid. The values of chelate angle S–M–S decrease with the increase of ionic radii of central atoms by this order: Co(epdte)₃ > Hg(epdte)₂ > Pb(epdte)₂. Kinetic study of the cure process shows that studied compounds decrease the reaction order and the values of rate constants increase by this order: Hg(epdte)₂ < Pb(epdte)₂ < Co(epdte)₃.

REFERENCES

1. Chandra A. K., Deuri A. S., Mukhopadhyay R.: *KGK* 70, 541 (1997).
2. Ondrušová D., Koman M., Jóna E.: *Challenges for Coordination Chemistry in the New Century*. Edited by M. Melník and A. Sirota, STU Press, Bratislava Vol. 5, 89 (2001).
3. Ondrušová D., Jóna E., Šimon P.: *J. Therm. Anal. and Cal.* 67, 147 (2002).
4. Ondrušová D., Koman M., Jóna E., Pajtášová M., Glowiak T.: *Acta Cryst. E* 57, 172 (2001).

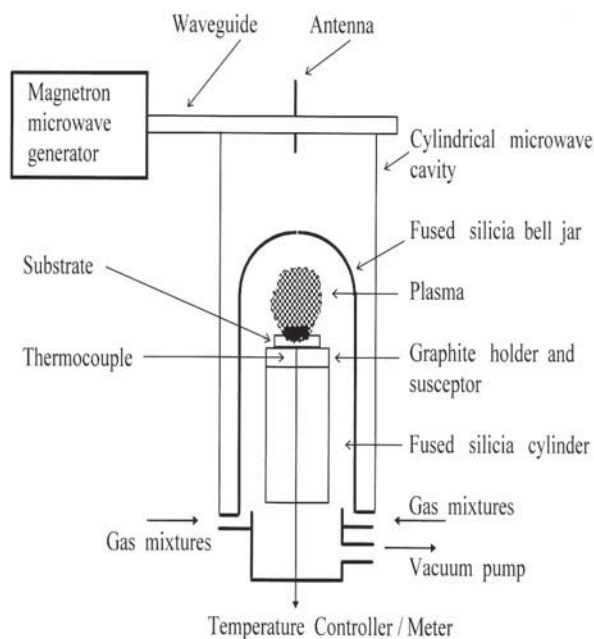
2P-25
PLAZMOCHEMICKÁ REDUKCE A KARBIDACE
SMĚSNÝCH OXIDŮ ŽELEZA

VLASTIMIL BROŽEK^{a*}, RADIM HOFMAN^a,
MARTIN VACÍK^a, MAREK ELIÁŠ^b a JAN JANČA^b

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bKatedra fyzikální elektroniky, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
 e-mail: hofmanr@vscht.cz, jan92@physics.muni.cz

Krystaly směsných oxidů $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$, ilmenitu FeTiO_3 , jacobsitu MnFe_2O_4 a magneticky měkkého feritu $(\text{Mn,Zn,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ byly redukovány ve vodíkovém RF-plazmatu s kapacitním buzením při 13.56 MHz nebo indukčním buzením při 27 MHz. Kromě vyredukováného elementárního železa, případně kobaltu, byla sledována krystalografická a morfologická forma oxidů prvků, které se vodíkem neredukují. Výchozí látky byly voleny v hrubozrnných frakcích úzkého rozpětí 63-100 μm , zredukované produkty měly vždy mikrometrickou a častěji i nanometrickou zrnitost.

Obdobné experimenty s karbidací směsných oxidů byly provedeny v mikrovlňném belljar-reaktoru při 2.4 GHz (obr. 1) a v plazmochemických reaktorech barelového typu. Při zpracování v plazmatu, vznikajícím výbojem ve směsi vodíku nebo argonu s methanem, ethanem nebo propan-butanem, došlo především k redukci na nižší oxidy; výtěžek karbidů neodpovídal stechiometrické bilanci.



Obr. 1. MW-belljar-reaktor

Práce vznikla za podpory grantu MŠMT OC 557.20 a projektu MŠM 22310002.

2P-26
PHASE EQUILIBRIA IN THE SELECTED
INTERSECTIONS OF THE TERNARY OXIDE SYSTEM
 $\text{NiO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

M. BOSACKA, M. KURZAWA,
I. RYCHLOWSKA-HIMMEL, M. LASKOWSKA,
and I. NANIEWICZ

Technical University of Szczecin, Institute of Chemistry and Environmental Protection, Department of Inorganic Chemistry, Al. Piastów 42; 71-065 Szczecin, Poland
 e-mail: bossm@ps.pl

It is known from literature that in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MO}$, where $\text{M} = \text{Zn, Mg, Ni, Co}$ there are compounds belonging to a family of compounds of a general formula $\text{M}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$ (cit.^{1,2}). An analogous family of compounds exists in the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MO}$ system³. The structure and properties of these compounds were earlier described^{2,3}. The aim of the work was investigating the phase relations in the intersections: $\text{NiV}_2\text{O}_6 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{CrVO}_4$ of the ternary system $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MO}$. These intersections have been chosen because of the fact that their components react with one another forming a compound of the formula $\text{Ni}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$.

For the investigations Cr_2O_3 , V_2O_5 and $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were used. A series of mixtures were prepared with their composition covering the whole component concentration of the investigated system. The mixtures after homogenising them and shaping into pellets were heated under conditions enabling on equilibrium state to be attained in the samples. After each heating stage the pellets were ground and subjected to XRD and DTA examination. On the base of the XRD and DTA results of the samples at equilibrium, diagrams of investigated systems in the subsolidus area were worked out. The $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{CrVO}_4$ system is in the whole component concentration range a real binary system the component of which form a compound $\text{Ni}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$ at their molar ratio 1 : 1. The conducted research implies that in the system $\text{NiV}_2\text{O}_6 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$ at a content of 25 % mol. NiCr_2O_4 the components react with each other forming a compound of a formula $\text{Ni}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$. This system is a real binary system only up to 25 % mol NiCr_2O_4 . In the remaining component concentration range this system is an intersection of the ternary system $\text{NiO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, crossing three subsidiary systems: $\text{CrVO}_4 - \text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{NiCr}_2\text{O}_4$.

REFERENCES

1. Kurzawa M., Rychlowska-Himmel I., Bosacka M., Dąbrowska G.: *Solid State Phenomena 90-91*, 353 (2003).
2. Kurzawa M., Rychlowska-Himmel I., Blonska-Tabero A., Bosacka M., Dąbrowska G.: *Solid State Phenomena 90-91*, 347 (2003).
3. Melentev A. B., Surat L. L., Fotiev A. A., Suvorova G. A., Sirina T. P.: *Zh. Neorg. Khim.* 33, 2149 (1988).

2P-27 SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF SbVO₅

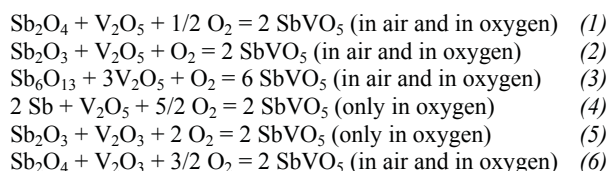
E. FILIPEK and I. TALAJKOWSKA

*Institute of Chemistry and Environment Protection, Technical University of Szczecin, Al. Piastów 42, 710 65 Szczecin, Poland
e-mail: elafil@ps.pl*

The Sb_{0,92}V_{0,92}O₄ (SbVO_{4,5}) compound formed in the two-component system of vanadium and antimony oxides is well known in the literature. It crystallises in tetragonal system and belongs to space group P4₂/mnm (cit.¹). This compound obtained at 800 °C in air from Sb₂O₃/V₂O₅ mixture has a chemical formula V³⁺_{0,28}V⁴⁺_{0,64}Sb⁵⁺_{0,92}O_{0,16}O₄ and, in agreement with the previous statements, it is a non-stoichiometric rutile-type phase².

X-ray phase analysis (XRD), differential thermal analysis (DTA) and IR spectroscopy have shown that a new compound SbVO₅, formed in the Sb-V-O system. SbVO₅ is a compound known for not long³.

Within the presented work the synthesis of the SbVO₅ compound was carried out by using mixtures of α-Sb₂O₄/V₂O₅; β-Sb₂O₃/V₂O₅; Sb₆O₁₃/V₂O₅, Sb/V₂O₅, Sb₂O₃/V₂O₃ that were heated in cycles in the atmosphere of air or oxygen at temperatures not exceeding 650 °C. The increases in the masses of the samples, resulting from heating the reaction mixtures, have indicated the reaction course that follows the equations:



Such obtained compound differs from the hitherto known compounds by colour, XRD characteristics, DTA and IR spectrum. SbVO₅ decomposes in the air atmosphere at ~710 °C and in the atmosphere of argon at ~660 °C. SbVO₅ is olive yellow, whereas its decomposition product is black sort of colour. The compound SbVO₅ has been found to crystallise in triclinic system, its unit cell parameters have been calculated. The density measured of SbVO₅ was $d = 5.09 \pm 0.05 \text{ g cm}^{-3}$.

REFERENCES

- Hansen S., Sthal K., Wilson R., Andersson A.: J. Solid State Chem. 102, 340 (1993).
- Birchall T., Sleight A.: Inorg. Chem. 15, 868 (1976).
- Filipek E.: J. Therm. Anal. Cal. 56, 159 (1999).

2P-28 SYNTHESIS OF NEW PHOSPHACARBABORANES

**JOSEF HOLUB, MARIO BAKARDJIEV,
DRAHOMÍR HNYK, and BOHUMIL ŠTÍBR**

*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Rež, Czech Republic
e-mail: holub@iic.cas.cz*

The reaction between *nido*-5,6-C₂B₈H₁₂ and PCl₃ in dichloromethane in the presence of Proton Sponge (PS = 1,8-dimethylaminonaphtalene) resulted in the isolation of the eleven-vertex *nido* phosphadecaborane 7,8,9-PC₂B₈H₁₁. Its anion, *nido*-7,8,9-PC₂B₈H₁₀⁽⁻⁾ affords the isomeric anion *nido*-7,8,10-PC₂B₈H₁₀⁽⁻⁾ upon heating at elevated temperature.

In contrast, the reaction between *arachno*-4-CB₈H₁₄ and PCl₃ in dichloromethane in the presence of PS leads to diphosphorus insertion and diphosphacarbaborane *nido*-7,8,9-P₂CB₈H₁₀. *nido*-7,8,9-P₂CB₈H₁₀ and NaH gave a new anion, *nido*-7,8,9-P₂CB₈H₉⁽⁻⁾, which isomerizes into *nido*-7,8,10-P₂CB₈H₉⁽⁻⁾ anion at elevated temperature. Complexation of the Tl⁽⁺⁾ salt via reaction with [η⁵-C₅H₅-Fe(CO)₂I] in mesitylene at reflux for 24 h gave [1-(η⁵-C₅H₅)-*closo*-1,2,4,6-FeP₂CB₈H₉].

Individual compounds were characterized by mass spectrometry and multinuclear (¹¹B, ¹H, ¹³C and ³¹P) spectroscopy combined with two-dimensional [¹¹B-¹¹B]-COSY NMR measurements.

This work was supported by the Ministry of Education of Czech Republic (project No. LN00A028). We also thank Drs. J. Fusek and Z. Plzák for NMR measurements and mass spectra.

2P-29 STUDIUM REAKCÍ PYRIDINIUMBETAINU KYSELINY CHLORODITHIOFOSFOREČNÉ S THIOSEMIKARBAZIDEM A JEHO SUBSTITUOVANÝMI DERIVÁTY

RICHARD ŠEVČÍK a JIŘÍ PŘÍHODA

*áKatedra anorganické chemie Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: sevcik@chemi.muni.cz, prihoda@chemi.muni.cz*

Při reakcích pyridiniumbetainu kyseliny chlorodithiofosforečné¹ (Py.PS₂Cl, „betain“) s nukleofilními reagenty² se setkáváme se zabudováním fragmentu PS₂, vzniklého z výchozího Py.PS₂Cl odstoupením atomu chloru a molekuly pyridinu, do nových struktur. Uvolněný pyridin může dále vystupovat jako báze vázající vznikající chlorovodík.

Při reakcích betainu s vícefunkčními nukleofily pak lze v závislosti na jejich struktuře předpokládat především tvorbu heterocyklických sloučenin. Py.PS₂Cl reaguje s thiosemikarbazidem H₂NC(S)N(H)NH₂ nebo jeho substituovanými deriváty typu R(H)NC(S)N(H)NH₂ (R = methyl, ethyl, *i*-propyl, *t*-butyl a fenyl) za vzniku produktů s pětičlenným cyklem. Reakce byly studovány v prostředí acetonitrilu za přítomnosti dusíkaté báze (nejčastěji pyridin).

Nově připravené sloučeniny byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami (NMR, IČ a Ramanova spektroskopie) a rovněž byly pomocí RTG strukturní analýzy objasněny jejich molekulové a krystalové struktury.

LITERATURA

1. Meisel M., Grunze H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360, 277 (1968).
2. Donath CH., Meisel M.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 549, 46 (1987).

2P-30

**STUDIUM POLYMORFIE
DIHYDROGENFOSFOREČNANU
AMINO GuanidINIA(1+)**

K. TEUBNER, I. NĚMEC a Z. MACHÁČKOVÁ

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha, Česká republika
e-mail: kteubner@natur.cuni.cz

Dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+) (*Amgua* H_2PO_4) byl připraven v rámci výzkumu látek potenciálně generujících druhou harmonickou frekvenci. Na základě DSC měření, která našla dva reprodukovatelné efekty při 202 a 223 K, byla provedena RTG strukturní měření při teplotách 160, 215 a 293 K, vedoucí k popisu tří modifikací (α -, β -, γ -) *Amgua* H_2PO_4 , všech v prostorové grupě $P\bar{1}$. Mřížové parametry modifikací β a γ jsou téměř shodné, modifikace α se liší dvojnásobnou velikostí mřížového parametru c .

Všechny fáze mají podobné vrstevnaté struktury, v nichž se pravidelně střídají vrstvy kationtů aminoguanidinia(1+) s vrstvami aniontů $H_2PO_4^{2-}$. Kationtové vrstvy jsou tvořeny vzájemně izolovanými kationty, které jsou vázány k aniontům v obou sousedních vrstvách vodíkovými vazbami typu N–H...O. Při fázových přechodech v kationtových vrstvách prakticky nedochází ke změnám. Aniontové vrstvy jsou tvořeny dvourozměrnou sítí aniontů $H_2PO_4^{2-}$, které jsou spolu vázány vodíkovými vazbami typu O–H...O. Povaha těchto vodíkových vazeb je různá v jednotlivých fázích. V modifikaci α jsou všechny vodíkové vazby asymetrické a každý anion má dva donorové a dva akceptorové kyslíkové atomy. V modifikaci γ je polovina vodíkových vazeb asymetrická a polovina symetrická. Každý anion má kromě „klasicky“ donorového a „klasicky“ akceptorového kyslíkového atomu dva atomy kyslíku sdílející vodíkové atomy se sousedními ionty. Modifikace β je přechodem mezi výše zmíněnými a vyskytují se v ní asymetrické i symetrické vodíkové vazby mezi anionty.

Práce byla realizována za podpory grantových projektů GAČR 203/99/M037, GAČR 203/01/D136/B a GAUK 247/2001/B CH a je součástí výzkumného záměru MSM 11310001.

2P-31

**IN SITU HIGH PRESSURE PHASE TRANSITION
OF ALCOHOL INTERCALATED ZIRCONIUM
PHOSPHATE FOLLOWED BY SYNCHROTRON X-RAY
RADIATION**

**LUDVÍK BENEŠ^a, VÍTĚZSLAV ZIMA^a,
KLÁRA MELÁNOVÁ^a, MILOŠ STEINHART^b,
MANFRED KRIECHBAUM^c, HEINZ AMENITSCH^c,
and SIGRID BERNSTORFF^d**

^aJoint Laboratory of Solid State Chemistry of Institute of Macromolecular Chemistry and University of Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice, Czech Republic, ^bDepartment of Physic, University of Pardubice, Studentská 84, Pardubice, Czech Republic, ^cInstitute of Biophysics and X-ray Structure Research, Schmiedlstrasse 6, Graz, Austria, ^dSincrotrone Elettra, Trieste, Basovizza, 34012 Trieste, Italy
e-mail: ludvik.benes@upce.cz

1-Alkanols intercalated into α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, (hereafter ZrP) are arranged as an bimolecular film in the interlayer region of the host. In our recent work, we have observed a phase transition in which the alkanol chains undergo a change from an all-*trans* conformation to a conformation in which the O–C₁–C₂–C₃ torsion angle changes from 180 to 136° during cooling the samples. These two phases differ in their basal spacing, *i.e.*, in the distance between the host layers, which can be observed by X-ray diffraction. The temperature at which this phase transition occurs was found to increase with the increasing number of carbon atoms in the alkyl chain.

Measurements made on SAXS beamline at Synchrotron in Trieste indicated that this phase transition could be induced also by a pressure change. p-T phase diagrams of 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol intercalated ZrP were constructed. From them, the existence of both phases with different basal spacings is obvious. It can be deduced from the comparison of the data for the 1-octanol and 1-nonanol intercalates that the pressure, at which this transition occurs, decreases with increasing length of the alkanol chain.

This study was supported by the Grant Agency of the Czech Republic (GV202/98/K002).

2P-32

**PROGRESS IN THE STEREOCHEMISTRY
OF VARIOUS HETEROBORANES**

DRAHOMÍR HNYK and BOHUMIL ŠTÍBR

Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague, Research Centre for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice, Czech Republic
e-mail: hnyk@iic.cas.cz

A considerable progress has been recently achieved in the stereochemistry of a number of heteroboranes by applying the so-called *ab initio*/GIAO/NMR method. The molecular geometries are computed at a very high level of theory that

includes the effect of electron correlation (e.g. MP2). Such geometries turned out to be superior to those obtained at SCF levels in terms of comparing the agreement between the calculated (using a particular geometry) and experimental ^{11}B chemical shifts. The GIAO-SCF and GIAO-MP2 approaches are applied for these magnetic properties calculations. Again, the computations that consider the effect of electron correlation (GIAO-MP2) provide better results when relating them to the corresponding experimental data. Summarizing, the GIAO-MP2/II//MP2/6-31G* is the best approach for reproducing the measured chemical shifts (II stands for the larger TZP type basis set employed for the calculations of the shielding tensors). If a few candidates can account for the experimental ^{11}B spectrum of a particular cluster (even if the COSY technique is utilized), this approach can decide among these possibilities. As the monocrystals (needed for the solid-state structure determinations) of many heteroboranes are disordered, this method remains as the only source for obtaining structural data of this class of materials. A number structures of recently prepared phosphaboranes, carbaboranes, thiocarbaboranes and many others determined by this technique will be demonstrated.

This work was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic (project No. LN00A028).

2P-33 CLUSTER OPENING OF *NIDO*-1- CB_8H_{12} BY LEWIS BASES

**MARIO BAKARDJIEV^a, BOHUMIL ŠTÍBR^a,
JOSEF HOLUB^a, DRAHOMÍR HNYK^a,
WOLFGANG MILIUS^b, and BERND WRACKMEYER^b**

^a Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Rež, Czech Republic, ^b Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, Bayreuth, 95440, Germany
e-mail: mario@iic.cas.cz, B.Wrack@uni-bayreuth.de

Reactions between *nido*-1- CB_8H_{12} and Lewis bases (L = Me_3N , Et_3N , quinoline) resulted in the isolation of a series of compounds of general formula 4-L-*arachno*-5- CB_8H_{12} . The structure of 4- Et_3N -*arachno*-5- CB_8H_{12} was determined by X-ray diffraction analysis. Individual compounds were characterized by mass spectrometry and multinuclear (^{11}B , ^1H and ^{13}C) spectroscopy combined with two-dimensional [^{11}B - ^{11}B]-COSY NMR measurements. All these compounds are isomeric with the 6-L-*arachno*-4- CB_8H_{12} compounds, published earlier.

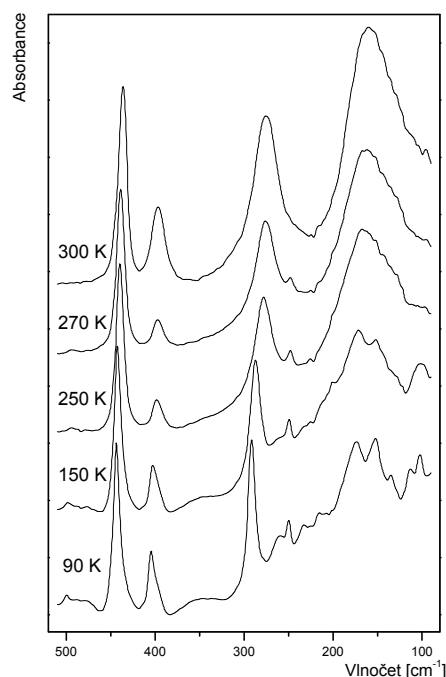
This work was supported by the Ministry of Education of Czech Republic, project no. LN00A028. We also thank Drs. J. Fusek and Z. Plzák for NMR measurements and mass spectra.

2P-34 STUDIUM VIBRAČNÍCH SPEKTER DUSIČNANU PIPERIDINIA(1+) V TEPLTNÍM INTERVALU 90-300 K

**I. NĚMEC^a, Z. MACHÁČKOVÁ^a, P. VANĚK^b
a Z. MIČKA^a**

^a Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, Česká republika, ^b Fyzikální ústav ČAV, Na Slovance 2, 182 21, Praha 8, Česká republika
e-mail: zorka.m@post.cz

Diskutovaná sloučenina - dusičnan piperidinia(1+)(pipdNO₃) - byl připraven v rámci systematického studia nových materiálů ve skupině solí anorganických oxokyselin s organickými polarizovatelnými molekulami, u kterých lze očekávat výskyt nelineárních optických vlastností. Teplotní chování pipdNO₃ bylo studováno metodou DSC v intervalu 95–323 K. Na DSC křivce byly při prvním ohřevu patrné dva endo efekty při 257 K a 294 K. Ale při následném chlazení byl pozorován pouze jeden efekt (293 K). V záznamu opakovaného ohřevu původního vzorku byl také nalezen jen jeden pík posunutý k 302 K. Při absenci vhodného monokrystalu byl proto pipdNO₃ dále studován metodami FTIR a FT Ramanovy spektroskopie. V návaznosti na interpretaci spekter získaných za laboratorní teploty byla studována FTIR spektra v teplotním rozmezí 90–300 K ve střední a vzdálené infračervené oblasti. Nalezené spektrální změny jsou diskutovány vzhledem k výše zmíněnému teplotnímu chování.



Obr. 1. Spektra pipdNO₃ ve FAR IR oblasti

Tato práce byla realizována za podpory grantových projektů GAČR 203/01/D136/B a GAUK 247/2001/B CH a je součástí výzkumného záměru MSM 11310001.

2P-35**CONDUCTIVITY OF MOXO₄ (M = V NB; X = P, AS) LAYERED COMPOUNDS INTERCALATED WITH H₂O AND H₃XO₄**

M. CASCIOLA^a, S. CAVALAGLIO^a, V. ZIMA^b, L. BENEŠ^{b*}, and K. MELÁNOVÁ^b

^aDipartimento di Chimica, Università di Perugia, via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy, ^bJoint Laboratory of Solid State Chemistry of Institute of Macromolecular Chemistry and University of Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice, Czech Republic

e-mail: ludvik.benes@upce.cz

A group of compounds with general formula MOXO₄·xH₃XO₄·yH₂O was studied at various relative humidities (RH) in the temperature range of 20–95 °C to find how the conductivity of the title compounds is influenced by the character of M and X, by the degree of hydration, and by the presence of H₃XO₄ in the interlayer space. NbOPO₄·yH₂O, VOAsO₄·yH₂O, NbOAsO₄·yH₂O, VOAsO₄·0.5H₃AsO₄·yH₂O and NbOPO₄·2H₃PO₄·yH₂O were characterized by powder XRD and TGA and their conductivity determined by impedance spectroscopy. VOPO₄·2H₂O is a mixed protonic-electronic conductor. This is not the case of NbOPO₄, in which Nb(V) retains its valence even in the presence of relatively strong reducing agents. Therefore, hydrated NbOPO₄ can be considered as a pure protonic conductor. Similarly, the higher conductivity of VOAsO₄·yH₂O in comparison with NbOAsO₄·yH₂O is due to a significant electronic contribution in VOAsO₄·yH₂O, especially at low values of RH. High conductivity of VOAsO₄·0.5H₃AsO₄·yH₂O at 33 % RH ($\sigma = 4 \cdot 10^{-3}$ S cm⁻¹ at 20 °C) is most probably given by H₃AsO₄ released from the interlayer space. H₃AsO₄ is absorbed on the surface of VOAsO₄·yH₂O crystallites, fills the space between crystallite grains and in such a way lowers the resistance at the intergrain boundary. Arsenic acid can be partly released from the interlayer space also at 22 % RH and, in a lower scale, can reduce the intergrain resistivity. The conductivity of NbOPO₄·2H₃PO₄·yH₂O at 5 and 22 % RH ($5 \cdot 10^{-5}$ and $4 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹, respectively, at 20 °C) is higher than that of VOAsO₄·0.5H₃AsO₄·yH₂O. In contrast to VOAsO₄·0.5H₃AsO₄·yH₂O, NbOPO₄·2H₃PO₄·yH₂O does not deintercalate H₃PO₄ even at RH as high as 75 %.

The work has been done in the framework of joint Czech-Italian project.

2P-36**STUDIUM INKLUZNÍCH SLOUČENIN CYTOSTATICKY AKTIVNÍCH Cp₂VCl₂ S CYKLODEXTRINÝ EPR SPEKTROSKOPIÍ**

HANA PALÁČKOVÁ^a, JANA ZEMANOVÁ^a, JAROMÍR VINKLÁREK^b a JAN HONZÍČEK^b

^aKatedra biologických a biochemických věd, ^bKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

e-mail: hana.palackova@post.cz

Bis (η^5 -cyklopentadienyl)dihalogenidové komplexy Cp₂ML₂ přechodných kovů 4, 5 a 6 skupiny jsou v současné době předmětem intenzivního zájmu v souvislosti s jejich biologickou aktivitou. Ve většině biologických experimentů byly neaktivnějšími metalocenovými komplexy titanocendichlorid (Cp₂TiCl₂) a vanadocendichlorid (Cp₂VCl₂)^{1,2}. S aplikací této skupiny léčiv je však spojeno několik problémů. Je to především stabilita metalocenového fragmentu [Cp₂M]²⁺, která jak ukazují biologické testy je důležitá pro zachování cytostatických vlastností a jejich malá rozpustnost ve vodě, jenž je hlavní součástí aplikačních roztoků, krevní plazmy, tělních tekutin apod. Tyto problémy částečně řeší inkluzní sloučeniny s cykloextrinými. V našem sdělení budou podány výsledky studia inkluzních sloučenin typu Cp₂VCl₂ (Cp' je substituovaný či nesubstituovaný η^5 -cyklopentadienyl s α , β a γ cykloextrinými. Ze sterických důvodů daných substitucí na Cp kružících byla zjištěna inkluze především do β a γ cykloextrinů. O inkluzi vanadocenového komplexu do cykloextrinu můžeme jednoznačně rozhodnout z charakteru anizotropních EPR spekter. Při pravé inkluzi získáváme EPR spektra skládající se ze třech osmiliniových spekter charakterizující izolovanou paramagnetickou molekulu. Jak naznačují další měření lomený metalocen inkluduje do dutiny cykloextrinu svými cyklopentadienylovými kruhy, chloridové ligandy pak zůstávají přístupné pro případnou interakci s cílovou biomolekulou.

Tato práce vznikla s podporou grantu FR 330233 MŠMT.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin. Pharmacol 47, 1 (1994).
2. Lummen G. *et al.*: Cancer Chemotherapy and Pharmacology 42, 415 (1998).

2P-37

A STUDY OF INTERACTION OF VANADOCENE FRAGMENT WITH PROTEINS ON THE MODEL SYSTEMS

HANA PALÁČKOVÁ^a, JAROMÍR VINKLÁREK^b, and JAN HONZÍČEK^b^aDepartment of Biological and Biochemical Science,^bDepartment of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií, 532 10 Pardubice, Czech Republic

e-mail: hana.palackova@post.cz

Vanadocene dichloride (VDC) is intensively investigated for its antitumor activity. It is very important to estimate how does VDC interact with species of biological systems for clearing up the mechanism of the antitumor effect¹. Bent metallocene could interact directly with components of DNA or with enzymes when make possible the replication of DNA². We have studied interactions between VDC and proteins. Complexes of α -amino acids were taken as model systems of this interaction.

The compounds $[\eta^5\text{-Cp}_2\text{VX}]\text{Cl}$ have been synthesised where X is the chelate bonded α -amino acid (X = Gly, Ala, Val). They were characterised on the basis of IR, Raman and EPR spectra. The IR and Raman spectra have validated the presence of vanadocene fragment $[\text{Cp}_2\text{V}]^{2+}$ in the molecule. The EPR spectroscopy can help to estimate the bonding mode of amino acid. All prepared complexes have similar isotropic hyperfine coupling constant (HCC) values (186 ~ 188 MHz). These values are much smaller than isotropic HCC of monodentate bonded complexes of carboxylic acids (220 ~ 222 MHz).

The geometries and HCC of complexes with chelate and monodentate bonded α -amino acid were calculated at the DFT level using B3PW91 functional. It is shown that we can differentiate complexes with monodentate bonded α -amino acids from these ones with chelate bonded on the basis isotropic HCC.

This work was supported by the grant FR 330233 MŠMT.

REFERENCES

- Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin. Pharmacol 47, 1 (1994).
- Wittrish H. et al.: Electrophoresis 19, 3012 (1998).

2P-38

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE BINUKLEÁRNÍCH KOMPLEXŮ TYPU $(\text{C}_5\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{TiX}_3)_2$ (X = Cl, Br, I, F)

MICHAL PICKA, MILAN ERBEN a IVAN PAVLÍK

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

e-mail: picka.m@seznam.cz, milan.erben@upce.cz

Monocyklopentadienylové komplexy^{1,2} typu $\text{C}_5\text{R}_5(\text{TiX}_3)$ (R

= H, alkyl, Me_3Si , ...; X = (Cl, alkyl, alkoxid, ...) se v současné době používají jako katalyzátory pro průmyslové polymerace a kopolymerace α -olefinů. Tyto katalyzátory mají vysokou polymerační aktivitu a vysokou stereoselektivitu snadno ovlivnitelnou charakterem substituentů R. Jednou z možností modifikace katalytických vlastností je připojení druhého aktivního centra, kdy se vůči mononukleárním komplexům vytváří i možnost můstkové vazby α -olefinu mezi oba kovy. Z literatury^{3,4} je známo, že takto lze vázat i jiné elektronově bohaté molekuly, např. N_2 , alkyne, nitrily, CO, Tímto se významně rozšiřuje možnost využití těchto komplexů i pro organickou syntézu.

Tyto komplexy byly připraveny⁵ reakcí *ansa*-($\text{C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{-C}_5\text{H}_4$) TiCl_2 s TiCl_4 v toluenu při 120 °C. Ostatní halogeno deriváty pak transhalogenací s Me_3SnF , BBr_3 , respektive BI_3 . Struktura byla zkoumána spektroskopickými metodami, především NMR a vibrační spektroskopii.

Tato práce vznikla s podporou Fondu rozvoje vysokých škol, grant FR 330209.

LITERATURA

- Flores J. C., Chien J. C. W., Rausch M. D.: Macromolecules 29, 8030 (1996).
- Sasmannhausen J. et al.: J. Organomet. Chem. 592, 84, (1999).
- Royo E., Galakhov M., Royo P., Cuenca T.: Organometallics 19, 3347 (2000).
- Royo E., Royo P., Cuenca T., Galakhov M.: J. Organomet. Chem. 634, 177 (2001).
- Mkojan Š. G. et al.: Izvest. Akad. Nauk., Ser. Chim. 9, 2269 (1996).

2P-39

DIMERNÍ DERIVÁT $(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5)\text{-NH-(P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{NH}_2)$

VALERIE RICHTEROVÁ a MILAN ALBERTI

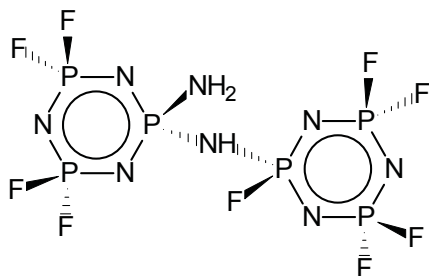
Katedra anorganické chemie přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

e-mail: valinka@chemi.muni.cz, alberti@chemi.muni.cz

Reakcemi hexafluoro-cyklo-trifosfazenu ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$) s primárními a sekundárními aminy dochází ke vzniku monosubstituovaných derivátů¹. Disubstituované deriváty se vyskytují pouze v minoritním zastoupení a z těchto reakčních směsí se je nepodařilo izolovat². Zvláštní případ tvoří reakční systém $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ s amoniakem v prostředí acetonitrilu, ze kterého lze vyzolovat *gem*-diamidotetrafluoro-cyklo-trifosfazen $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4(\text{NH}_2)_2$ ve výtěžku 18 % teorie. Vedlejší produkty tvoří negeminální disubstituované deriváty, monoamidopentafluoro-cyklo-trifosfazen ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$) a látka dimerní struktury, ve které jsou dva fosfazenové cykly propojené -NH- můstkem.

$(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5)\text{-NH-(P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{NH}_2)$ zůstává jako sublimační zbytek po vysublimování nižších derivátů. Přechištěn byl sublimací při 80 °C. Bílá mikrokrytalická látka byla charakterizována GC/MS spektrometrií, ³¹P, ¹⁹F NMR, IR, RA spektroskopii, elementární analýzou a teplotou tání.

Na chromatogramu plynné fáze byl přítomen pouze jeden pík, kterému příslušelo hmotnostní spektrum, v němž byl patrný pík molekulárního iontu $M^+ = 472$. Exaktní molekulová hmotnost derivátu činí 471.924. V ^{31}P NMR spektru byl přítomen triplet vyššího řádu ($\delta = 11.9$ pm) odpovídající PF_2 uskupení a signály s chemickým posunem $\delta = 7.4$ a 3.5 pm. Elementární analýzou bylo stanoveno zastoupení fosforu, fluoru a dusíku v molekule. Experimentálně získaná data byla v dobré shodě s teoreticky vypočítanými. Teplota tání ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$)-NH-($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{NH}_2$) byla stanovena na 187°C .

Obr. 1. ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$)-NH-($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{NH}_2$)

LITERATURA

1. Niecke E., Thamm H., Flaskerud G.: Chem. Ber., 3729 (1971).
2. Chivers T., Oakley R. T., Paddock N. L. J.: Chem. Soc. A, 2324 (1970).

2P-40

LIGAND FIELD THEORY AND D-D SPECTRA OF BENT D¹ METALOCENES

JAROMÍR VINKLÁREK, JAN HONZÍČEK, MILAN ERBEN, and IVAN PAVLÍK

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: Jaromir.Vinklarek@upce.cz

The bent d^1 metallocenes of the type $\text{Cp}'_2\text{VX}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$; X=halide) are of great interest both for their cancerostatic and catalytic activities^{1,2}. Therefore, the knowledge of their electronic and bonding properties is of extraordinary importance. However, until now no attempt has been undertaken to develop the ligand field model for d^1 $\text{Cp}'_2\text{VX}_2$ complexes and to use it for interpreting their d-d spectra with the aim to obtain more information relating to their bonding. We have developed the ligand field (LF) model for such d^1 complexes³. This LF model has been used for interpreting and assigning d-d bands of following bent d^1 metallocene complexes: Cp_2VCl_2 , $(\text{MeCp})_2\text{VCl}_2$ and $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{VCl}_2$.

By the means of Gauss analysis four bands were separated in the d-d region of electronic spectra of all compounds studied. These bands correspond to transitions between five d-orbitals in accordance with C_{2v} symmetry of bent metallocenes. These four one-electron transitions were analyzed on the basis of the four-parameter (Ds, Dt, Dq, Dr) ligand field model of bent d^1 $\text{Cp}'_2\text{MX}_2$ system with the goal to determine the HOMO and the sequence of other four d-orbitals. The parameters Ds, Dt are associated with ligand field strength of two Cp' ligands, while the parameters Dq, Dr are connected with this of two Cl ligands. For all compounds, these LF parameters, as well as the sequence of all d-orbitals were computed. The HOMO was found to be $1a_1$ orbital in accordance with EPR results. The further information as to the total LF-strength and π -donor capabilities of Cp' ligands will be discussed.

This work was supported by the grant CZ 310006.

REFERENCES

1. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin. Pharmacol. 47, 1 (1994).
2. Ewart S. W., Baird M. C.: Metallocene-based Polyolefins, 119 (2000).
3. Pavlík I., Fiedler J., Vinklárek J., Pavlišta M.: Collection of Czechoslovak Chemical Communications 66, 228 (2001).

2P-41

REAKCE $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ S AMANTADINEM

RADKA VOZNICOVÁ, JIŘÍ PŘÍHODA
a MILAN ALBERTI

Katedra anorganické chemie přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

e-mail: voznic@post.cz, prihoda@chemi.muni.cz, alberti@chemi.muni.cz

Reakcemi hexachloro-cyklo-trifosfazenu ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) s adamantanaminem (amantadinem) se doposud zabýval pouze Allcock¹, který ve své práci publikoval molekulovou a krystalovou strukturu hexakis(adamantanamino)-cyklo-trifosfazenu. Amantadin vykazuje antivirové a antiparkinsonické účinky^{2,3}, proto se biologická aktivita dá očekávat i u adamantanaminových derivátů cyklických fosfazenů.

Naší snahou je prostudovat reakce $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ s amantadinem v různých molárních poměrech. Při reakcích dochází ke vzniku monosubstituovaného derivátu, adamantanaminopentachloro-cyklo-trifosfazenu, a disubstituovaného derivátu, gem-bis(adamantanamino)tetrachloro-cyklo-trifosfazenu. Přítomnost obou derivátů v reakční směsi byla prokázána pomocí ^{31}P NMR spektroskopie a hmotnostní spektrometrie spojené s plynovou chromatografií.

Dalším produktem reakce je gem-amino(adamantanamino)tetrachloro-cyklo-trifosfazen. Jeho krystalová a molekulová struktura byla také stanovena RTG strukturní analýzou. Tato látka krystaluje v triklinické soustavě v prostorové grupě $\text{P}1s$ mřížkovými parametry $a = 12.815(4)$ Å, $b = 14.374(7)$ Å, $c = 16.628(7)$ Å, $\alpha = 113.62(3)^\circ$, $\beta = 109.45(9)^\circ$, $\gamma = 93.86(2)^\circ$.

LITERATURA

1. Allcock H. R., Krause W. E., Parvez M., Visscher K. B.: *Inorg. Chem.* 35, 6337 (1996).
2. Wishnok J. S.: *J. of Chem. Education* 50 (11), 780 (1973).
3. Dovies W. L., Grunnert R. R., Haff R. F.: *Science* 144(3620), 862 (1964).

2P-42

REKRYŠTALIZÁCIA KREMEŇA NA CRISTOBALIT PRI ŽIHANÍ IMIDAZÓLIUM-MONTMORILLONITU

**JANA HRACHOVÁ, VIERA LUPTÁKOVÁ
a VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR**

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: fajnor@fns.uniba.sk*

Pri ohreve montmorillonitu dochádza k jeho postupnej dehydratácii a následnému rozpadu kryštálovej štruktúry tohto ílového minerálu. Pri teplote okolo 1 000 °C kryštalizuje z röntgenoamorfného produktu buď kremeň, ktorý rekryštalizuje na cristobalit a za vyššej teploty ešte vykryštalizuje cordierit (montmorillonit typu Cheto), alebo kryštalizuje cristobalit a mullit, a cordierit vôbec nevzniká (montmorillonit typu Wyoming).

Montmorillonit z priemyselne najvýznamnejšej lokality – z lokality Jelšový Potok pri Starej Kremničke je prevažne montmorillonitom typu Cheto. Vápenaté ióny v medzivrstvovom priestore montmorillonitu boli vytesnené kationmi imidazólia, čím sa zabezpečilo, že na vznik a vývoj vysokoteplotných fáz montmorillonitu prestali mať „prírodné“ vymeniteľné kationy vplyv. „Umelý“ organický kation sa termicky úplne rozložil ešte do teploty dehydroxidácie minerálu.

Aj z takto upraveného montmorillonitu kryštalizoval kremeň ako prvá vysokoteplotná fáza a zvyšovaním teploty rekryštalizoval na cristobalit. Za vyššej teploty (nad 1 200 °C) začal kryštalizovať cordierit.

Morfológia pripraveného imidazólium-montmorillonitu bola narušovaná postupným vibračným mletím (doby mletia od 15 sekúnd do 30 minút). Röntgenové záznamy preukázali, že vibračné mletie podporuje priamy vznik cristobalitu na úkor kryštalizácie kremeňa. Nižšie doby mletia vedú k súbežnému vzniku aj kremeňa, aj cristobalitu.

2P-43

PRODUCTS OF INTERACTION OF IMIDAZOLE WITH TWO TYPES OF MONTMORILLONITE

**JANA HRACHOVÁ, VIERA LUPTÁKOVÁ,
and VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR**

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: fajnor@fns.uniba.sk

This poster deals with investigations of interactions of Ca- and Cu-montmorillonites with aqueous imidazole solutions (TM). Two montmorillonite samples of various geographic origins:

- Jelšový Potok, Stará Kremnička, Slovakia
- Crook Country, Wyoming, USA

were taken into the study. The products, obtained for different base concentrations and at different pH values of the solutions, were studied by infrared spectroscopy, RTG diffraction and thermal analysis. C and N content of the products was provided by elemental analysis. The major technique used was infrared spectroscopy.

The results of the work can be summarized, as follows:

1. The sorption of imidazole into interstitial regions of Ca- and Cu-montmorillonites was found to run in acidic solutions (pH = 2–4) by ion exchange (inorganic cations originally present in the interstitial region were replaced by IMH^+) and IMH^+ -montmorillonite was the product in this instance.
2. In weakly basic solutions (pH = 9–10) imidazole was bound, as a monodentate ligand, by Cu^{2+} . In dependence on the concentration of base in the solution $[\text{Cu}(\text{IM})_2]^{2+}$ or $[\text{Cu}(\text{IM})_4]^{2+}$ complexes or mixtures of these complexes were formed in the interstitial region under these acid-base conditions. At the same time Cu^{2+} was not displaced from the interstitial region in this instance.
3. In strongly basic solutions (pH > 13), again, $[\text{Cu}(\text{IM})_2]^{2+}$ or $[\text{Cu}(\text{IM})_4]^{2+}$ complexes or their mixtures were formed. A polymeric $[\text{Cu}(\text{IM})_2]_0$ complex, containing imidazole as a bidentate ligand, could not be prepared under these conditions.
4. The significant differences in interaction of imidazole with montmorillonite of geographic origins Jelšový Potok and Wyoming weren't found.

2P-44

KONVERZE KAMENCE AMONNOHLINITÉHO NA NS HNOJIVO

KVĚTA JIRÁTOVÁ^a a MIROSLAV MARKVART^b

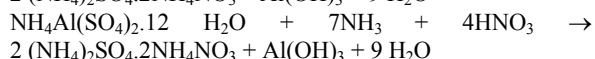
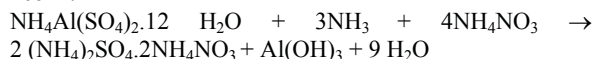
^aÚstav chemických procesů AV ČR, 165 02 Praha 6, Česká republika, ^bÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy, Česká republika

e-mail: jiratova@icpf.cas.cz

Podstata procesu zpracování kamence na hnojivo spočívá v tom, že se na kamenec působí hydroxylovými ionty, jejichž reakcí s kamencem vzniká hydroxid hlinitý, který se stává

součástí struktury hnojiva¹. Pro tento účel jsou zvláště vhodné látky obsahující zároveň amonný kation, t.j. hydroxid amonný nebo plynný amoniak.

Provádí-li se konverze kamence v prostředí dusičnanu amonného nebo probíhá-li konverze kamence současně s přípravou dusičnanu amonného, lze připravit analog dlouho známé a jako hnojivo používané podvojně soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Proces konverze kamence lze pak popsat rovnicemi:



Teoretický obsah živin (N, S) v bezvodém hnojivu činí 35.1% hm., z čehož 25.4 % hm. přísluší N (16.9 % hm. v amoniakální formě), 9.7 % hm. S a jako balast je přítomno 4.1% hm. Al. Obsah hliníku v hnojivu není z agrochemického hlediska na závadu. Případné obavy z negativního působení hliníku je možné vyloučit tím, že součástí hnojiva bude i bázičká složka, např. dolomit. Hydroxid hlinitý přítomný ve struktuře hnojiva přispívá k celkové stabilizaci hnojiva a zpomaluje uvolňování živin do půdy.

Proces byl ověřen v modelovém měřítku a hnojivé vlastnosti produktu s přidávkou dolomitu hodnoceny v nádobových vegetačních pokusech na Katedře agrochemie a výživy rostlin ČZU Praha. Navrženým postupem lze komplexně využít odpadní kamence ze sanace chemické těžby uranu na produkt, který by mohl najít široké uplatnění v zemědělství. Podle zemědělských odborníků je totiž síra v půdě deficitní, a proto v současné době sílí snahy o rozšíření palety o komplexní hnojiva obsahující síru.

Tato práce vznikla s podporou grantu IBS 4072305, GA AV ČR.

LITERATURA

1. Markvart M., Jiráková K., Matoušek P., Soukup M.: PV 2000-2235, 16.6.2000.

2P-45

INKLUZNÍ ANORGANICKÉ – ŽELEZITÉ PIGMENTY

HANA STRÍTECKÁ^a a PETRA ŠULCOVÁ^b

^aKatedra vojenské hygieny, Vojenská lékařská akademie Jana Evangelisty Purkyně, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Česká republika, ^bKatedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Universita Pardubice, Nám. Čs.Legii 565, 53210 Pardubice, Česká republika
e-mail: Stritecka@pmfshk.cz, Petra.Sulcova@upce.cz

V keramickém průmyslu se používá velké množství barevných světlostálých pigmentů. U těchto pigmentů se klade velký důraz především na jejich chemickou a termickou odolnost a také na stálost jejich barevného odstínu při teplotách nad 1 000°C, které se nejčastěji používají k výpalu komerčních typů keramických glazur. Některé pigmenty mají sice pěkný barevný odstín, ale nejsou schopny si tyto barevné vlastnosti udržet během následných glazurových aplikací. Vzniká tedy potřeba výzkumu v oblasti zvýšení termické a chemické

stability těchto pigmentů. Jednou z možných cest jak toho docílit, je uzavřít tyto dříve připravené pigmenty do nějaké vysoce odolné inertní matrice, která minimálně ovlivní jejich původní barevný odstín.

Na základě těchto požadavků byla část výzkumu pracoviště zaměřena na možnost zvýšení tepelné stability hematitu zainkludováním do křemičité matrice. Pokud je hematit kvalitně uzavřen v křemičité matrici nedochází k redukci Fe^{3+} obsaženého v hematitu na Fe^{2+} , který způsobuje hnědnutí konečného pigmentu, ani při teplotách nad 900 °C. Při nedostatečné ochraně v oblasti těchto teplot již běžně k redukci dochází.

Kvalita inkluzí (míra zainkludovanosti) byla stanovena pomocí z tzv. loužicího testu. Připravené pigmenty byly považeny ve vroucí 6 M HCl. Nezainkludovaný volný hematit, přítomný ve vzorcích pigmentů, zreagoval s HCl za vzniku rozpustného FeCl_3 . Množství nezainkludovaného železa se stanovovalo porovnáním obsahu Fe_2O_3 a SiO_2 ve vzorcích před a po loužení pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy. Inkluze hematitu v křemičité matrici jsou tím kvalitnější, čím méně Fe_2O_3 se rozpustí v kyselině chlorovodíkové.

Tato práce vznikla s podporou grantu No. 104/02/1443 GAČR.

2P-46

POROVNÁNÍ KATALYTICKÉHO ÚČINKU DUSIČNANŮ A CHLORIDŮ $\text{Cu}(\text{II})$ A $\text{Pb}(\text{II})$ NA OXIDACI SAZÍ

MICHAELA ČERNOHORSKÁ

Katedra chemie, Vysoká škola báňská, TU Ostrava, 17. listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Cílem této práce bylo porovnání vlivu dusičnanů těžkých kovů na oxidaci sazí s výsledky získanými dříve pro chloridy¹.

Reaktivita šesti druhů sazí (Cabot) v závislosti na měrném povrchu (S_m) byla sledována termogravimetricky (TG). Z TG křivek byly určeny teploty počátku oxidace sazí a byla sledována závislost těchto teplot na S_m .

Pro čisté saze i pro saze s chloridem měďnatým a dusičnanem měďnatým s rostoucím S_m teploty počátku klesají. Dříve zjištěný katalytický účinek CuCl_2 ¹ (snížení teploty počátku oxidace) v přítomnosti dusičnanu měďnatého nebyl pozorován. Oxidace sazí s $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ má průběh téměř shodný s čistými sazemi.

Jinak je tomu u sazí v přítomnosti olovnatých solí. Zdá se, že u sazí s vysokým S_m mohou tyto látky působit jako inhibitory oxidace. Teploty počátku u $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ale nejeví významnou závislost na měrném povrchu jako je tomu u ostatních solí.

Kinetika oxidace sazí, která byla vypočtena z TG dat metodou nelineární regrese², nám umožnila výpočet rychlostních konstant při teplotě 600 °C.

U rozdílu závislosti rychlostních konstant k na S_m u sazí s měďnatými a olovnatými jsme získali tyto poznatky. Pro čisté saze a saze s CuCl_2 a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ je patrné, že rychlostní konstanta s rostoucím S_m roste. Závislost pro saze s CuCl_2 je posunuta k vyšším hodnotám k , avšak u sazí s $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ je průběh téměř totožný s čistými sazemi. Pro saze s olovnatými solemi je opačný trend. V přítomnosti PbCl_2 s rostoucím S_m , k

mírně klesá. U sazí s $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ rychlostní konstanta prakticky nezávisí na velikosti měrného povrchu.

Na základě výše uvedených výsledků a našich předchozích prací^{1,3} lze učinit následující závěry:

- Dusičnany $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Pb}(\text{II})$ ovlivňují oxidaci sazí méně než chloridy.
- Olovnaté soli mohou působit jako inhibitory oxidace sazí s velkým měrným povrchem.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR č.105/03/1402.

LITERATURA

1. Černohorská M., Slovák V.: Chem. listy 96, Sbor. 54. sjezdu chemických společností, Brno 2002.
2. Slovák V.: Termochim. Acta 372, 175 (2001).
3. Černohorská M.: *Kinetika oxidace sazí. Diplomová práce.* Katedra chemie, FMMI VŠB-TU, Ostrava 2002.

3L-01 DESCRIBING OF PAPERMAKING PROPERTIES OF PULP FIBRES VIA MATHEMATICAL PATHWAY

PAVEL KRKOŠKA

*Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper,
Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, Slovak Republic
e-mail: krkoska@chtf.stuba.sk*

The strength properties of paper are determined by chemical composition, dimensions and by morphological as well as physico-chemical fibre properties¹. In forming interfibre joints the stock preparation processes exert a remarkable influence on the paper, the strength of which is closely related to its structure. If condition of the formation are constant. There is a possibility of examining fibre function in the structure and properties of paper. Until now, a number of mathematical equations have been derived, the most significant being the equation of Clark², of Callmes-Bernier-Perez³, and of Page⁴, or in modified form⁵.

In this work, the functional parameters in these equations are used in describing of the behaviour of the paper making fibers in paper sludge, in the initial strength of wet paper, and strength properties of final paper.

The equations and functional parameters define the behaviour of papermaking fibers during mechanical (beating, fractionation, mixing), physical (drying, cold action, recycling), chemical (bleaching), microbial (tracheomycosis) and ageing.

The functional parameters and mathematical equations are suitable for:

- evaluation of papermaking properties of any pulp fibres,
- control of the processes of pulp production,
- control of the processes of stock preparation,
- prognosis of the strength of paper.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0061/03.

LITERATÚRA

1. Blažej A., Krkoška P.: *Technológia výroby papiera*. Alfa, Bratislava 1989, s. 49.
2. Clark J. d'A.: *Pulp Technology and Treatment for Paper*. Miller Freeman Publ. Inc., San Francisco 1978.
3. Kallmes O. J., Bernier G., Perez M.: *Paper Technol. Ind.* 18, 327 (1977).
4. Page D. H.: *Tappi* 52 (4), 674 (1969).
5. Krkoška P., Olos P., Mišovec P., Pirožek J.: *Cell. Chem. Technol.* 23 (5), 609 (1989).

3L-02 INTERAKCIE LIPOFILNÝCH EXTRAKTÍVNYCH LÁTKO DREVA S PROTIŽIVIČNÝMI PROSTRIEDKAMI

VLASTA LUŽÁKOVÁ, KATARÍNA NÉMETHOVÁ
a IVETA SIDOROVÁ

*Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: luzakova@chtf.stuba.sk*

Extraktívne látky dreva vstupujú v priebehu výroby buničiny, bielenia buničiny a formovania papiera do procesových médií a vytvárajú vo vodných suspenziách buničínových vlákien živичné častice pôvodne v koloidnej forme, ktorá je viac alebo menej stála v závislosti od podmienok. Ak totiž v systéme dôjde k zvýšeniu koncentrácie týchto látok, alebo k náhlej zmene teploty a pH prostredia, k zmene hydrodynamických podmienok, alebo v prítomnosti iných látok, napr. odpeňovačov, glejív, mazív, pomocných prostriedkov, nerozpustných solí a i., živичné častice vytvárajú agregáty vyznačujúce sa lepivým charakterom, nazývané škodlivé živice. Tieto sa viažu na buničínové vlákna a vytvárajú nánosy na technologickom zariadení, meracích a monitorovacích prístrojoch. Škodlivé živice zvyšujú spotrebu bieliacich chemikálií, znečisťujú produkt, spôsobujú straty na výrobe a vyžadujú náklady na odstraňovanie nánosov a na protiživичné prostriedky. Živичné problémy rastú pri zvyšovaní produkcie a rýchlosti zariadení a pri zaokruhovaní vôd. Ich vznik nemožno eliminovať, ale možno obmedziť dôsledným dodržiavaním určitých technologických opatrení a súčasnou aplikáciou vhodných pomocných látok.

V našej práci sme sledovali vplyv aplikácie dvoch protiživичných prostriedkov, minerálneho adsorbenta, mastenca a zmesi neiónových povrchovoaktívnych látok na báze polyglykoléterov¹, na množstvo a zloženie frakcií lipofilných extraktívnych látok v nebielenej sulfátovej buničine s využitím SPE (Solid phase extraction) ako aj zmenu náboja povrchu buničínových vlákien a častíc vo výluhu s využitím PCD (Particle charge detector). Z výsledkov vyplýva, že v oboch systémoch, rozdielnych v základnom fyzikálnochemickom pôsobení, sa výrazne prejavuje dispergácia častíc. Súčasná aplikácia oboch prostriedkov nie je vhodná.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/8100/01.

LITERATÚRA

1. Lužáková V., Fišerová M.: Pat. SR 279 085.

3L-03**EXTRAKTÍVNE LÁTKY V PROCESE VÝROBY SULFÁTOVÝCH BUNIČÍN****DANICA KAČÍKOVÁ^a, FRANTIŠEK KAČÍK^b, ANTON GEFFERT^b a JARMILA GEFFERTOVÁ^b**^a*Katedra požiarnej ochrany, ^bKatedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika**e-mail: kacikova@vsld.tuzvo.sk*

Drevo je zložitý komplex heterogénnych makromolekulových látok s bunkovou štruktúrou. Hlavné zložky dreva sú celulóza, hemicelulózy a lignín. Medzi sprievodné zložky dreva patria extraktívne látky – sacharidy, tuky, vosky, živice, farbivá a anorganické látky. Príprava buničiny je podmienená odstránením väčšieho podielu lignínu, hemicelulózy a extraktívnych látok. Pri výrobe sulfátových buničín sa ako delignifikačný roztok používa roztok hydroxidu a sulfidu sodného.

V priebehu výroby buničiny a papiera sa extraktívne látky uvoľňujú za tvorby koloidnej smoly. Jej častice sa zhlukujú do väčších celkov a môžu sa usadzovať na povrchu buničínových vlákien alebo na strojnom zariadení (sítach, práčkach, triedičoch buničiny, papierenskom stroji). Dôsledkom je zníženie kvality medziproduktov a finálneho výrobku ako aj spomaľovanie a zastavovanie kontinuálnej výroby a zvýšenie prevádzkových nákladov na čistenie strojného zariadenia. Extraktívne látky môžu prejsť aj do odpadových vôd, čo má nepriaznivé ekologické dopady.

Cieľom príspevku bolo stanovenie extraktívnych látok v buničinách a používaných lúhoch po rôznych technologických operáciách. Analyzovali sme reálne vzorky nebielených a bielených ihličnatých a listnatých buničín a čiernych lúhov z praxe.

Pri rozboroch vzoriek buničín sme extraktívne látky separovali extrakciou benzénovo-etanolovou zmesou a acetónom. Pri vzorkách lúhov sme použili viacnásobnú extrakciu éterom. Získané extraktívne látky sme analyzovali metódou HPLC. V extraktívnych látkach sme stanovili podiel mastných a živičných kyselín, sterolov a glyceridov.

Dosiahnuté výsledky sú príspevkom k analýze situácie pri riešení problémov spôsobovaných lipofilnými extraktívnymi látkami v celulózo-papierenskom priemysle.

*Práca bola vypracovaná s podporou grantu VEGA 1/0559/03.***3L-04****MIKROSKOPICKÉ SLEDOVANIA NEČISTÔT V BUNIČINE****JARMILA GEFFERTOVÁ^a a ANTON GEFFERT***Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: geffert@vsld.tuzvo.sk*

Výskyt nečistôt v buničine je problém, s ktorým sa musia vysporiadať všetci výrobcovia buničín. Tento problém sa v praxi eliminuje voľbou vhodných sekvencií rôznych typov triediacich zariadení. Vysporiadať sa s týmto problémom je o to jednoduchšie, o čo viac informácií máme o pôvode a charaktere vyskytujúcich sa nečistôt. Rozdelenie a charakterizácia nečistôt v zmysle platnej normy na voľbu správneho postupu triedenia stačiť nebude, nakoľko môže dôjsť k nesprávnemu zatriedeniu nečistôt a tým k voľbe nevhodného postupu triedenia. Je preto vhodné takto získané údaje o nečistotách doplniť aj inou, exaktnejšou metódou.

Rýchlou a spoľahlivou metódou na získanie potrebných informácií o nečistotách je napr. svetelná mikroskopia umožňujúca zdokumentovať charakter nečistôt, ktoré je následne možné charakterizovať s pomocou potrebných znalostí z anatómie a štruktúry dreva.

Keďže charakter nečistôt sa môže meniť aj v závislosti s druhom spracovávaných drevín, je vhodné a potrebné najprv charakterizovať nečistoty vyskytujúce sa v buničinách pripravených modelovými várkami jednotlivých druhov drevín a získané poznatky doplniť sledovaním nečistôt vyskytujúcich sa v rôznych druhoch priemyselne vyrábaných buničín.

Pri riešení danej problematiky sme z logických dôvodov začali sledovaním nečistôt v modelových sulfátových buničinách pripravených z najviac spracovávaných drevín. Práce ani zďaleka nie sú úplné a budú naďalej pokračovať.

3L-05**OXIDAČNÉ POSTUPY BIELENIA BUNIČÍN****MILAN VRŠKA, MICHAL JABLONSKÝ a MARTINA HLADOVÁ***Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: kdcp@chtf.stuba.sk*

Ekologické požiadavky súčasného sveta podstatnou mierou ovplyvnili rozvoj výroby bielených buničín. Postupné obmedzovanie elementárneho chlóru z technologických postupov bielenia podporované vývojom nových technológií delignifikácie dreva umožnilo dosahovať požadované belosti buničín s použitím bieliacich zlúčenín s oxidačnými účinkami bez elementárneho chlóru.

Kyslíkový delignifikačný stupeň ako podmienka pre používanie ďalších bieliacich zlúčenín bez elementárneho chlóru bol preverovaný z hľadiska možnosti zvýšenia účinnosti na odstránenie lignínu. Aplikácia dvojstupňovej kyslíkovej

delignifikácie zvýši účinnosť kyslíkového stupňa až na 70 % pri odbúravaní lignínu z buničiny. Jeho kombináciou s dodatočným oxidačným dobielením možno dosiahnuť belosti až na úrovni 90% MgO.

Veľká pozornosť je venovaná najnovšiemu ozónovému stupňu, ktorý popri kladných účinkoch na belosť a delignifikáciu buničiny nesie so sebou i výrazný účinok na pokles viskozity buničiny ako dôsledku degradácie celulózy a s tým spojeným poklesom fyzikálno-mechanických vlastností.

Vzhľadom na vysokú reakčnú rýchlosť ozónu je potrebné venovať veľkú pozornosť podmienkam jeho použitia v bielení buničín. Ako vhodným sa ukázal bieliaci postup kombinujúci účinky ozónu, chlórđioxidu a peroxidu vodíka. Významným prínosom môže byť najnovšie skúmaný účinok kyseliny peroxyoctovej, ktorá sa významne prejavila pri znížení Kappa čísla. V kombinácii s ďalšími aditívami sa overujú nové bieliace postupy, ktorých cieľom je postup výroby bielených buničín s uzavretým cyklom.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0061/03.

3L-06

DERIVÁTY *N,N*-DIALKYL-DITHIOKARBAMINOVÉ KYSELINY JAKO POTENCIÁLNI PROSTŘEDKY PRO CHEMICKOU OCHRANU DŘEVA

**JURAJ KIZLINK^a, LADISLAV CHLOUPEK^a
a LADISLAV REINPRECHT^b**

^aFakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bDrevárská fakulta TU, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: kizlink@fch.vutbr.cz, reinpret@vsl.tuzvo.sk

Mezi prostředky pro chemickou ochranu dřeva patří i kovové soli *N,N*-dialkyldithio-karbaminové kyseliny^{1,2}. Z nich některé měďnaté a zinečnaté soli se vyrábějí i průmyslově jako gumárenské chemikálie. Obvykle se připravují reakcí příslušného aminu, sirouhlíku a alkalického louhu a následně reakcí vzniklé alkalické soli s příslušným kovovým chloridem³⁻⁵. Zajímavými jsou i trialkylcínité deriváty těchto kyselin, které obvykle účinkují jako širokospektrální biocidy^{6,7}.

Nejúčinnějším z nich byl tributylcín-*N,N*-diethylthiokarbaminát, účinný proti dřevokazným houbám *Coniophora puteana* (*C.p.*) a *Coriolus versicolor* (*C.v.*) a byly dané i podklady pro jeho možnou výrobu^{8,9}. V poslední době se některé měďnaté soli hlavně *N,N*-dimethylthiokarbaminové kyseliny uvádějí pro účely ochrany dřeva i když mají vyšší toxicitu jako látky s delšími alkyly na atomu dusíku^{10,11}.

Připravili jsme a odzkoušeli některé měďnaté a zinečnaté soli *N,N*-dialkyldithio-karbaminových kyselin jak s různými alkyly (Me, Et, Pr, Bu) tak i aryly (Ph, PhCH₂) a látkami se sekundárním atomem dusíku (morfolin, piperidin) podle¹². Připravené látky se testovaly jako fungicidy proti dřevokazným houbám *C.p.* a *C.v.* skríningovým testem metodou impregnovaných filtračních papírů^{13,14}. Pro *C.p.* nejlepší účinnost vykazoval *N,N*-diethylthiokarbaminan cínatý a dobrou účinnost vykazovaly i morfolino-*N*-dithiokarba-minan měďnatý a piperidino-*N*-dithiokarbaminan měďnatý. Pro *C.v.* se z naší série látek žádný dithiokarbaminan výrazně neosvědčil.

Připravené látky v koncentraci 0.1 % ale podle testů nevykazovaly dostatečnou účinnost proti dřevokazným houbám v porovnání s tributylcín-*N,N*-diethylthiokarba-minátem a také s komerčními výrobky. Problémem použití uvedených látek pro ochranu dřeva je jejich možná vyluhovatelnost vodou¹⁵ jako i všeobecně negativní vliv kovových sloučenin (hlavně těžkých kovů) na životní prostředí¹⁶.

LITERATURA

- Richardson B. A.: *Wood Presevation*. Chapman and Hall, London 1993.
- Paulus W.: *Microbicides for the Protection of Materials*. Chapman and Hall, London 1993.
- Kupchik E. J., Calabretta P. J.: *Inorg. Chem.* 4, 973 (1965).
- Bonati F., Ugo R.: *J. Organometal Chem.* 10, 257 (1967).
- Domazetis G., Magee R. J., James B. D.: *J. Organometal Chem.* 141, 57 (1997).
- Kizlink J., Rattay V., Košík M.: *Chemický průmysl* 40 (65), 585 (1990).
- Kizlink J.: *J. Oil. Colour Chem. Assoc.* 74, 329 (1991).
- Reinprecht L., Kizlink J.: *Acta Fac. Xylo. Zvolen* 38 (2), 75 (1996), CA 126, 302 584 (1997).
- Kizlink J., Reinprecht L., Fargašová A.: *Drevárský výskum* 41 (2), 19 (1996).
- Freeman M. H., Stokes D. K., Woods T. L.: *Proc. Ann. Meet. Amer. Wood Preserv. Assoc.* 90, 67 (1994), CA 126, 105 584 (1997).
- Kamden D. P., McIntyre C. R.: *Wood Fiber Sci.* 30 (1), 64 (1998).
- Kizlink J.: *Drevo* 55 (6), 254 (2000).
- Reinprecht L.: *Drevoznehodnocujúce huby*. Zborník 103 (2000), TU Zvolen 2000.
- Grant č. 1/8121/01 Technická univerzita Zvolen, Vedecká grantová agentúra MŠ SR Bratislava, Slovenská republika.
- Mazela B.: *Drevársky výskum* 45 (1), 33 (2000).
- Kotrba P., Ruml T.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65 (8), 1205 (2000).

3L-07

MEĎNATÉ CHELÁTY *N*-SALICYLIDÉNAMINOKYSELÍN PRE CHEMICKÚ OCHRANU DREVA PROTI DREVOKAZNÝM HUBÁM

**JURAJ KIZLINK^a, DAVID POPELKA^a,
OĽGA ŠVAJLENOVÁ^b a LADISLAV REINPRECHT^c**

^aFakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 6012 00 Brno, Česká republika, ^bFarmaceutická fakulta UK, Kalinčiakova 8., 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^cDrevárská fakulta TU, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: kizlink@fch.vutbr.cz, kchtl@fpharm.uniba.sk, reinpret@vsl.tuzvo.sk

Biologická funkcia medi v biosysémoch je podmienená tvorbou meďnatých proteínov, z ktorých mnohé majú charakter enzýmov^{1,2}. Meďnaté cheláty *N*-salicylidénamino-karboxylových kyselin s charakteristickou štvorcovopyramidálnou koordináciou Cu(II) atómu vykazujú dobrú antistafylokokovú a fungicídnu účinnosť^{3,4}. Uvedené

cheláty sa študovali aj s inými ligandami⁵ a celkove všetky vykazovali antimikrobiálnu účinnosť⁶. Spoločnou nevýhodou týchto látok je ich nízka rozpustnosť vo vode. Za tým účelom sa pripravili cheláty i s použitím kyseliny pyrohroznovej, u ktorých je rozpustnosť oveľa lepšia⁷.

Zavedením izotiokyanátovej skupiny sa značne zvýšila antimikrobiálna účinnosť pripravených komplexov, ktorá je diskutovaná aj v súvislosti s ich štruktúrou⁸. Pripravované látky sa testovali ako fungicidy proti drevokazným hubám *Coniophora puteana* (C.p.) a *Coriolus versicolor* (C.v.) skríningovým testom metódou impregnovaných filtračných papierov^{9,10}.

Pre C.p. najlepšiu účinnosť vykazoval (*N*-salicylidén-beta-alaninát)-meďnatý chelát a taktiež dobrý bol aj (anizaldehydén-glycinát)-meďnatý chelát. Pre C.v. sa z našej série látok žiadny nový chelát výrazne neosvedčil. Pripravené látky v koncentrácii 0.1 % však podľa testov nevykazovali dostatočnú účinnosť proti drevokazným hubám v porovnaní s komerčnými výrobkami a preto sa práce na tejto sérii látok ukončili.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/0509/03, Univerzita Komenského Bratislava, Vedecká grantová agentúra MŠ SR Bratislava, Slovenská republika.
2. Sivý J., Pavelčík F., Krátsmár-Šmorgovič J., Žemlička M., Seresová V.: Collect. Czech Commun. 55, 2924 (1990).
3. Švajlenová O., Sirotková L., Vančo J.: Chemické listy 94, 909 (2000).
4. Valent A., Švajlenová O., Ďuračková Z., Kohútová M.: Chemické listy 94, 910 (2000).
5. Plesch G., Friebel C., Warda S.A., Sivý J., Švajlenová O.: Trans. Met. Chem. 22, 433 (1997).
6. Švajlenová O., Plesch G., Mlynarčík D.: Chemické listy 91, 640 (1997).
7. Plesch G., Friebel C., Švajlenová O.: Inorg. Chim. Acta 151, 139 (1988).
8. Kizlink J., Švajlenová O., Vančo J., Reinprecht L., Jeloková E.: Chemické listy 96, 396 (2002).
9. Reinprecht L.: Drevoznehodnocujúce huby. Zborník 103 (2000), TU Zvolen 2000.
10. Grant č. 1/8121/01 Technická univerzita Zvolen, Vedecká grantová agentúra MŠ SR Bratislava, Slovenská republika.

3L-08

ZMENY ŠTRUKTÚRY LIGNÍNU PO TERMICKOM ZAŤAŽENÍ PODĽA NORMOVANEJ TEPLOTNEJ KRIVKY PAR 1

FRANTIŠEK KAČÍK^a, TATIANA BUBENÍKOVÁ^a, DANICA KAČÍKOVÁ^b a BOŽENA KOŠÍKOVÁ^a

^aKatedra chémie a chemických technológií, ^bKatedra požiarnej ochrany, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: kacik@vstl.tuzvo.sk

V dôsledku požiarneho zaťaženia dochádza v dreve k charakteristickému rozloženiu teploty, ktorá ovplyvňuje

prebiehajúce chemické a fyzikálne procesy. Pri teplotách do 100°C nastáva vysychanie materiálu, následný prudký nárast teplôt súvisí s procesmi termickej degradácie. V intervale teplôt 250–300°C dochádza k prechodu endotermických reakcií na exotermické. Následkom teplôt vyšších ako 300 °C dochádza na povrchu dreva k tvorbe zuhoľnatej vrstvy s nízkou hustotou a nízkou tepelnou vodivosťou.

Odolnosť základných stavebných zložiek dreva voči termickej degradácii je rozdielna. Lignín je termicky najstabilnejšia zložka dreva. Jeho benzenoidná štruktúra značne odoláva tepelnému pôsobeniu. Aktívny rozklad lignínu prebieha pri teplote 300–400 °C. Je to komplikovaný proces, pri ktorom sa prelínajú rôzne degradačné, ale aj kondenzačné reakcie.

Na experiment sa použili vzorky smrekového dreva *Picea abies* [L.] Karst, ktoré boli jednostranne tepelne zaťažované podľa normovanej teplotnej krivky PAR1.

Po základných chemických analýzach sa sledovali štruktúrne zmeny dioxánového lignínu metódou GPC a IR. So zvyšujúcou sa teplotou pôsobenia vzrastal stupeň polydisperzity aj relatívna molekulová hmotnosť dioxánových lignínov v dôsledku kondenzačných reakcií. V ligníne dochádza k termickému štiepeniu β -aryléterových väzieb a následnému preusporiadaniu karbonylových skupín z α -polohy do polohy β . Pokles α -karbonylových skupín je pravdepodobne spôsobený aj ich kondenzačnými reakciami so susednými fenylovými jadrami.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0555/03.

3L-09

TERMOANALYTICKÁ STUDIE RŮZNÝCH TYPŮ MATERIÁLŮ S CHARAKTEREM BIOMASY

PETR ŠUŠÁK

Katedra chémie, VŠB-TU Ostrava, 17.listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Cílem této práce bylo porovnání a kinetické vyhodnocení oxidace šesti různých druhů materiálů rostlinného původu, které je součástí projektu studie společného spalování biomasy a uhlí.

Všechny vzorky byly podrobeny stejným podmínkám přípravy, a to: sušení při 100 °C po dobu 1 hodiny; mletí na velikost částic pod 0.1mm; navážka vzorku 20 mg. Termogravimetrická analýza probíhala za konstantních experimentálních podmínek (kelímky z α -Al₂O₃, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹, dynamická atmosféra-vzduch 100 ml min⁻¹). Při vyhodnocování kinetických parametrů (aktivační energie, frekvenční faktor) byla předpokládána kinetika prvního řádu a parametry byly vypočteny metodou přímé nelineární regrese¹. Bylo předpokládáno, že oxidace biomasy probíhá ve dvou stupních: oxidační pyrolýza (nižší teploty, odplynění) a oxidace vzniklého polokoksu.

Ze získaných TG křivek je možno odečíst teploty pyrolýzy (první děj), která se pohybuje pro všechny zkoumané biomateriály od 250–350 °C. Na základě získaných kinetických parametrů byly při teplotě 310 °C vypočteny z Arrheniovy rovnice rychlostní konstanty prvního děje.

Po odplynění vzorku následuje oxidace vzniklého polokoksu (druhý děj), která probíhá za teplot od 350–550 °C

podle charakteru biomateriálu. Zde je už rozmezí teplot ve větším intervalu a i vypočtené rychlostní konstanty druhého děje při teplotě 450 °C již vykazují řádovou neshodu. Rozdíl v materiálech je také patrný na zbytku nezoxidovaného podílu navážky, který reprezentuje obsah popeloviny ve vzorku.

Na základě výše uvedených výsledků lze učinit následující závěry:

- sledované druhy biomateriálů vykazují podobnost hlavně při prvním ději rozkladu (odplynění), který probíhá za srovnatelných teplot a pravděpodobně i stejném mechanismu,
- druhý děj (oxidace polokoksu) je charakteristický pro daný materiál a z DTG křivek je patrná podobnost některých

materiálů: listí z vlašského ořechu a smrkové piliny, zahradnický substrát a kůrová mulč; oxidace polokoksu je u kalu z kalolisu posunuta k mnohem vyšším teplotám než u ostatních materiálů,

- oxidace paliva EKOTERM připraveného fermentací biomasy se liší od ostatních biomateriálů a vyžaduje samostatné podrobnější zkoumání.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR č.105/03/1402.

LITERATURA

1. Slovák V.: Termochim. Acta 372, 175 (2001).

3P-01

INVESTIGATIONS OF CONDENSATION INDEX OF LIGNINS FROM *PINUS SYLVESTRIS* IRRADIATED WITH GAMMA RAYS USING FTIR SPECTROSCOPY
HENRYK KASPRZYK and KINGA WICHLACZ

Faculty of Wood Technology, August Cieszkowski Agriculture University of Poznań, 60-625 Poznań, Wojska Polskiego 75, Poland

e-mail: kasprzyk@au.poznan.pl

The effect of gamma radiation on the physical and chemical properties of wood has been studied by several authors¹⁻⁴. Gamma irradiation has a destructive effect primarily on cellulose and hemicellulose, but to a considerably lesser extent on lignin⁴⁻⁵.

Our study was focused on the condensation index of lignins from pine wood irradiated with γ -rays measured by FTIR spectroscopy.

Samples of *Pinus sylvestris* [10(R)x5(T)x150(L) mm] were treated with different doses of γ -radiation: 20–9000 kGy at room temperature. The samples were exposed to gamma radiation in the RChM-Gamma-20 apparatus with a cobalt ⁶⁰Co radiation source. Klason lignins were prepared with the standard procedure. FTIR spectra were recorded using the KBr pallet technique (2 mg lignin with 400 mg KBr) with a Mattson Infinity spectrometer. The resolution was 2 cm⁻¹ and 64 scans were averaged. The absorbance spectra were baseline corrected with a linear algorithm between 1830 and 730 cm⁻¹ and normalized, so that the absorbance of the highest bands equaled 1.0.

FTIR spectra of nonirradiated and irradiated lignins may be quantified measuring the maximum intensities of 11 bands in the 1600–1030 cm⁻¹ range, and the minimum intensities of 10 bands in the 1500–1050 cm⁻¹ range. The condensation index (CI) was calculated according to Faix⁶: $CI = \Sigma A_{min.} / \Sigma A_{max.}$ between 1500 and 1050 cm⁻¹ / $\Sigma A_{max.}$ between 1600 and 1030 cm⁻¹. Figure 1 shows the changes in the condensation index (CI) of lignins from pine wood irradiated with different doses of γ -radiation. It is evident that the condensation index increases with the increase in the radiation dose. Already low doses of gamma radiation (20 kGy) result in an increase in the condensation index of lignin. It is believed that γ -rays change the chemical structure of cellulose and hemicellulose to a larger extent, whereas the changes in the structure of lignin are smaller. Structural changes in the macromolecules of lignin during gamma irradiation are discussed in the study.

REFERENCES

1. Fengel D., Wegener G.: *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1989.
2. Freitag C. M., Morrell J. J.: *Forest Prod. J.* 48 (3), 76 (1998).
3. Csupor K., Divos F., Gönczöl E.: *Proceedings of the 12th International Symposium on Nondestructive Testing of Wood*. University of Western Hungary, Sopron 2000, p. 464.
4. Antoine R. C., Avella T., Van Eyseren J. C.: *IAWA Bull.* 4, 11 (1971).
5. Klimentov A. S., Mjagkostopova V. P.: *Khimia Drevies.*

4, 95 (1991).

6. Faix O.: *Holz als Roh- und Werkstoff* 49, 356 (1991).

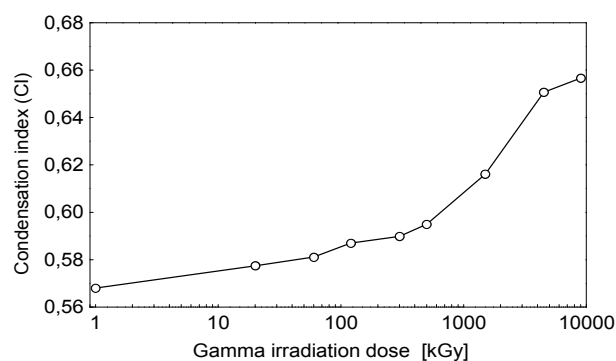


Fig. 1. Changes in the condensation index of lignins depending on the dose of gamma radiation

3P-02

X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF THE CRYSTALLINITY OF GAMMA IRRADIATED WOOD
HENRYK KASPRZYK^a, KINGA WICHLACZ^a, and SŁAWOMIR BORYSIK^b

^aFaculty of Wood Technology, August Cieszkowski Agriculture University of Poznań, 60-625 Poznań, Wojska Polskiego 75, Poland, ^bPoznan University of Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, pl. M. Skłodowskiej-Curie 1, 60-965 Poznan, Poland
e-mail: kasprzyk@au.poznan.pl

Radiation of γ -ray on wood contributes to degradation of its constituents and changes the crystallinity in wood cellulose¹. There is evidence that the change of crystallinity importantly influences the elasticity, absorptive capacity, and other industrially valuable physical properties of the fiber.

X-ray diffraction technique were used to evaluate degradation of pine wood by gamma radiation particularly for determination crystallinity of wood. Samples of *Pinus sylvestris* L. were treated by different doses of γ -radiation: 20, 60, 120, 300, 500, 1500, 4500, 9000 kGy. The supermolecular structure of pine wood cellulose was analysed by means of wide angle X-ray scattering (WAXS) using Cu-K α radiation (1.5418 Å) provided by X-ray generator operating at 30 kV and 25 mA with a Ni-filter. The X-ray diffraction pattern was recorded in angle range of 5–30° 2 θ . After separation of X-ray diffraction lines, the degree of crystallinity (x_c) were calculated according to Segal² and Isogai³ from the ratio of the integral intensity of crystalline portions to the total intensity of the sample. The average size of the crystallinities of wood cellulose, measured in the directions orthogonal to the (101)-, (10 $\bar{1}$)- and (002)-plane, was determined.

From the dose 120 kGy the degree of crystallinity (x_c) of wood cellulose slightly decrease and advanced at the dose 500–4500 kGy. At 9000 kGy occurs total degraded cellulose

crystalline and amorphous. The higher dose of radiation, the bigger is the difference between the contents of "true" cellulose and "apparent" cellulose. This discrepancy were studied and possible mechanism of wood destruction would be explained. Along with the increase of gamma radiation of wood, both the crystallinity degree and the average size of the crystallinities of cellulose decrease.

REFERENCES

1. Fengel D., Wegener G.: Wood: *Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1989.
2. Segal L., Creely J. J., Martin Jr., Conrad C. M. : *Tex. Res. J.* 29, 786 (1959).
3. Isogai A., Usuda M.: *Sen I Gakkaishi* 46, 324 (1990).

4L-01

NEW CROSSLINKABLE POLYMERS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES (THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES)

RENÉ FÁBER^{a,b}, ANDREJ STAŠKO^b, PETER RAPTA^b, and OSKAR NUYKEN^a^aLehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, Lichtenbergrasse 4, Garching, Germany,^bDepartment of Physical Chemistry, Slovak Technical University, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: Oskar.Nuyken@ch.tum.de, stasko@cvt.stuba.sk

Due to their potential applications in large-area flat-panel displays, polymer light-emitting devices (pLEDs) have attracted attention. They show interesting properties such as electro luminescence and electrical conductivity. There is still an urgent need to design efficient blue-emitting polymers for full-color displays. Additionally, further special properties are required as heat stability, solubility in the processing and insolubility in the final products.

Here, we present new blue electroluminescence (EL) crosslinkable polymers containing fluorene/phenylene alternating repeating units (Fig. 1.). Additionally they contain polymerizable oxetane groups attached through flexible hexyloxy chains to phenylene units of the polymer backbone. The copolymers were synthesized *via* Pd-catalyzed Suzuki coupling reaction. The copolymers obtained were found to be soluble and easily processable from common organic solvents such as chloroform or toluene and have been characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy and elemental analysis. The degree of polymerization has been determined by gel permeation chromatography (GPC). The thermal properties of the copolymers have been characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The optical properties of the polymers were investigated in solution by UV/VIS spectroscopy (Fig. 2.). The polymers were photo-crosslinked in spin-coated thin films to yield insoluble networks (Fig. 3.).

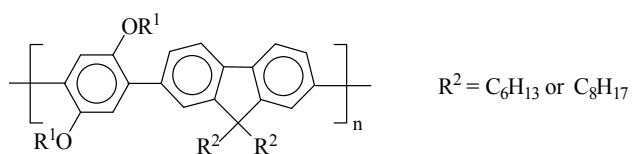


Fig. 1. Structure of the copolymers

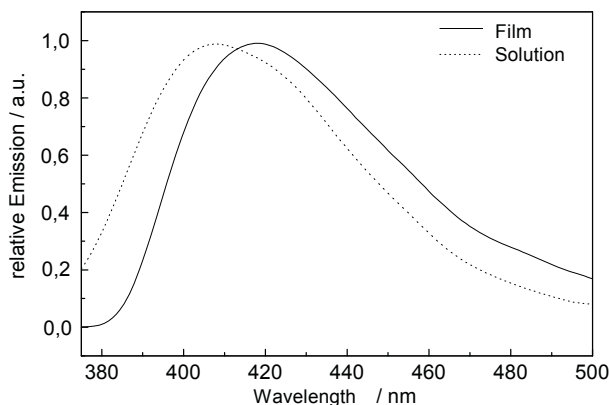
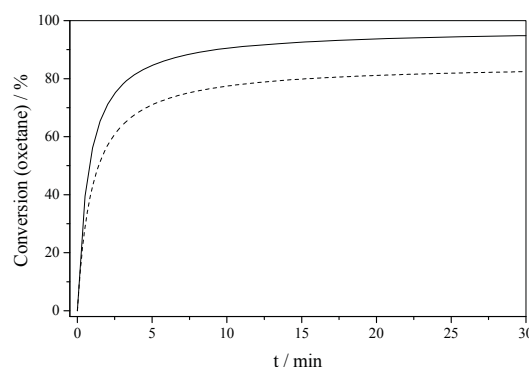


Fig. 2. Fluorescence spectra of the polymers measured in film (50 nm thickness) on the ITO substrate and in chlorobenzene solution

Fig. 3. Time dependence of the conversion of the oxetane groups monitored during the UV-irradiation of the polymers (films of about 100 nm thickness) using the real time FT-IR spectroscopy (intensity of the oxetane band at 980 cm⁻¹) initiated with triarylsulfonium salt (5 % by the weight) at room temperature

Financial support from the Bayerische Forschungsgemeinschaft (Stipendium to R.F.) and from Slovak Grant Agency WEGA /1/0053/03(A.S.) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Fáber R., Mielke F. G., Rapta P., Staško A., Nuyken O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1403 (2000).
2. Faber R., Stasko A., Nuyken O.: Macromol. Chem. Phys. 201, 2257 (2000).
3. Faber R., Stasko A., Nuyken O.: Macromol. Chem. Phys. 202, 2321 (2001).
4. Faber R., Stasko A., Nuyken O.: Macromol. Sci.: Pure and Applied Chemistry 38, 353 (2001).

4L-02

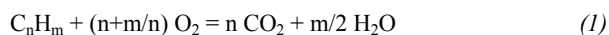
THE ECOLOGICAL ASPECT OF CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBONS AND CARBON MONOOXIDE**VITALIJ DZYAMKO^a and EDUARD OSIYSKY^b**

^aChemical Faculty, Uzhgorod National University, Pidhirna Street 46, 880 00 Uzhgorod, Ukraine, ^b Transcarpathian Industrial Administration of Melioration and Water Management, Slovyanska q. 5, 880 18 Uzhgorod
e-mail: vodhoz@mail.uzhgorod.ua

Catalysis, especially heterogeneous catalysis of gas-phase reactions is the most widespread method of chemicals transformation. It is used to obtain the important products of chemical oil- and gas-processing, oil-chemical and others industries. Catalysis is of special grate importance in the development of the organic synthesis process. One of the important directions of practical application of catalysis is the technical gas cleaning from toxic admixtures by transforming them into innocuous chemicals or the substances which are easy to remove. Therefore nowadays a new scientific trend of ecological catalysis is being developed, which deals with the regularities of the catalytic transformation of chemicals which can be used for solving the environmental problems¹.

Ecological catalysis comprises, first of all, the reactions of heterogeneous catalytic transformations of high level toxic chemicals into non-toxic products which can be used in technologies of air emissions purification to prevent air pollution by carbon monoxide, sulphur dioxide, nitric oxides, hydrocarbons, organic substances, etc.

The present work is devoted to investigation of the reactions of deep oxygenation of hydrocarbons



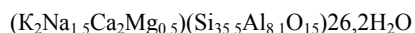
and carbon monoxide



Above mentioned reactions can be applied in the processes:

- 1) purification of gaseous pollution from industrial objects;
- 2) purification of the exhaust gases from car's motors;
- 3) catalytic sources of energy;
- 4) accident prevention at the process of natural gas burning;
- 5) manufacture of food carbonic acid.

In last time, the attention of researchers is concentrated on the investigation of catalysts of deep heterogeneous-catalytic oxygenation of hydrocarbons. The metals of platinum group and complicated oxides of transition metals are the object of special interest. The another direction of investigations is application of the natural zeolites as prospective catalysts of deep hydrocarbon's oxygenation. The present work is proposition to use the natural zeolites of Lipcha deposit (Ukraine) for deep oxygenation of hydrocarbons and carbon monoxide. The composition of zeolite is mordernite (72+6 %), klinoptilolite (22+5 %) and admixtures of the mica and feldspar. The formula is:



The activity level of this zeolite is close to activity level of

most active oxide systems but lower as activity of the noble metals (Pt, Pd, Ir). For example, the selectivity by CO₂ is 80 % at oxygenation of propane, near 70 % at oxygenation of propylene at 700 K. The degree of carbon monoxide to carbon dioxide transformation is 100 %. The concentration of carbon monoxide in products of propane oxygenation is lower as 1.5 % and lower as 3 % at propylene oxygenation. The concentration of aldehydes is no more as 0.8 % at propane oxygenation.

The above mentioned results of investigations give us the possibility to recommend the zeolites as prospective and low cost catalysts for the reactions of deep oxygenation of hydrocarbons (1) and carbon monoxide (2).

REFERENCE

1. Dzyamko V., Osiysky E., Gomonay V.: Proceeding of the International Regional Seminar "Environment protection: modern studies in ecology and microbiology". Uzhgorod, Ukraine 1997, p. 97.

4L-03

RADIKÁLOVÉ MEZIPRODUKTY ROZKLADNÝCH REAKCÍ INICIOVANÝCH NA POVRCHU TUHÉ FÁZE**MAREK BURIAN a LADISLAV OMEĽKA**

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

e-mail: burian@fch.vutbr.cz, omelka@fch.vutbr.cz

Charakteristickým znakem chování celé řady látek, rozpuštěných v nepolárních rozpouštědlech, je jejich rozklad na radikálové meziprodukty v případě, když je v roztoku suspendována nerozpustná tuhá látka s výraznými redox vlastnostmi. Metodou EPR spektroskopie byly tímto způsobem sledovány radikály, vznikající rozpadem některých typů peroxosloučenin, triazenů a anilinoftalimidů. Na povrchu PbO₂, TiO₂ resp. Co²⁺, Cu²⁺ a Ni²⁺ komplexů huminových kyselin. U převážně většiny studovaných látek se ukázalo, že vznikající radikály je možné detekovat pouze za použití metody spin-trappingu. Při EPR studiu rozkladu peroxosloučenin (aromatické peroxykyseliny, dibenzoylperoxid, terc.butylhydroperoxid) vznikající kyslíkaté radikály (t-BuO₂, Ph-CO-O) byly detekovány metodou spin-trappingu na nitrosobenzen, přičemž Ph-CO-O radikály částečně podléhají dekarboxylaci na fenylové radikály¹. Metoda spin-trappingu zároveň ukazuje, že v některých případech dochází při rozkladu aromatických peroxykyselin k ataku rozpouštědla primárními oxyradikály a pozorovanými spinovými adukty jsou nitroxylradikály s adovaným radikálem od rozpouštědla. Při EPR studiu chování anilinoftalimidů R-NH-C₆H₄-X (R = ftalimidový kruh, X = substituent fenylového kruhu) v přítomnosti PbO₂, resp. TiO₂ v benzenových roztocích² se nepozorují EPR spektra aminylových radikálů R-N[•]-C₆H₄-X, v přítomnosti spin-trapů na báze aromatických nitrososloučenin Ar-NO (nitrosobenzen, nitrosoduren) se však jednoznačně podařilo prokázat vznik aduktů Ar-NO-C₆H₄-X. Tento fakt ukazuje, že vznikající aminylové radikály podléhají následným reakcím, kterých výsledkem je štěpení N-C vazby aminického

dusíku a uhlíkového atomu fenylového kruhu. Při oxidaci triazenů $X-C_6H_4-N=N-NOH-R$ ($R=CH_3, C_6H_{11}$) na tuhém povrchu PbO_2 , resp. TiO_2 se při velkém přebytku tuhé fáze v suspenzi v nepřítomnosti spin-trapů pozoroval vznik radikálů $X-C_6H_4-NO-R$ jako výsledek uvolnění N_2 z molekuly triazenu³. Pokud byla tato reakce provedena v přítomnosti spin-trapů, byly detekovány adukty fenylových radikálů $X-C_6H_4$.

LITERATURA

1. Lefort D., Fossey J., Gruselle M., Nedelec J.-Y., Sorba J.: *Tetrahedron* 41, 4237 (1985).
2. Omelka L., Reinhardt M., Kluge R., Schulz M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53, 243 (1988).
3. Omelka L., Vrabel M., Erentová K., Dauth J., Deubzer B., Weis J.: *Helv. Chim. Acta* 79, 663 (1996).

4L-04

OSCILAČNÝ VÝVOJ PLYNU PRI ROZKLADE UHLIČITANOVÝCH IÓNOV

**PETER ŠEVČÍK, KATARÍNA HORVÁTHOVÁ
a ĽUBICA ADAMČÍKOVÁ**

*Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: sevcik@fns.uniba.sk*

Oscilačný vývoj plynného CO pri rozklade kyseliny mravčej v koncentrovanej kyseline sírovej pozoroval už v roku 1916 Morgan¹. Bowers a Noyes² objavili oscilačné uvoľňovanie plynných produktov (Gas Evolution Oscillators – GEO) v reakciách niektorých karboxylových kyselín. Soltzberg, Bowers a Hofstetter³ pozorovali oscilačný vývoj plynného oxidu uhličitého z fľaše, v ktorej bola voda sytená CO_2 pod tlakom 0.5 MPa, ak urobili malý otvor v zátku (Bottelator).

V tejto práci sa opisuje metodika a podmienky, v ktorých je možné pozorovať periodický vývoj plynného oxidu uhličitého z roztoku uhličitanových iónov, vznikajúcich rozpúšťaním práškového uhličitanu vápenatého v kyslom prostredí. $CaCO_3$ umožňuje chemickú reakciu s H^+ iónmi vznik supersaturovaného roztoku CO_2 , v ktorom sa môže výrazne prekročiť hodnota rovnovážnej koncentrácie CO_2 pri teplote $25^\circ C$ a tlaku 101.3 kPa ($0.034 \text{ mol dm}^{-3}$). Koncentrácia rozpusteného oxidu uhličitého môže dosiahnuť v málo miešanom roztoku hodnotu až 0.6 mol dm^{-3} . Ukázalo sa však, že v reakčnom roztoku, v ktorom je zabránené vzniku supersaturácie napríklad rýchlym miešaním, sa pozoruje iba monotónny vývoj plynu.

Doterajšie pozorovania naznačujú, že študovaný systém nemožno zaradiť do kategórie klasických GEO. Oscilácie sa v našom prípade nedosiahli ani spôsobom, charakteristickým pre "Bottelator".

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/0050/03.

LITERATÚRA

1. Morgan J. S.: *J. Chem. Soc.* 109, 274 (1916).
2. Bowers P. G., Noyes R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2572 (1983).
3. Soltzberg L. J., Bowers P. G., Hofstetter Ch.: *J. Chem. Educ.* 74, 711 (1997).

4L-05

PREDICTION OF VAPORIZATION ENTHALPY FOR PURE ORGANIC COMPOUNDS BY A GROUP CONTRIBUTION METHOD

**ZDEŇKA KOLSKÁ^a, VLASTIMIL RŮŽIČKA^b,
JORGE MARRERO-MOREJON^c, and RAFIQ UL GANIC**

*^aDepartment of Chemistry, Faculty of Education, Jan Evangelista Purkyně University, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Czech Republic, ^bDepartment of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28, Praha 6, Czech Republic, ^cDepartment of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2800 Kgs.Lyngby, Denmark
e-mail: kolska@pf.ujep.cz, vlastimil.ruzicka@vscht.cz, jmo@kt.dtu.dk*

Enthalpy of vaporization (ΔH_V) is a very important thermodynamic property. Due to the lack of experimental data many estimation methods have been developed over the last decades, including a group contribution methods.

In this presentation the new group contribution method is presented. Estimation is performed at three levels. The FIRST level uses simple groups contributions that enable a description of a wide variety of organic compounds. But they are not capable to capture the proximity effect and differences between isomers. For these reasons this level is able to correctly estimate values for only simple and monofunctional compounds. The higher levels (SECOND and THIRD) therefore involve the bigger and more complex groups that permit a better description of polyfunctional compounds, differentiation between isomers and also the capturing of the proximity effect.

As a result this method is able to distinguish between some isomers, which is its unique feature in comparison with other common group contribution methods. The FIRST level provides an initial approximation that is improved at the SECOND level and further refined at THIRD level.

Vaporization enthalpy prediction at $25^\circ C$ was performed by this approach with an absolute and a relative average errors of 1.01 kJ mol^{-1} and 2.3 %, resp. (for 792 compounds) whereas the errors for estimation at the normal boiling temperature were as follows: 0.96 kJ mol^{-1} and 2.6 % (for 601 compounds).

4L-06

MODELOVANIE REAKČNO-DIFÚZNEJ DYNAMIKY Mg^{2+} IÓNOV V BUNKE SRDCOVÉHO SVALU**IVAN VALENT^a, ALEXANDRA ZAHRADNÍKOVÁ^b
a IVAN ZAHRADNÍK^b**

^aKatedra fyzikálnej a teoretickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH1-310, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav molekulárnej fyziológie a genetiky SAV, Vlárská 5, 833 34 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: valent@fns.uniba.sk

V súčasnej postgenómovej ére biologických vied zohrávajú dôležitú úlohu počítačové modely bunkových funkcií vychádzajúce zo základných fyzikálno-chemických princípov. Kontraktilná funkcia srdcových svalových buniek je kontrolovaná koncentráciou Ca^{2+} iónov. Táto tzv. vápniková signalizácia je regulovaná napäťovo-závislými (DHPR) a Ca^{2+} -závislými (RyR) vápnikovými kanálmi. Nedávno sa objavili experimentálne indicie, že významnú úlohu pri spriahnutí elektrickej excitácie s kontrakciou zohrávajú Mg^{2+} ióny kompetujúce s Ca^{2+} iónmi. Zaujímala nás dynamika zmien priestorového rozloženia Mg^{2+} iónov počas srdcového vzruchu v kľúčovom vnútrobunkovom mikrokompármente. Tento priestor, sme modelovali ako kváder s rozmermi $240 \times 240 \times 15$ nm. Vrchná stena kvádra predstavovala sarkolému s väzbovými miestami pre Ca^{2+} , spodná stena zodpovedala membráne sarkoplazmatického retikula (SR) a bola rovnomerne pokrytá 49 bodovými zdrojmi Ca^{2+} iónov (kanály RyR) s prúdom 0.36 pA na kanál. Bočné steny kvádra voľne vymieňali látky s cytozolom. Vo vnútri kvádrovej domény sme pomocou numerického solvera VLUGR3 riešili sústavu parciálnych diferenciálnych rovníc opisujúcich reakčno-difúzny systém Ca^{2+} , Mg^{2+} , ATP a CaATP. Začiatočná koncentrácia Ca^{2+} bola 100 nM a celková koncentrácia MgATP 3 mM.

Výsledky simulácií ukázali, že koncentrácia Ca^{2+} v oblasti aktivačných miest RyR-kanálov (4 nm nad membránou SR) dosahuje ustálenú hodnotu 1.8 mM. Koncentrácia voľných Mg^{2+} iónov v tejto oblasti stúpne z pôvodnej hodnoty 0.47 mM na 0.7 mM. Podobné zvýšenie koncentrácie Mg^{2+} iónov počas aktivácie RyR-kanálov môže významne znížiť afinitu Ca^{2+} iónov k RyR kanálom a ovplyvniť mechanizmus excitačno-kontrakčnej väzby, napr. napomáhať terminácii výtoku Ca^{2+} iónov zo SR.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0068/03.

4L-07

FEMTOSEKUNDOVÁ ČASOVO ROZLIŠENÁ FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA HOST-GUEST KOMPLEXOV CYKLODEXTRÍN-KUMARÍN**PAVOL BODIŠ^a, IGNÁC BUGÁR^b, DUŠAN CHORVÁT^b
a DUŠAN VELIČ^{a,b}**

^aKatedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika ^bMedzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: velic@fns.uniba.sk

Cyklodextríny sú testované so zámerom tvorby supramolekulových „host-guest“ komplexov¹ cyklodextrín-kumarín. Časovo a frekvenčne rozlíšená fluorescencia je realizovaná pomocou femtosekundovej laserovej aparatúry. Vzorkovanie fluorescencie je zabezpečené 800 nm a 100 fs laserovými pulzmi a to prostredníctvom up-konverznej optickej metódy.

Podstatou experimentu je interakcia kumarínu C522 ($C_{14}H_{12}F_3NO_2$) s vodným roztokom cyklodextrínov, ich tvorba supramolekulového komplexu a ich relaxačná dynamika. S rastom koncentrácie cyklodextrínu sa mení vlnová dĺžka fluorescenčného maxima kumarínu, čo dokazuje tvorbu komplexov cyklodextrín-kumarín C522 (cit.²). Relaxačné časy rýchleho komponentu fluorescencie C522 vo vode a vo vodnom roztoku cyklodextrínu sú pri vlnovej dĺžke 500 nm 0.42 ps a 3.97 ps a pri 520 nm 2.06 ps a 21.74 ps, respektíve. Tieto rozdiely v dynamike v závislosti od prostredia potvrdzujú tvorbu supramolekulových komplexov a najmä vysvetľujú detaily relaxačného mechanizmu pomocou modelu Brownian oscilátorov. Pri roztoku C522 vo vode sa pozoruje väčšia závislosť relaxácie fluorescencie od vlnovej dĺžky ako pri C522 vo vodnom roztoku β -cyklodextrínu. V prípade veľkej závislosti relaxácie fluorescencie od vlnovej dĺžky je intenzita fluorescencie pri nižších vlnových dĺžkach relatívne nižšia ako pri malej závislosti relaxácie fluorescencie od vlnovej dĺžky. Tento dynamický efekt je zodpovedný za posun statických fluorescenčných spektier C522 vo vode a vo vodnom roztoku β -cyklodextrínu a za rozdielny Stokesov posun.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

LITERATÚRA

1. Li G., McGown L. B.: Science 264, 249 (1994).
2. Velic D., Koehler G.: Chem. Phys. Lett. 371, 483 (2003).

4L-08
PROČ STANDARDNÍ KVANTOVĚCHEMICKÉ
METODY NĚKDY SELHÁVAJÍ?
PŘÍPAD BERGMANOVY REAKCE

PETR ČÁRSKY

*Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 8, 18223 Praha 8, Česká republika
 e-mail: petr.carsky@jh-inst.cas.cz*

Kvantověchemický software se stal standardním vybavením chemické laboratoře a užitečným pomocníkem při řešení nejrozmanitějších chemických úloh. K dispozici je přitom řada standardních kvantověchemických metod. Některé z těchto metod, patřících do kategorie „*ab initio*“, nám zaručí požadovanou přesnost, dovolí-li nám počítač použít přiměřenou velikost báze pro rozvoj vlnové funkce a zahrnout do výpočtu přiměřeně i elektronovou korelaci a případně i další jemnější efekty. Z nahromaděné zkušenosti je přitom možné odhadnout pro danou chemickou strukturu míru výpočtové náročnosti. Existují však i chemické struktury, pro které prakticky všechny standardní metody výpočtu selhávají. Příčina tohoto selhání je známa. Nastává u molekul, které mají nízkoležící excitovaný elektronický stav. V takovém případě nevyhovuje obvyklý jednokonfigurační neboli jednoreferenční popis systému. Nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO) leží blízko nad nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem (HOMO), a proto kromě konfigurace dvakrát obsazeného HOMO se uplatní i konfigurace dvakrát obsazeného LUMO. Příkladem třídy molekul, které se takto chovají, jsou biradikály. To je i případ *p*-benzynu, který se tvoří při Bergmanově cyklizační reakci

Reaktant je „dobře vychovaná“ molekula s jednoreferenčním charakterem, která se dá dobře zpracovat standardními kvantověchemickými metodami. Produkt má však dvoureferenční charakter a standardní kvantověchemické metody zde selhávají. Biradikálová struktura *p*-benzynu je prototypem potenciálních protinádorových činidel. Předpokládá se, že tato činidla denaturují DNA odtržením atomů vodíku ze sacharido-fosfátové složky za vytvoření molekul benzenu. Praktickému uplatnění těchto činidel brání dosud jejich toxicita. Hledají se proto různě substituované deriváty, které by vyhovovaly kompromisním poměrem aktivity a toxicity. Kvantověchemické výpočty zde mohou pomoci předpovědmi aktivační a reakční enthalpie Bergmanovy reakce v závislosti na struktuře reaktantu. My jsme takové výpočty provedli pro matečný systém hexen-3-en-1,5-diyu¹. Použili jsme přitom metodu, kterou jsme nedávno vyvinuli². Je to metoda, kterou

nazýváme MR BWCCSD (z anglického Multireference Brillouin-Wigner Coupled Cluster Singles and Doubles) a která představuje aplikační rozšíření obvyklé jednoreferenční metody CCSD na multireferenční případy. Námí vypočtená (MR BWCCSD) hodnota reakční enthalpie, 12.9 kcal mol⁻¹, je v podstatě lepší shodě s experimentem (8.5 kcal mol⁻¹) než výsledek získaný metodou CCSD (27.5 kcal mol⁻¹). Cílem tohoto příspěvku je ukázat, že s problémem kvazidegenerace základního elektronického stavu je možné se setkat u řady chemicky zajímavých molekul a že v takovém případě se nevystačí s běžně dostupným kvantověchemickým softwarem.

Tato práce vznikla s podporou těchto grantů: Marie Curie Fellowship HPMT-CT-2000-00022, COST D23 (grant MŠMT OC D23.001) a GAAV A4040108.

LITERATURA

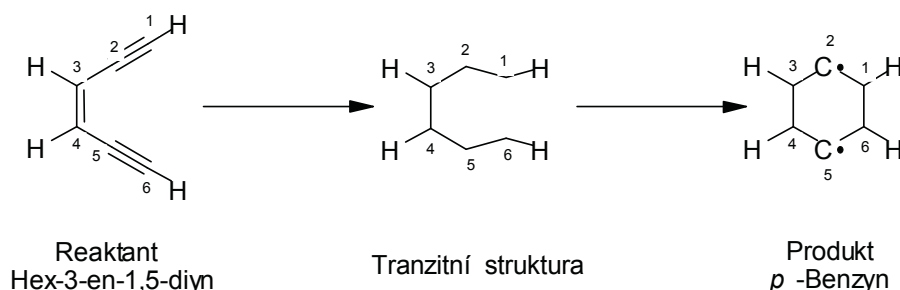
1. Puiggros O. R., Pittner J., Čársky P., Stampfuss P., Wenzel W.: v přípravě pro publikaci.
2. Hubač I., Pittner J., Čársky P: J. Chem. Phys. 112, 8779 (2000).

4L-09
DŮLEŽITOSTĚ A ADEKVÁTNOSTĚ TEORETICKÉHO
PCM - DFT OPISU VPLYVU POLÁRNEHO
PROSTREDIA NA VLASTNOSTI MOLEKULOVÝCH
SÚSTAV

ONDREJ KYSEL^a, GYÖRGY JUHÁSZ^a a PAVEL MACH^b

*^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika ^bKatedra biofyziky a chemickej fyziky FMFI UK, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava 4, Slovenská republika
 e-mail: jjuhasz@ukf.sk, okysel@ukf.sk,
 mach@dcs.fmph.uniba.sk*

V práci sa uvádzajú výsledky teoretického opisu vplyvu polárneho prostredia na energetiku tvorby π -EDA komplexov, konkrétne komplexu tetrakynoetylenu (TCNE) a π -donormi – alkylsubstituovanými derivátmi benzenu pomocou modelu polárneho kontinua (PCM) (cit.¹) v SCF a DFT(B3LYP) realizácii. Bolo zistené, že polárne prostredie významne polarizuje nábojovú distribúciu samotných zložiek EDA komplexu benzén-TCNE, pričom veľkosť tejto polarizácie je



kvantitatívne porovnateľná s polarizáciou zložiek uvedeného komplexu v dôsledku komplexácie v plynnej fáze. Realizované PCM-DFT energetické štúdium uvedeného komplexu v rôznych rozpúšťadlách (cyklohexán, CH_2Cl_2 , voda) indikuje v súlade s experimentom, že:

- pri zvýšení polarizácie rozpúšťadla klesajú hodnoty rovnovážnych konštánt EDA komplexácie. Polárnym prostredím je vždy menej intenzívne stabilizovaný EDA komplex, ako samotné izolované zložky. Táto skutočnosť spôsobuje, že záporná hodnota ΔG komplexácie v plynnej fáze sa ďalej znižuje (v absolútnej hodnote) o kladnú hodnotu solvatačnej ΔG komplexácie, pričom celková hodnota Gibbsovej energie komplexácie je kladná. Tabuľka I udáva vypočítané energetické hodnoty i experimentálnu hodnotu ΔG komplexácie. Výborná zhoda medzi vypočítanou hodnotou ΔG_{total} a experimentom naznačuje, že použité nie príliš náročné *ab-initio* teoretické metódy pre plynnú fázu spolu s kontinuálnym modelom opisu vplyvu polárneho prostredia na vznik EDA komplexov sú mimoriadne vhodné a realistické teoretické metódy pre štúdium komplexov aj veľkých molekúl.

Výsledky súčasne naznačujú, že v analogických sendvičových štruktúrach aj veľké záporné hodnoty $\Delta H_{(\text{g})}$ komplexácie v plynnej fáze sa môžu zmeniť v polárných prostrediach na kladné hodnoty celkových Gibbsových energií komplexácie, čím vlastne efekt prostredia (spolu so znížením hodnoty entropií pri komplexácii) zmení smer rovnováhy tvorby EDA komplexu. Analogická situácia by sa mohla uplatniť a byť dôležitá aj pri sendvičovej „stacking“ komplexácii nad sebou ležiacich π -nukleových báz, napr. v dvojzávitnici DNA².

LITERATÚRA

1. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J.: *Chem. Phys.* 55, 117 (1981).
2. Šponer J., Hobza P., Leszczynsky J.: *Aromatic DNA Base Stacking and H-Bonding. Computational Chemistry*. World Scientific Publishing Co., London 2000, p. 171.
3. Frey E. J.: *J. Org. Chem.* 55, 606 (1990).

Tabuľka I Vypočítané energetické hodnoty ΔG komplexácie pre EDA komplex benzén–TCNE (dané v kJ mol^{-1})

$\Delta H_{(\text{g})}$ (MP2/6-31G*)	$-T \Delta S_{(\text{g})}$	$\Delta G_{(\text{g})}$	ΔG_{solv} (PCM DFT/6-31G*)	$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{(\text{g})} + \Delta G_{\text{solv}}$
-41.7	+29.8	-11.9	17.0	5.1 5.2 [†]

[†]Experiment z Frey³

4P-01

ON THE STRUCTURE AND THE STABILITY OF CYCLIC CYANOBORANE OLIGOMERS

ADRIANA GREGUŠOVÁ^{a,b*}, IVAN ČERNUŠÁK^c,
OLGA MALKINA^b, and JOZEF NOGA^{b,c}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Constantine the Philosopher University, Trieda A. Hlinku 1, 949 01, Nitra, Slovak Republic, ^bInstitute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 36, Bratislava, Slovak Republic, ^cDepartment of Physical Chemistry and Theoretical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, Slovak Republic
e-mail: agregusova@ukf.sk, uacholga@savba.sk, noga@savba.sk, cernusak@fns.uniba.sk.

The cyclic isomers of the cyanoborane oligomers (HCNBH)_n and (BH₂CN)_n (*n* = 1–6) have been studied using Density Functional Theory (B3LYP functional, DZP basis set). Experimentally measured ¹¹B NMR chemical shifts and IR spectra for cyclic (BH₂CN)_n (cit.¹) agree well with our theoretically calculated data. Moreover, it is shown, that based on the calculated IR and NMR spectra, these two cyclic isomers of cyanoborane can be easily differentiated. From studied isomers, cyclic (BH₂CN)_n oligomers are the most stable. In accord with Spielvogel's suggestion¹, the structure of (BH₂CN)_n oligomers of *n* = 2–5 consists of planar BCN ring with four coordinated boron atoms (two boron bound hydrogen atoms are situated below and above the plane of the ring). For *n* = 1 no stable cyclic BH₂CN form has been found and for (BH₂CN)₆ the BCN ring is no longer planar.

This project was supported by the Slovak grant agency VEGA (projects 7203/99 and 1/7283/20). We appreciate the service of the Computer Center of the Slovak Academy of Sciences.

REFERENCE

1. Spielvogel B. F., Bratton R. F., Moreland C. G.: J. Am. Chem. Soc. 94, 8597 (1972).

4P-02

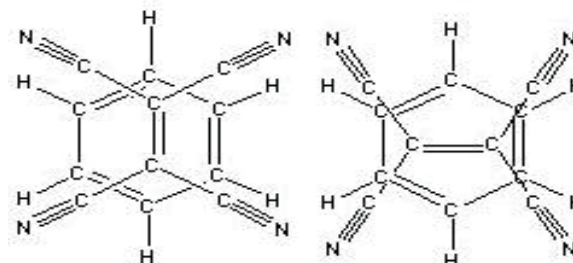
GEOMETRIA A STABILITA π -EDA KOMPLEXOV TCNE S ALKYL BENZÉNMI; TEORETICKÉ MP2 A DFT ŠTÚDIUM

GYÖRGY JUHÁSZ a ONDREJ KYSEL

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika
e-mail: jjuhasz@ukf.sk, okysel@ukf.sk

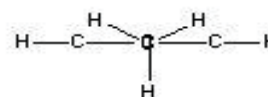
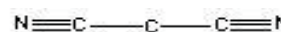
Práca je pokračovaním publikovaného štúdia¹ o energetických vlastnostiach EDA komplexov a obsahuje výsledky rovnovážnej geometrie a stability komplexov alkyl- a vinyl-derivátov benzénu (benzén, toluén, *p*-xylén, kumén a styrén) s tetrakyno-etylénom (TCNE) kvantovochemických MP2 a DFT(B3LYP) metód v bázach typu: 6-31G* a 6-31+G*. Výsledky MP2/6-31G* (resp. 6-31+G*) výpočtov indikujú:

- Najstabilnejšia geometria uvedených komplexov je planoparalelná s medziorovinnou vzdialenosťou v rozmedzí 2.98.10⁻¹⁰ m – 3.05.10⁻¹⁰ m. Najstabilnejšia geometria a orientácia TCNE k príslušným alkylderivátom benzénu (obr.1) je určená najmä LUMO(TCNE)-HOMO₁ (derivát benzénu) delokalizačnou interakciou, ktorá je riadená v istom zmysle Woodward-Hoffmannovými-Fukuiho pravidlami. Táto delokalizačná interakcia je „zodpovedná“ za prenos elektrónového náboja z donoru na akceptor (TCNE) v rozsahu cca. 0.06|e|, čo spôsobuje dipólový moment komplexu.
- Druhá najstabilnejšia vzájomná geometrická orientácia zahŕňa otočenie TCNE o 90° (v planoparalelnom usporiadaní – obr.2), kedy zase je významná LUMO(TCNE)-HOMO₂ (derivát benzénu) interakcia, t.j. s druhým najvyšším obsadeným π -MO, ktorý je v samotnom benzéne degenerovaný s HOMO₁. Energetická bariéra pri rotácii TCNE medzi dvoma konformáciami pre komplex napr. s *p*-xylénom je 5.56 kJ mol⁻¹ a energetický rozdiel medzi nimi je relatívne veľmi malý 0.5 kJ mol⁻¹. Táto skutočnosť naznačuje, že vzhľadom k relatívne veľkej energii komplexácie -8.49 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G*) molekula TCNE je vlastne tepelný „rotor“ v energetickej jame spôsobenej komplexáciou. Navyiac, pri absorpčných spektrách² sú pozorované dva prechody, prislúchajúce týmto dvom geometrickým konfiguráciami.
- Sterické odpudzovanie medzi substituentom na benzéne a molekulou TCNE spôsobuje, že najstabilnejšie geometrické usporiadanie príslušných substituentov v komplexe určuje minimálne neväzbové odpudzovanie medzi jeho zložkami, napr. pre EDA komplex *p*-xylénu s TCNE je TCNE na strane dvoch vodíkov metylových skupín, kedy toto odpudzovanie je najmenšie (obr.3).



Obr. 1.

Obr. 2.



Obr. 3.

LITERATÚRA

1. Juhász J., Kyseľ O., Michalková A.: Chem. Listy 96, 528 (2002).
2. Frey E. J.: J. Org. Chem. 55, 606 (1990).

4P-03

LOCAL INSTABILITIES IN WATER MOLECULE

MARCIN MANKOWSKI and JERZY KONARSKI

Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

e-mail: marcinm@rovib.amu.edu.pl

Using the stability matrix method the occurrence of locally unstable states in the water molecule has been shown. Detailed analysis of this problem reveals a dependence of the state stability on the rotational quantum numbers J and k as well as on the rotation about the z axis perpendicular to the molecular plane, *i.e.* on the rotation at which the Coriolis coupling reaches a maximum.

Dynamics of quantum states is governed by the time-dependent Schrödinger equation, whose solution gives the probability of finding a state described by the wave function $\psi_n(r)$ after time t at the n th energy level. This probability depends on the matrix elements of perturbation which disturb the stationary Hamiltonian of the problem analysed, by external or internal field forces. The main conclusion following from this approach is that the decay of excited states is ruled by the matrix element of the perturbation operator.

4P-04

HIGHER FATTY ACIDS BASED TECHNICAL FLUIDS

A. BÍROVÁ, P. FODRAN, J. HAJASOVÁ, D. STACHO, and J. CVENGROŠ

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: birova@chtf.stuba.sk

Our research group is interested in utilization of fatty acids (FA) standing from vegetable oils and animal fats (natural triacylglycerols). Due to good lubricity, anticorrosion and temperature-viscosity properties are vegetable oils and animal fats known not only as precursors for biofuel production, but also as biolubricants and technical fluids, especially in the area of hydraulic systems and loss lubrication. On the other hand, some negatives, like low thermal oxidation stability and poor cold flow properties can be improved by their chemical modification.

We have studied FA epoxides, estolides, branched esters derived from 2-ethylhexanol, ethyleneglycol and pentaerythritol, esters of dimeric fatty acids, ethoxylated and propoxylated substances and other derivatives of prepared

compounds. DTG technique was used to evaluate the oxidation stability. Other parameters like viscosity, viscosity index, freezing point, colour ISO, acid number, saponification number, CCT and volatility were monitored.

This work compares physical and chemical properties of fluids prepared in our laboratory with mineral fluids, points out on their advantages and disadvantages, and suggests possible paths of their further treatment and utilization in different industrial areas.

The financial support from Slovak grant agency, grant No. APVT 20-014702 is greatly acknowledged.

4P-05

INFLUENCE OF ADDITIVES ON POLY(VINYL CHLORIDE) THERMAL DEGRADATION

ERIK KLEIN, PAVEL KOVARÍK, and RASTISLAV SPIŠÁK

Department of Physical Chemistry, Faculty of Food and Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: klein@chtf.stuba.sk

Due to low polymer thermal stability it is impossible to process and use poly(vinyl chloride) (PVC) without stabilizers and antioxidants¹.

In this work we studied PVC dehydrochlorination (DHC) in two degradation atmospheres: in inert N_2 and in air. Model samples contained 2 % of one of these additives: antioxidants Irganox 1010 or Irganox E 201, or calcium oxide, acting as a HCl trap. DHC of the film samples was followed in the temperature range 160–190 °C. We calculated rate constants from the measured kinetic curves and evaluated DHC pre-exponential factors and activation energies. From the obtained results we can conclude that:

1. Irganox 1010 is effective antioxidant. The DHC rates were almost identical in both atmospheres and they were lower than in pure polymer.
2. In the presence of Irganox E 201, DHC runs faster in comparison with pure polymer in both atmospheres. This may be caused by thermally initiated homolytic splitting-off of phenolic -OH group from the antioxidant. The resulting radicals increase DHC rate. Rates are similar in both atmospheres.
3. CaO is an effective HCl trap, the DHC rate of this sample in N_2 was the lowest. The DHC rate in air was 9–45 % higher than in N_2 .

REFERENCE

1. Titow W. V.: *PVC Plastics Properties, Processing and Applications*. Elsevier Publishers, New York 1990, p. 10.

4P-06**ANTIOXIDANT PROPERTIES OF (1→3)- β -D-GLUCAN STUDIED BY EPR****MARTIN POLOVKA^a, ANDREJ STAŠKO^a,
VLASTA BREZOVÁ^a, GRIGORIJ KOGAN^b,
and LADISLAV ŠOLTÉS^c**

^aDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Food and Chemical Technology, STU, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, ^bInstitute of Chemistry, ^cInstitute of Experimental Pharmacology, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava, Slovak Republic
e-mail: polovka@chelin.chf.stuba.sk

There is a growing interest in the natural antioxidants. One of them is (1→3)- β -d-glucan. Previously we tested its antioxidant properties in lipid peroxidation induced by OH radicals. We extended these tests to further reactive radicals, and report now on the scavenging activity of radicals formed in the thermally initiated decomposition of K₂S₂O₈ (persulfate) at 60 °C in aqueous solutions using Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (EPR) with spin trapping as indicative technique. As reference sample served aqueous solution of persulfate without glucan addition, indicating a high intensity of oxygen-centered radicals originating from persulfate in the form of their adducts spectra to dimethylpyrroline-N-oxide (DMPO). Addition of increased amounts of glucan to the reference sample resulted in a substantial decrease of spectral amplitudes of adducts as a result of participation (competition) of glucan in the scavenging of reactive radicals formed. This demonstrates a high antioxidant activity of glucan. Further tests using other sources of reactive free radicals are in progress, as well as the investigations on the inhibition activity of glucan in the degradation of hyaluronic acid¹⁻³.

We thank the Slovak grant agencies APVT-20-005702 (V. B.), VEGA 2/1048/22 (G. K.) and VEGA 2049 (L. S.) for their financial supports.

REFERENCES

1. Babincová M., Bačová Z., Machová E., Kogan G.: J. Med. Food 5, 79 (2002).
2. Orviský E., Šoltés L., Stančíková M.: J. Pharm. Biomed. Anal. 16, 419 (1997).
3. Lapčík L., Chabreček P., Staško A.: Biopolymers 31, 1429 (1991).

4P-07**KINETIKA INTERAKCE HUMINOVÝCH GELŮ S KOVOVÝMI IONTY****MAREK BURIAN, MARTINA KLUČÁKOVÁ
a MILOSLAV PEKAŘ**

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: pekar@fch.vutbr.cz

Komplexační schopnosti huminových látek vůči kovovým iontům jsou dobře známy^{1,2}. Tato jejich schopnost se v přírodním prostředí může uplatnit jak při ovlivnění transportu toxických kovů, tak i při optimálním uvolňování rostlinných mikronutrientů. Z těchto důvodů se huminové látky (kyseliny) používají jako sorbenty nebo bariéry průniku toxických elementů, půdní kondicionéry nebo speciální hnojiva. V přírodě se tyto látky vyskytují buď rozpuštěné ve vodě nebo (zejména) jako tuhé, ve vodě nerozpustné substance, interagující pouze prostřednictvím svého povrchu. Pro aplikace související s řízeným uvolňováním živin lze však uvažovat i o gelové formě huminových kyselin, která je dobře známa jako poslední stupeň při jejich izolaci z přírodních surovin. Na našem pracovišti se zabýváme podrobným studiem vlastností huminových gelů, zejména difúzních a kinetických. Tento příspěvek prezentuje výsledky kinetických měření interakce gelu huminové kyseliny izolované z jihomoravského lignitu a nikelnatých iontů. Kinetika byla studována ve vsádkovém uspořádání, za laboratorní teploty konduktometricky, data byla proložena kinetickou rovnicí druhého řádu. Byly stanoveny hodnoty rychlostních konstant. Data odhalují komplikovaný mechanismus interakce gel-nikl a rychlostní konstanty lze považovat pouze za zdánlivé. Příspěvek diskutuje příčiny tohoto jevu.

Tato práce vznikla s podporou grantů GAČR 104/02/D036 a MŠMT FRVŠ 2003/G1/897.

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. J. Wiley, New York 1994.
2. Frimmel F. H., Abbt-Braun G., Heumann K. G., Hock B., Lüdemann H. D., Spiteller M., eds.: *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH, Weinheim 2002.

4P-08**ALGORITMIZACE RACIONÁLNĚ
TERMODYNAMICKÉ METODY NÁVRHU
KINETICKÝCH ROVNIC****MILOSLAV PEKAŘ a MILAN ROUPEC**

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: pekar@fch.vutbr.cz

Termodynamika a chemická kinetika jsou obvykle považovány za dvě samostatné disciplíny popisující např.

průběh chemických reakcí. Mezi kinetikou a termodynamikou jsou však užší vztahy¹ a objevují se i pokusy odvodit kinetické rovnice, zejména typu zákona o působení hmoty z termodynamických teorií². Zřejmě nejdále v tomto směru dospěl Samohýl³, který na základě formalismu racionální termodynamiky zformuloval obecnou metodiku návrhu rychlostních rovnic. Tento příspěvek uvádí její transformaci do podoby počítačového programu a ilustruje její využití na příkladu rozkladu oxidu dusného. Metoda vychází ze stanovení počtu a souboru nezávislých reakcí. Ukazuje však, že ve výsledných kinetických rovnicích se mohou objevit i výrazy odpovídající jiným reakcím než zvoleným nezávislým a kinetický popis nelze redukovat jen na reakce nezávislé. Výsledná kinetická rovnice v sobě skrývá návrh minimálního mechanismu nutného pro (kinetický) popis reakce, který nemusí obsahovat pouze stechiometricky nezávislé reakce. Metodiku lze tedy použít k návrhu termodynamicky i kineticky konzistentního mechanismu, obsahujícího experimentálně zjištěné molekuly (reagující útvary).

Tato práce vznikla s podporou grantu MŠMT FRVŠ 2002/G1/1842.

LITERATURA

1. Boyd R. K.: Chem. Reviews 77, 93 (1977).
2. Fort J., Casas-Vázquez J., Méndez V.: J. Phys. Chem. B 103, 860 (1999).
3. Samohýl I.: *Racionální termodynamika chemicky reagujících směsí*. Academia, Praha 1982.

4P-09

THE DIFFERENCE BETWEEN SILVER PHOTOREDUCTION ON POWDER AND IMMOBILIZED TiO₂

**JIŘÍ ZITA, PETRA MOŽÍŠKOVÁ,
and MICHAL VESELÝ**

*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
e-mail: zita@fch.vutbr.cz*

Photocatalysis can be defined as acceleration of photoreaction by the presence of a catalyst. A heterogeneous photocatalytic system consists of semiconductor particles (photocatalyst) which are in close contact with a liquid or gaseous reaction medium. After exposing the catalyst to the light, excited states are generated (electron-hole pair) which are able to initiate subsequent processes like redox reactions and molecular transformations. A photocatalyst decreases the activation energy of a given reaction. In the result of photoinduced processes often particles with strong oxidation and reduction ability occur¹.

In our work we were studying reduction of silver ions at two forms of TiO₂ catalyst. First reactions were held on powder TiO₂ catalyst (Degussa P25), additional reaction on immobilized TiO₂ catalyst prepared by method known as sol-gel process.

As the donor of electron 0.05 M ethanol has been used,

reactors were illuminated by medium pressure mercury lamp, which irradiation intensity was 1.6 mW cm⁻² at wave length 365 nm (cit.²).

We have found that the reaction on powder catalyst are faster than on immobilized one, depending on the high surface area of TiO₂ powder. However, powder catalyst has many disadvantages as centrifugation or filtration of powder from reaction media, necessity of regeneration of catalyst which means high energy consumption. On the other side it is not possible to use powder catalyst for greater amounts of silver ions, because of blocking the access of radiance to the photoactive places on catalyst by reduced metal. After whole particle is coated by metal, it become inactive and the reaction rate will decrease. On immobilized catalyst layer is one side always exposed to the light and the decrease of reaction rate was not observed (depending on the adjustment of reactor).

REFERENCES

1. Litter M. I.: Applied Catalysis B: Environmental 23, 89 (1999).
2. Zita J., Švamberková H., Veselý M.: Chemické listy, Symposia 2002, S 109-S 110, p. 9.

4P-10

STUDIUM ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ ELEKTROD A ELEKTROLYTŮ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ METODAMI IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

**MAGDALÉNA ŠEDOVI^a, MIROSLAV BUCHNÍČEK^a,
JAROSLAV CIHLÁŘ^{a,b} a OLDŘICH ZMEŠKAL^a**

*^aÚstav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika,
^bÚstav materiálního inženýrství, Vysoké učení technické, Technická 2, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: magdalena.Sedova@seznam.cz*

Jelikož patří palivové články mezi perspektivní zdroje elektrické energie, je v současné době velká pozornost věnována studiu jejich elektrických vlastností. Tento příspěvek se zabývá chováním elektrod a elektrolytů použitelných v palivových člancích ve střídavých elektrických polích.

Z tuhých elektrolytů byly měřeny materiály dopovaného CeO₂. Pro jejich hydrotermální syntézu (200–250 °C / 130–170 Atm) byly použity vodné roztoky dusičnanů gadolinia, samaria a yttria. Byl zjišťován vliv hydrotermálního zpracování (150 °C h⁻¹), přítomnosti ultrazvuku při zpracování a vliv reagentů. Z elektrod byly měřeny perovskity, pro jejichž syntézu byly použity La₂O₃, Ga₂O₃, SrO a Fe₂O₃.

Pro měření byl vytvořen jednoduchý elektrický model, který sestával z rezistoru a kondenzátoru. U perovskitů se jednalo o jejich sériové zapojení, u oxidů o jejich paralelní zapojení. Modely odpovídaly předpokládanému transportu náboje vzorkem. Nejprve byly měřeny frekvenční závislosti rezistance a reaktance materiálů pro teploty v rozsahu 20 °C až 800 °C (cit.¹). Z naměřených hodnot pak byly sestrojeny Cole-Coleovy diagramy (závislosti reaktance na rezistanci u elektrolytů a susceptance na konduktanci u elektrod). Extrapolací Cole-

Coleových diagramů k nulové frekvenci byla získána stejnosměrná vodivost. Z maximální hodnoty Cole-Coleových diagramů byla pro odpovídající frekvenci určena kapacita vzorků².

U elektrolytů byla zjištěna teplota, při které nastává iontová vodivost. Z Arrheniovy závislosti byla u perovskitů v celé měřené oblasti a u oxidů v oblasti iontové vodivosti zjištěna aktivační energie a předexponenciální faktory měrné elektrické vodivosti.

U tuhých elektrolytů nastávala iontová vodivost cca kolem 200 °C, aktivační energie pro tuto oblast byla cca 0.9 eV. Elektrická vodivost při teplotě 600 °C byla přibližně $\sigma = 1 \text{ S m}^{-1}$. Vliv hydrotermálního zpracování, vliv ultrazvuku ani vliv reagentů se nepodařilo prokázat³.

Z výsledků měření perovskitů vyplývá, že uvedené materiály lze v celém rozsahu teplot považovat za vodiče, neboť jejich aktivační energie se pohybovala v oblasti 0.05 eV pro teplotu 200 °C. Elektrická vodivost perovskitů je přibližně $\sigma = 1000 \text{ S m}^{-1}$, což je taktéž předurčuje k tomu, aby byly používány jako elektrody v palivových článcích⁴.

LITERATURA

1. Mcdonald J. R.: *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York 1987.
2. Cole K. S., Cole R. H.: *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).
3. Bae J. M., Steele B. C. H.: *Solid State Ionics* 106, 247 (1998).
4. Hsieh G., Ford S. J., Mason T. O. *et al.*: *Solid State Ionics* 100 (3-4), 297 (1997).

4P-11

INTERAKCE HUMINOVÝCH KYSELIN S KOVOVÝMI IONTY V SUSPENZÍCH

MARTINA KLUČÁKOVÁ

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

Vysoká afinita huminových kyselin (HK) k těžkým kovům je jednou z nejvýznamnějších vlastností těchto látek. Díky ní v přírodních vodách a půdách přirozeným způsobem regulují transport těchto kovů, a tím snižují jejich toxicitu. Příznivých vlastností HK se mimo jiné využívá pro přípravu účinných a selektivních sorbentů. Vzhledem k tomu, že HK nejsou chemická individua, nýbrž amorfní látky, které se mohou dále dělit na frakce lišící se velikostí částic a elementárním složením, není mechanismus komplexace ještě zcela objasněn. Odlišnost HK od ostatních huminových látek je definována na základě rozpustnosti. HK je frakce huminových látek rozpustná pouze v alkalických roztocích^{1,2}. Proto se HK v přírodě vyskytují převážně v pevné těžce rozpustné formě. V úvahu tak připadají hlavně sorpční procesy na rozhraní tuhá a kapalné fáze. Rovnovážná sorpce v podobných systémech bývá nejčastěji popsána pomocí empirické Freundlichovy nebo Langmuirovy izotermy odvozené z kinetických předpokladů. Experimentální data pro adsorpci nikelnatých iontů na HK ukazují na zcela specifické chování těchto systémů. Zatímco data získaná

pomocí konduktometrických a spektrofotometrických měření mohou být s relativně vysokou přesností fitována Langmuirovým vztahem. Potenciometrická měření dokazují, že předpoklady, za kterých byla tato izoterma odvozena, neodpovídají chemismu reakce na povrchu HK. Příspěvek diskutuje nové možnosti kvantifikace rovnovážné sorpce na HK a možné mechanismy vzniku komplexu HK-kov.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/02/D036.

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. J. Wiley, New York 1994.
2. Frimmel F. H., Abbt-Braun G., Heumann K. G., Hock B., Lüdemann H. D., Spiteller M., eds.: *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH, Weinheim 2002.

4P-12

VPLYV PREBUBLÁVANIA INERTNÝM PLYNOM NA NEKATALYZOVANÝ BROMIČNANOVÝ OSCILÁTOR

ZUZANA FARBULOVÁ, PETER ŠEVČÍK
a EUBICA ADAMČÍKOVÁ

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: adamcikova@fns.uniba.sk

Belousovova-Žabotinského reakcia¹ je klasickým príkladom katalyzovaného bromičnanového oscilátora. Nekatalyzované systémy neobsahujú kovový katalyzátor a aromatický organický substrát prevezme na seba niektoré funkcie katalyzátora. Bromičnan oxiduje a brómuje aromatickú zlúčeninu, napr. fenol exotickým spôsobom prejavujúcim sa tromi stacionárnymi a dvomi oscilačnými stavmi, dvojfrekvenčnými a dvojamplitúdovými osciláciami v uzavretej nádobke². Nedávno sme popísali výrazný vplyv rýchlosti miešania na tento komplexný systém³. Keďže miešaním sa ovplyvňuje medzifázový prenos niektorých vznikajúcich medziproduktov, zvýraznili sme tento efekt prebublávaním systému inertným plynom. So zvyšovaním rýchlosti prebublávania sa počet prvých oscilácií znižuje a počet druhých oscilácií zväčšuje. Za koncentračných podmienok 0.025 M BrO₃⁻; 0.008 M fenolu a 1.5 M H₂SO₄, 25 °C pri rýchlosti bublania 170 ml N₂ min⁻¹ sú už prvé oscilácie inhibované a počet druhých oscilácií vzrastie na 50. Prebublávaním dusíkom sa prchavé látky transportujú z reakčnej Kalouskovej nádoby do druhej nádoby naplnenej roztokom 1.5 M H₂SO₄. Spektrofotometrickou analýzou sa vylúčil Br₂ a dokázal p-chinón, jeden z oxidačných produktov fenolu. Rýchlostná konštanta fyzikálneho odstraňovania chinónu, pri rýchlosti prebublávania 170 ml min⁻¹ je $k = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Počítačové simulácie naznačujú, že mechanismus⁴ navrhnutý pre oscilátor s derivátom fenolu by mohol byť vhodný pre vysvetlenie prvých oscilácií aj v podmienkach našich experimentov. Ak k tomuto mechanizmu pridáme rovnicu fyzikálneho odstraňovania p-chinónu s určenou k , prvé

oscilácie sa potlačia v súlade s experimentom.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/0050/03.

LITERATÚRA

1. Field R. J., Burger M.: *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. Wiley-Interscience, New York 1985.
2. Adamčíková E., Farbulová Z., Ševčík P.: *New J. Chem.* 25, 487 (2001).
3. Adamčíková E., Farbulová Z., Ševčík P., Kawczynski A. L.: *J. Phys. Chem. A* 107, 508 (2003).
4. Görgyi L., Varga M., Körös E., Field R. J., Ruof J.: *J. Phys. Chem.* 93, 2836 (1989).

4P-13

ANALÝZA BINÁRNYCH SÚSTAV ŽELEZO-PRÍMES PRI FÁZOVEJ ROVNOVÁHE BINÁRNA TAVENINA S γ -ŽELEZOM, RESP. AUSTENITOM

**DANA IVÁNOVÁ^a, JANA KAVULIČOVÁ^a,
GABRIEL SUČIK^a, MILAN ŠKROBIAN^b
a JOZEF ĎURIŠIN^a**

^aKatedra chémie, ^bKatedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: Dana.Ivanova@tuke.sk

V práci sa rozoberá stanovenie hypotetickej teploty tavenia γ -železa pomocou termochemických rovníc tavenia δ -železa a alotropnej premeny γ -železa na δ -železo. Z hypotetickej teploty tavenia čistého γ -železa sú vypočítané hodnoty teplôt likvidu a zníženia hypotetickej teploty tavenia γ -železa vplyvom prímiesi podľa Le Chatelier-Šrederovej rovnice, ak je v rovnováhe:

1. čisté γ -železo s ideálnou taveninou železa a prímiesi

$$T^1 = \Delta H^{\text{tav}} / (\Delta S^{\text{tav}} + R \ln 1/x^1)$$

2. ideálny tuhý roztok (austenit) s ideálnou taveninou železa a prímiesi

$$T^1 = \Delta H^{\text{tav}} / (\Delta S^{\text{tav}} + R \ln x^s/x^1)$$

Zníženie teploty tavenia γ -železa spôsobené 1 % prímiesi pre obidva prípady je aplikované pre binárne a polykomponentné sústavy.

Pre určenie zníženia teploty tavenia γ -železa pre polykomponentné sústavy (napr. Hadfieldovu oceľ) sa použilo, za predpokladu zanedbania vzájomnej interakcie zložiek, aditívne pravidlo.

Z vypočítanej teploty likvidu ocele sa určí teplota odlievania.

Táto práca vznikla s podporou grantu č. 1/0389/03 VEGA MŠ SR.

4P-14

STUDIUM VLIVU PŘÍMĚSÍ NA KRYSTALIZACI FOSFOREČNANU VÁPENATÉHO A BRUSHITU Z VODNÝCH ROZTOKŮ POMOCÍ KALORIMETRICKÝCH METOD

DAVID BÍBRLÍK* a JAKUB JANDERA

Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra anorganické technologie, Nám. čs. legií 565, Pardubice, Česká republika
e-mail: david.bibrlik@upce.cz

Na sledování průběhu srážení vápenatých fosforečnanů z vodných roztoků byl a je kladen velký důraz vzhledem k jejich výskytu v nejrůznějších oblastech průmyslu, geochemie a zdraví. Dihydrát fosforečnanu vápenatého $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brushit (BRU) se může vyskytnout v lidském těle jako ledvinový či zubní kámen. Z celkového 12–20 % fosforečnanových ledvinových kamenů má BRU 0.6–2 %-ní zastoupení^{1,2}. Amorfni fosforečnan vápenatý (AFV) se jako samostatný ledvinový kámen nevyskytuje. Jak bylo ale prokázáno dochází u AFV k postupné transformaci na termodynamicky stabilní hydroxyapatit³. Z těchto důvodů je kladena snaha na nalezení vhodných inhibitorů krystalizace.

Pro studium krystalizace lze s výhodou využít kalorimetrických metod, jelikož krystalizace je děj tepelně zabarvený. Na rozdíl od jiných metod zkoumání krystalizace, nevyžadují kalorimetrické metody odběr vzorku v pravidelných časových intervalech či jiný zásah do roztoku. Princip metody spočívá v přímé úměře mezi vyloučeným množstvím látky a uvolněným teplem. Na základě vztahu popisující růst krystalu (1-1) byl Söhnelem⁴ odvozen vztah (1-2) jehož integrací pro příslušný řád růstu krystalů lze získat nelineární model popisující průběh krystalizace vzhledem k celkovému uvolněnému teplu.

$$dr/dt = k_g(c-c_{\text{eq}})^g \quad (1-1)$$

$$dQ/dt = (k_g A / V_m V^g Q_{\text{mol}}^{g-1}) (Q_{\infty} - Q)^g \quad (1-2)$$

LITERATURA

1. Grases F., Costa-Bauzá A. *et al.*: *Clinica Chimica Acta* 322, 29 (2002).
2. Internet:
www.lordsday.org/calculi_monohydrogen_phosphate.htm
3. Kibalczyk W., Bondarczuk K.: *J. Crystal Growth* 71, 751 (1985).
4. Söhnel O., Garside J.: *Precipitation*. Butterworth, Oxford 1992, p. 90.

4P-15 VYUŽITÍ ZETA POTENCIÁLU K HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ TITANOVÉ BĚLOBY

JAKUB JANDERA

Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra anorganické technologie, Nám. čs. legií 565, 530 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: jakub.jandera@upce.cz

Dnes je výzkum zaměřen především na syntézu nových anorganických pigmentů, důležitá je však také úprava stávajících pigmentů zvyšující kvalitu. Důležitým parametrem jsou v tomto směru povrchové vlastnosti, které výrazně ovlivňují pigmentově aplikační charakteristiky těchto produktů. Metody jejich hodnocení prodělaly za posledních 20 let bouřlivý vývoj a dnes jsou na trhu k dispozici vysoce kvalitní přístroje pracující na různých principech a poskytující spolehlivé, objektivní údaje. Nejběžnější jsou zařízení sledující různé elektrokinetické jevy, jejichž pomocí lze určit mimo jiné i tzv. zeta potenciál fázového rozhraní tuhá fáze-kapalina. Z velikosti zeta potenciálu lze usuzovat na stabilitu disperzního systému a následně cíleně měnit vlastnosti povrchu pevné fáze i disperzního prostředí tak, aby bylo dosaženo žádoucí stálosti disperze.

Hlavní pozornost je věnována oxidu titaničitému. Titanová běloba je bílý anorganický pigment celosvětově nejvíce vyráběný a nacházející široké uplatnění. Pro různorodé požadavky zákazníků je důležitá povrchová úprava pigmentu mající vliv na jeho chování ve vodných systémech. Určitou charakteristikou pigmentu v tomto případě může být tzv. isoelektrický bod, který udává hodnotu pH, při které je hodnota zeta potenciálu nulová a suspenze se chová nestabilně (dochází k shlukování částic). Původnost výzkumu spočívá ve studiu různých typů titanové běloby lišících se chemickou modifikací povrchu a korelováním hodnot isoelektrického bodu s dalšími charakteristikami testovaných materiálů.

4P-16 SOLVENT DEPENDENT PROPERTIES OF VIBRATIONALLY LABELED BICHROMOPHOR

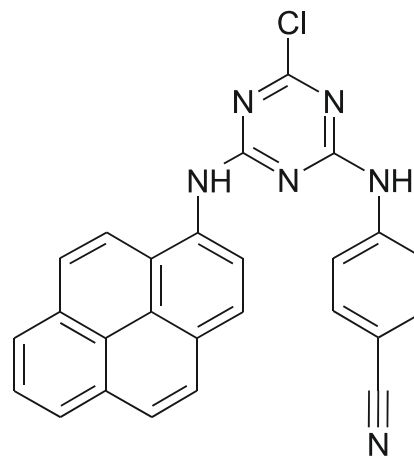
PAVEL ŠPULÁK^a, MILOŠ NEPRAS^b,
and VLASTIMIL FIDLER^a

^aCzech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Department of Physical Electronics, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha, Czech Republic,
^bUniversity of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Technology of Organic Compounds, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: spulak@troja.fjfi.cvut.cz, milos.nepras@upce.cz

Molecular electronic devices are considered to be a potential mean to overcome the principal physical limits encountered in the development of high density and high speed circuits based on traditional semiconductor materials. One of the possible ways to design such devices is based on a controlled intramolecular electronic excitation energy transfer

(IEEET). A promising approach to the investigation of this phenomenon is a detailed study of photophysical properties of molecules containing two relatively separated chromophoric moieties (acting as a donor and acceptor connected by a bridge), i.e. bichromophoric supramolecules exhibiting IEEET.

This contribution presents a study of solvent dependent photophysical properties of such a bichromophore: 2-(4-cyanophenyl-amino)-4-(1-pyrenylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (*I*).



(I)

This bichromophore (*I*) contains a nitrile group (attached to the donor part) that shows characteristic stretching vibration. Presence of the group can be potentially useful for IEEET monitoring because of the nitrile group sensitivity to the electron density in its neighborhood¹⁻⁴. The UV-VIS absorption spectra, stationary excitation and emission fluorescence spectra, and fluorescence decays were measured and interpreted in order to determine bichromophoric character of the molecule (*I*) as well as its sensitivity to the solvent polarity. The fluorescence excitation anisotropy spectra are discussed together with the number and character of the involved electronic states of the bichromophore.

This research has been supported by MŠMT grant No. MSM J04/98:21000022 and CTU grant No. CTU0311014.

REFERENCES

1. Wang Z., Pakoulev A., Dlott D. D.: Science 296, 2201 (2002).
2. Iwaki L. K., Deak J. C., Rhea S. T., Dlott D. D.: Chem. Phys. Lett. 303, 176 (1999).
3. Binev I. G., Kuzmanova R. B., Kaneti J., Juchnovski I. N.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1533 (1982).
4. Kitson R. E., Griffith N. E.: Anal. Chem. 24, 334 (1952).

4P-17

**INTRAMICELÁRNĚ SENZITIZOVANÁ
CHEMILUMINISCENCE SMĚSI PYROKATECHINOVÁ
VIOLEŤ – FLUORESCIN****DANA SICHERTO VÁ** a **JAN LASOVSKÝ***^aKatedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika
e-mail: sicherto@prfmw.upol.cz*

Micely, uspořádaná seskupení molekul povrchově aktivních látek, jsou v chemické praxi využívány jako vhodné prostředí pro řízení rychlosti a mechanismu chemických reakcí i pro studium reaktivity excitovaných stavů a radikálů. Micelární prostředí CTAX (X = B, Cl, OH) bylo např. využito ke zvýšení účinnosti přenosu elektronové excitační energie z chemiexcitovaných stavů na vhodné fluorescenci^{1,2}. Intramicelární senzitivizací lze rovněž zvýšit slabou intenzitu chemiluminiscence, která doprovází oxidaci mnoha organických látek (ftalhydrazid, pyrogallol, polyfenoly, a pod.) až na úroveň detekovatelnou běžnými přístroji.

Micelární efekt cetyltrimethylammonium bromidu na zesílení intenzity chemiluminiscence byl v našich experimentech studován ve směsi pyrokatechinová violeť (oxidovatelná látka) a fluorescein (fluorescer). Jako oxidační částice vystupovaly reaktivní formy kyslíku, jež byly získávány rozkladem H₂O₂ katalyzovaným kationty různých kovů (Co²⁺, Cu²⁺ a Fe²⁺). Bylo zjištěno, že v micelárním prostředí lze přenos elektronové excitační energie z pyrokatechinové violeti na fluorescein uskutečnit s účinností blízkou 100 %. Relativní zvýšení chemiluminiscence studované směsi je tak v micelách CTAB oproti vodnému roztoku řádově až 10⁴ krát větší.

Tato práce vznikla s podporou grantu FRVŠ 1238/2002.

LITERATURA

1. Lasovsky J., Rypka M., Slouka J.: Journal of Luminescence 65, 25 (1995).
2. Hrbac J, Lasovsky J, Slouka J: Chem. listy 91, 745 (1997).

4P-18

**STUDIUM KINETIKY KRYSTALIZACE SKEL (GeS₂)_x
(In₂S₃)_{1-x}****DANIEL ŠVADLÁK^a, ZUZANA KOŠÁKOVÁ^b
a JIŘÍ MÁLEK^a***^aKatedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bKatedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: daniel.svaadlak@upce.cz*

Tato práce se zabývala studiem kinetiky krystalizace chalkogenidových neoxidických skel systému Ge-In-S. Tavením velmi čistých prvků byla připravena skla o složení (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} a (GeS₂)_{0,8} (In₂S₃)_{0,2}. Vzorky obou složení byly připraveny ve formě prášků. Vzorky složení

(GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} byly studovány i ve formě oboustranně leštěných destiček.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byl ověřen amorfni charakter připravených vzorků. Metodou DSC byla studována kinetika krystalizace In₂S₃ práškových i objemových vzorků. Aktivační energie krystalizace stanovená Kissingerovou metodou byla pro vzorek (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} (prášek) 246 ± 4 kJ mol⁻¹, pro vzorek (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} (destičky) 227 ± 6 kJ mol⁻¹ a pro vzorek (GeS₂)_{0,8} (In₂S₃)_{0,2} (prášek) 262 ± 6 kJ mol⁻¹. Byla stanovena krystalizační entalpie -59 ± 12 J g⁻¹ pro vzorek (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} ve formě prášku i oboustranně leštěných destiček. Pro vzorek (GeS₂)_{0,8} (In₂S₃)_{0,2} (prášek) má krystalizační entalpie hodnotu -56 ± 8 J g⁻¹. Byla stanovena i hodnota předexponenciálního faktoru.

Pro kinetiku krystalizace byl ve všech případech navržen dvouparametrový autokatalytický model SB (M,N). Velikost krystalů In₂S₃ byla určena z difraktogramů RDA a je 160 Å pro práškový vzorek složení (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} a pro složení (GeS₂)_{0,8} (In₂S₃)_{0,2} ve formě prášku 290 Å. Pro vzorek složení (GeS₂)_{0,7} (In₂S₃)_{0,3} ve formě destiček je velikost krystalů In₂S₃ 190 Å.

Pomocí SEM bylo ověřeno, že povrchová krystalizace byla dostatečně potlačena. Mezi výsledky kinetické analýzy objemových a práškových vzorků není významnější rozdíl.

Tato práce vznikla za podpory grantu Univerzity Pardubice IG 330021.

4P-19

**ADSORPCIA KATIÓNOVÝCH TENZIDOV NA
AKTÍVNE UHLIE (VPLYV TEPLoty A DĚLKY
ALKYLOVÉHO REŤAZCA)****OLGA GREKSÁKOVÁ, JARMILA OREMUSOVÁ
a STANISLAVA MORAVČÍKOVÁ***Katedra fyzikálnej chémie liečiv Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: Greksakova@fpharm.uniba.sk*

Fyzikálnochemické vlastnosti sa na účinku liečiv podieľajú tým, že podmieňujú nešpecifický mechanizmus pôsobenia, ako aj správanie sa liečiv v organizme a možnosť dopraviť sa v účinnej forme na miesto svojho pôsobenia. Tenzidy s relatívne jednoduchou chemickou štruktúrou môžu slúžiť ako modelové zlúčeniny celého radu prírodných organických látok zložitejších štruktúr. Štúdium adsorpcie na rôzne typy adsorbentov na rozhraní tuhá – kvapalná fáza je ovplyvňované celou radou faktorov, ako sú napr. teplota, pH a iónová sila roztokov, štruktúra a čistoty adsorptív a adsorbentov.

Medzi často používané adsorbenty v medicínalných aplikáciách patri aktívne uhlie. Z uvedených dôvodov bolo náplňou predloženej práce štúdium vplyvu teploty a dĺžky alkylového reťazca na adsorpciu štyroch vybraných tenzidov zo skupiny benzyldimetylalkylamóniumchloridov, zloženia [C₆H₅-CH₂-N⁺(CH₃)₂-R]Cl⁻, kde R predstavuje decyl, dodecyl, tetradecyl a hexadecyl.

Experimentálne podmienky meraní: adsorbent – aktívne uhlie (10 mg), teplota 25, 25, 45 °C, čas adsorpcie – 60 minút,

metóda – UV VIS spektrofotometria.

Z nameraných spektrálnych kriviek vykazujúcich maximá pri $\lambda_{\max} = 208$ a 262 nm boli pri 262 nm zostrojené kalibračné krivky [závislosť $A=f(c_{\text{tenz}})$]. V rovnakých koncentračných rozsahoch $(0.2\text{--}2.0) \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} , boli sledované adsorpcie tenzidov pri uvede-ných teplotách. Z nameraných adsorbancí boli vypočítané naadsorbované množstvá látok [mol g^{-1}] a vyhodnotené parametre pre Freundlichov a Langmuirov model adsorpčných izoteriem.

Predlžovaním alkylového reťazca tenzidov sa zvyšuje naadsorbované množstvo tenzidu na aktívne uhlie a zvyšovanie teploty adsorpciu nepodporuje. Adsorpciu študovaných tenzidov na vybraný typ aktívneho uhlia vhodne popisujú oba použité adsorpčné modely.

Táto práca vznikla s podporou grantu číslo 1/8219/01 VEGA MŠ SR.

4P-20

KRITICKÁ MICELOVÁ KONCENTRÁCIA KATIÓNOVÝCH TENZIDOV (VPLYV TEPLoty, HYDROFILNÝCH SKUPÍN A PROTIÍONOV)

JARMILOREMUŠOVÁ a OLGA GREKSÁKOVÁ

*Katedra fyzikálnej chémie liečiv Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: Oremusova@fpharm.uniba.sk*

V práci bol študovaný vplyv teploty, hydrofilných skupín a protiiónov na kritickú micelovú koncentráciu (CMC) vybraných kvartérnych amóniových solí (QAS) zo skupiny katiónových tenzidov, obsahujúcich vo svojej štruktúre nepolárny 12-uhlíkatý (dodecyl-ový) reťazec zloženia: (DDTMACl) – dodecyltrimetylamóniumchlorid; (DDTMABr) – dodecyltrimetylamóniumbromid; (DDDMABr) – didodecyltrimetylamóniumbromid; (DDMEBr) – dodecylmetylefedríniumbromid; (DDPCI) – dodecylpyridíniumbromid; (DDPBr) – dodecylpyridíniumbromid; (DDPI) – dodecylpyridíniumbromid; (BDMDDACl) –

benzyl-dimetyldodecyl-dimetylamóniumchlorid. Z vodivostných meraní, v teplotnom intervale $20\text{--}50^\circ\text{C}$ boli vypočítané CMC pre jednotlivé tenzidy, zoradené v smere znižovania CMC (Tabuľka I). V Tabuľke I možno sledovať plytké minimum závislosti CMC od teploty (pri 30°C); lineárny trend závislosti CMC od mólovej hmotnosti tenzidov pre rôzne protiióny (napr. DDPX) a tiež takmer lineárnu závislosť CMC od mólovej hmotnosti uvedených tenzidov. Z danej závislosti možno predpokladať CMC tenzidov s rovnako dlhým alkylovým reťazcom. Vplyv hydrofilných skupín na CMC je výraznejší ako vplyv teploty.

Táto práca vznikla s podporou grantu číslo 1/8219/01 VEGA MŠ SR.

4P-21

MODELOVANIE Ca^{2+} SIGNALIZÁCIE MEDZI IÓNOVÝMI KANÁLMI

**MICHAL SKARBA^a, IVAN ZAHRADNÍK^b,
ALEXANDRA ZAHRADNÍKOVÁ^b a IVAN VALENT^{a*}**

^aKatedra fyzikálnej a teoretickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH1-310, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav molekulárnej fyziológie a genetiky SAV, Vlárská 5, 833 34 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: valent@fns.uniba.sk

Základný výskum v oblasti srdcovo-cievnych chorôb významne prispieva k zlepšeniu metód ich liečby a prevencie. Cieľom práce bolo zostavenie základného fyzikálno-chemického modelu vápnikovej signalizácie (CICR) medzi iónovými kanálmi v srdcových bunkách cicavcov, ktorý by umožnil pohľad za hranice experimentálnych možností. Modelovanie bolo založené na simulácii difúzie Ca^{2+} iónov v tzv. diadickej štrbine, t.j. v priestore medzi sarkolémou (SL) a membránou sarkoplazmatického retikula (SR). Časovo závislá difúzna rovnica sa riešila pomocou algoritmu VLUGR3. Diadická štrbina bola reprezentovaná kvádom s rozmermi $(120 \times 120 \times 16) \text{ nm}^3$, pričom v spodných $2/3$ objemu bolo definované pole RyR receptorov vo forme nepriepustných kvádrov. Difúzia Ca^{2+} iónov bola spojená s ich viazaním na proteíny sarkolemálnej steny. Vtok Ca^{2+} do štrbiny sa realizoval

Tabuľka I Kritické micelové koncentrácie študovaných tenzidov $\text{CMC} \cdot 10^3 / \text{mol dm}^{-3}$

t / °C	20	25	30	35	40	45	50
DDTMACl	21.70	21.44	21.34	21.52	21.85	22,50	23.10
DDPCI	16.98	16.87	16.80	16.98	17.35	18.00	18.98
DDTMABr	15.54	15.50	15.45	15.85	16.38	17.25	18.12
DDPBr	12.10	12.00	11.93	12.10	12.48	13.05	14.02
BDMDDACl	8.80	8.70	8.62	8.69	9.00	9.42	9.72
DDPI	5.38	5.30	5.25	5.5	5.68	6.25	7.00
DDMEBr	-	4.25	4.23	4.35	4.65	4.86	5.12
DDDMABr	-	0.56	0.55	0.57	0.60	0.68	0.77

cez pole DHPR kanálov na sarkoleme a pole RyR kanálov na membráne SR.

Simulácie Ca-signalizácie s vytvoreným modelom poukázali na významný vplyv vzájomného umiestnenia DHPR a RyR kanálov na mechanizmus CICR. Zámennou 1 zdroja na RyR kanáloch za 4 zdroje so štvrtinovou výdatnosťou sa podmienky pre CICR zlepšili. Zahnutím pozitívnej spätnej väzby do modelu bol simulovaný základný princíp CICR. Prekážky pre voľnú difúziu významne ovplyvnili koncentráciu Ca^{2+} najmä ďalej od zdroja. Celkovo bola dosiahnutá dobrá zhoda výsledkov s inými autormi z hľadiska efektu pufrovania na dynamiku koncentrácie Ca^{2+} . Koncentrácia Ca^{2+} v stacionárnom stave značne závisela od hodnoty difúzneho koeficientu Ca^{2+} iónov. Vytvorenie a otestovanie modelu predstavuje základ pre ďalší rozvoj modelovania vápnikovej signalizácie.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0068/03.

4P-22
FLUORESCENCE SPECTROSCOPY
OF SUPRAMOLECULAR HOST-GUEST COMPLEXES
CYCLODEXTRIN - 1,6-DIPHENYL-1,3,5-HEXATRIENE

PETER CHANDOGA^a, IGNÁC BUGÁR^b,
DUŠAN CHORVÁT^b, and DUŠAN VELIČ^{a, b*}

^a*Komensky University, Mlynska dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovak Republic* ^b*International Laser Center, Ilkovicova 3, 812 19 Bratislava, Slovak Republic*
e-mail: chandoga@fns.uniba.sk

An investigated subject of our solvation experiments is supramolecular host-guest inclusion complex and its dynamics. The model host-guest complex is based on cyclodextrin-1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene. Cyclodextrins form truncated cone shaped structure providing a hydrophobic inner cavity and a hydrophilic outer cavity, serving as hydrophilic envelope for the guest and increasing thus the solubility of the guest in water and providing additional mechanical, optical, and chemical protection. Diphenylhexatriene not only provides fluorescence signal, but also was linked with cyclodextrin to form a nanowire¹ and it has potential to form a surface nanostructure².

Time-resolved fluorescence dynamics of the cyclodextrin-diphenylhexatriene complex was investigated by using femtosecond Ti: Sapphire laser and fluorescence up-conversion system. The fluorescence spectra of diphenylhexatriene were measured in organic solvents - ethanol, methanol, acetone, and n-hexane. The maxima of their fluorescence wavelengths are 425, 438, 450, 463, and 475 nm. The relaxation times of diphenylhexatriene fast fluorescence component in ethanol, methanol, acetone, and n-hexane were measured at $\lambda = 450$ nm to be 0.36 ps, 0.37 ps, 0.53 ps, and 0.58 ps, respectively, revealing different dynamics. The preparation of cyclodextrin-diphenylhexatriene complexes was enhanced by acetone as co-solvent. The relaxation time in this aqueous cyclodextrin-diphenylhexatriene solution was relatively long, approximately 1000 ps, supporting the formation of nanostructures.

This work was supported by grant agency VEGA number 1/0216/03.

REFERENCES

1. Li G., McGown L. B.: *Science* 264, 249 (1994).
2. Velic D., Koehler G.: *Chem. Phys. Lett.* 371, 483 (2003).

4P-23
VPLYV KO-SOLVENTU NA TVORBU
SUPRAMOLEKULOVÝCH KOMPLEXOV NA BÁZE
CYKLODEXTRÍN – KUMARÍN C-30 ŠTUDOVANÝ
STATICKOU FLUORESCENČNOU SPEKTROSKOPIOU

GABRIELA OBADALOVÁ^a, IGNÁC BUGÁR^b,
DUŠAN CHORVÁT^b a DUŠAN VELIČ^{a, b*}

^a*Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika*

^b*Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika*
e-mail: slnce@centrum.sk

Tvorba supramolekulových štruktúr je zaujímavá nielen z chemického, ale aj technologického aspektu, napríklad vo forme „molekulových drôtov“¹. Fluorescenčná spektroskopia kumarínu C-30 ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$) je skúmaná v rôznych organických rozpúšťadlách a vo vodnom roztoku cyklodextrínu. Pri statických fluorescenčných spektrách sme sa sústredili na porovnanie maxim vlnových dĺžok excitačného (λ_{exc}) a fluorescenčného spektra (λ_{fl}) a na ich meranie sme použili emisný spektrofotometer Fluorolog 3-11 (Jobin-Yvon/SPEX). Hodnoty maxim spektrier sú pre cyklohexanol ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm, $\lambda_{\text{fl}} = 477$ nm), metanol (411 nm, 482 nm), etanol (411 nm, 480 nm), acetón (405 nm, 478 nm) a dioxán (407 nm, 483 nm). Testovanie fluorescencie C-30 v rozpúšťadlách je počiatkom študovania interakcie C-30 s cyklodextrínom, oligosacharidom so špecifickou cyklickou štruktúrou. Interakcia kumarínu C-30 s cyklodextrínom vytvára supramolekulový komplex. Existencia tohoto komplexu je potvrdená posunom maxim fluorescenčných spektrier kumarínu C-30 v závislosti od koncentrácie cyklodextrínu². Zámerom tohoto experimentu je nájsť koreláciu a vplyv ko-solventov na tvorbu supramolekulového komplexu cyklodextrín - kumarín C-30.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

LITERATÚRA

1. Li G., McGown L. B.: *Science* 264, 249 (1994).
2. Velic D., Koehler G.: *Chem. Phys. Lett.* 371, 483 (2003).

4P-24

**STATICÁ FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA
A SKENUJÚCA MIKROSKOPIA
SUPRAMOLEKULOVÝCH KOMPLEXOV
CYKLODEXTRÍN – KUMARÍN C6**

**LADISLAV RÁBARA^a, IGNÁC BUGÁR^b,
DUŠAN CHORVÁT^b a DUŠAN VELIČ^{a, b}**

^aKatedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

^bMedzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: 9rabara@kosatka.fns.uniba.sk

Cyklodextríny sú skúmané so zámerom tvorby supramolekulových "host-guest" komplexov cyklodextrín-kumarín. Supramolekulové systémy predstavujú počiatok syntézy „molecular wire“¹, dnes v intenzívne študovanej oblasti nanotechnológie. Fluorescencia kumarínu C6 (C₂₀H₁₈N₂O₂S) je študovaná v závislosti od prostredia, od excitačnej vlnovej dĺžky, koncentrácie v danom rozpúšťadle a vzájomnej koncentrácie ku koncentrácii cyklodextrínov. Etanol, metanol, acetón, DMSO a *n*-hexán vykazujú maximá fluorescenčných spektier pre kumarín pri λ_{\max} 500 nm, 502 nm, 497 nm, 509 nm, 456 nm, respektíve. Podstatou experimentu je interakcia kumarínu s vodným roztokom cyklodextrínov. S rastom koncentrácie cyklodextrínu rastie vlnová dĺžka fluorescenčného maxima kumarínu od 491 nm po 500 nm. Pri nízkej koncentrácii cyklodextrínu, C6 vykazuje správanie sa ako vo vode a pri vysokej koncentrácii ako v etanole, čo približne zodpovedá prostrediu vnútra kavity cyklického cyklodextrínu. Tento postupný nárast potvrdzuje tvorbu komplexov cyklodextrín-kumarín C6 (cit.²) pravdepodobne v pomere 2:1. Na sledovanie komplexácie cyklodextrínu a kumarínu C6 je použitá i skenujúca mikroskopia (SNOM – Scanning Near-field Optical Microscopy, SEM – Scanning Electron Microscopy). Podstatou SNOM-u je meranie intenzity svetla vo vzdialenosti od vzorky oveľa menšej, ako je vlnová dĺžka svetla („blízke pole“) pomocou zahroteneho optického vlákna. Touto technikou je umožnená optická charakterizácia a spolu so SEM aj morfológia týchto komplexov.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

LITERATÚRA

1. Li G., McGown L. B.: Science 264, 249 (1994).
2. Velic D., Koehler G.: Chem. Phys. Lett. 371, 483 (2003).

4P-25

**SPEKTROSKOPICKÁ DIAGNOSTIKA
FEMTOSEKUNDOVÝCH LASEROVÝCH PULZOV**

**ATTILA GAÁL^a, IGNÁC BUGÁR^b, DUŠAN VELIČ^{a, b,*}
a DUŠAN CHORVÁT^b**

^aKatedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika, ^bMedzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: velic@fns.uniba.sk

V procese vytvárania chemických väzieb hrajú dôležitú úlohu koherentné vlastnosti vlnových funkcií energetických stavov. Veľmi krátke laserové pulzy otvorili cestu k priamemu skúmaniu koherencie vlnových funkcií a riadeniu chemických procesov (coherent control)¹. Pri vyšetovaní koherencie materiálu pomocou laserových pulzov je potrebná diagnostika fázy pulzov. Prvým krokom k fázovej diagnostike je zabezpečenie merania dĺžok pulzov s interferenčným rozlíšením.

Dĺžka femtosekundových pulzov Ti:zafirového lasera s vlnovou dĺžkou 800 nm boli merané spektroskopickou metódou - lineárnou interferenčnou autokoreláciou². Táto metóda je založená na meraní závislosti kontrastu interferenčného obrazu od dráhového rozdielu interferujúcich pulzov. Na detekciu interferenčného obrazu sa používala CCD kamera. Spracovaním záznamov kamery bola získaná závislosť kontrastu od dráhového rozdielu, z ktorej bola určená dĺžka interferujúcich pulzov rovná 50.5±0.6 fs.

Porovnanie hodnôt dĺžok s výsledkami, získanými klasickou technikou poukazuje na fázovú charakteristiku pulzov². Dosiahnuté výsledky dávajú základ k fázovej diagnostike pulzov pri spektroskopickom vyšetovaní materiálov.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

LITERATÚRA

1. Vajda S. *et al.*: Chem. Phys. 267, 231 (2001).
2. Bugár I.: *Dizertačná práca*. FMFI Univerzita Komenského, Bratislava 2002.

5L-01 UČITEL A VÝUKA CHEMIE V OBDOBÍ INFORMATIZACE

KAREL HOLADA

*Katedra chemie a didaktiky chemie UK, PedF, Rettigové 4, 116
39 Praha 1, Česká republika
e-mail: karel.holada@pedf.cuni.cz*

„Informatizace má zelenou“, „Na prahu informační společnosti“, „ICT do škol“, „Internet školám“, „Multimediální výuka chemie“, „Chemie počítačem“, „Multimediální pedagogika chemie“ aj. hesla svědčí o boomeru informatiky, přestože v široké veřejnosti učitelské i neučitelské je obsah termínu informatizace velmi neurčitý, a tak i „filozofie informatizace“ a její dopad na celou společnost i každého jedince je nejasný. Příspěvek je pokusem o světylko na konci tohoto tunelu.

V širším pojetí rozumějme informatizací přechod od industriální k postindustriální či informatizované společnosti. Ten předjímá požadavky informatizované společnosti na výchovu člověka-občana-pracujícího. (Jsou nám tyto požadavky známy, a to ve srovnání s požadavky industriální společnosti?) Oněm požadavkům nelze dostát, jako dosud, pouhými (díličními) modernizacemi, inovacemi učiva, metodiky a prostředků výuky chemie – tento způsob (z deskriptivního modelu reality vycházející možná dílič řešení a zlepšení) je dnes již důkladně zpochybněn, neboť jím jsou možnosti dosažení zásadní změny kvality velmi omezené. Pjde tudíž o hlubinnou transformaci výuky chemie, respektující nejen požadavky informatizace, ale i filozofie výchovy, praxeologie, t.j. poměrně širokého základu, který je sto zabránit „profesionální slepotě“ „...jistým hloupostem, kterých se může dopustit jen tzv. odborník, zatímco člověk se zdravým selským rozumem se jim obvykle vyhne.“ (Volně podle F. X. Šaldy).

Ona transformace je i podle našeho názoru jevem pedagogickým, jak na to upozornil již v předminulém století G. A. Lindner.

V užším pojetí je informatizace chápána jako rozumné pronikání poznatků, metodiky, techniky a služeb informatiky do všech oborů lidských činností i do soukromého života lidí. Jde tudíž o instrumentaci, na jejíž zisky spoléháme, ale na její rizika zapomínáme. Svědčí o tom občasně „zatloukání hřebíku hodinkami“, „instalace tryskového motoru na trakač“, naivní optimismus vidící spásu výchovné činnosti v nasazení počítačů – vrcholem je pak substituce specifických činností chemiků, učitelů chemie a jejich žáků (multi)médií, či jakousi virtuální chemickou realitou. Této alternativy „křídové chemie“ se pak ptejme: Kde je krása a velikost experimentální a technické chemie? Kam se vytratilo chvění a podiv ze ziskovosti i rizikovosti aplikované chemie? Kam se podělo kouzlo a opojení z poznávání a poznání chemických látek, jejich vlastností a reakcí?

Má-li dnešní žák multimediální encyklopedii chemie, nemusí nosit v hlavě, co může mít v kapse, a tak jeho hlava přestává být skladištěm, ale může být „myslivnou“. To dává možnost orientovat výuku chemie především na činnosti, resp. na (metodicky) účinné jednání lidí v životě, na jejich kreativitu, adaptabilitu a rozvoj.

Při řešení každodenních problémů „každý jen tu svou má za jedinou“, a tak občas zapomínáme, že transformace výuky

chemie, odpovídající informatizaci, je otázkou existenční, jak o tom svědčí mj. postmoderní filozofie výchovy formulované antinomie, které vyústily až v „postedukaci“. Tento vývoj by nás neměl demobilizovat, ale motivovat k účinnému vzdoru.

5L-02 UPLAŇOVÁNÍ EMPIRICKÝCH POSTUPŮ V PROCESU IDENTIFIKACE ZÁKLADNÍCH DOVEDNOSTÍ UČITELE CHEMIE

JIRÍ RYCHTERA

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Hradec
Králové, Váta Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, Česká
republika
e-mail: jiri.rychtera@uhk.cz*

V zahraničí lze pozorovat oprávněný odklon od ryze akademického pojetí učitelství s posilováním tendencí založených na diagnostice studentova pojetí výuky, tedy tendencí postavených na tzv. „zkušenostním učení“. Tyto tendence představují jistou formu řešení rozporu souvisejícího s rozdíly mezi učitelskou kvalifikací získanou v pregraduálním studiu, charakterizujících „učitele-začátečníka“ a učitelkou kvalifikací tzv. „učitele-experta“, kterým se stává při výkonu povolání.

Významnými metodologickými prostředky empirického poznávání jsou pro adepty učitelství přímé případně zprostředkované hospitace, resp. vyučovací hodiny, které student realizuje v rámci pedagogické praxe. Diagnostika navštívených nebo realizovaných vyučovacích hodin může sloužit k identifikaci dovedností nezbytných k výkonu učitelství profese, jejich analýze, zobecnování, případně klasifikaci apod. a lze ji tedy považovat za významný prvek zefektivnění učitelství přípravy jak po stránce pedagogické tak i odborné.

Odbornou složku výuky chemie charakterizuje především experiment. Ve vyučovací hodině plní funkci prostředku poznávání, protože poskytuje mj. výchozí informace o studovaných objektech případně slouží k prověření pravdivosti prezentovaného obsahu učiva. Dovednost efektivní interpretace demonstračního experimentu lze proto řadit mezi základní dovednosti učitele chemie. Dovednost interpretovat však zastupuje řadu dílčích dovedností, které lze identifikovat např. prostřednictvím záznamů vyučovacích hodin z hospitací zprostředkovaných dálkově ovládanou videotechnikou. Proces následného zobecnění však podmiňuje nezbytná evaluace a ta je v reálných školních podmínkách náročná a vyžaduje významnou spoluúčast učitelů z praxe.

5L-03
VÝUKA CHEMOMETRIE PRO STUDENTY
UČITELSTVÍ CHEMIE

LUDEK JANČAŘ

*Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity,
 Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika
 e-mail: jancar@ped.muni.cz*

Chemometrie je důležitým interdisciplinárním chemickým oborem zabývajícím se zejména využíváním matematických metod v chemické analýze. Předmět „Základy chemometrie“ je určen studentům 3. a 4. ročníku učitelství s chemií jako volitelný předmět s dotací 2 hodin týdně. Je zakončen alternativně kolokviem nebo zápočtem.

Sylabus semináře je přizpůsoben jednak teoretickým kapitolám ze základů chemometrie a jednak i praktickým stanovením a vyhodnocováním výsledků:

- Chemometrie a její místo v moderní chemii, rozdělení chemometrických metod;
- Chyby a jejich vyjádření, správnost, přesnost, opakovatelnost, reprodukovatelnost;
- Kalibrační závislosti, lineární regrese, mez detekce, mez stanovitelnosti;
- Metoda standardního přídávku, regulační diagramy přesnosti;
- Neuronové sítě, Simplexová metoda, metoda Monte Carlo a jejich využití v chemii;
- Multikomponentní (vícesložková) analýza – základní pojmy;
- Klasické metody multikomponentní analýzy;
- Moderní metody multikomponentní analýzy, kalibrace, predikce;
- Vícenásobná lineární regrese, Regrese hlavních komponent, PLS, Kalmanův filtr.

Jako součást kolokvia (zápočtu) studenti zpracovávají libovolné téma (např. multikomponentní spektrofotometrické stanovení syntetických potravinářských barviv v nápojích – sirupy, instantní nápoje nebo v cukrovinkách – Bon Pari, Halls atd.) a to od přípravy vzorku, měření až po chemometrické zpracování dat a výsledků¹⁻².

LITERATURA

1. Jančář L., Langová M.: Chem. Listy 86, 420 (1992).
2. Jančář L., Wegscheider W.: Anal. Chim. Acta 248, 459 (1991).

5L-04
DOŠKOLOVÁNÍ UČITELŮ CHEMIE
V INSTRUMENTÁLNÍCH SEPARAČNÍCH
A ANALYTICKÝCH METODÁCH NA KATEDŘE
CHEMIE ZČU V PLZNI

VÁCLAV RICHTR, VLADIMÍR SIROTEK
a MILAN KRAITR

*Katedra chemie, Fakulta pedagogická, Západočeská univerzita
 v Plzni, Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň, Česká republika
 e-mail: richtr@kch.zcu.cz*

Katedra chemie Pedagogické fakulty Západočeské univerzity v Plzni (ZČU) dlouhou dobu spolupracuje s Pedagogickým centrem Plzeň (PCP) při doškolování učitelů chemie západočeského regionu. Spolupráce s PCP nám zajišťuje bezprostřední kontakt s učitelskou veřejností celého regionu, v některých případech i mimo tento region. Kromě pestré palety přednáškové a demonstrační činnosti zajišťujeme několikadenní akce s náplní zaměřenou na potřeby učitelů chemie základních nebo středních škol. Naše nabídka vychází z průzkumu zájmu a potřeb učitelů škol, který provádí PCP.

Sdružením investičních prostředků ZČU a grantu FRVŠ 990/2001 se podařilo modernizovat vybavení laboratoří katedry chemie tak, že se spolupráce katedry s učiteli regionu může orientovat na prezentaci náročnějších instrumentálních separačních a analytických metod. V rámci projektu FRVŠ 2250/2003 katedra připravila čtyřdenní prázdninové soustředění, jehož náplň tvoří přednášky, demonstrace a experimentální činnost účastníků (učitelů chemie z Plzeňského kraje). Soustředění o rozsahu 32 vyučovacích hodin se skládá z 8 hodin teoretické přípravy a 24 hodin laboratorních činností zahrnujících plynovou chromatografii, kapalinovou chromatografii (HPLC) v analytické i v preparativní verzi, spektroskopii ve viditelné oblasti, UV spektroskopii a IR spektroskopii.

Tato práce vznikla s podporou grantu FRVŠ 2250/2003.

5L-05
PŮDA A CHEMIE – SOUČÁST SPECIÁLNÍHO
SEMINÁŘE Z CHEMIE

LUDEK JANČAŘ a LUCIE SICHOVÁ

*Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity,
 Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika
 e-mail: jancar@ped.muni.cz*

„Půda“ představuje komplexní interdisciplinární (biologie, chemie, ochrana a tvorba životního prostředí, zeměpis, fyzika) učební celek o půdě, jejím vzniku, složení, vlastnostech, třídění, ovlivňování půdy lidskou činností, hnojivech a jejich použití a zejména o chemických rozborech půd a jejich využití ve výukovém procesu.

Problematika půdy byla zařazena do výuky studentů 3. a 4. ročníku učitelství chemie jako součást „Speciálního semináře z chemie“ s dotací 4 hodin týdně. V úvodních 4 teoretických hodinách jsou probírána obecná interdisciplinární témata:

1. Vznik, složení, vlastnosti a třídění půd
2. Ovlivnění půdy lidskou činností
3. Hnojiva, jejich rozdělení a využití

V dalších hodinách jsou prakticky prováděny vybrané interdisciplinární a chemické laboratorní úlohy¹⁻² k tématu „Půda a chemie“:

1. Odběr půdních vzorků
2. Orientační stanovení půdního druhu
3. Propustnost půdy pro vodu
4. Půdní vzlinavost
5. Stanovení kyselosti půd
6. Stanovení chloridů, síranů, uhličitánů v půdách
7. Stanovení sodíku, vápníku, železa v půdách

LITERATURA

1. <http://www.ped.muni.cz/wchem>
2. Jančář L., Sichová L.: *Sborník, XXI. Mezinárodní kolokvium*. Vyškov 2003.

5L-06

KONZERVÁTOR - RESTAURÁTOR PŘEDMĚTŮ KULTURNÍHO DĚDICTVÍ – MUZEOLOGIE; PŘÍPRAVA NOVÉHO STUDIJNÍHO OBORU NA MU V BRNĚ

JIRÍ PŘÍHODA

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta MU v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: prihoda@chemi.muni.cz

Studium chemie na přírodovědecké fakultě MU v Brně je v současné době možné v tříletém bakalářském studiu celkem v čtyřech oborech (Chemie, Chemie pro víceoborové studium, Učitelství chemie pro střední školy, Minor chemie) a v navazujícím magisterském dvouletém či tříletém studijním programu chemie v sedmi oborech. Naše univerzita by ráda rozšířila tuto nabídku o další tentokrát profesně orientovaný obor s výše uvedeným názvem.

Přednáška bude pojednávat o koncepci a studijních záměrech nově připravovaného studijního oboru, včetně perspektiv jeho rozšíření na navazující magisterské studium.

5L-07

OPTIMALIZÁCIA LABORATÓRNYCH POSTUPOV A UČEBNÝCH TEXTOV ZÁKLADNÝCH CVIČENÍ Z ANORGANICKEJ CHÉMIE NA VYSOKEJ ŠKOLE

MARTIN MELUŠ a JOZEF TATIERSKY

Katedra anorganickej chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika
e-mail: martin81m@post.sk

Je všeobecne známe, že vedomostná úroveň uchádzačov o vysokoškolské štúdium prírodných vied sústavne klesá,

pričom chémia nie je žiadnou výnimkou. Mnohé súčasné vysokoškolské učebné texty však u študentov stále implicitne predpokladajú dostatočné vedomosti. Navyše je ich didaktická stránka často zanedbaná, ako by „vyučovanie na vysokej škole spočívalo len v transmisii vedeckých obsahov a nevyžadovalo didaktickú teóriu a didaktické zručnosti“¹.

V tejto súvislosti sme skúmali aktuálne používané návody na cvičenia z anorganickej chémie na slovenských vysokých školách. Zamerali sme sa na tieto faktory: odborná správnosť, medzipredmetové vzťahy, nároky na domácu prípravu, ekonomická náročnosť, využiteľnosť produktu (pri syntéznych úlohách), praktická náročnosť, bezpečnosť práce, efekt (autormi predpokladané získané poznatky a zručnosti).

Vzhľadom na výsledky získané z tohto prieskumu sme sa pokúsili nájsť nové laboratorné úlohy, resp. inovovať niektoré známe úlohy tak, aby vyhovovali spomínaným kritériám. Texty úloh sme zamerali predovšetkým na využívanie medzipredmetových vzťahov (napr. k všeobecnej chémii), konkrétnymi požiadavkami na domácu prípravu a otázkami/námetmi, ktoré treba rozvinúť v rámci diskusie v protokole.

LITERATÚRA

1. Průcha, J.: *Přehled pedagogiky*. 1. vyd., Portál, Praha 2000, s. 118.

5L-08

STAV A NOVÉ TRENDY V PRÍPRAVE BUDÚCICH UČITEĽOV CHÉMIE NA REALIZÁCIU ŠKOLSKÝCH CHEMICKÝCH POKUSOV

MIROSLAV PROKŠA

Katedra didaktiky prírodných vied, psychológie a pedagogiky, Přírodovědecká fakulta UK, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: proksa@fns.uniba.sk

Didaktická teória všeobecne považuje experimentálnu činnosť za neoddeliteľnú zložku vyučovania prírodovedných predmetov. Každodenná prax na našich školách však stojí v úplnom protiklade k tejto základnej premise. Môžeme vymenovať celý rad faktorov, ktoré to spôsobujú. Zčať môžeme základnou koncepciou didaktického systému, váhou prisudzovanej jednotlivým výchovno vzdelávacím cieľom, školskými dokumentmi Takto by sme mohli pokračovať a končiť kdesi pri ekonomickej situácii nášho školstva a postavením učiteľa v spoločnosti. Zo skúseností, ale aj z výsledkov našich výskumov, však za kľúčovú považujeme vysokoškolskú prípravu budúcich učiteľov. Ak sa v rámci nej u študentov nevybuduje potreba učiť chémiu so systematickým využívaním školských chemických pokusov, v praxi si nájdú dostatok dôvodov, prečo to nejde takto uskutočňovať.

Zaujala nás preto otázka, aký je reálny stav vo vysokoškolskej príprave budúcich učiteľov na plánovanie, prípravu a realizáciu školských chemických pokusov vo vyučovaní chémie na základných a stredných školách. V roku 2002 sme uskutočnili pilotný prieskum na reprezentatívnej vzorke 10 slovenských a českých vysokých škôl, ktoré

vychovávajú učiteľov chémie. Z analýzy získaných údajov na tomto mieste stručne uvedieme aspoň niektoré.

Príprave na experimentálnu činnosť v rámci vyučovania chémie je v sledovanom súbore vysokých škôl prisudzovaná rôzna dôležitosť. Typické zaradenie medzi povinnými predmetmi je pre cvičenia z techniky a didaktiky školských chemických pokusov v 3. a v 4. ročníku, hoci ojedinele sa vyskytujú aj v 5. ročníku. Zaradenie sledovaných cvičení kolíše od jediného semestra po tri semestre. Rôzny je aj celkový rozsah týždenných vyučovacích hodín. Nadobúda hodnoty od dvoch po deväť. Typický je pritom rozsah šiestich až ôsmich hodín. Už len takýto stručný prehľad naznačuje výrazné odlišnosti v chápaní cieľov a poslania školského chemického pokusu vo vyučovaní chémie. Časy unifikovaných vysokých škôl sú už za nami, ale diferencia až takmer 80 % medzi krajnými hodnotami zrejme stojí za zamyslenie.

Menej rozdielov sme zistili pri obsahovej analýze sylabov jednotlivých cvičení. Akési prvoplánové, hrubé, základné delenie obsahu na: základné operácie a úkony, efektne pokusy, pokusy zo všeobecnej chémie, anorganickej chémie, organickej chémie a biochémie sa dá identifikovať prakticky na každej škole. Ich zastúpenie v obsahu cvičení je porovnateľné vo všetkých sledovaných prípadoch.

V našom pilotnom prieskume nás zaujímal nielen aktuálny stav, ktorý je na Slovensku a v Čechách. Robili sme aj analýzu didaktickej (predovšetkým časopiseckej) literatúry so zámerom identifikovať základné vývojové trendy v modifikovaní obsahu kurikula vysokoškolskej prípravy na využívanie školských chemických pokusov vo vyučovaní chémie. Na základe spomínanej analýzy a vlastných skúseností by sa mala venovať rovnocenná pozornosť didaktickým aj chemickým aspektom realizácie chemických pokusov. Základné trendy vzhľadom na obmedzený priestor sformulujeme iba do niekoľkých odrážok. Učiteľ chémie by mal v rámci vysokoškolskej štúdia získať vedomosti, zručnosti a návyky v oblasti:

- experimentovania s extrémne zjednodušenými, provizórnymi pomôckami a neštandardnými chemikáliami,
- vizualizovania priebehu pokusov,
- vypracovania a využívania záznamov z priebehu pokusov,
- počítačmi podporovaných a riadených pokusov,
- kvantitatívnych pokusov s využitím „drobnej elektroniky”,
- využívania semimikro a mikrotechniky realizácie pokusov,
- pokusov s veľkým motivačným, emocionálnym a estetickým nábojom.

Z pohľadu didaktických aspektov by sa pozornosť pri príprave budúcich učiteľov chémie mala sústrediť na ich schopnosť pôsobenia na žiakov v oblasti:

- rozvíjania manuálnych a intelektových schopností, zručností a návykov,
- pozorovacích schopností, zručností a návykov,
- schopností, zručností a návykov spracovávať a interpretovať získané údaje,
- tvorivého prístupu k realizácii školských chemických pokusov.

Táto práca vznikla s podporou grantu KEGA 3/0028/02 Inovácie prístupu k školským chemickým pokusom v kontexte aktuálnych požiadaviek didaktickej teórie a praxe.

5L-09 ŠKOLNÍ POKUS A ZÁKONY

BOHUSLAV DUŠEK

*Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Bohous.Dusek@vscht.cz*

Při zařazování pokusů do výuky chemie se učitel potýká s řadou známých problémů, např. časových, ekonomických, ale i legislativních. Mnozí učitelé z neznalosti předpisů a z obavy, aby nemuseli čelit postihu za případné nedodržení nějakého zákona či nařízení, raději reálné pokusy ve výuce omezují nebo dokonce zcela vynechávají a nahrazují je filmy nebo počítačovými simulacemi. Tento příspěvek je pokusem z pohledu chemika, nikoliv právníka, shrnout nejdůležitější informace z oblasti některých zákonů, předpisů a nařízení platných v ČR (např. zákon č. 157/1998 ve znění zákona č. 352/1999 o chemických látkách a chemických přípravcích, nařízení vlády č. 114/1999 o jedech, nařízení vlády č. 25/1999 a 258/2001 o hodnocení nebezpečnosti chemických látek a jejich označování s přílohou Seznam dosud klasifikovaných nebezpečných látek, zákon č. 185/2001 o odpadech, ČSN 01 8003 Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích aj.), které by měl učitel chemie k tématu školní pokus a zákony získat již v rámci své pregraduální přípravy a průběhu své učitelské kariéry si stále aktualizovat.

Základním zákonem v této oblasti je výše uvedený zákon o chemických látkách a chemických přípravcích a alespoň s některými částmi tohoto zákona se musíme my i adeпти učitelství chemie rozhodně seznámit. Zákon při svém vzniku již akceptoval některá nařízení EU a ohlášená novela má ještě více sjednotit tento zákon se zákony EU. Zákony jsou bohužel koncipovány pro potřeby podniků zabývajících se výrobou, dovozem a distribucí chemikálií a učitelé chemie v nich velmi obtížně hledají a spíše nenalézají části přímo aplikovatelné na svou práci ve škole. Nejdůležitější pasáže pro učitele jsou, kromě odstavců definujících základní pojmy, v §10 Obecné podmínky nakládání s nebezpečnými látkami a přípravy a při přípravě a realizaci školních pokusů je nepostradatelná příloha k nařízení vlády č. 258/2001 Seznam dosud klasifikovaných nebezpečných látek.

5L-10 JARMARK CHEMIE, FYZIKY A MATEMATIKY 2003

MARTA KLEČKOVÁ a kol.

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Tr. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika
e-mail: kleckova@risc.upol.cz*

V rámci oslav Dne dětí pořádala Přírodovědecká fakulta UP dnes již tradiční akci na podporu popularizace přírodovědných oborů v široké veřejnosti „Jarmark chemie, fyziky a matematiky“. Studenti magisterských, doktorandských, bakalářských studijních programů chemie, fyziky a matematiky spolu se svými pedagogy připravili v největším pavilonu

výstaviště Flora pro děti, studenty i dospělé spoustu zajímavých experimentů, soutěží, praktických ukázek fyzikálních a chemických dějů, matematických kvízů a hlavolamů. Nejvíce stánků bylo s chemickou problematikou. Jednotlivé katedry chemie nachystaly sérii jednoduchých pokusů, ale i experimenty a měření na profesionální úrovni (např. stanovení methanolu v přineseném vzorku slivovice, stanovení tvrdosti vody, stanovení vitamínu C v nápojích, měření UV filtru slunečních brýlí, čištění zlata, brýlí ultrazvukem apod.)

I v letošním 3. ročníku „Jarmarku“ se nám podařilo aktivně zapojit do prezentace chemie netradičními způsoby i „hostující chemiky“ z jiných organizací, např. kolegy z VŠB a z PČF Ostravské Univerzity, studenty a pedagogy Střední zdravotnické školy, učitele ze ZŠ a zástupce ze zemědělské potravinářské inspekce.

Přirozená zvědavost a nadšení dětí při vlastnoručně realizovaném experimentu, ale i zájem jejich rodičů a starší mládeže o nejrůznější fyzikální a chemické děje potvrdily, že pořádání takových akcí má význam při popularizaci přírodovědných oborů. I touto formou je možné potlačit negativní vztah společnosti k chemii, který mnohdy přerůstá až k „chemofobii“. Příjemná a zároveň velmi pracovní atmosféra, která již po třetí rok vládla na Jarmarku chemie, fyziky a matematiky potvrzuje, že má smysl takovéto akce pro děti, mládež i širokou veřejnost pořádat. Domníváme se, že MŠMT by takovéto akce mělo v rámci grantových projektů co nejvíce podporovat.

5L-11

CHEMILUMINISCENCE JAKO MOTIVACE KE STUDIU CHEMIE

MARKÉTA PEČIVOVÁ^{a*} a VÁCLAV ŠÍCHA^b

^aKatedra chemie PF UJEP, ul. České mládeže č. 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika, ^bPedagogická fakulta UJEP, ul. České mládeže č. 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika
e-mail: Pecivovam@pf.ujep.cz, sichav@wo.cz

Hlavním cílem tohoto multimediálního prostředku je přispět ke zvýšení oblíbenosti chemie, jako všeobecně vzdělávacího předmětu, zejména středních. Příčiny neoblíbenosti jsou různými autory¹ spatřovány nejen v obtížnosti samotného oboru, ale zejména v dosavadním převažujícím způsobu výuky tohoto předmětu na školách. Důraz je zejména na gymnáziích kladen na teoretické partie, které jsou často prezentovány bez jakékoliv motivace. Tento způsob výkladu vede často k chápání chemie jako uzavřené abstraktní vědy „vědy pro vědu“ bez významu v reálném prostředí. Převažuje negativní pohled na chemii, jako na faktor poškozování životního prostředí. Opomíjen je fakt, že je to zase právě chemie, která negativní působení na životní prostředí monitoruje a odhaluje.

Proto bylo přistoupeno k tvorbě tohoto multimedia, které těží z velké atraktivnosti demonstrace chemiluminiscence mezi laiky a odborníky. Motivační působení je stavěno na řadě chemických experimentů², při kterých vzniká studené světlo různé barvy. Vlastní pořad je koncipován jako dialog dvou osob, prezentujících své objevy a zážitky. Úvod a závěr multimedia je věnován konkrétnímu využití této oblasti chemie. Důraz je kladen na použití komerčně vyráběných svítících

tyčinek při práci záchranářů. Rovněž zachycuje nejčastější reálné aplikace chemiluminiscence v klinické biochemii a při ochraně životního prostředí.

Smyslem tohoto média není však pouze zaujmout žáky didakticky zpracovaným souborem efektních chemických pokusů z oblasti chemiluminiscence, ale motivovat je dlouhodoběji. Proto má být druhým krokem po shlednutí pořadu návštěva webových stránek, kde je uvedeno jak teoretické zázemí chemiluminiscence², tak formy jeho konkrétního použití v životě a dále vybrané návody k pokusům, které lze provádět na školách.

LITERATURA

1. Škoda J.: *Od chemofobie k respektování chemizace*. Dizertační práce. PedF UK, Praha 2003.
2. Albrecht S., Brandl H., Zimmermann, T.: *Chemiluminiscenz*. Hüthig GmbH, Heidelberg 1996.

5L-12

VÝSLEDKY PROCESU SNIŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDU SIŘIČITÉHO V ČR A JEHO VYUŽITELNOST VE VÝUCE CHEMIE

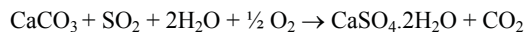
MILAN KRAITR a VLADIMÍR SIROTEK

Katedra chemie, Fakulta pedagogická, Západočeská univerzita v Plzni, Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň, Česká republika
e-mail: kraitr@kch.zcu.cz

Mezi nejdůležitější témata vyučování chemie každodenního života patří problematika znečišťování ovzduší¹. Jedním z nevhodnějších modelů zdraví škodlivého plynného polutantu je oxid siřičitý, jehož vznik a vlastnosti jsou součástí učiva chemie již na základní škole. Je příkladem látky, jejíž emise do ovzduší jsou nechtěným důsledkem civilizačních procesů. Vhodné řízení společnosti, výroby a využití moderní techniky však umožňují podstatnou část emisí SO₂ eliminovat. Některé z metod likvidace emisí SO₂ mohou být zdrojem cenných druhotných surovin.

Emise SO₂ na území ČR dosahovaly maxima počátkem 80. let, kdy se blížily hodnotě 2.5 mil. t a podle hodnot měrných emisí SO₂ byla ČR na 2. místě v Evropě. Realizace opatření navazujících na zákon o ochraně ovzduší z r. 1991 vedla k výraznému snížení emisí SO₂, které v roce 2001 klesly na 11 % hodnoty z r. 1980 (cit.²). Na výrazném poklesu emisí se podílely mj. změny ve skladbě paliv, dokonalejší technologie odsíření rafinérských produktů a zejména instalace účinných zařízení k odsířování spalin z největších zdrojů, především z uhelných elektráren^{2,3}. Oxid siřičitý v současné době v ČR ztratil postavení nejvýznamnějšího polutantu ovzduší, kterým se stávají oxidy dusíku.

Odstraňování SO₂ ze spalin lze řešit řadou různých postupů, převážně založených na jeho vázání bazickými médii. U fluidního spalování se váže SO₂ na aditivum (např. CaCO₃) přímo při spalovacím procesu v topeništi. Pro odsíření největších zdrojů emisí jsou rozhodující přídavná zařízení na odsíření spalin. V ČR se užívá především mokrá vápencová metoda, tj. vypírání SO₂ ze spalin suspenzí vápence. Její podstatu vystihuje sumární rovnice:



Vznikajúci sádrovec lze zužitkovat. V ČR je část „energosađrovec“ využita jako kvalitní druhotná surovina, především k produkci ušlechtilých sádrových výrobků a cementu^{2,3}.

LITERATURA

1. Ganajová M., Dunčková I.: Chem. Listy 96, 766 (2002).
2. Kraitr M., Sirotek V.: Chem. Inž. Ekol. 10, č.5, v tisku (2003).
3. Kraitr M., Sirotek V.: Biol. Chem. Zem. 8, 178 (1999).

5L-13

VIACCENTROVOSŤ VÄZIEB

JOZEF CHOMIČ a JÚLIA KALAFUTOVÁ

Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
e-mail: chomic@kosice.upjs.sk

Predchádzajúce práce^{1,2} boli venované klasifikácii atómových a molekulových orbitálov vzhľadom na symetriu molekuly, ako aj na konštrukciu a tvar molekulových orbitálov, prevažne jednoduchých väzieb. Ako modelové zlúčeniny boli použité voda, metán a etén. V tomto príspevku chceme poukázať na fakt, že pomocou bodových grúp možno predpokladať násobné väzby substitúciou atómov vodíka atómami halogénov, konkrétne atómami chlóru. Pretože atóm vodíka má len jeden elektrón a môže tvoriť len jednoduchú σ -väzbu, atómy chlóru vzhľadom na svoju elektrónovú konfiguráciu môžu sa podieľať aj na tvorbe násobných väzieb. Táto skutočnosť je známa aj v molekulách fluoridu a chloridu boritého, čo sa vysvetľuje pomocou rezonančnej štruktúry.

Ako príklady sa použili molekuly tetrachlóroetenu, 1,1-dichlóretenu a *trans*- a *cis*-1,2-dichlóretenu.

LITERATÚRA

1. Chomič J.: 35 rokov výučby a výskumu v oblasti ACH na PF UPJŠ. KACH PF UPJŠ, Košice 2000, s. 23.
2. Chomič J.: Zborník 53. Zjazdu chem. spoločností. Banská Bystrica 2001.

5L-14

Z HISTÓRIE HERLIANSKEHO GEJZÍRU

JOZEF ČÁRSKY

Ústav lekárskej chémie, biochémie a klinickej biochémie, Lekárska fakulta UK, Bratislava, Slovenská republika

Herlianske alkalicko-železité kúpele sú známe už od začiatku 17. storočia. Stúpajúci význam kúpeľov a úvahy o možnosti zvýšenia periodickej erupčivnej mohutnosti

minerálneho prameňa podnietili snahu o navrtanie šachty a založenie zužujúcej rúry do hĺbky 351 m, čo sa realizovalo v 80. rokoch 19. storočia. Horný priemer rúry bol 40 cm a spodný 13 cm. Celková hĺbka vrtu bola 404 m. Je len zrejmé, že pri vrte sa skúmali a analyzovali jednotlivé zemské vrstvy, ktorými prechádzal.

V nasledujúcom období ako odborný problém sa ukázala časová zmena erupčivnej periódy, jej trvania a výdatnosť, resp. sily erupcie. Objasnenie tohto problému si nutne žiadalo poznať mechanizmus periodickej činnosti studeno vodného gejzíru. Táto otázka zaujala prof. MUDr. Jana Buchtalu, prednostu Ústavu pre lekársku chémiu (v r. 1923-38), Lekárskej fakulty UK v Bratislave, ktorý už predtým analyzoval chemické zloženie minerálnych prameňov v Rajeckých Tepliciach, Bojniciach, v Štiavniku, prameň Smerdžonky v Červenom Kláštore a prameň vo Sv. Jure. Erudíciu v analytickej chémii získal v spolupráci s prof. F. Preglom (nositeľ Nobelovej ceny za chémiu v r. 1923) na Ústave lekárskej chémie Univerzity v Grazi.

Na základe štúdia odborných materiálov o činnosti gejzírov na Islande, Novom Zélande a v Národnom Parku v USA zostrojil originálny aparát, pomocou ktorého sa podarila rekonštrukcia mechanickej činnosti Herlianskeho gejzíru. Aparát zabezpečoval stály prívod vody a periodický odvod prúdu vody a plynu. Súčasne umožňoval vysvetliť, prečo a čím je podmienená periodická erupcia gejzíru. Výsledky tohto štúdia publikoval v Chemických Listoch (32, 1938, s.345-51). Pôvodne bola práca určená pre slávnostné číslo časopisu, ktoré malo byť vydané pri príležitosti celoštátneho zjazdu Čsl. Spoločnosti chemickej. Zjazd sa mal konať pred 65 rokmi, v dňoch 24.-29. septembra 1938.

5L-15

SÚMRÁK CHEMICKÉHO VZDELÁVANIA?!

EUBOMÍR HELD

Katedra chémie, Pedagogická fakulta Trnavskej Univerzity, Priemyselná 4, 918 43 Trnava, Slovenská republika
e-mail: lheld@truni.sk

Referát si kladie za úlohu načrtnúť aktuálny pohľad na problémy všeobecného chemického vzdelávania v Slovenskej republike v kontexte jeho relatívne krátkeho historického vývinu, odhadnúť euro – americké vplyvy na jeho ďalší rozvoj.

V cieľovej oblasti treba výrazne odlišiť všeobecné a odborné chemické vzdelávanie. V nedávnej minulosti, najmä po školskej reforme v roku 1976, dominantný trend zblížovania prúdov stredoškolského vzdelávania podporený tradíciou polytechnického vzdelávania (východné vplyvy), ako aj trendami glorifikovania vedy po známom sputnikovom šoku (západné vplyvy), spôsobili stotožnenie štruktúry vzdelávacích obsahov. Vo vzdelávacích obsahoch chemického vzdelávania dominovala “odborná štruktúra”, možno lepšie povedané akademická štruktúra.

Na úkor mohutného obsahu (rozsahom i hĺbkou) sa zanedbalo rozvíjanie intelektových i manuálnych chemických zručností. (V referáte konkretizujeme analýzou cieľovej orientácie chemického vzdelávania). Napriek pretrvávajúcemu trendu neobľúbenosti chémie ako vyučovacieho predmetu

osemdesiate roky sa vyznačujú relatívnou stabilitou výsledkov chemického vzdelávania. Prejavuje sa to v rozličných i medzinárodných zisťovaniach vedomostí, výsledkoch chemických olympiád, príleve študentov do chemických odborov štúdia, vysokom statuse učiteľa chémie, prírodných vied. Stabilita a dobrá úroveň školstva sa potvrdzuje aj uplatnením sa emigrantov a prvých oficiálnych študentov na zahraničných školách. Relatívne priaznivá situácia je narušovaná len „chemofóbickými“ vplyvmi.

Deväťdesiate roky spôsobujú značnú destabilizáciu chemického vzdelávania:

- objavujú sa kvalitatívne výskumy prezentujúce formálnosť chemických vedomostí,
- rozpad ekonomiky spôsobuje prechod od veľko a malotonážnej kvalifikovanej chémie k dílerskej chémii,
- malý záujem o štúdium chémie na stredných a vysokých školách je ďalej destabilizovaný zvyšovaním ponuky, pričom „trhové pomery“ zahaľujú názvy klasických študijných odborov do prítazlivejších eko-, potravin-, info-, mana-, market- názvov. Na odborných stredných školách pripravujeme odborníkov, z ktorých väčšina sa v profesiách, na ktoré sú pripravovaní neuplatní. Vysoké školy kvôli štátnym dotáciám „ťahajú“ študentov do vyšších ročníkov,
- celkový nárast počtu študentov a presun ich záujmu na lukratívnejšie profesie spôsobuje nízku kvalitu študentov v chemických odboroch, včítane učiteľských profesií (konkrétne výsledky výskumu z tejto oblasti prináša referát K. Žoldošovej),
- vedomostná úroveň mladej generácie sa z tradičného pohľadu všeobecne javí ako upadajúca, formálna,
- alarmujúce sú nedostatky v tom, čo by sa dalo nazvať prírodovedná gramotnosť. Negatívnu úlohu tu zohrávajú masmediálne vplyvy predkladajúce zjednodušené vnímanie reality (reklama). Skutočne náučné programy sú vyhradené pre atraktívnejšie témy astronómie, oceánografie, zoológie a pod.,
- štátne riadiace orgány doteraz nezohrali výraznejšiu koncepčnú úlohu. Pravo-ľavé politické balansovanie znemožňuje najst' spoločné zámery spoločnosti v oblasti školskej politiky.

Nové storočie otvára nové technologické možnosti a tiež dáva priestor pre pôsobenie rozličných kultúrnych vplyvov, ktoré pravdepodobne pozmenia charakter chemického vzdelávania:

- S rozvojom informačných technológií, klesá hodnota konkrétnych informácií. Vzniká potreba riešenia problémov a učenia sa súčasne. Dôležitá je flexibilita, schopnosť hodnotenia informácií a pod. Na úrovni vysokých škôl a ďalšieho celoživotného vzdelávania už dnes elektronické formy vzdelávania menia zaužívané mechanizmy práce. Možno očakávať, že tento tlak sa prenesie aj na základné a stredné školy.
- Z našich škôl sa z najrozličnejších dôvodov vytráca „chemický experiment“, ktorý je dôležitý ako zdroj empirických informácií a vzor pre metodológiu práce, poznávania. V západnej najmä anglo- americkej kultúre je táto problematika podporovaná využívaním jednoduchých pokusov, zret'azených do „výskumných“ projektov žiakov.
- Z európskych príkladov vyplýva tiež viacero poučení. Fini, ktorých žiaci vykazujú najlepšie výsledky v prírodovednej gramotnosti žiakov, majú bežné učebnice, stručné kurikulum, je viac orientované na chémiu denného života.

Dalo by sa povedať nič zvláštne. Odlišné sú však iné veci: celospoločenské nastavenie na vzdelávanie, vysoký status učiteľského povolania, systematická kontrola a rekonštrukcia kurikula (každých desať rokov veľká, každé štyri roky malá).

- Portugalci sú sklamaní zo svojich najhorších európskych výsledkov. Pre zásadnú reformu hľadajú vzory v ázijských školských systémoch. Trvalo udržateľný rozvoj je tematickou orientáciou ich kurikula pre najbližšiu budúcnosť.
- Nemecko, krajina s chemickým tradíciami a najvyspelejšou ekonomikou v Európe dosahuje pomerne nízke výsledky v prírodovednej gramotnosti. Znepokojujúci je tu nerovnomerný vývoj príst'ahovalcov a pôvodného obyvateľstva.

Z naznačených informácií vyplýva, že je tu množstvo vplyvov, ktoré majú zásadný význam pre smerovanie chemického vzdelávania. Podľa nášho názoru je treba tieto brať do úvahy pri snahe o optimalizáciu chemického vzdelávania. Snaha o kontrolovaný rozvoj je lepšia ako živelnosť.

5L-16 FORMOVANIE ŽIACKEHO CHEMICKÉHO VZDELANIA A TELEVÍZIA

MÁRIA OROLÍNOVÁ^a a EUBOMÍR HELD^b

^aKatedra chémie, Pedagogická fakulta TU, Priemyselná 4, 918 43 Trnava, Slovenská republika, ^bKatedra chémie, Pedagogická fakulta TU, Priemyselná 4, 918 43 Trnava, Slovenská republika
e-mail: morolin@truni.sk, lheld@truni.sk

Príspevok má charakter kvalitatívnej štúdie zameranej na žiacke prekoncepty a miskoncepce o chemických fenoménoch pozorovaných v bežnom živote. Pozornosť je venovaná aj analýze vplyvu médií, konkrétne televízie, na formovanie individuálnych žiackych kognitívnych štruktúr v chemickej obsahovej doméne. Na základe výsledkov z výskumu, ktorý bol realizovaný v rokoch 2002 a 2003, sa v príspevku konštatuje, že vplyv televízie na žiacke chemické poznávanie sa potvrdil. Pertraktovaná problematika je zdokumentovaná aj na konkrétnych prípadoch z etnografického interview.

5L-17 POUŽITIE CHEMICKÝCH UČEBNÝCH ÚLOH S RÔZNOU NEVERBÁLNOU FORMOU ZADANIA PRI VÝUČBE CHEMICKÝCH VÝPOČTOV

BEÁTA MITASOVÁ

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda, J. Herdu 2, 917 00 Trnava, Slovenská republika
e-mail: beata.mitasova@ucm.sk

Chémia patrí na slovenských základných a stredných školách medzi základné prírodovedné predmety, avšak medzi žiakmi je veľmi málo obľúbená. Príčin tohto stavu je mnoho. Majú súvis napríklad s teoretickou náročnosťou učiva, jeho veľkým rozsahom, s kladením dôrazu na poznatky žiakov miesto na ich schopnosti a tiež s minimálnou možnosťou overiť

si teoretické poznatky v praxi. Dôležitou a neoddeliteľnou súčasťou výučby chémie sú chemické výpočtové úlohy. Práve výpočty v chémii patria medzi najnáročnejšie a najmenej obľúbené učivo a preto zvýšiť účinnosť ich výučby sa javí ako nevyhnutnosť. Jedným z možných prostriedkov je používanie vhodných učebných úloh, ktoré by urobili výučbu chémie zaujímavejšou, ukázali by jej spojenie s praxou a viedli by tiež k osvojovaniu si schopnosti trvalého charakteru.

Pojem učebná úloha sa používa v pedagogickej, psychologickej a didaktickej literatúre a vyjadruje požiadavku na študentov, aby vykonali určitú činnosť smerujúcu k vopred stanovenému cieľu. Sú to teda najrôznejšie otázky, príklady alebo úlohy, ktoré sú neoddeliteľnou súčasťou každej vyučovacej hodiny a plnia v nej rad funkcií. Každá úloha môže byť formulovaná verbálne, to znamená len slovami, alebo je možné pri jej formulácii použiť i neverbálne, teda iné než slovné vyjadrenie. Použitie neverbálnych prostriedkov v chemických učebných úlohách zvyčajne ich motivačný účinok a uľahčuje pochopenie aj riešenie týchto úloh. Najčastejšie sa v chemických učebných úlohách uplatňujú ako neverbálne prostriedky tabuľky, schémy, grafy, modely a realita.

V príspevku budú uvedené ukážky učebných úloh obsahujúce rôznu neverbálnu formu zadania a výsledky ankety realizovanej medzi učiteľmi chémie, ktorej cieľom je zistiť akú formu zadania chemických výpočtových úloh preferujú pri výučbe.

5L-18

NOVÁ MATURITA A CHEMIE (VÝSLEDKY VÝZKUMŮ Z LET 2001, 2002, 2003)

MARIE VASILESKÁ

*Ústav pro informace ve vzdělávání, divize CERMAT (Centrum pro reformu maturitní zkoušky), Jeruzalémská 12, 110 00 Praha 1, Česká republika
e-mail: vasileska@cermat.cz*

Maturitní zkouška ve své současné podobě neodpovídá v postačující míře tendencím vývoje společnosti a jejím potřebám. Reforma má přinést nový model maturitní zkoušky, který má zajistit, aby výsledek maturitní zkoušky představoval spolehlivou, srovnatelnou a transparentní informaci o znalostech a dovednostech maturanta - pro něho samého, pro zaměstnavatele, školy terciárního sektoru a další. Reforma maturitní zkoušky je významnou a v mnoha ohledech zásadní změnou v oblasti středního školství. MŠMT ČR 5.10.2000 pod č.j. 28639/2000-2 schválilo Katalog požadavků ke společné části maturitní zkoušky v roce 2004 chemie a to v návaznosti na Konceptní záměr reformy maturitní zkoušky (schválený MŠMT ČR č.j. 28627/2000-2).

V souvislosti s tím realizuje Centrum pro reformu maturitní zkoušky (CERMAT) od roku 2001 projekty zaměřené na testování v maturitních ročnících středních škol.

V roce 2001 byl uskutečněn první projekt s názvem „Krok za krokem k nové maturitě“. Na přihlášených školách přípravné testování s názvem „Seznamte se: Nová maturita“. Pro účely testování připravil CERMAT soubory ukázkových úloh z většiny maturitních předmětů. Testování z chemie testem

označeným CHO1V se zúčastnilo přes 50 gymnázií a 1 SOŠ a ke zpracování se vrátilo celkem 550 souborů úloh. Na školy byl zaslán soubor 20 testových úloh z chemie, záznamový list, metodický list s pokyny pro zadavatele, se specifickými cíli a se správným řešením testu.

V dubnu 2002 realizoval CERMAT v rámci projektu „Krok za krokem k nové maturitě“ další program pod názvem „Maturita po internetu“. Cílem projektu bylo opět seznámit učitele a žáky se soubory testových úloh připravovanými pro společnou část reformované maturitní zkoušky a hlavně umožnit vzájemné porovnání jednotlivých škol, vytvořit a ověřit činnost týmu hodnotitelů a odzkoušet způsob centrálního zpracování výsledků. Testování z chemie testem označeným CHO2V se zúčastnilo 57 gymnázií a 5 SOŠ a ke zpracování se vrátilo celkem 737 souborů úloh. Na školy byl zaslán soubor 25 testových úloh z chemie, záznamový list, metodický list s pokyny pro zadavatele, se specifickými cíli a se správným řešením testu.

V dubnu 2003 realizoval CERMAT v rámci projektu „Krok za krokem k nové maturitě“ další program pod názvem „Maturita nanečisto“. Testování z chemie testem označeným CHO7 se zúčastnilo podstatně více škol, neboť k centrálnímu zpracování se vrátilo přes 2000 souborů úloh. Na školy byl opět zaslán soubor 20 testových úloh z chemie, záznamový list, metodický list s pokyny pro zadavatele, se specifickými cíli a se správným řešením testu.

Každoročně jsou po centrálním zpracování školy seznámeny s výsledky a analýzy jednotlivých úloh je publikována na obecné úrovni. Tyto výsledky a analýzy úloh jsou jedním ze základních materiálů pro přípravu kvalitních úloh pro nové pojetí maturitní zkoušky z chemie.

5L-19

POSTOJE K UČITEĽSTVU PRÍRODNÝCH VIED U ŠTUDENTOV ŠTVRTÝCH ROČNÍKOV SLOVENSKÝCH GYMNÁZIÍ

KRISTÍNA ŽOLDOŠOVÁ a ĽUBOMÍR HELD

*Katedra chémie, Pedagogická fakulta Trnavskej Univerzity, Priemyselná 4, 918 43 Trnava, Slovenská republika
e-mail: kzoldos@truni.sk*

V práci sa zaoberáme objasňovaním dôvodov motivácie, na základe ktorých sa študenti gymnázií rozhodujú pre učiteľské povolanie v prírodovedných predmetoch, ako respondenti vnímajú niektoré aspekty súčasného edukačného systému, aké zmeny systému (v rovinách metód, obsahu a koncepcií) by ovplyvnili zmenu ich postoja k výberu učiteľského povolania. Rozpracovanie témy je východiskom k pripravovaným zmenám v kurikule prírodovedných predmetov.

Pedagogický výskum bol realizovaný s využitím metódy *q*-triedenia, kvalitatívnej výskumnej metódy, vhodnej na zisťovanie postojov v multifaktoriálnych situáciách. Hlavným cieľom je zisťovanie postoja k integrácii prírodovedných predmetov, keďže týmto smerom je plánovaná hlavná línia zmeny prírodovedného kurikula.

Na základe získaných výsledkov konštatujeme, že sa medzi respondentmi ($n = 150$) vydifereovali tri postojové preferencie:

1. radosť z poznávania, potreba po poznaní, zvýraznené vlastné záujmy (36.6 % respondentov),
2. negatívny postoj k súčasne používaným edukačným metodikám, obsahu vyučovania a k technickému vybaveniu škôl (26.7 % respondentov),
3. pozitívny postoj k integrácii prírodovedných predmetov a k vedeckému poznávaniu sveta (24.7 % respondentov).

Medzi najvýraznejšie sa prejavujúce charakteristiky postojov sa dostali: potreba po poznaní, radosť z poznávania, podpora individuálnosti učebných štýlov, pozitívny postoj k integrácii prírodovedných predmetov, záujem o vedecké poznávanie sveta, zameranie vyučovania na pochopenie fungovania sveta a života v ňom. Výrazne sa však prejavilo negatívne vnímanie statusu učiteľa v spoločnosti, nízka autorita učiteľov na školách, nedostatočne technické vybavenie škôl, nevhodné používané metodiky, koncepcie i obsah prírodovedného vzdelávania.

5L-20

INTERNET A KURSY DISTANČNÍHO VZDĚLÁVÁNÍ UČITELŮ CHEMIE

MARTIN BÍLEK

Oddělení didaktiky chemie, Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Hradec Králové, V. Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, Česká republika
e-mail: Martin.Bilek@uhk.cz

Distanční vzdělávání, e-learning, celoživotní učení a další související pojmy jsou v poslední době frekventovanou platformou pro diskuse na všech úrovních vzdělávacích systémů. Ani výuka chemie a v jejím rámci příprava učitelů chemie všech stupňů škôl nemůže zůstat stranou. Vysokoškolské vzdělávání má svá specifika především v profesionalizaci jeho absolventů a s ní související šíří a hloubkou studované problematiky. Omezené kapacity časové i prostorové, případně personální i materiálně-technické vyžadují nové přístupy k vysokoškolské výuce, nevylučují přípravu učitelů. Informační technologie na bázi Internetu, které již začínají výrazně zasahovat i do reality středních a základních škôl, tvoří efektivní prostředí pro realizaci distančního vzdělávání. Pro vzdělávání učitelů je navíc aktuální nárůst počtu škôl s připojením pevnou linkou, obrovský zájem žáků už od nejnižších věkových skupin o "sítě" atd. Připravenost učitelů se zdá být zatím v tomto směru nedostatečná. Jak bylo konstatováno na řadě seminářů a konferencí, až na výjimky¹ chybí dostatek metodických materiálů pro využívání informační báze Internetu v jednotlivých předmětech a ani učitelé nejsou na její využívání dostatečně připraveni ve sféře jak uživatelské tak tvůrčí^{2,3}.

Z uvedených důvodů byl v letech 1999–2000 připraven oddělením didaktiky chemie katedry chemie Pedagogické fakulty (PdF) Univerzity Hradec Králové (UHK) pro prvotní testování distančního vzdělávání prostřednictvím e-learningu kurs Internet pro učitele chemie jako součást pregraduálního i postgraduálního vzdělávání učitelů. Cílem kurzu je vzdělávání budoucích i stávajících učitelů chemie jak v úrovni obsluhy, tak v úrovni orientace v principech a z největší části v úrovni didaktického využití základních služeb Internetu (e-mail, www)⁴.

V současné době se stabilizoval obsah kurzu v následujících pěti okruzích: Služby Internetu I. – www, Služby Internetu II. – e-mail, Chemické databáze a Internet, Metainformace v práci učitele chemie, Výukové projekty a Internet. Struktura jednotlivých okruhů je tvořena vybranými aktivitami z následující nabídky: učební materiál: „Přečtěte si!“, zdroje: „Vyberte si a prozkoumejte!“, kritický pohled na informace a jejich zdroje: „Zamyslete se!“, cvičení: „Procvičte si!“, autotest: „Ověřte si získané znalosti!“, úkoly: „Vypracujte!“, jiné aktivity: „Diskutujte!“, „Kriticky posuďte!“, „Zpracujte koncept!“, aj. Kurz má pro testování vytvořeny tři verze studijního prostředí, a to neintegrovanou verzi pro studenty denního studia na PdF UHK s využitím standardů MS Office (MS Explorer, MS Outlook, MS Word, MS Excel) a integrované verze zpracované v profesionálních prostředích LearningSpace (<http://telmae.karlov.mff.cuni.cz/OnlineInfo/courses.nsf>) na portálu TELMAE na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze pro účely dalšího vzdělávání učitelů přírodovedných předmětů (první absolventi kurzu - 2002)⁵ a WebCT (<http://www.uhk.cz/oliva>) na portálu OLIVA Fakulty informatiky a managementu UHK pro účely pregraduálního i postgraduálního vzdělávání učitelů chemie (v současné době probíhá ladění jednotlivých položek systému)⁶.

LITERATURA

1. Ganajová M.: *Spríevodca po Internete pre učiteľov chémie*. MC, Prešov 1998.
2. Turčáni M.: *Informačné a komunikačné technológie vo výučbe prírodovedných predmetov*. Technológia vzdelávania, 9/2000, ročník VIII., 2000, s. 5.
3. Brestenská B.: *Nové dimenzie výučby chémie*. In: DIDCHEM. SPÚ, Bratislava, s. 190.
4. Bílek M.: *Internet jako obsah a forma dalšího vzdělávání učitelů chemie*. In: Sedláček, J., Bílek, M. (eds.): *Kybernetické modely ve vzdělávání a v mezilidské komunikaci*. Sborník s přílohou CD ROM, Gaudeamus, Hradec Králové 2001, s. 252.
5. Lustigová Z., Hyková G., Zelenda S.: *Možnosti edukačního portálu TELMAE z pohledu uživatele*. In: POŠKOLE 2003 – Sborník Národní konference o počítačích ve škole, Sedmihorky 2003, s. 114.
6. Milková E.: *Informatika ve škole 24*, UIP, Bratislava 2003, s. 34.

5L-21

MOŽNOSTI VYUŽITIA POWERPOINTU PRI VYUČOVANÍ PRÍRODOVEDNÝCH PREDMETOV

JÁN BENKO^{a*}, MONIKA ARANYOSIOVÁ^b,
OLGA VOLLÁROVÁ^a a IVAN VALENT^a

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: benko@fns.uniba.sk

Rozvoj osobných počítačov a ich štandardného programového vybavenia dáva veľké možnosti ich využitia vo výučbe prírodovedných predmetov na všetkých stupňoch škôl.

Ako veľmi vhodný sa ukázal program POWERPOINT, ktorý je súčasťou programu MICROSOFT OFFICE. POWERPOINT sme začali používať v základných prednáškach z fyzikálnej chémie pre pedagogické kombinácie chémie-matematika, chémie-biológia, geológiu a biológiu. Výhodou POWERPOINTu je možnosť animácie a v mnohých prípadoch môže nahradiť mechanické modely. Vizualizácia fyzikálnych a chemických dejov, oživená animáciou umožňuje lepšie vnímanie danej témy v porovnaní s čisto verbálnym podaním resp. statickým zobrazením. Ďalej umožní podať aj pomerne zložité témy pútavo a zrozumiteľne a tiež vizualizovať deje na molekulárnej úrovni.

POWERPOINT sa ukázal ako veľmi vhodný program na modelovanie termodynamických cyklov, kde v *P-V* diagrame názorne vidieť ako sa mení tlak a objem v jednotlivých fázach pohybu piesta v benzínovom a dieselovom motore. V elektrochémii sa program využil na vysvetlenie veľkej pohyblivosti H_3O^+ a OH^- iónu oproti porovnateľne veľkým iónom ako sú napr. F^- , Na^+ a tiež na objasnenie princípu prenosu elektrického náboja v elektrolytoch. V chemickej kinetike sa program využil na ilustráciu zrážkovej teórie reakčných rýchlostí a teórie aktivovaného komplexu. Ďalej sa názorne popísal a animoval princíp práce palivového a lítiového článku ako chemických zdrojov elektrickej energie. Veľmi vhodným príkladom prepojenia prírodovedných predmetov fyziky chémie a biológie je princíp ktorý využíva elektrický paúhor pri svojej obrane alebo získavaní koristi. V POWERPOINTE je možné predvídať aj videá vo forme animovaných obrázkov GIF, čo sme zatiaľ využili pri vizualizácii časovo- priestorových dát, týkajúcich sa reakčno-difúzneho systému Ca^{2+} signalizácie v srdcovej bunke.

Mnohé princípy a animácie sa nachádzajú aj na stránkach www, no ukázalo sa, že nie vždy presne vystihujú princíp daného deja (napr. palivový článok).

Táto práca vznikla s podporou grantu KEGA MŠ SR č 3/0027/02.

5L-22 INFORMAČNO-KOMUNIKAČNÉ TECHNOLOGIE V ĎALŠOM VZDELÁVANÍ UČITEĽOV CHÉMIE

MÁRIA GANAJOVÁ

*Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
e-mail: ganajova@kosice.upjs.sk*

Pod pojmom informačno - komunikačné technológie (IKT) vo vzdelávaní rozumieme výpočtové a komunikačné prostriedky, ktoré rôznymi spôsobmi podporujú výučbu, štúdium a ďalšie aktivity v oblasti vzdelávania.

Túto technológiu aplikujú učitelia chémie do výučby vďaka poznatkom, ktoré získavajú v rámci ďalšieho vzdelávania učiteľov chémie. Medzi najznámejšie formy vzdelávania, ktoré sa na Slovensku realizujú patria Letné školy organizované v rámci národného projektu Inforek a školenia v rámci projektu Klub učiteľov chémie organizované na Prírodovedeckej fakulte UPJŠ. Letné školy sú organizované formou týždenných kurzov

počas prázdnin a Klub učiteľov chémie formou pravidelných jednodňových seminárov počas školského roka.

V rámci týchto školení sa učitelia chémie oboznamujú s chemickými výučbovými programami a s možnosťami ich efektívneho zaradenia do výučby a s možnosťami využívania Internetu vo výučbe chémie (ako je získavanie rôznych informácií pre výučbu, či o realizovaných teleprojektoch a možnostiach sa zapojiť do nich). Východiskom je pritom európsky štandard e- learningu. Taktiež získavajú množstvo metodických materiálov^{1,2,3}, či programov (Testy, Chémia nás živí, Izoméria, Galvanické články). Významným pomocníkom sú ucelené stránky pre výučbu chémie Školský chemický informačný servis či chemické stránky na infovekovej adrese (<http://kekule.science.upjs.sk/>, www.inforek.sk).

Všetky tieto aktivity smerujú k tomu, aby učiteľ chémie dokázal využiť IKT v nasledovných činnostiach:

- pri príprave vyučovacej hodiny: výber a vytvorenie rôznych výučbových pomôcok, vyhľadávanie aktuálnych informácií k preberanej téme, príprava a realizácia testov, výber vhodného chemického experimentu pre výučbu a spôsobu jeho realizácie,
- pri realizácii vyučovacej hodiny, kde môže využiť hotové multimediálne prednášky (multimediálna prednáška k téme Atóm, jeho zloženie a štruktúra, či Chemická väzba).

LITERATÚRA

1. Ganajová M.: Chemické listy 3, 210 (1999).
2. Brestenská B., Nagy T., Ganajová M.: *Vyučovanie a učenie sa chémie v modernej škole s podporou informačných a komunikačných technológií*. UIPŠ, Bratislava 2002.
3. Slivková M., Ganajová M.: Informatika v škole 23, 18 (2002).

5L-23 AUTOMATIZOVANÝ SYSTÉM ZKOUŠENÍ KERBEROS V 2.0

**PETR KULHÁNEK, ROBERT VÍCHA,
TOMÁŠ POSPÍŠIL, KAMIL ANTOŠ,
RICHARD ČMELÍK a MILAN POTÁČEK**

*Katedra organické chémie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova Univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: kulhanek@chemi.muni.cz*

Nová verze Automatizovaného systému zkoušení KERBEROS (dále jen systém) slouží k počítačovému zkoušení studentů pomocí automaticky generovaných testů. Systém se ve verzi¹ 1.0 ukázal jako spolehlivý a výkonný (v období podzim 2001 – podzim 2002 provedlo 184 studentů přibližně 9600 testů), nicméně během jeho nasazení vykrytalizovaly některé nedostatky. Použití otázek kvízového typu se ukázalo být značně omezujícím, proto byla nová verze systému rozšířena o otázky umožňující výběr místa ve struktuře či strukturách a o otázky umožňující přezkoušení studenta ze znalostí stavby chemických aparatur. Student je pak lépe konfrontován s některými chemickými problémy. Systém v původní verzi archivoval všechny provedené testy včetně statistik úspěšností

přes jednotlivé otázky a dokonce i odpovědi. V nové verzi jsou dále tyto výsledky tříděny na jednotlivá období a skupiny studentů. Tato funkce pak umožňuje srovnávat výsledky skupin mezi sebou nebo v čase, což vytváří zpětnou vazbu mezi studenty a vyučujícími. Pro maximální efektivitu systému je pro novou verzi vytvořen webový portál, sdružující informace o dosažených výsledcích v testech a s možností přezkoušení svých znalostí na modelových testech. Vlastní systém je koncipován univerzálně což umožňuje jeho aplikaci i v jiných oborech než organická chemie či chemie obecně. Systém může být použit i jako výuková pomůcka formou testů, jelikož u všech otázek lze k jednotlivým odpovědím napsat jejich zdůvodnění. Celý program je volně šířen včetně zdrojového kódu.

Tento projekt je podporován grantem Ministerstva školství a tělovýchovy ČR, FRVŠ č. 525/F6/2003.

LITERATURA

1. Kulhánek P., Vicha R., Čmelík R., Potáček M.: *Zborník príspevkov, 53. zjazd Chemických spoločností*. Banská Bystrica 2001, s.138.

5L-24

CHÉMIA KAŽDODENNÉHO ŽIVOTA A VÝUČBOVÉ MÉDIA

**OTTO TOMEČEK, MÁRIA LICHVÁROVÁ
a IVAN RUŽIČKA**

*Katedra chémie FPV UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: tomecek@fpv.umb.sk*

V našom školstve sa v ostatnom období veľa hovorí o chémii každodenného života. Názory na túto problematiku sú rôzne a nie je v podstate systematicky spracovaná. Preto je nevyhnutné hľadať zjednocujúce pohľady na danú problematiku. Prax ukazuje, že zaradením chémie každodenného života do výučby na základných a stredných školách, ako aj širšou aplikáciou poznatkov na prax každodenného života, prispelo by sa k zvyšovaniu účinnosti výučby chémie, ale aj k motivácii žiakov učiť sa chémii ako nevyhnutnú potrebu pre ďalší život. Do učebných osnov základnej školy a gymnázií boli zaradené tematické celky „Chémia bežného života“, avšak neboli didakticky spracované ani pre žiakov ani pre učiteľov. Ich konkrétny obsah, hlavne na gymnáziách, ostáva na učiteľovi, na jeho zdrojoch poznatkov a pedagogickom majstrovstve. Z výskumov vyplýva, že učitelia chémie majú nedostatok didakticky spracovaných materiálov

z chémie každodenného života. Novým zdrojom poznatkov a informácií sa ukazuje využitie Internetu a výučbových programov. Zreteľný je nedostatok profesionálne pripravených žiadaných médií hlavne v slovenskom jazyku. Preto v ostatnom období sa na katedrách pripravujúcich budúcich učiteľov chémie venuje značná pozornosť príprave www-stránok a multimediálnych výučbových programov zameraných na chémiu každodenného života a posilnenie experimentácie aj s využitím látok nachádzajúcich sa v domácnostiach. Moderné vyučovanie, ktoré je zároveň aj experimentálnym vyučovaním, vyžaduje odbornú znalosť v zaoberaní s chemickými látkami, aktívne a tvorivé učenie zaoberajúce sa aktuálnymi problémami a potrebami každodenného života a zaraďovanie nových metód, foriem a moderných prostriedkov výučby. Na tieto nové trendy vo výučbe chémie a na zaraďovanie nových moderných prostriedkov výučby je potrebné dbať v pregraduálnom ale aj postgraduálnom vzdelávaní učiteľov chémie.

5L-25

ZNÁZORNENIE ŠTRUKTÚRY POLYSUBSTITUOVANÝCH DERIVÁTOV VYUŽITÍM POČÍTAČOVÉHO MODELOVANIA

VLASTIMIL HOST^a a MILAN MELICHERČÍK^b

^aÚsek výskumu a vývoja, Biotika, a.s., 976 13 Slovenská Lupča, Slovak Republic,

^bKatedra chémie FPV UMB, 974 01 Banská Bystrica, Slovak Republic

e-mail: vlahost@yahoo.com, melicher@fpv.umb.sk

S vysoko kvalitnou grafikou počítačových aplikácií súvisí vznik a používanie trojdimenzionálnych molekulových modelov. Veľmi praktickou a názornou metódou (najmä pre charakteristiku rozloženia elektrónovej hustoty) sú tzv. „Electron Density Models“. Tie predstavujú novú kvalitu štúdia molekulových štruktúr a ich vlastností, ktoré sú určujúce pre chemickú reaktivitu. Pre zostrojenie spomínaných „Electron Density Models“ sme využili program PC Spartan Plus v2.0. Ako vhodný objekt sme si vybrali znázornenie štruktúry polysubstituovaných benzénových derivátov. Zo štúdia organickej chémie je známe, že aromatické uhlíkovodíky predstavujú špecifickú skupinu zlúčenín, ktorých základnou charakteristikou je delokalizácia π -elektrónov nad a pod rovinou uzavretého cyklu. Na základe farebnej stupnice sú rozlíšené miesta s najvyššou elektrónovou hustotou a miesta s najväčším elektrónovým zriedením).

5P-01 VIZUALIZOVANÝ CHEMICKÝ EXPERIMENT

**KLAUDIA JOMOVÁ, ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ
a ZITA JENISOVÁ**

*Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita
Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská
republika*
e-mail: kjomova@ukf.sk

Expanzia poznatkov vo všetkých oblastiach ľudského života, odhaľovanie nových súvislostí a zákonitostí, kladie zvýšené požiadavky na kvalitu a efektivnosť didaktického procesu. V súčasnosti prevláda trend začlenovania nových informačných technológií do výchovno-vzdelávacieho procesu. Hromadia sa nové poznatky, pre ktoré je potrebné hľadať spôsob zaradenia do vyučovania chémie, čo nevyhnutne vyžaduje jeho modernizáciu.

Vo vyučovaní chémie je enormne dôležité skĺbiť znalosť základných princípov a zákonov chémie vo forme teoretických poznatkov s chemickým experimentom, jedným z dôležitých vyučovacích prostriedkov. Chemický experiment umožňuje vytvárať konkrétne predstavy o vlastnostiach chemických látok a priebehu chemických reakcií, ale podporuje aj samostatné tvorivé myslenie študentov a motivuje ich. V súčasnosti sa stretávame s nepriaznivou situáciou týkajúcou sa materiálneho zabezpečenia laboratórií (nedostatok chemikálií, skla) a v niektorých prípadoch samotných priestorov (len 52.63 % škôl má špecializovanú učebňu chémie, chemické laboratórium má 17.1 %). S tým je spojená skutočnosť, že sa na školách začína vytrácať názornosť - chemický experiment.

Táto situácia nás núti hľadať alternatívne prístup - vizualizovať chemický experiment. Uvedený prístup umožňuje jednoduchú a názornú prezentáciu pokusu aj v priestoroch mimo laboratória. Na prezentáciu možnosti vizualizácie chemického experimentu bola vybraná téma zo všeobecnej chémie - redoxné deje. Uvedená problematika je preberaná v 1. ročníku gymnázia.

Realizované chemické experimenty sú jednoduché, veľmi názorné a majú aj motivačný charakter. Sú stacionárne, preto sú dokumentované fotograficky. To dáva možnosť sledovať aj produkty časovo náročných reakcií. Tým poskytujú veľmi účinnú didaktickú pomôcku pre pedagógov na rôznych typoch škôl.

LITERATÚRA

1. Goldberg D. E.: *Beginning chemistry*. McGraw-Hill 1991, p. 228.
2. Silný P., Prokša M.: *Základy chem. deja a jeho zákonitosti*. SPN, Bratislava 1992, s. 38.

5P-02 HORIZONTÁLNA PROJEKCIA PRI REALIZÁCII EXPERIMENTU

**ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ, KLAUDIA JOMOVÁ
a ZITA JENISOVÁ**

*Katedra chémie, Fakulta prírodných vied Univerzity
Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská
republika*
e-mail: ahgedusova@ukf.sk

Úroveň chemického vzdelania podmieňuje predovšetkým kvalita výučby chémie na základných školách. Škola by mala kvalifikovaným spôsobom poskytovať nielen prvé chemické poznatky a zručnosti, ale formovať aj postoj žiakov a záujem o chémiu.

Chemický experiment je jednou z najdôležitejších foriem modernizácie vyučovania, označujeme ho za základný vyučovací prostriedok. Žiaci pomocou neho získavajú nové vedecké informácie, učia sa samostatne pracovať, logicky myslieť (patria sem postupy ako sú napr.: analýza, syntéza, porovnávanie), zovšeobecňovať a odovzdať nové poznatky.

Chemický pokus by mal spĺňať základné požiadavky, akými sú nenáročnosť, rýchly dejový spád (rýchly priebeh), jednoznačný výsledok, časová a technická nenáročnosť aparatúry a likvidácie spodín.

Metóda demonštrácie experimentu predpokladá vytvorenie podmienok pre pozorovanie demonštračného javu všetkými žiakmi. Je známe, že viditeľnosť a rozlišovanie za normálnych podmienok znižujú sa vzrastajúcou vzdialenosťou. Projekcia pokusov eliminuje tento handicap.

Spätný projektor zaujíma osobitné miesto v prírodovedných predmetoch pri demonštrácii dejov a hlavne experimentov. Demonštračné pokusy realizované spätnou projekciou ušetria čas a chemikálie. Spätný projektor zároveň zobrazuje dej názorne, každý žiak v triede vníma premietaný obraz ako jasný, skutočný a farebný. Uvedené výhody premietania umožňujú vybrať väčší počet pokusov aj do vyučovacích hodín chémie - základného typu. Výhodou je aj jeho dostupnosť na každom type a stupni škôl, čo sme chceli využiť a vytvorili sme súbor jednoduchých experimentov pre 8. a 9. ročník ZŠ vhodných na horizontálnu projekciu.

LITERATURA

1. Leško E., Lešková L.: *Premietané pokusy v chémii*. ŠPÚ, Bratislava 1996, s. 60.
2. Stejskal V. a kol.: *Úvod do teorie a praxe technických výukových zařízení*. SPN, Praha 1981, s. 294.

5P-03**VYUŽITIE APLIKÁCIE PC SPARTAN PLUS PRI ZNÁZORNENÍ PRIEBEHU SUBSTITUČNÝCH ELEKTROFILNÝCH REAKCIÍ NA BENZÉNOVOM JADRE - BROMÁCIA BENZÉNU****VLASTIMIL HOST^a a MILAN MELICHERČÍK^b**^aÚsek výskumu a vývoja, Biotika, a.s., 976 13 Slovenská Lupča, Slovenská republika^bKatedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: vlahost@yahoo.com, melicher@fpv.umb.sk

Charakteristickými reakciami pre aromatické systémy sú substitučné reakcie. Sú energeticky výhodnejšie ako adičné reakcie, pri ktorých dochádza k zániku násobných väzieb. Väčšina benzoidných aromatických uhlíkovodíkov a ich substitučných derivátov poskytuje práve substitučné elektrofilné reakcie. Prebiehajú cez medzistupeň, pri ktorom sa aromatický charakter na chvíľu stráca, ale vzápätí sa obnoví. Pomocou softvéru PC Spartan Plus v2.0 prinášame iný pohľad na uvedenú reakciu, ktorý je odlišný od zvyčajnej (schématickej) prezentácie. Táto aplikácia umožňuje priblížiť priebeh reakcie pozorovaním zmien viacerých charakteristík v priebehu reakcie (vzdialenosť atómov, zmena elektrostatického potenciálu, zmena energie atď.). Pomocou molekulového modelovania sú pomenované niektoré vlastnosti priebehu reakcie.

5P-04**KOLOIDNÍ CHEMIE V PRAKTICKÝCH ÚLOHÁCH****ALEŠ PANÁČEK^a, LIBOR KVÍTEK^a
a MARTA KLEČKOVÁ^b**^a Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tr. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika, ^bKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Křížkovského 10, 77 147 Olomouc, Česká republika
email: xpanacek@ftknw.upol.cz

I přes obrovský význam koloidní chemie v současné době je tato velice zajímavá a v běžném životě velmi rozšířená oblast chemie na školách značně opomíjená. Zejména pak na základních školách se jí věnuje takřka nulová pozornost. Tento příspěvek vznikl na základě snahy doplnit tuto mezeru souborem jednoduchých a materiálově nenáročných úloh z koloidní chemie, doplněných nejnútnejším teoretickým základem tak, aby byl přímo použitelný ve výuce chemie na ZŠ a SŠ. Jednotlivé praktické úlohy jsou sestaveny tak, aby je bylo možno realizovat za použití nejzákladnějších pomůcek a chemikálií (želatina, FeCl₃, KI, AgNO₃, Na₂S₂O₃ a další). Navrhované úlohy jsou zaměřeny na přípravu hydrofobních a hydrofilních koloidů a na pozorování jejich typických vlastností (stabilita a stabilizace, zákal, Tyndallův jev, filtrovatelnost a další). Svou velmi nízkou náročností na provedení a čas jsou vhodné jako pokusy žákovské, ale je možné je provádět i jako pokusy demonstrační.

Jako příklad může sloužit úloha přípravy hydrofobního

koloidu AgI, kdy se postupně připraví nejprve stabilní, pak nestabilní a nakonec stabilizovaný koloid. V případě stabilního koloidu se vychází z velmi nízkých koncentrací reagujících látek a po jeho přípravě žáci pozorují typický zákal koloidní soustavy. Nestabilní koloid se připraví prostým zvýšením množství reagujících látek. Konečně při přípravě stabilizovaného koloidu se postupuje tak, že se před přidáním reakčních komponent do reakčního systému přidá ochranný koloid – roztok želatiny. Úkolem žáků je pak srovnání všech tří produktů mezi sebou, prosvícení laserovým ukazovátkem (demonstrace Tyndallového jevu) a filtrace (průchodnost koloidních částic filtrem).

5P-05**MODERNÍ TRENDY VE VÝUCE CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ****LIBOR KVÍTEK, TAŤJANA NEVĚČNÁ,
EVA OTYEPKOVÁ, DANA SICHERTO VÁ
a ROBERT PRUCEK**Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Tr. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika
e-mail: kvitek@aix.upol.cz

Aktuální problémy ochrany životního prostředí v souvislosti s rozvojem aktivit mezinárodních společenství jako OECD či EU v oblasti dosažení nejvyššího udržitelného hospodářského růstu, které úzce souvisejí s kvalitou životního prostředí, vyžadují rovněž nové přístupy v oblasti vzdělávání odborníků, připravených na nové podmínky práce v této oblasti. Tato rostoucí potřeba odborníků v oblasti ochrany a zejména kontroly životního prostředí vzhledem k rostoucímu důrazu na omezení nepříznivých dopadů průmyslové výroby i komunální sféry na životní podmínky obyvatelstva současně industriální společnosti, úzce související s připraveností těchto odborníků implementovat řadu předpisů a norem různé úrovně právní závaznosti a následně provádět důslednou kontrolu jejich plnění v průmyslové i správní sféře. Takovou činnost mohou efektivně provádět a řídit pouze odborníci vzdělaní multidisciplinárně se zaměřením na chemii životního prostředí, dobře vybavení jazykovými znalostmi a schopnými efektivní práce při využívání moderní počítačové techniky. Cílem nově koncipovaného studijního programu Ekochemie na PŘF UP Olomouc je tak vyhovět těmto požadavkům soudobé praxe a vyplnit současně jistou mezeru v této oblasti vzdělávání nejen v Olomouckém kraji, ale i v celém Moravském regionu.

Připravovaný studijní program tak obsahuje nejen odborné přednášky pro přípravu studentů, budoucích odborníků, nejen z oblasti chemie a ochrany životního prostředí, ale i z oblastí souvisejících s aktuálním stavem legislativy v oblasti životního prostředí na úrovni nejen ČR, ale i Evropské unie s náhledem na požadavky mezinárodní spolupráce v oblasti součinnosti států sdružených v OECD i dalších nadnárodních organizacích (specializované instituce OSN). Vedle odborníků z chemie a ekologie se tak setkají v rámci nového studijního programu další odborníci na právo a normy ČR i EU společně s odborníky z praxe, kteří jsou přímo odpovědní ve svých zaměstnavatelských či státních kontrolních organizacích za uvádění jednotlivých právních norem a předpisů do praxe.

5P-06**VYBRANÉ CHARAKTERISTIKY UČEBNÍK CHÉMIE ZÁKLADNÝCH ŠKÔL****JARMILA KMEŤOVÁ a OTTO TOMEČEK***Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bella, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika**e-mail: kmetova@fpv.umb.sk, tomecek@fpv.umb.sk*

Učebnica je nevyhnutným textovým materiálnym ale i nemateriálnym prostriedkom realizácie výchovnovzdelávacieho procesu a jeho cieľov. Je najexponovanejším médiom, ktoré prostredníctvom svojho obsahu sprostredkováva žiakovi informácie rôzneho charakteru a možno ho tak chápať ako relatívne jednoduchý a izolovaný jav, ktorý žiaka uvádza do vzťahov a súvislostí blízkeho a vzdialeného okolia. Každú učebnicu možno posudzovať podľa troch základných kritérií, ktorými sú kritérium: obsahové, odborné a didaktické. Z hľadiska určenia didaktickej vybavenosti učebnice je potrebné určiť charakteristiky ako rozsah a náročnosť verbálneho učebného textu, celkový rozsah učebnic a potenciálnu didaktickú efektívnosť. Nemožno ani zabúdať na tri základné vlastnosti učebného textu: komunikačný zámer, kohéziu (súdržnosť) a koherenciu (spojitosť) na didaktické funkcie učebnic a jej faktory. Výsledky výskumu realizovaného v mesiacoch apríl – jún 2003 u učiteľov chémie základných škôl Slovenskej republiky ponúkajú pozoruhodné zistenia, ktoré kontinuálne naväzujú a dopĺňajú predošlé výskumy. Výskum bol zameraný na prácu učiteľa chémie s učebnicou a jej využitie pri príprave a samotnej realizácii výučby chémie. Jednotlivé zistenia v plnej miere korešpondujú s výsledkami zistenými kvantitatívnymi metódami obsahovej analýzy učebných textov, vyjadrujúci frekvenciu, poradie alebo stupeň obsahových komponentov. V rámci realizácie projektu boli vyhodnotené parametre ako rozsah a náročnosť učebnic chémie. Tieto parametre boli určené kvantitatívne, t.j. numericky a následne porovnané s názormi učiteľov, ktorí subjektívne hodnotili celkový rozsah a náročnosť platných učebnic chémie pre základné školy. Výskumom boli tiež zisťované postoje učiteľov k plneniu jednotlivých didaktických funkcií učebnic chémie a tiež zastúpenie jednotlivých štruktúrnych komponentov, či vyváženosť textovej a mimotextovej zložky.

5P-07**THE SOLVING AND DRAWING UP OF CHEMICAL TASKS****VLADIMIR STAROSTA***Chemical Faculty, Uzhgorod National University, 46 Pidhirna Street, 880 00 Uzhgorod, Ukraine**e-mail: starvl@ukr.net*

In work the review of the basic stages of the solving of chemical tasks is submitted which are complemented by us by drawing up of the tasks both teacher and pupils, as, on our sight, solving and drawing up of the tasks - uniform complete process

of knowledge. The basic stages of the solving of chemical tasks:

1. Comprehension of the contents of a task and its active analysis.

Comprehension of a condition of a task and its analysis; comprehension of a question of a task and its analysis; physical quantities, their designation that of a unit of measurements, reduction to one system of units; brief record of a condition of a task; search of the latent information and its analysis; change of a formulation of a condition; comparison of initial and unknown parameters; search of relationships of cause and effect.

2. Search and realization of the plan of the solving.

The analysis of a generated problem situation and search of paths for its sanction (statement of problems, promotion and substantiation of hypotheses, definition such as or kind of a task, analytical-synthetic analysis of paths for its solving, choice of a method or way of the solving); search: in an initial task of subtasks, tasks known or similar to an initial task, algorithm of the solving; the analysis of separate stages of the solving, carrying out of the necessary quality and quantitative solving.

3. Check and closing analysis of the solving of a task.

Check of a course of the solving of a task, of the answer agrees of the put task, of the answer according to its reality, of the answer by the solving in another way, of the answer by an experimental method; the analysis of importance of the given task as object of knowledge. Drawing up of the tasks (drawing up of a revertive and similar task to initial with the concrete numerical data or in the general view; a formulation of questions to a task, text of the textbook, table, figure *etc.*; the passings in a condition of a task the schoolboy fills by the data; drawing up of tasks behind the given formula or equation, schema, table, figure *etc.*; drawing up of tasks with use of different information sources (textbook, experiment, Internet *etc.*); drawing up of tasks by the poor or exuberant data *etc.*

5P-08**K OPTIMALIZÁCIU OBSAHU CHÉMIE VÝŽIVY VO VÝCHOVNO-VZDELÁVACOM PROCESE NA ZÁKLADNÝCH ŠKOLÁCH****KAMIL CEJPEK a ZUZANA VAJČÍKOVÁ***Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika**e-mail: cejpek@fpv.umb.sk*

Zvyšujúci sa záujem verejnosti o problematiku výživy vo vzťahu ku vlastnému zdraviu je pozitívnou skutočnosťou tejto doby. Poznanie profylaktických účinkov požívatin vytvára predpoklady efektívnej prevencie civilizačných chorôb. Otázke systémového prístupu k tejto problematike nie je stále venovaná dostatočná pozornosť tak v rodinnej výchove, ako aj v príprave žiakov ZŠ pre reálny život.

Naše výskumy medzi príslušníkmi strednej generácie ukázali na možnosti reprofiliácie obsahu chémie na základných školách s cieľom pripraviť žiakov pre praktické využitie tohoto všeobecnovzdelávacieho predmetu v budúcom živote. Cieľ výučby chémie na ZŠ vyjadrený formovaním postojov, schopností a vedomostí žiakov nie je dlhodobo dosahovaný

u výrazného počtu žiakov. Dôkazom toho je napr. stav životného prostredia, výskyt hromadných alimentárnych nákaz, technologických havárií, ale aj zaostávanie za vyspelejšími krajinami vo zvyšovaní strednej dĺžky života o 5–7 rokov. Často emocionálne podfarbený postoj žiaka ku chémii je prejavom jeho predchádzajúcej nedostatočnej motivácie. Týka sa to aj výživového režimu súčasnej populácie keď štandard výživy obyvateľov Slovenska už viac rokov charakterizuje existujúci nesúlad medzi spotrebou požívatín a aktuálnymi fyziologickými potrebami prevážnej časti populácie.

Problematika chémie výživy je z pohľadu skúseností žiakov tou oblasťou poznávania, o ktorú sa môže učiteľ opierať pri vysvetľovaní podstaty chemických dejov. Práve podnety z bežného života, ktoré súvisia s vyživovacím režimom či zdravotným stavom, sú vhodnými, žiakom známymi, často aj osvojenými skúsenosťami, na ktorých učiteľ môže dokazovať všeobecne platné zákonitosti chemických, biologických, alebo fyzikálnych zmien. Do obsahu chémie na úrovni ZŠ bude žiaduce viac implementovať aktuálne okruhy z chémie bežného života a v tom predovšetkým z chémie výživy, z protidrogovej problematiky, ekochémie.

5P-09 DALŠÍ VZDĚLÁVÁNÍ UČITELŮ CHEMIE – PROGRAM „VÝUKA CHEMIE V NOVÉM TISÍCILETÍ“

MARTA KLEČKOVÁ^a a LIBOR KVÍTEK^b

^aKatedra anorganické chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká Republika, ^bKatedra fyzikální chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká Republika
e-mail: kleckova@risc.upol.cz

Ačkoliv není v ČR dosud zpracován celostátní systém požadavků na celoživotní vzdělávání učitelů základních a středních škol (DVU), připravované koncepční dokumenty dalšího rozvoje školství počítají i s jasnou specifikací růstu jejich odborné úrovně. V současné době již existuje na různých vzdělávacích úrovních v celé ČR řada samostatných seminářů a kurzů DVU. Z našeho pohledu, je však jejich základním nedostatkem nekomplexnost řešení tohoto typu vzdělávání.

Proto je hlavním cílem na naší fakultě nově zřízeného a na MŠMT ČR akreditovaného programu DVU s názvem „Výuka chémie v novém tisíciletí“ komplexnost jeho pojetí. Mimo přehledu rozvoje jednotlivých základních chemických oborů je zde učitelům prezentována i možnost využití těchto novinek ve vlastní výuce chémie. Program ve své komplexnosti sleduje i nutnost doplnění znalostí učitelů chémie v příbuzných oborech (např. fyzice či biologii), ve využití výpočetní techniky pro podporu výuky i pro prezentační a publikační účely a rovněž tak posílení jejich informovanosti v oblasti zákonných úprav dotýkajících se výuky chémie na školách (zákon o chemických látkách, zákon odpadech). S rozvojem spolupráce středních i základních škol se zahraničím souvisí i nutnost učitele rozšiřovat své jazykové schopnosti, program proto nabízí i základní přehled odborné chemické terminologie v anglickém jazyce.

Učitelům chémie se absolvováním takto široce

koncepovaného vzdělávacího programu, v rozsahu 12 kurzů - pracovních setkání, dostává ucelený soubor nových poznatků, nutných pro jejich odborný přírodovědný a pedagogický růst v souladu s nároky kladenými na učitele, působícího ve školství dnešní doby i brzké budoucnosti.

Tato práce vznikla s podporou grantu FRVŠ B 37/2003.

5P-10 VÝUČBA TÉMY „CHEMICKÁ VÄZBA“ NA GYMNÁZIUM S VYUŽITÍM INFORMAČNO - KOMUNIKAČNÝCH TECHNOLOGIÍ

MARCELA SLIVKOVÁ^a a MÁRIA GANAJOVÁ^b

^aGymnázium Exnárova 10, 040 22 Košice, Slovenská republika, ^bÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzešova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: marcelasl@pobox.sk, ganajova@kosice.upjs.sk

Výučba témy „Chemická väzba“ je na gymnáziu zaradená do 1. ročníka. Uvedený tematický celok obsahuje učivo prevažne teoretické, obsahovo náročné na predstavivosť a využívajúce množstvo abstraktných pojmov. Aj táto skutočnosť pri zohľadnení veku študentov poukazuje na potrebu vytvorenia čo najnázornejšej a najzaujímavejšej formy sprístupnenia poznatkov o chemickej väzbe.

Za týmto účelom bola vypracovaná multimedialná prednáška na tému „Chemická väzba“, ktorá sprístupňuje základné poznatky o chemickej väzbe prostredníctvom učebných textov s množstvom zaujímavých a názorných obrázkov, či tabuliek a tiež formou otázok a úloh s možnosťou kontroly správnosti odpovedí. Získané poznatky si môže užívateľ upevniť pri praktických úlohách, resp. overiť v didaktických štatisticky vyhodnotených testoch, ktoré sú tiež súčasťou uvedenej prednášky. K dispozícii sú aj správne odpovede testov v rámci spätnej väzby.

Táto multimedialná prednáška bola použitá pri výučbe tematického celku „Chemická väzba“ na Gymnáziu Exnárova v Košiciach, kde ju študenti dostali aj vo forme učebných textov, ktoré sa pre nich stali kľúčovou literatúrou počas preberania uvedeného tematického celku. Overovanie danej prednášky prebehlo formou dotazníka pre stredoškolských učiteľov chémie v rámci projektu „Klub učiteľov chémie“. Na základe výsledkov možno konštatovať, že učitelia považujú za najväčšie prednosti tejto prednášky názornosť (41 %), zrozumiteľnosť (26 %), farebnosť (20 %), prehľadnosť (8 %) a spätnú väzbu (5 %). Študenti najviac ocenili v prednáške jej názornosť, farebnosť a prehľadnosť.

Multimedialnú prednášku „Chemická väzba“, ktorá sa stane ďalším internetovým zdrojom ku výučbe chémie, nájdete v budúcnosti na stránkach školského informačného servisu pod adresou:

<http://kekule.science.upjs.sk/chemia/ucebtext/index.htm>

**5P-11
CHÉMIA V KUCHYNI****MÁRIA GANAJOVÁ, IVANA DUNČKOVÁ
a ZDENKA HERTELYOVÁ***Ústav chemických vied, Oddelenie didaktiky chémie, Moyzesova
11,041 54 Košice, Slovenská republika**e-mail: ganajova@kosice.upjs.sk, dunckova@pobox.sk,
zdenocka@pobox.sk*

Cieľom tohto príspevku je informovať o CD-nosiči s názvom

„Chémia v kuchyni“, ktorý ako podporný výučbový software je svojím obsahom určený žiakom základných a stredných škôl v rámci výučby tematického celku Chémia bežného života.

Informácie poskytované CD-nosičom sú spracované vo forme hypertextu a sú rozdelené do troch základných celkov: Chémia nás živí, Chémia vybraných potravín a Kvíz.

Každý celok je rozčlenený do jednotlivých mikrocelkov, v ktorých sa nachádza textová časť doplnená tabuľkami, chemickými vzorcami, rovnicami a obrazovým materiálom.

V časti „Chémia nás živí“ sa nachádzajú základné informácie o potrave a živinách, ktoré našu stravu tvoria a sú nevyhnutnou súčasťou pre existenciu nášho organizmu. Jednotlivé mikrocelky tejto časti (Bielkoviny, Sacharidy, Tuky, Vitamíny, Minerálne látky a Pochutiny) sú doplnené súborom názorných experimentov, pomocou ktorých žiaci môžu jednoducho a prakticky overiť získané teoretické poznatky^{1,2}.

Ďalšia časť CD – nosiča „Chémia vybraných potravín“ sa zaoberá chémiou niektorých vybraných potravín, ako napr. cibuľa, cesnak, karamel, majonéza apod. Základné textové informácie k jednotlivým potravinám sú tiež doplnené zaujímavými pokusmi. Žiaci môžu samostatne alebo za pomoci učiteľa vysvetliť, prečo napríklad plačeme pri krájaní cibule alebo ako zabrániť cesnakového pachu.

Obsahom posledného celku CD – nosiča je kvíz, v ktorom sa nachádza súbor otázok. Ich cieľom je nielen zamyslieť sa nad daným problémom, ale tiež možnosť využiť získané informácie z textu pri riešení úloh týkajúcich sa bežného života. Môžu byť aj vhodným námetom na diskusie, pri ktorých žiaci majú možnosť uplatniť svoje tvorivé schopnosti.

CD-nosič „Chémia v kuchyni“ bol v jednotlivých etapách svojej prípravy overovaný učiteľmi základných a stredných škôl v rámci Klubu učiteľov chémie na PF UPJŠ v Košiciach.

LITERATÚRA

1. Györyová K., Wagner W., Ganajová M: *Chémia každodenného života I. – experimenty*. Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Košice 2001, s. 50.
2. Ganajová M., Györyová K., Gibalová I.: *Chémia každodenného života v organickej chémii*. MC, Prešov 2001, s. 54.

**5P-12
ŠTÚDIUM ROZKLADU PEROXIDU VODÍKA JODIDOM
DRASELNÝM S VYUŽITÍM SM SYSTÉMU****ZUZANA MELICHOVÁ^a a LENKA HARVANOVÁ^b***^aKatedra chémie, FPV UMB, Tajovského 40, 97401 Banská
Bystrica, Slovenská republika, ^bZŠ Beňovského 1, 841 01
Bratislava 42, Slovenská republika
e-mail: melichov@fpv.umb.sk*

V práci sme sa zamerali na využitie SM Systému v kinetickom experimente pri sledovaní rozkladu peroxidu vodíka katalyzovaného jodidom draselným.

Sú opísané mechanizmy reakcie peroxidu vodíka s jodidom draselným v kyslom prostredí (clock reaction) a v neutrálnom prostredí. Je uvedený popis SM Systému, vyvinutého britskou firmou Philip Harris, ktorý umožňuje uskutočňovať laboratorné experimenty s využitím počítača.

Na sledovanie rozkladu H₂O₂ bol použitý tlakový senzormeter, namerané údaje boli zaznamenávané prevodníkom DL plus, ktorého výhodou je skutočnosť, že údaje zaznamenáva do vlastnej pamäte.

Získané údaje sme následne spracovávali v špeciálnom softvéri Datadisc PRO a ďalšie výpočty sme realizovali v programe Excel. Na základe merania zmeny tlaku a následných výpočtov sme určili poriadok reakcie, rýchlostné konštanty a hodnotu aktivačnej energie pre rozklad peroxidu vodíka katalyzovaný jodidom draselným.

Uvedený kinetický experiment, vzhľadom na jeho pomerne jednoduchú realizáciu, môže byť využitý ako školský pokus.

*Táto práca vznikla s grantovou podporou VUGA UMB
č.06/2002.*

6L-01 EXFOLIATION AND INTERFACIAL INTERACTION IN LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

BÉLA PUKÁNSZKY

Budapest University of Technology and Economics, Department of Plastics and Rubber Technology, 1521 Budapest, P.O. Box 91, Hungary, Research Laboratory of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, 1525 Budapest, P.O. Box 17, Hungary
e-mail: BPukanszky@mail.bme.hu

In recent years the interest in polymer nanocomposites increased enormously both in industry and academia¹⁻³. These materials are very often prepared from layered silicates, mostly montmorillonite (MMT). The silicate is treated with an organic compound, usually a long-chain aliphatic amine or its quaternary ammonium salt, which separates its layers and makes it organophilic. The organophilic montmorillonite (OMMT) can be distributed in the polymer matrix by in-situ polymerization or by the exfoliation of the silicate layers during processing. Layered silicate nanocomposites are claimed to have numerous advantages against traditional particulate filled composites, they should exhibit increased stiffness and strength, decreased gas permeability and flammability already at very low filler contents, *i.e.* at low density³. Properties improve in polyamide nanocomposites⁴, indeed, but the characteristics of composites with other thermoplastic matrices often do not fulfil expectations. Although partial or even complete exfoliation is reported in the majority of the published studies, composite properties often are inferior than those of the traditional particulate filled polymers.

Complete exfoliation is believed to be the major condition for the efficient use of nanofiller. WAXS traces and TEM micrographs are presented in most publications to prove that complete exfoliation is achieved. Authors are more than happy with this evidence and do not even consider partial exfoliation; a generally accepted method for the determination or at least estimation of the degree of exfoliation does not exist. However, our experience shows that complete exfoliation usually does not occur, independently of the matrix or the processing technology. The talk will show on the example of PVC nanocomposites a way to estimate the extent of exfoliation and prove that even almost complete exfoliation does not necessarily lead to the improvement of properties. The even distribution of the silicate layers in a polymer matrix creates very large interfaces. In spite of this fact, the role of interfacial interactions on properties is rarely discussed in the literature. Results obtained on PP, PA and PVC nanocomposites demonstrate the very important role of such interactions in the development of composite structure and properties and prove that organophilization, which makes possible exfoliation, usually leads to the development of very weak interactions. Weak adhesion and the structure of the nanocomposite, the arrangement of the silicate layers, are responsible for the poor properties of most layered silicate nanocomposites. The consequences and ways to overcome these difficulties will be discussed briefly at the end of the talk.

REFERENCES

1. Giannelis E. P.: *Adv. Mater.* 8, 29 (1996).
2. Nam P. H. *et al.*: *Polymer* 42, 9633 (2001).
3. Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 28, 1 (2000).
4. Usuki A. *et al.*: *J. Mater. Res.* 8, 1179 (1993).

6L-02 SYSTEMS OF INITIATORS FOR PULTRUSION

**RICHARD PAVLICA^a, SIMONA MRKVIČKOVÁ^b,
and ANTONÍN BLAHA^b**

^a5 M s.r.o., Areal ZD, 687 09 Boršice, Czech Republic, ^bTomas Bata University, Faculty of Technology, Nam. TGM 275, 760 01 Zlín, Czech Republic
e-mail: ichard.Pavlica@5M.cz, mrkvickova@ft.utb.cz

In recent years, the pultrusion process has emerged as one of the most cost-effective processing techniques for composite materials producing. The process is difficult to control unless one knows to handle the exothermic chemical reaction that takes place inside the pultrusion die.

Influence of 2 initiator systems on the curing of unsaturated polyester resins was investigated in this study and their efficiency on the curing and pultrusion was discussed. Reactivity of initiator systems was determined by standard ISO 584 Plastic/unsaturated polyester resin at temperature 80 °C and gel time, curing time and maximal temperature of curing was estimated. A central rotated two parameters experiment was used for estimation of initiator contribution on system initiators reactivity.

More effective system of initiators was chosen for pultrusion and from obtained curing parameters was possible to set technological parameters such as the speed of the pultrusion process, heating time or design temperature as well as length of pultrusion die. Pultrusion can be more effective with the results of this experiment.

Financial support from the firm 5M s.r.o. Borsice for this work is greatly appreciated.

6L-03

VPLYV SIEŤOVANIA NA MORFOLÓGIU
POLYKAPROLAKTÓNU PLNENÉHO ORGANICKÝM
PLNIVOMIVICA JANIGOVÁ^a, FRANTIŠEK LEDNICKÝ^b,
ZUZANA NÓGELLOVÁ^a a BOHUSLAV V. KOKTA^c

^aÚstav polymérov, SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav makromolekulárni chemie, AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika, ^cUniversité de Québec, Trois Rivières, CP 500, G9A 5H7 Canada
e-mail: upoljani@savba.sk

Aplikácia organických plnív do polymérov prináša nové možnosti využitia nielen pre ich nižšiu cenu ale aj biodegradabilitu, nízku hustotu a pod. Prítomnosť organických plnív však spôsobuje zhoršenie mechanických vlastností vzhľadom na nízku adhéziu medzi plnivom a matricou. V minulosti sa zlepšenie adhézie matrice na povrch plniva dosiahlo použitím peroxidu ako iniciátora sieťovania v kompozitných materiáloch na báze polyetylénu plneného rôznymi typmi organických plnív.

V tejto práci sme sa zamerali na štúdium interakcie medzi polymérom a plnivom v kompozitných materiáloch na báze biodegradovateľného polyméru, polykaprolaktónu, metódou SEM. Mletá tráva sa aplikovala ako časticové organické plnivo v dvoch koncentráciách (50 a 80 hm. %). Sieťovanie kompozitov sa iniciovalo peroxidom (1 hm. %). Metódou SEM sa sledovali dva typy lomov, húževnatý (pri izbovej teplote) a krehký (pri teplote tekutého dusíka).

Mikroskopické pozorovania ukázali zvýšenú adhéziu matrice na povrchu plniva pri sieťovaných materiáloch tak ako pri húževnatom, tak aj pri krehkom lome. Zvýšenie obsahu plniva súčasne prispieva i k zlepšeniu interakcie polymér-plnivo. Plastická deformácia, ktorá sprevádza lom pri izbovej teplote je menej výrazná pri sieťovaných vzorkách.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č.2/1060/21 a VEGA č.2/3054/23.

6L-04

POLY(PROPYLENE)/ORGANOCLAY
NANOCOMPOSITE FIBRESEBERHARD BORSIG^{a,b}, SILVIA PAVLIKOVÁ^a,
RALF THOMANN^c, PETER REICHERT^c,
ROLF MÜLHAUPT^c, AGNES FIEDLEROVÁ^b,
ANTON MARCINČIN^a, and ANNA UJHELÝIOVÁ^a

^a Department of Fibre and Textile Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic, ^cFreiburger Materialforschungszentrum und Institute für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs Universität, Stefan Meier Straße 31, 791 04 Freiburg, Germany
e-mail: upolebor@savba.sk

This paper is actually a continuing contribution to the previous basic study¹ of a series of poly(propylene) nanocomposites, where the influence of maleic anhydride-grafted poly(propylene) (PP-g-MA) compatibilizer, on the mechanical properties of the nanocomposite fibres has been investigated.

The fibre sample containing 1 wt % nanocomposite in the presence of the 10 % of PP-g-MA compatibilizer with drawing ratio $\lambda = 2$, showed considerable decrease of tensile strength in the range from 2.81 to 0.65 cN/dtex in comparison with non-filled PP fibres. Nevertheless, an increase of the nanocomposite filler in the PP fibres to 3 and 5 wt % and prepared at the same drawing ratio: $\lambda = 2$, resulted in an increase in tensile strength *i.e.* to 0.83 and 1.34 cN/dtx resp The higher tensile strength observed with fibres obtained at the higher drawing ratio *i.e.* $\lambda = 3$, also had a greater amount of self-assembled exfoliated structures on a higher level than fibres prepared at drawing ratio, $\lambda = 2$; and with the same original content of SOMASIF filler (1 wt %).

This work was supported by Project VEGA 1/9147/02, Slovak Republic.

REFERENCE

1. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mühlaupt R.: *Macromol. Mater. Eng.* 275, 8 (2000).

6L-05**PVAL VLÁKNA MODIFIKOVANÉ HYDROLYZÁTOM KOLAGÉNU****MIROSLAV KRŠIAK^a, PAVOL ALEXY^a, IVAN HUDEC^a, DUŠAN BAKOŠ^a, IVAN CHODÁK^b a ZUZANA KRAMÁROVÁ^b**^a*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra plastov a kaučuku, Radlinského 9, 812037 Bratislava, Slovenská republika,*^b*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36, Bratislava, Slovenská republika*
e-mail: krsiak@chtf.stuba.sk

Priemyselný spôsob spracovania PVAL na vlákna je založený na výrobe vlákien z viskózných roztokov PVAL tzv. „mokým“ a „suchým“ zvláknovacím spôsobom. PVAL vlákna z hľadiska ich využitia možno rozdeliť do dvoch skupín: vo vode nerozpustné a vo vode rozpustné. PVAL vlákna sa môžu použiť ako kordy do pneumatík, dopravných pásov, sekané vlákna sa používajú v papierenskom priemysle. Vlákna z PVAL sa vyznačujú vysokou pevnosťou v ťahu, vysokým modulom pružnosti v ťahu, dobrou adhéziou k polárnym materiálom. Napriek tomu, že väčšina syntetických vlákien sa priemyselne vyrába zvláknovaním z taveniny (PA, PES, atď.), pre PVAL je doposiaľ jedinou priemyselne využívanou technológiou spomínané zvláknovanie z roztoku, resp. gélu. V našej práci sme pripravili vlákna technológiou vytlačania z taveniny, na ktorých sa skúmal vplyv tepelného opracovania na fyzikálno-mechanické vlastnosti. Z výsledkov vyplýva, že mechanické vlastnosti vlákien je možno dobre modifikovať zložením polymérnej zmesi a technologickými podmienkami úpravy pripraveného monofilného polotovaru. Zvyšovanie dĺžacieho pomeru ovplyvňuje mechanické vlastnosti PVAL vlákien. Za mimoriadne pozitívne zistenie možno považovať výrazný nárast modulu pružnosti vlákna vplyvom prídavku modifikátora-hydrolyzáta kolagénu. Pri zvýšení modulu pružnosti zostáva na veľmi dobrej úrovni aj pevnosť v ťahu, ktorá pri nižších dĺžiacich pomeroch takisto vykazuje vyššie hodnoty ako pre vlákna nemodifikované a v žiadnom prípade sa nezaznamenalo jej zhoršenie. Takisto ťažnosť dosahuje dostatočne nízke hodnoty, čo je pre výstužné materiály žiadúce.

6L-06**MOŽNOSTI SLEDOVANIA ZMIEN MOLEKULOVEJ HMOTNOSTI PVAL VSKOZIMETRICKY V NEVODNOM PROSTREDÍ****BARBORA ŠIMKOVÁ^a, SILVIA HANZELOVÁ^a, IGOR LACÍK^b, DUŠAN BAKOŠ^a a PAVOL ALEXY^a**^a*Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra plastov a kaučuku, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*^b*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 813 64 Bratislava, Slovenská republika*
e-mail: simkova@chtf.stuba.sk, upollaci@savba.sk

Molekulová hmotnosť je jedna zo základných charakteristík

polymérnych materiálov. Medzi najpresnejšie postupy stanovenia molekulových charakteristík polymérov patrí gélová permeačná chromatografia (GPC). Podstatne rýchlejšia a ekonomicky menej náročná metóda stanovenia molekulovej hmotnosti je jej viskozimetrické stanovenie. V prípade vodorozpustného polyvinylalkoholu (PVAL) je viskozimetrické stanovenie molekulovej hmotnosti vo vodnom prostredí problematické, nakoľko vodné roztoky PVAL tvoria gély a s časom menia viskozitu. Pre naše merania sme preto testovali stabilitu roztokov PVAL s rôznym stupňom hydrolyzy v destilovanom DMSO v závislosti od doby státia roztoku. Predestilovaný technický DMSO sa ukázal ako vhodné rozpúšťadlo, nakoľko ani po 25–30 hodinách po príprave roztoku sa limitné viskozitné číslo nemení. Zistili sme, že závislosť limitného viskozitného čísla od molekulovej hmotnosti sa pre polyméry so stupňom hydrolyzy 87–89 % mol a pre polyméry so stupňom hydrolyzy 98–99 % mol prakticky nelíši a preto je možné stanoviť konštanty K a α pre PVAL bez ohľadu na stupeň hydrolyzy. Metodiku viskozimetrického stanovenia molekulovej hmotnosti sme použili na stanovenie molekulovej hmotnosti dvoch typov PVAL pred a po spracovaní týchto polymérov v tavenine.

Projekt bol riešený v rámci grantu VEGA 1/0283/03.

6L-07**THE INFLUENCE OF TEXTILE MATERIAL COMPOSITION ON ITS PHYSIOLOGICAL PROPERTIES****ANNA MURÁROVÁ^{a*}, MARTIN JAMBRICH^b, and ANNA BALOGOVÁ^c**^a*Faculty of Chemical and Food technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic,* ^b*University A. Dubček in Trenčín, Faculty of Industrial Technologies, T. Vansovej 1054/45, 021 32 Púchov, Slovak Republic,* ^c*Chemosvit-Fibrochem, a.s., Štúrova 101, 059 21 Svit, Slovak Republic*
e-mail: murarova@stuba.sk

The main physiological properties of textile materials are transfer properties of heat and humidity resulting from basic physiological activities of skin and needs while clothes wearing. The physiological properties of two-dimensional textiles result from their macromorphological structure. The textile construction enables to keep air inside of textile. Regarding these facts, the two-dimensional textile consists of fibres and air. The humidity permeability through textile layer is well determined by resistance of humidity transfer through textile layer. Regarding the physiology, it is convenient for this quantity to reach the lowest values and at the same time it is important to consider the resistance of heat transfer. The resistance of humidity transfer and resistance of heat transfer through textile layer are not always in conformance. The humidity transfer through textile layer occurs in several ways. The main ones are the following: adhesion and humidity migration on surfaces of fibres, diffusion through porous textile, capillary system in textiles, absorption and desorption, and ventilation. The macromorphological structure of one-, two- eventually three-dimensional textiles will determine

which of the above stated ways of humidity transfer through textile layer will prevail.

The planned construction of two-dimensional textile requires knowledge of its clothing application. The permeability of heat, humidity and air are vector quantities. Development of new textile materials improves together with requirements for textile for clothes. The synthetic fibres ration in blended natural materials increases based on what we know about their physiological properties and physiological comfort.

6L-08 PROGRES V MOLEKULOVEJ CHARAKTERIZÁCI SYNETICKÝCH POLYMÉROV POMOCOU KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFIE

DUŠAN BEREK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika

Základné molekulové charakteristiky polymérov sú mólová hmotnosť (často nesprávne označovaná termínom “molekulová hmotnosť”), chemická štruktúra a fyzikálna architektúra. Všetky molekulové charakteristiky syntetických polymérov vykazujú určitú distribúciu a opisujeme ich priemernými hodnotami alebo distribučnými funkciami. Ak makromolekulová látka vykazuje distribúciu viac ako jednej molekulovej charakteristiky, hovoríme o komplexnom polyméri, či o komplexnom polymérovom systéme. Na určenie distribúcie molekulových charakteristik sa využívajú dynamické separačné metódy, predovšetkým kvapalinová chromatografia. Z metód kvapalinovej chromatografie sa na charakterizáciu polymérov používa hlavne gélová permeačná chromatografia (GPC). GPC je založená na entropickej particionácii makromolekúl medzi mobilnú fázu mimo častíc náplne kolóny a kvázi stacionárnu fázu v jej póroch. V ostatnom čase sa čoraz viac využívajú HPLC metódy, ktoré kombinujú entropický retenčný mechanizmus s entalpickými retenčnými mechanizmami, založenými na energetických interakciách medzi makromolekulami, mobilnou fázou a náplňou kolóny. Účelom týchto kombinácií je buď potlačiť alebo zvýrazniť vplyv jednej z molekulových charakteristik (obvykle je to mólová hmotnosť) a tak vytvoriť základ dvojdimenzionálnej vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie HPLC polymérov (2D-HPLC). Pomocou 2D-HPLC možno získať informácie nezávislo o dvoch molekulových charakteristikách v dvoch rôznych, tandemovo usporiadaných HPLC systémoch. V príspevku poskytneme stručný prehľad najnovšieho vývoja metód HPLC polymérov, od konvenčnej exklúznej či permeačnej HPLC, cez kombinované postupy až ku dvojdimenzionálnej HPLC.

Práca vznikla s podporou grantu VEGA, projekt č. 2-301 123.

6L-09 ATMOSPHERIC PLASMA SURFACE MODIFICATIONS OF POLYESTER CORDS FOR IMPROVEMENT OF RUBBER ADHESION

**MICHAL JAŠŠO^a, IVAN HUDEC^a, HENRICH KRUMP^a,
DUŠAN KOVÁČIK^b, MIRKO ČERNÁK^b,
and P. JANYPKA^c**

*^aSlovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Dept. of Plastic and Rubber, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Physics, Comenius University, 842 48 Bratislava, Slovak Republic, ^cRubber Research Institute, Matador, a. s. Púchov, Slovak Republic
e-mail: jasso@stuba.sk*

Plasma is a mixture of electrons, negatively and positively charged particles, and neutral atoms and ions which are formed by ionizing of gas molecules. The activated gas molecules interact with polymer surfaces, and then, special functions are formed at the surface of the polymers. As a result, the implantation reactions lead to alternation of surface properties and surface morphology. This process of the surface modification by plasma is called plasma treatment. The results of plasma interaction with molecules of monomers in vapor are polymers formation, and all surfaces of substrates in the plasma zone are coated with the polymers. This process of polymer formation by plasma is called plasma polymerisation. In plasma-graft copolymerisation inelastic collision of electrons in plasma with a polymer surface makes radical at the surface of the polymer chains through excitation of the polymer molecules. These radicals can initiate polymerisation reactions when are in contact with monomers in a liquidus or gaseous phase. As a result, graft polymers are formed on the surface of polymeric materials.

In the experimental work the adhesion of poly-(ethylene terephthalate) cords to rubber, wettability, mechanical and surface properties of cords in dependency on kind of cords modification were observed. Ion implantation by coplanar discharge, plasma polymerisation with butadiene by spark discharge and plasma-graft copolymerisation with malein acid by low-temperature pulse plasma switched with tyratrone were applied for polyester cord modification. Nitrogen was used as a reactive gas. As a result a marked improvement in adhesion occurs, very little changes in mechanical properties of cords were observed without any affect for its industrial application. Also changes in morphology of modified cords can increase the adhesion to rubber.

Finally, utilisation of plasma can simplified the surface modification of polyester cords and moreover it is environmentally friendly method.

6L-10 VPLYV PRÍSAD NA POVRCHOVÉ VLASTNOSTI PLAZMATICKY UPRAVENÉHO POLYETYLÉNU

IGOR NOVÁK a **ŠTEFAN FLORIÁN**

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk

Nízkoohodnotný polyetylén (LDPE) má z dôvodu svojej nepolárnosti nízku hodnotu povrchovej energie. Spôsobuje to mnohé problémy súvisiace s nedostatočnou adhéziou lepidiel, resp. farieb na povrchu tohto polyméru. Na zvýšenie adhézných vlastností a hydrofilnosti boli odskúšané účinné modifikačné metódy s použitím oxidovadiel, napr. chrómsírovej kyseliny alebo chromylchloridu. Ak sa fólie LDPE po úprave korónovým výbojom hneď nespracujú a skladujú sa, resp. transportujú sa pred ďalším spracovaním, je nevyhnutné získať informácie týkajúce sa povrchových a adhézných vlastností polyméru. Problémy s nedostatočnou adhéziou vyskytujúce sa po modifikácii LDPE korónovým výbojom súvisia s nedostatočnou stabilitou úpravy povrchu polyméru. V dôsledku hydrofobizačnej transformácie sa po modifikácii LDPE znižuje jeho polarita a pôvodný modifikačný účinok klesá. Proces hydrofóbnej transformácie, ktorý prebieha na povrchu LDPE po modifikácii je závislý do značnej miery od prítomnosti spracovateľských prísad v polyméri. Príspevok je venovaný štúdiu vplyvu spracovateľských prísad na dynamiku hydrofobizácie LDPE a na jeho povrchové a adhézne vlastnosti.

Výskum bol podporený grantovou agentúrou VEGA (grant č.2/1060/21 a grant.č. 2/1029/21).

6L-11 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW POLYMERS BASED ON FLURENYLIDENE-LINKED CONJUGATED OLIGO(*p*-PHENYLENE)S

**RENÉ FÁBER^{a,b}, ANDREJ STAŠKO^b,
and OSKAR NUYKEN^a**

^aLehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, Lichtenbergrasse 4, Garching, Germany,
^bDepartment of Physical Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

A group of well defined copolymers consisting of fluorenylidene-linked conjugated oligo(*p*-phenylene) segments was prepared by the palladium-catalyzed Suzuki-reaction. We showed that by an incorporation of electronically isolated chromophores with defined length and structure into the polymer backbone one can produce a polymer with defined conjugation length independently of the degree of polymerization. The non- π -conjugated sp^3 -carbon of fluorene was used as the conjugation-interrupter in order to reduce and control the effective conjugation length in the resulting copolymers. The cyclovoltammetric investigations combined with EPR and UV/VIS measurements of fluorenylidene-linked triarylamines presented here provide evidence that the fluorene

bridge could be used as an efficient conjugation-interrupter. The copolymers were obtained in good yields and were found to be soluble in conventional organic solvents such as chloroform¹⁻³. The good solubility of the polymers permitted the characterization of their structures and promises they processability for application in OLEDs.

Financial support from the Bayerische Forschungsgemeinschaft (Stipendium to R.F.) and from Slovak Grant Agency VEGA /1/0053/03(A.S) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Fáber R., Mielke F. G., Rapta P., Staško A., Nuyken O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1403 (2000).
2. Fáber R., Staško A., Nuyken O.: Macromol. Chem. Phys. 201, 2257 (2000).
3. Fáber R., Staško A., Nuyken O.: Macromol. Chem. Phys. 202, 2321 (2001).

6L-12 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI VODIVÝCH POLYMÉRNÝCH KOMPOZITOV PLNENÝCH GRAFITOM

IGOR KRUPA, IGOR NOVÁK a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: upolkrap@savba.sk

Predložená práca je venovaná štúdiu komplexného vplyvu syntetického grafitu na fyzikálne vlastnosti kompozitov, založených jednak na termoplastických polymérnych matriciach (LDPE, HDPE, PS) ako aj reaktoplastoch majúcich výrazné upotrebenie v oblasti adhezív (epoxydy, polyuretány).

Pri štúdiu tepelnej vodivosti sa zistilo, že grafit, ako plnivo s veľmi veľkou tepelnou vodivosťou (rádovo desiatky až stovky $W m^{-1} K^{-1}$) podstatne zvyšuje hodnotu tepelnej vodivosti kompozitov, pričom dané závislosti sa už od najnižších koncentrácií odchyľujú od hodnôt, predikovaných pomocou jednoduchých modelov. Ukázalo sa, že kompozity plnené grafitom, ktorý obsahuje menšie častice, s väčším merným špecifickým povrchom, majú pri porovnateľných koncentráciách plniva vyššie tepelné vodivosti, ako kompozity plnené grafitom, ktorý obsahuje väčšie častice, čo pravdepodobne súvisí s výraznejšou agregáciou menších častíc. Meranie elektrických vodivostí kompozitov ukázalo, že pri určitej hraničnej koncentrácii plniva v matrici (tzv. perkolačnej koncentrácii) dôjde k vytvoreniu kontinuálnej, vodivej siete plniva v matrici, následkom čoho nastane prudký nárast elektrickej vodivosti materiálu. Dané perkolačné koncentrácie majú najnižšie hodnoty v prípade, keď je ako matrica použitý polyetylén, čo súvisí so skutočnosťou, že plnivo sa disperguje iba v amorfnej fáze. Taktiež sa ukázalo, že prítomnosť daných plnív významne neovplyvní stupeň kryštalinity PE matric.

Štúdium mechanických vlastností ukázalo pozitívny vplyv grafitu na Youngov modul pružnosti ako aj pevnosť polymér/grafitových kompozitov. Naopak, vo všetkých prípadoch bol pozorovaný pokles ťažnosti ako aj húževnatosti

daných materiálov.

6L-13 VODIVÉ POLYMÉRNE KOMPOZITY S MODIFIKOVANÝMI SADZAMI

MÁRIA OMASTOVÁ a SILVIA PODHRADSKÁ

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,
842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolmaom@savba.sk*

V posledných dvoch desaťročiach vzrastá záujem o vodivé polymérne kompozity, v ktorých práve polyolefíny, vďaka svojim dobrým mechanickým vlastnostiam nachádzajú široké uplatnenie. Elektrickú vodivosť v kompozitoch zabezpečujú plnivá ako jemné kovové prášky, sadze, grafit, uhlíkové vlákna a tiež vodivé polyméry, najmä polypyrol a polyanilín.

Tento príspevok v návaznosti na predchádzajúce experimentálne práce prezentuje štúdium stability elektrickej vodivosti kompozitov polyetylénu so sadzami (PE/CB) a sadzami modifikovanými na povrchu polypyrolom (PPy) a polyanilínom (PANI). Kompozity sa sa tepelne namáhali v procese cyklického ohrievania a ochladzovania v rozsahu teplôt 16 °C až 145 °C v niekoľkých cykloch rýchlosťou 0.3 °C min⁻¹. Vodivosť kompozitov pri takomto spôsobe testovania mierne stúpa počas každého cyklu, ak teplota nepresiahne teplotu topenia polymérnej matrice. Tento efekt súvisí so zvýšením kryštalického podielu v PE matici ako to potvrdila DSC analýza. Zvýšenú tepelnú stabilitu vykazujú kompozity, ktoré obsahujú modifikované sadze. Vodivosť týchto kompozitov neklesá, ani pri zahrievaní do 145 °C, čo je 36 °C nad teplotu topenia PE matrice. Súvisí to zrejme s vytvorením vodivej polymérnej siete modifikovaného vodivého plniva, ktorá je tepelne stálejšia a odolnejšia, ako samotná vodivá sieť vytvorená z klastrov sadzí. Výsledky získane z TGA potvrdili vyššiu termálnu stabilitu kompozitov obsahujúcich modifikované sadze.

Táto práca vynikla s podporou VEGA grantu č. 2/1060/21.

6L-14 FUNKCIONALIZOVANÉ PS/PBA DISPERZIE S ČASTICAMI JADRO - OBAL

**ĽUDMILA ČERNÁKOVÁ, VIERA CHRÁSTOVÁ,
PETRA VOLFOVÁ a NAĎA PRÓNAYOVÁ**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: ludmila@chtf.stuba.sk*

Ekologické polymérne disperzie sú centrom záujmu mnohých výskumných prác. Emulzná polymerizácia, ktorou sa pripravujú, poskytuje veľa možností na modifikáciu ich vlastností, napríklad zavádzaním funkčných monomérov, ktoré sú schopné reakcií sieťovania, do štruktúry reťazcov už počas syntézy.

V práci bola pozornosť sústredená na štúdium štruktúry jadro-obalových častíc PS/PBA NMR metódou. Študovali sa vzorky, ktoré boli pripravené šaržovou polymerizáciou, semikontinuálnou dvojstupňovou syntézou a zo zmesi homopolymérov PS a PBA. Merania ukázali rozdiely medzi šaržovo pripravenou vzorkou, ktorá predstavuje štatistický kopolymér a semikontinuálne pripravenou vzorkou, kde sú zachované dve fázy prislúchajúce PS jadrú a PBA obalu. Podobne i pri mechanickej zmesi sú zachované dve fázy, na rozdiel od častíc s jadro-obalovou štruktúrou však nie je prítomný signál, pri 144.5–145 ppm, ktorý indikuje prítomnosť očakovaného kopolyméru PB-PBA.

Pri študovaní štruktúry PS-PBA disperzií funkcionalizovaných s *N*-metylolakrylamidom sa nepodarilo identifikovať funkčné skupiny, pretože ich koncentrácia bola veľmi nízka. Funkcionalizácia disperzií sa však prejavila na priebehu syntézy, vlastnostiach disperzií ako aj filmov z nich pripravených.

6L-15 ÚLOHA POLYMÉROV V TKANIVOVOM INŽINIERSTVE

**DUŠAN BAKOŠ^a, JÁN KOLLER^b,
LENKA KUKOLÍKOVÁ^a a PAVOL ALEXY^a**

*^aFakulta chemickej a potravinárskej technológie STU
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská
Republika, ^bCentrum popálenín a rekonštrukčnej chirurgie
Nemocnica Ružinov, Ružinovská 6, 826 06 Bratislava,
Slovenská Republika
e-mail: bakos@cvt.stuba.sk*

Biomedicínske inžinierstvo možno definovať ako interdisciplinárnu oblasť vedy, ktorá aplikuje inžinierske princípy a kvantitatívne metódy pre získanie nových poznatkov na rôznych úrovniach: genetickej, molekulovej, bunkovej, na úrovni tkanív, orgánov a systému. Cieľom biomedicínskeho inžinierstva je tiež vývoj nových materiálov, procesov, liečivých prípravkov, systémov pre diagnostiku, prevenciu a liečbu. V ostatnom desaťročí zaznamenávame enormný nárast komerčne dostupných biomateriálov na báze prírodných, či syntetických polymérov. Súbežne s tým rastie aj záujem o ďalší výskum a vývoj nových progresívnych biomateriálov, čo si vyžaduje interdisciplinárnu kooperáciu vedcov z rôznych vedných oblastí. Biomateriály sa používajú v terapeutických a diagnostických systémoch, ktoré prichádzajú do kontaktu s tkanivami a biologickými kvapalinami v organizme.

Veľmi progresívnou sa javí oblasť tkanivového inžinierstva. Dnes sú komercionalizované iba niektoré typy náhrad kože, no výskum už ponúka prvé výsledky širokej škály náhrad tkanív ako je chrupka, šľachy, kosti, cievy a srdcových chlopní. Veľa výskumných skupín pracuje na vývoji tzv. vitálnych orgánov, ako sú obličky, pečeň, pankreas a srdce.

Výskum a vývoj biomateriálov v SR je v začiatkoch a aj keď niektoré vedecké tímy sa zaoberajú parciálne základným výskumom biopolymérov (Chemický ústav SAV). Komplexnejšie sa problémom biomateriálového a tkanivového inžinierstva venuje pozornosť na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU. Špeciálna skupina sa vedľa

základného štúdia polymérnych zložiek a štruktúry nových materiálov, venuje riešeniu problémov, ktoré súvisia s vypracovaním technologických postupov výroby nových biomateriálov predovšetkým na báze prírodných polymérov ako kolagén, hyaluronan, chitín/chitozán a škrob. Pre plnenie programu je podstatnou veľmi efektívna a úzka kooperácia s klinickými pracovníkmi v Bratislave, kde prebieha biologické testovanie materiálov a ktoré zabezpečujú potrebnú spätnú väzbu pri ich ďalšom vývoji.

O doterajších úspechoch spoločného úsilia chemikov a lekárov hovoria dve komplexné riešenia biomateriálov. Prvým je výskum a vývoj dnes už komercializovanej novej implantačnej biokeramiky pre výplne kostných defektov, predstavujúcej kompozit hydroxyapatitu s kolagénom (BIOVAN K). Tento materiál sa osvedčuje najmä v stomatológii, v maxilofaciálnej chirurgii, v ortopédii a traumatológii, no jeho aplikácie sú oveľa širšie. Inými typmi biomateriálov sú biosyntetické náhrady kože na komplexov kolagénu alebo chitozán s hyaluronanom. Štúdiom sa realizuje spolu s Centrom popálenín a rekonštrukčnej chirurgie NsP Ružinov. Cieľom riešenia je príprava náhrady kože, ktorá by bola schopná sa trvalo prihojiť a kryť defekty po strate kožného krytu. V súčasnosti úspešne prebehla časť klinických testov.

Ďalší výskum a vývoj biomateriálov by mal rozšíriť škálu biodegradovateľných typov polymérov. Zo živočíšnych tkanív by bolo možné vypracovať technológiu získavania vysoko čistého elastínu, chondroitínsulfátu, fibrínu z krvnej plazmy, technológiu výroby chitozanu, biotechnologickou cestou výrobu ďalších typov alebo biotechnologicky vyrábaných polyhydroxyalkanoátov. Súbežne by sa mal rozpracovať program syntetických polymérov, ktoré sa dajú v oblasti biomateriálov využiť. Veľmi žiadané by boli biodegradovateľné polyméry vysokej čistoty ako je polymliečna a polyglykolová kyselina, polykaprolaktón, či ďalšie typy biodegradovateľných polyesterov. Z ďalších syntetických polymérov by sa jednalo najmä o vysoko čistý polyetylén a vysoko čisté polyetylénglykoly. Na takejto surovinovej báze by bolo možné vybudovať aj v Slovenskej republike veľmi atraktívne odvetvie výroby rôznych typov biomateriálov, ktoré by ovplyvnilo aj rozvoj farmaceutického priemyslu. Vedľa biomateriálov pre tkanivové inžinierstvo by na tomto polymérnom základe mohli vzniknúť polymérne kompozície pre enkapsuláciu liečiv a vývoj liečiv novej generácie s regulovaným a cieľeným uvoľňovaním liečiv.

6L-16 WATER – SOLUBLE – DERIVATIVES OF CELLULOSE; SURFACE ENERGY OF WATER SOLUTIONS AND SOLID GELS

**ALENA MACHÁČKOVÁ, MIROSLAVA FILGASOVÁ,
LUBOMÍR LAPČÍK, LUBOMÍR LAPČÍK, Jr.,
and PETR TOMEČEK**

*Institute of Physics and Mat. Engr., Faculty of Technology,
Tomas Bata University, Nam. T. G. M. 275, 762 72 Zlín, Czech
Republic
e-mail: machackova@ft.utb.cz*

Modern techniques have made ultra-clean surfaces of

liquids and solids and methods of analysing there available. Studies on such surfaces are yielding valuable information on the behaviour of liquids and solids that are contacted with other partners. The work in this field should be extended to include studies in which the surface is gradually built up to an industrially relevant surface. For this reason it has been studied an influence of thermal history, binary electrolyte concentration, and tenside small amount addition on the surface properties of cellulose derivatives solid gels and liquid solutions in water. Two methods of surface energy determinations were used: Wilhelm's tensometric method, and contact angle θ measurement according to F. M. Fowkes, W. Rabel, and S. Wu.

$$\sigma_{SG} = \left(\frac{G^{SG}}{A} \right)_{T,P,n} ; \sigma_{LG} = \left(\frac{G^{LG}}{A} \right)_{T,P,n} \quad (1)$$

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\sigma_{LG}}{(\sigma_{LG}^d)^{1/2}} = (\sigma_{SG}^p)^{1/2} + (\sigma_{SG}^p)^{1/2} \left[\frac{\sigma_{LG} - \sigma_{LG}^d}{\sigma_{LG}^d} \right]^{1/2} \quad (2)$$

It has been found that small amount addition of binary electrolytes (NaF, KBr, LiI, $c_{el} = 3.8 \cdot 10^{-4}$ mass %) slightly increases the total surface energy σ_{LG} value, whereas the same amount of tensides (sodium laurylsulphate, cetylpyridiniumbromide) strongly decreases the same property. There was recognised some self-organizing ability of the cellulose derivatives to form specific structures in the liquid surface connected with gaseous surroundings. The swelling angles $\Theta_{SG/LG}$ of liquid drops on the cellulose derivatives surface of the following compounds: 1 – bromonaphthalene, diiodomethane, formamide, and ethylenglycol were measured.

6L-17 MIKROKAPSULÁRNA MEMBRÁNA PRE ENKAPSULÁCIU A IMUNITNÚ OCHRANU TRANSPLANTOVANÝCH BUNIEK: VÝZNAMNÁ ÚLOHA PRE POLYMÉRNÚ CHÉMIU

IGOR LACÍK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: igor.lacik@savba.sk*

Polymérna mikrokapsula cieleňá pre imunitnú ochranu transplantovaných živých buniek predstavuje jednoduchý princíp separácie buniek od imunitného systému semipriepustnou membránou. Tento princíp však zahrňuje množstvo zásadných biologických, chemických a fyzikálnych požiadaviek pre klinické testy, ktoré zatiaľ nebolo možné dosiahnuť a tak naplniť sľuby poskytnutia liečby cukrovky pre širokú populáciu vyslovené pred cca 10 rokmi¹.

Doteraz sa najviac využíva princíp prípravy kapsúl tzv. polyelektrolytovou komplexáciou vzhľadom na jednoduchosť, kapacitu a mierne prodmienky prípravy, ktoré nemajú negatívny vplyv na enkapsulované bunky. V posledných rokoch sa konečne do popredia dostáva názor, že skutočný vývoj tejto oblasti vyžaduje malé kroky s dôkladným pochopením procesu pre možnosť nastavenia jednotlivých parametrov dovoľujúcich

identifikáciu príčin v prípade neúspechu transplantácie enkapsulovaných buniek. Tento postup predstavuje aktívne prepojenie diverzných vedných oblastí, v ktorých polymérna chémia zohráva zásadnú úlohu. V prednáške sú prezentované požiadavky a princípy, ktoré je potrebné dodržať z hľadiska 1. - výberu a vlastností polymérov a 2. - nastavenia procesu pri vzniku mikrokapsule s membránou s požadovanými vlastnosťami, ktoré by mali zabezpečiť dlhodobú imunitnú ochranu enkapsulovaných buniek.

Táto práca bola čiastočne podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky prostredníctvom finančnej podpory č. APVT-20-016002.

LITERATÚRA

1. Orive G. *et al.*: Nature Med. 9, 104 (2003).

6L-18

VPLYV STUPŇA HYDROLÝZY A KONCENTRÁCIE OCTANU SODNÉHO NA DEGRADÁCIU POLYVINYLALKOHOLU

SILVIA HANZELOVÁ, BARBORA ŠIMKOVÁ, VERONIKA FULEOVÁ, ANNA NAHÁLKOVÁ a PAVOL ALEXÝ

*Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra plastov a kaučuku, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: szilvi@orangemail.sk*

Medzi významné vlastnosti polyvinylalkoholu (PVAL) patrí biodegradovateľnosť a dobrá rozpustnosť vo vode, ktorá je rozdielna v závislosti od stupňa hydrolyzy. Veľkou nevýhodou polyvinylalkoholu počas termického spracovania, najmä extrúziou je, že pomerne ľahko podlieha degradačným procesom. Zvýšenie termickej stability polymérov sa obyčajne dosahuje prídavkom termických stabilizátorov, ktoré zabraňujú degradácii polyméru počas spracovania. Pre PVAL doposiaľ nebol v literatúre popísaný presný mechanizmus degradácie ani žiadne stabilizačné systémy. V našej práci sme sledovali vplyv stupňa hydrolyzy a koncentrácie octanu sodného na termickú stabilitu PVAL pomocou termogravimetrickej analýzy. Doposiaľ je všeobecne akceptované, že octan sodný, ktorý je prítomný prakticky v každom priemyselne vyrobenom polyméru ako zbytok z hydrolyzačných reakcií katalyzuje degradáciu PVAL. Jeho katalyzačný účinok sa eliminuje ekvimolárnym prídavkom minerálnej kyseliny, aby sa zlepšila spracovateľská stabilita polyméru¹. Počas našich experimentov sme však zistili, že octan sodný nemá vplyv na termickú degradáciu PVAL ani pre čiastočne hydrolyzované, ani pre vysokohydrolyzované typy PVAL. Nie je preto potrebné reziduá octanu sodného v komerčných typoch PVAL odstraňovať. Naopak podstatne výraznejší vplyv na stabilitu PVAL má obsah zbytkových acetátových skupín, pričom polyméry s vyšším obsahom acetátových skupín v porovnaní s polymérmí s nižším stupňom hydrolyzy sa javia ako stabilnejšie. Predpokladáme, že dochádza k odštepovaniu kyseliny octovej, ktorá pri degradácii vinylacetátových jednotiek môže jednak reesterifikovať OH

skupiny PVAL, a takisto môže dochádzať k nárastu molekulovej hmotnosti. Uvedené predpoklady boli potvrdené termogravimetrickými meraniami a stanovením molekulovej hmotnosti polymérov podrobených termickému namáhaniu.

Projekt bol riešený v rámci grantu VEGA 1/0283/03.

LITERATÚRA

1. EP, 0415357 B1, (1990).

6L-19

VPLYV MODIFIKÁCIE NA FYZIKÁLNE STARNUTIE POLY(3-HYDROXYBUTYRÁTU)

GIZELA MIKOVÁ, IVICA JANIGOVÁ a IVAN CHODÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolgimi@savba.sk*

Biodegradovateľné polyméry sa dostávajú do popredia záujmu výskumu vzhľadom na potenciál pri riešení problémov týkajúcich sa životného prostredia, ktoré sú spojené najmä s likvidáciou syntetických odpadov, prípadne ich recykláciou. Do tejto skupiny materiálov je zaradovaný aj poly(3-hydroxybutyrát) (PHB). Bakteriálny PHB je úplne biodegradovateľný polyester s termoplastickými vlastnosťami, ktorý je však pre praktické použitie nedostatočne húževnatý a z dôvodu fyzikálneho starnutia s časom skladovania dochádza k ďalšiemu poklesu húževnatosti. Zároveň polymér veľmi rýchlo termicky degraduje už pri teplotách okolo teploty topenia. Metódy pre zlepšenie vlastností chemickou, alebo fyzikálnou modifikáciou zahŕňujú napríklad zníženie T_m polyméru, čím sa rozšíri rozsah spracovateľnosti. Inou možnosťou je zníženie T_g , ktoré v konečnom dôsledku spôsobuje nárast predĺženia pri pretrhnutí, teda ťažnosti.

V práci sme sledovali vplyv technológie spracovania a modifikácie PHB na zmeny mechanických a dynamickomechanických (DMTA, DSC) vlastností v závislosti od doby skladovania polyméru pri laboratórnych podmienkach a v prostredí vodných pár. Modifikovaný PHB predstavujú zmesi s aditívami (nukleačné činidlá: bórnitrid, kyselina boritá, plastifikátor: triacetín) a zmesi s poly(ϵ -kaprolaktónom) (PCL). Na kompatibilizáciu zmesi PHB/PCL sme použili termické sieťovanie pomocou organického peroxidu (terc-butylperbenzoát) za prítomnosti koagenta sieťovania (trialkylcyanurát). Sieťovanie je do istej miery vhodnou cestou ako ovplyvniť mechanické vlastnosti materiálov na báze PHB a zároveň prispieť k ich termickej stabilizácii. Významnou mierou k celkovým vlastnostiam týchto materiálov prispieva technológia spracovania a tiež podmienky ich skladovania.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA č. 2/1060/21 a VEGA č. 2/3054/23.

6L-20**KOMPENZÁCIA ADSORPCIE A STÉRIKÉHO VYLUČOVANIA PRI DELENÍ OHYBNÝCH A MENEJ OHYBNÝCH POLYMÉROV DO PÓROV****ZUZANA ŠKRINÁROVÁ a PETER CIFRA***Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: zuzana.skrinarova@savba.sk*

Na správanie makromolekúl vplyva ich chemická štruktúra ale aj ich veľkosť a molekulová architektúra. Pri ich štúdiu treba brať do úvahy veľmi rozdielne dĺžky a časy. Je zložitý vytvoriť modely, ktoré by opisovali všetky vlastnosti. Túto rôznorodosť je vidieť aj pri skúmaní polymérov na počítači.

Na štúdium dlhých makromolekúl a systémov z nich môžeme použiť metódy, ktoré zanedbávajú štruktúrne detaily reťazcov. V nich sa makromolekula modeluje ako reťazec s rôznymi interakciami a hovoríme o tzv. univerzálnych vlastnostiach. Sem patria molekulové simulácie (Monte Carlo metóda a molekulová dynamika). Výhodou simulácií je, že sa nimi dajú študovať aj komplexné systémy bez zjednodušenia, ktoré pri ich štúdiu používajú teoretické metódy zavedené vo forme rôznych aproximácií v teórii (stredné pole a pod.). Smerom k experimentom majú tú výhodu, že môžeme oddelene študovať rôzne vplyvy na správanie makromolekúl a posúdiť ich relatívnu dôležitosť a spolupôsobenie pre celkové vlastnosti polyméru.

V našej práci sme študovali kompenzáciu adsorpcie a stérického vylúčenia makromolekúl s rôznou tuhosťou pri ich delení do pórov. Tento jav je dôležitý v kvapalinovej chromatografii pri kritických podmienkach, ktorá sa používa pri delení komplexných polymérnych systémov. Adsorpcia a stérické vylúčenie však majú rozdielny pôvod (entalpický a entropický), a preto je namiesto otázka, či kompenzácia nastáva v širokej oblasti hodnôt molekulovej hmotnosti. Preto sme si vybrali na štúdium tohto problému reťazce s veľkou dĺžkou (od 100 do 10 000 pre ohybné reťazce a od 100 do 1 000 pre semiflexibilné reťazce).

*Táto práca vznikla s podporou grantu Vega 2/3013/23.***6L-21****NOVÉ KOMBINOVANÉ SVETELNÉ A TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRE POLYOLEFÍNY****ŠTEFAN CHMELA^a, JAROSLAV MOSNÁČEK^a, CSABA KÓSA^a a WOLF HABICHER^b***^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bInstitute of Organic Chemistry, Dresden University of Technology, 01 062 Dresden, Germany
e-mail: upochme@savba.sk*

Polymérne materiály, najmä polyolefíny degradujú účinkom svetla, tepla a kyslíka. Mechanizmus degradácie je radikálový proces vedúci k rôznym oxidačným produktom, ktorého výsledkom je zhoršovanie resp. strata fyzikálnych a mechanických vlastností. Degradácia polymérov môže byť

účinne inhibovaná prídavkom malých množstiev (0.1–0.5 hmot. %) stabilizátorov. Spracovanie polymérov si vyžaduje kvôli vysokej teplote (polypropylén cca. 200 °C), mechanickému namáhaniu a prítomnosti kyslíka použitie procesných stabilizátorov. Najčastejšie sa používajú deriváty rôzne substituovaných fenolov alebo fosfity. Stéricky tienené aminy – HAS (Hindered Amine Stabilizers) sú v súčasnosti najúspešnejšou triedou svetelných a čiastočne aj tepelných stabilizátorov s dlhou dobou pôsobenia. Obyčajne sa do polyméru pridáva zmes procesného a dlhopôsobiaceho stabilizátora. Nevýhodou použitia zmesi nízkomolekulových stabilizátorov je ich značná fyzikálna strata, nerovnomerná distribúcia v polyméri a obmedzená znášateľnosť. Jedným zo spôsobov riešenia týchto problémov je použitie viacfunkčného stabilizátora spojením dvoch alebo viacerých stabilizačných štruktúr do jednej molekuly. Takáto kombinovaná molekula má jednak vyššiu molekulovú hmotnosť a tým omnoho nižšiu prchavosť. Ďalšou výhodou môže byť synergický efekt. V tejto práci sa zaoberáme prípravou a štúdiom stabilizačnej účinnosti niekoľkých sérií kombinovaných stabilizátorov. Jedná sa o kombináciu rôznych stéricky tienených aminov – HAS s rôznymi fenolmi. Ako spojovací článok sme použili diizokyanáty. Pripravené deriváty boli testované ako svetelné a tepelné stabilizátory v polypropyléne.

*Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/2042/22.***6L-22****MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYAMIDOVÝCH MATERIÁLŮ****JIŘÍ BROŽEK, IRENA PROKOPOVÁ a JAN RODA***Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika
e-mail: Jan.Roda@vscht.cz*

Polyamid 6 (PA6) - polymer ϵ -kapolaktamu (KL) - je najrozšírenejší polyamidový materiál a základný priemyslové vyrábaný alifatický polyamid. Je výbornou vláknašskou surovinou a patrí tiež medzi veľmi žadané konstrukčné (inžénymrské) termoplasty, jejichž podíl již přesahuje 30 % celkové spotřeby PA6.

Stálý zájem o polyamid 6, plynoucí hlavně z očekávaného až 8 %-ního ročního nárůstu spotřeby konstrukčního PA6, neodkladně vyvolává nutnost studia cílené modifikace a hledání cest přípravy materiálu s žádanými vlastnostmi. Polymerační odlévání za využití aniontové polymerace, používané pro přípravu odlitků různého tvaru i velikosti, patří také mezi stále se rozvíjející technologie.

Polyamid 6 má ceněné pevnostní charakteristiky a povětrnostní stálost, avšak jistou komplikací je zřetelný pokles houževnatosti při minusových teplotách. Zlepšení houževnatosti PA6 využívá stejného principu jako u řady dalších plastů, vytvoření diskretní elastické fáze o vhodné velikosti částic, čehož lze u polyamidu dosáhnout kromě jiného i tvorbou blokových kopolymerů PA6-elastomer. Ve spolupráci s Kaučuk Kralupy, a.s. byl vyvinut modifikátor houževnatosti na bázi α, ω -dihydroxypolybutadienu. Funkcionalizací byly telechelické polybutadieny terminovány *N*-acyllaktamovými skupinami,

kteří jsou propagačními centry pro tvorbu bloků PA6 aniontovou polymerací.

Fázová separace polybutadienu (PBD) v polyamidové matici pozitivně ovlivňuje houževnatost, kterou lze regulovat obsahem zabudované elastomerní fáze a připravovat tak materiály na míru - v současné době probíhá ověřování přípravy v průmyslovém měřítku. Řádový nárůst houževnatosti je doprovázen poklesem tuhosti materiálu, přesto lze pro různé aplikace nalézt takové koncentrace zabudovaného PBD, kdy lze požadované mechanické vlastnosti rozumně vyvážit.

Zajímavé modifikované materiály mohou být syntetizovány aniontovou kopolymerací ε -kapolaktamu (KL) s ε -kapolaktonem (KLO). Vzhledem k zabudování laktonových (esterových) jednotek do kopolymeru je možné ovlivňovat nejen mechanické vlastnosti vznikajících poly(amidesterů), ale též jejich citlivost k (bio)degradaci.

Na počátku polymeračního procesu dochází k preferenční polymeraci KLO a tvorbě poly(ε -kapolaktonu). Esterové skupiny reakcí s laktamovým aniontem vytváří růstová centra pro následnou polymeraci KL, pochopitelně významnou měrou pro tvorbu poly(amidesteru) přispívají výměnné transacylační reakce. Proto kopolymery na bázi KL/KLO vykazují pouze jednu teplotu tání, což potvrzuje statistický charakter kopolymeru. Při syntéze se jedná vlastně o vzácné vyvážení propagačních a vedlejších transreakcí.

Tato zjištění nabízejí další možnosti modifikace PA6 - aniontovou polymerací CL v přítomnosti vhodných polyesterů, v současné době tento proces studujeme nejen pro možné modifikace, ale i pro zpracování odpadů.

Modifikace vlastností polyamidu 6 (PA6) lze dosáhnout i známou kopolymerací laktamů s rozdílnou velikostí cyklu. V současné době přicházejí v úvahu dva průmyslově dostupné laktamy - ε -kapolaktam (KL) a ω -laurolaktam (LL). Přestože základní rysy aniontové kopolymerace byly již publikovány, pokračovali jsme v detailním rozboru kopolymerace - vedení poznatkem, že na průběh aniontové polymerace má zásadní vliv typ použitého iniciátoru. Za využití vhodného iniciátoru byla prokázána souběžná tvorba dvou kopolymerů odlišného složení a vlastností. Struktura růstových center a participace výměnných transacylačních reakcí bude asi vhodným výchozím bodem pro vysvětlení strukturní heterogenity produktu.

Pozornost byla věnována i některým dalším aspektům aniontové polymerace a kopolymerace KL, které mohou být uplatněny v technice polymeračního odlévání, oblíbené a dlouho známé metodice pro přípravu PA6 výrobků (odlitků). Jak bylo naznačeno i v současné době je možné detailní analýzou již známých poznatků najít nové možnosti modifikace materiálů jako je PA6.

Tato práce vznikla s podporou grantu MŠMT CEZ 22310000201 a částečně s podporou grantu GA ČR č. 203/03/0508.

6L-23 POLYMERACE ALKENŮ KATALYZOVANÁ DIIMINOVÝMI KOMPLEXY NIKLU A PALADIA

**JAN MERNA, JAROSLAV CIHLÁŘ
a MILOSLAV KUČERA**

*Ústav chemie materiálů, Vysoké učení technické v Brně,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: merna@fch.vutbr.cz*

Komplexní sloučeniny přechodových kovů 8.-10. skupiny, zejména komplexy niklu, byly vzhledem k jejich citlivosti k přenosovým reakcím donedávna známy zejména jako efektivní oligomerační katalyzátory (Shell Higher Olefin Process). Brookhartovi a kol. se podařilo volbou vhodného ligandového pole vyvinout novou skupinu nemetalocenových diiminových katalyzátorů poskytujících vysokomolekulární produkty¹. Ve srovnání s klasickými metalocenovými katalyzátory, mají komplexy niklu a paladia nižší oxofilitu, což je předurčuje k dosud ojedinělé schopnosti katalyzovat koordinační (ko)polymerace polárních monomerů. Specifického mechanismus polyreakce (chain-walking) navíc vede ke vzniku větvených produktů i při polymeraci samotného ethylenu. Přestože mechanismus polymerace alkenů katalyzované niklovými a paladiiovými diiminovými komplexy byl studován velmi důkladně¹, bylo dosud provedeno jen několik kinetických studií². Cílem této práce je kinetická studie vlivu struktury katalyzátoru a reakčních podmínek na polymeraci hex-1-enu katalyzovanou diiminovými komplexy paladia a niklu. Rychlost polymerací byla stanovena gravimetricky, dále byla vyvinuta metodika pro GC stanovení konverze a ke sledování polymerace byla využita dilatometrie. Získané polymery byly charakterizovány NMR spektroskopii a DSC, molární hmotnosti byly určeny SEC. Měření potvrzují dosud publikované výsledky a rozšiřují je v oblasti polymerace vyšších alkenů.

Autoři děkují za finanční podporu projektu COST D17.10.

LITERATURA

1. Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6414 (1995).
2. Simon L. C. *et.al.*: *J. Mol. Catal. A, Chemical* **165**, 55 (2001).

6L-24

OLFAKTORICKÉ TESTY KOMPONENT LEPU A EXTERNE PRIDANÝCH ATRAKTANTOV VO VZŤAHU K SYNANTROPNÝM DVOJKRÍDLOVCOM**ŠTĚPÁN FLORIÁN^a, IGOR NOVÁK^a, MILAN KOZÁNEK^b, EUBOMÍR VIDLIČKA^b a MÁRIA ŠİVOVÁ^a**

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav zoológie SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolflor@savba.sk

Stratégia boja proti muche domácej a ostatným synantropným dvojkridlovcom má viacero podôb. V porovnaní s ostatnými hmyzími škodcami využitie insekticidov v kontrole populácií dvojkridlovcov je možné len v obmedzenom rozsahu, predovšetkým mimo uzavretých priestorov. V uzavretých priestoroch je nutné používať alternatívne metódy, ktoré neohrozujú zdravie ľudí. Efektívnym spôsobom likvidácie hmyzu v uzavretých priestoroch je využívanie leповých pásov, alebo rozličných návnad kombinovaných s insekticidmi. Úspešný leповý pás musí spĺňať niekoľko základných požiadaviek. Na jeho prípravu je nutné použiť dlhodobo nevysychavý lep, ktorý dokáže uchytiť a fixovať hmyz už pri prvom kontakte s odchyťovým pásom. Použitý lep zároveň musí byť pre hmyz pachovo inertný, t. j. nesmie obsahovať komponenty vykazujúce repelentný účinok. Efektivitu leповého pásu je možné výrazne zvýšiť kombináciou s jedným alebo viacerými atraktantami. Z literatúry poznáme viacero látok, u ktorých bola zistená väčšia alebo menšia atraktivita pre dospelcov dvojkridlovcov. Tieto látky možno rozdeliť do dvoch skupín – 1. - izolované chemické látky, 2. - zmesi látok, vznikajúce napr. ako medzi- alebo finálne produkty pri rozličných typoch potravinárskej výroby. Určitou nevýhodou je, že mnohé doposiaľ olfaktoricky (orientácia na vôňu) testované látky majú nepríjemnú vôňu pre človeka.

V práci boli olfaktoricky hodnotené komponenty nevysychavého na tlak citlivého lepu na báze a PP, aj niektorých atraktantov vo vzťahu k *Musca domestica* ako najvýznamnejšieho škodcu zo synantropných dvojkridlovcov.

Prca vznikla s podporou grantu VEGA (grant.č. 2/1029/21).

6L-25

NIEKTORÉ ASPEKTY KINETIKY RADIKÁLOVEJ POLYMERIZÁCIE KYSELINY AKRYLOVEJ VO VODE: RÝCHLOSTNÁ KONŠTANTA TERMINÁCIE A VYTVARANIE ASOCIÁTOV**SILVIA KUKUČKOVÁ^{a,b}, IGOR LACÍK^{a*}, SABINE BEUERMANN^b a MICHAEL BUBACK^b**

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika ^bInstitute of Physical Chemistry, Georg-August University Göttingen, Tammannstrasse 6, 37077 Göttingen, Germany
e-mail: kukuckovasilvia@hotmail.com, igor.lacik@savba.sk

V posledných troch rokoch sa začala venovať značná pozornosť získaniu presných hodnôt rýchlostných konštánt radikálovej polymerizácie vodorozpustných monomérov vo vodnej fáze, z ktorých najvýznamnejšie miesto má kyselina akrylová. Pulzná laserová polymerizácia v kombinácii s gélovou permeačnou chromatografiou (PLP-SEC) sa používa pre získanie rýchlostnej konštanty propagácie, k_p , a jedno-pulzová pulzná laserová polymerizácia (SP-PLP) v kombinácii s časovo-rozlišiteľnou NIR spektroskopiou pre určenie rýchlostnej konštanty terminácie, k_t (cit.¹).

PLP-SEC bola úspešne zavedená pre polymerizáciu kyseliny akrylovej vo vode². Tým sa otvorila možnosť štúdia k_t , čo je predmetom danej prednášky, v závislosti od koncentrácie monoméru, konverzie a stupňa neutralizácie. Druhou témou prednášky je štúdium asociácie kyseliny akrylovej vo vodnej fáze pomocou Ramanovej spektroskopie. Rôzne typy asociovaných foriem môžu vykazovať rôznu reaktivitu. Preto je nevyhnutné poznať formy, v ktorých sa monomér a polymér v polymerizačnom systéme nachádzajú a porovnať tieto údaje s nameranými rýchlostnými konštantami.

Prvá autorka týmto ďakuje za finančnú podporu European Graduate School (Microstructural Control In Free-Radical Polymerization).

LITERATÚRA

1. Beuermann S.: Buback M. Prog. Polym. Sci. 27, 191 (2002).
2. Lacík I., Beuermann S.: Buback M.: Macromolecules 34, 6224 (2001).

6L-26

REZIDUÁLNA NENASÝTENOSŤ V POLYMÉROVÝCH SIETACH PRIPRAVENÝCH RADIKÁLOVOU POLYMERIZÁCIU MULTIFUNKČNÝCH MONOMÉROV**JURAJ PAVLINEC**

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolpav@savba.sk

Fotoiniciácia pri nízkych teplotách sa uprednostňuje pri syntéze polymérových sietí radikálovou polymerizáciou

vinylových monomérov. Dôvodom je ľahké ovládanie rýchlosti a miesta reakcie. Rýchla iniciácia polymerizácie spôsobuje takmer okamžité stuhnutie systému. S postupujúcou reakciou nastáva znižovanie pohyblivosti segmentov siete čo brzdí difúziu monoméru a zapríčiňuje neúplné zreagovanie dvojitých väzieb. Jedná sa o nezreagované dvojité väzby naviazané na vytvorenú sieť, jednak o dvojité väzby nezreagovaného monoméru pevne uviaznutého v polymérovej sieti. Tento jav má všeobecnú platnosť a významne sa uplatňuje v sieťach s vysokou hustotou priečných väzieb. Z hľadiska dlhodobej stability produktu je potrebné reziduálnu nenasýtenosť minimalizovať. Siete pripravené z vhodných organických viacfunkčných monomérov sú sice charakterizované vysokou konverziou dvojitých väzieb, okolo 85 %, ale vytvorená sieť obsahuje nezreagovaný monomér. Naopak siete pripravené z metakrylátom modifikovaných siloxanových štruktúr obsahujú pod 1 % rozpustných substancií, ale nenasýtenosť okolo 20 %.

Pri štúdiu polymérových sietí pripravených z makromonomérov, metakrylátom modifikovaných trietoxysiloxanových polykondenzátov, pri ich kopolymerizácii s čisto organickými metakrylátmi, sme pozorovali synergický efekt vyznačujúci sa pri vzniku siete: i/ znížením zvyškovej nenasýtenosti organosiloxanovej zložky, ii/ zvýšením konverzie metakrylátového komonoméru, druhej zložky polymerizačnej násady. Polymérové siete tohto typu sa približujú svojimi vlastnosťami súčasným vysokým nárokom na matrice pre polymérové dentálne výplne.

Túto prácu podporil IVOCLAR VIVADENT, AG, Schaan, Liechtenstein.

6L-27 NOVÉ SVETLOCITLIVÉ POLYMÉRY OBSAHUJÚCE AZOBENZÉNOVÚ SKUPINU NA BÁZE CYKlickÝCH IMINOÉTEROV

JURAJ KRONEK^a, JOZEF LUSTOŇ^a a FRANK BÖHME^b

^aÚstav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 84236 Bratislava, Slovenská republika, ^bInstitut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe Str. 6, 01 069 Dresden, Germany
e-mail: Juraj.Kronek@savba.sk

Materiály reagujúce so slnečným žiarením majú široké uplatnenie vo viacerých oblastiach technológie polymérov. Príkladmi na aplikáciu sú fotorezisty a iné materiály pre litografiu, materiály vhodné pre prenos informácie a energie a iné.

Interakciu so žiarením poskytujú polyméry obsahujúce rôzne funkčné skupiny, avšak najdôležitejším predstaviteľom svetlocitlivých materiálov sú polyméry obsahujúce konjugovaný systém nenasýtených väzieb. Do tejto skupiny materiálov možno zahrnúť polyméry obsahujúce nenasýtenú -C=C- väzbu, azoskupinu -N=N- alebo azometínovú skupinu -C=N-. Naše úsilie bolo zamerané na prípravu polymérov obsahujúcich azobenzénovú skupinu v hlavnom reťazci¹ alebo značkováním komoditných polymérov^{2,3}.

Polyméry obsahujúce azobenzénovú skupinu boli pripravené kationovou polymerizáciou monomérov

obsahujúcich 2-oxazolinový cyklus, azobenzénovú jednotku a alkoxy skupiny s rôznou dĺžkou alkylového reťazca. Kationové polymerizácie sa robili v tavenine alebo v roztoku vysokovrúcich rozpúšťadiel. Polymerizáciu sa získali poly(N-acetyletylénimíny) a ich štruktúra sa zistila pomocou ¹H a ¹³C NMR spektroskopie. Pripravené polyméry predstavujú nové amfifilné a svetlocitlivé materiály. Ich fotochemické vlastnosti boli študované UV spektroskopiou.

LITERATÚRA

1. Kronek J., Lustoň J., Böhme F., Komber H.: *Book of Abstract of World polymer congress.* IUPAC Macro, Warsaw 2000, p. 858.
2. Lustoň J., Kronek J., Böhme F., Komber H.: *Macromol. Symp.* 164, 105 (2001).
3. Kronek J., Lustoň J., Böhme F., Komber H.: *Macromol. Symp.* 170, 301 (2001).

6L-28 ZHÁŠANIE FLUORESCENCIE PYRÉNU AKO TECHNIKY PRE CHARAKTERIZÁCIU NAPUČIAVANIA VZÁJOMNE PENIKNUTÝCH SIETÍ TYPU POLYETYLÉN/POLY(STYRÉN-CO- BUTYLMETAKRYLÁT)

**MARTIN DANKO, PAVOL HRDLVIČ
a EBERHARD BORSIG**

Ústav polymérov, Slovenská Akadémia Vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolhrdl@savba.sk

Monitorovanie v reálnom čase zhášania monomérovej fluorescencie pyrénu viazaného ako značka (1-pyrenyl)metyl metakrylát PyMMA a 4-(1-pyrenyl)methoxy metyl styrén PyMMS do IPN systému kyslíkom v rozpúšťadle sa využilo na charakteristiku jeho napučievania. Vzájomne preniknutá sieť (IPN systém) bola zložená z polyetylénu a kopolyméru poly(styrén-co-butylmetakrylát) a mala rôznu hustotu siete. Tento systém sme charakterizovali v našich predchádzajúcich prácach¹⁻³. Krivky zhášania kyslíkom pyrénového chromofóru sa fitovali k monoexponenciále podľa II. Fickovho zákona. Odhadnutý difúzny koeficient kyslíka v systéme bol v rozsahu 1–10x10⁻⁶ cm² s⁻¹ v závislosti na použitom rozpúšťadle a fáze IPN systému v ktorom bola viazaná značka. Hustota siete IPN systému prakticky neovplyvňovala proces zhášania.

Autori ďakujú Grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu cez grant 2/3002-23.

LITERATÚRA

1. Danko M., Hrdlovič P., Borsig E.: *J. Macromol Sci, Pure Appl. Chem.* A 38, 467 (2001).
2. Kósa C, Danko M, Fiedlerová A, Hrdlovič P, Borsig E, Weiss R. G.: *Macromolecules* 34, 2673 (2001).
3. Danko M., Hrdlovič P., Borsig E.: *Polymer* 44, 389 (2003).

6L-29 MOŽNOSTI NÁHRADY POLYMÉRNEJ SÍRY VO VULKANIZAČNÝCH SYSTÉMOCH

JÁN KRAJČÍK, MILAN OLŠOVSKÝ a JANA VAJDOVÁ

*Fakulta priemyselných technológií TnUAD, T. Vansovej
1054/45, 020 32 Púchov, Slovenská republika
e-mail: janavajdova@alva.sk, jan.krajcik@zoznam.sk*

Kopolymérne zlúčeniny cyklooktamérnej síry s nenasýtenými kyselinami a ich derivátmi, diénmi pyrolýznej C₅ frakcie, oligomérmí 1,3-butadiénu sa ukazujú ako nové vulkanizačné činidlá^{1,2}. Odstraňujú nedostatky ako je „vykvetanie“ pri použití cyklooktamérnej síry, zlé dispergovateľnosť a zvýšenú výbušnosť v zmesi so vzduchom ako cyklooktamérnej, tak aj polymérnej síry, a to všetko pri zachovaní dobrých reologických vlastností gumárenských zmesí a fyzikálno-mechanických vlastností pripravených vulkanizátov. Keďže na Slovensku je dostatok elementárnej (cyklooktamérnej) síry, hlavne z Clausovho procesu v a. s. Slovnaft Bratislava, a je pomerne lacná, skúmali sme spôsoby jej čo najväčšieho ekonomického a technologického zhodnotenia na prípravu kopolymérov síry ako vulkanizačného činidla. Všetky používané suroviny sú navyše prijateľné aj z environmentálneho hľadiska, čo je dnes tiež nezanedbateľný parameter.

Prezentujú sa konkrétne výsledky prípravy kopolymérnej síry, pripravovanej kopolymerizáciou cyklooktamérnej síry s diénmi pyrolýznej C₅ frakcie, oligomérmí 1,3-butadiénu a nenasýtenými karboxylovými kyselinami repkového oleja.

Vulkanizáty pripravené s kopolomérmí síry ako vulkanizačným činidlom majú z hľadiska spracovateľských a vulkanizačných charakteristík lepšie hodnoty ako polymérna síra a taktiež fyzikálno-mechanické vlastnosti sú veľmi dobre porovnateľné s polymérom sírou.

LITERATÚRA

1. Macho V., Jureček E., Komora L., Michálek J.: *13. Slovak Rubber Conference, Púchov 2001.*
2. Macho V., Vajdová J., Krajčík J., Komora L., Štubňa M., Michálek J.: *14. Slovak Rubber Conference, Púchov 2002.*

6L-30 VPLYV PRÍRODNÝCH PLNÍV NA VLASTNOSTI GUMÁRENSKÝCH ZMESÍ A VULKANIZÁTOV

**ZUZANA KRAMÁROVÁ^a, MIROSLAV KRŠIAK^b,
EUGEN ŠPIRK^b, IVAN CHODÁK^a, IVAN HUDEC^b,
PAVOL ALEXY^b a PETER BUGAJ^b**

*^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
^bFakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Katedra plastov a kaučuku, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: zuzana.kramarova@post.sk*

Gumárenské výrobky nachádzajú široké uplatnenie v technickej praxi. Rôznosť ich aplikácie si vyžaduje aj variabilitu, meniteľnosť a nastaviteľnosť ich vlastností v závislosti od konkrétneho použitia. Potrebné vulkanizačné, fyzikálno-mechanické vlastnosti, odolnosť voči chemikáliám, starnutiu či špeciálne vlastnosti kaučukových zmesí a vulkanizátov možno dosiahnuť vhodným výberom kaučuku alebo ich kombináciou a najmä prídavkom gumárenských chemikálií - aditív, ktoré významne ovplyvňujú úžitkové vlastnosti výrobkov. Medzi aditíva zaraďujeme látky tvoriace vulkanizačný systém, ochranný systém, plnivá a ostatné, špeciálne prísady.

Možnosť modifikácie vlastností gumárenských zmesí na báze butadiénstyrenového kaučuku bez oleja bola prešetrená v rámci modelových systémov použitím biologicky odbúrateľných polymérov ako plnív a zmenou dávkovania vulkanizačného systému. V práci bol použitý prírodný kukuričný škrob a nízkomolekulový peptid hydrolyzát kolagénu. Vulkanizačný systém tvorila mletá síra, sulfenamidový a difenylguanidínový urýchľovač.

Okrem základných vulkanizačných a mechanických vlastností bola sledovaná aj sieťová hustota vulkanizátov v závislosti od obsahu plniva a meniaceho sa zloženia vulkanizačného systému. Hydrolyzát kolagénu výrazne skracoval spracovateľskú bezpečnosť a optimálny čas vulkanizácie. Wolffovou metódou bol dokázaný stužujúci efekt škrobu. Obe plnivá zlepšujú mechanické vlastnosti vulkanizátov.

6P-01**ANIONTOVÁ KOPOLYMERACE ϵ -KAPROLAKTAMU
A ω -LAUROLAKTAMU****JAN BUDÍN, JIŘÍ BROŽEK a JAN RODA***Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika
e-mail: budinj@seznam.cz*

Polyamid 6 (PA6) je ceněný materiál pro přípravu kvalitních vláken, ale i jako konstrukční materiál. Pro řadu použití tohoto inženýrského plastu je nutné jeho vlastnosti dále modifikovat. Jednou z možných cest je jeho chemická modifikace - kopolymerace. Kopolymerací laktamů s rozdílnou velikostí kruhu, t.j. rozdílných délek methylenové sekvence, lze dosáhnout výrazné změny užitečných vlastností polyamidů a tím rozšíření palety jejich využití. Velikost laktamového cyklu neurčuje jen jeho napětí, ale také prostorové uspořádání a konformaci amidové vazby a v důsledku také charakter jeho interakce s kyselou nebo bazickou složkou iniciačního polymeračního systému.

V této práci byla pozornost soustředěna na studium aktivované aniontové kopolymerace jediných dvou průmyslově dostupných laktamů - ϵ -kaprolaktamu (KL) s ω -laurolaktamem (LL). Jako iniciační systém byly zvoleny ϵ -kaprolaktam-magnesiumbromid (KLMgBr) nebo ϵ -kaprolaktamát sodný (KLN_a) v kombinaci s aktivátorem *N*-benzoyl- ϵ -kaprolaktamem (BzKL). Materiály získané při iniciaci KLMgBr měly velice neočekávanou vlastnost - vykazovaly dva zřetelné endotermie tání s maximy ~140 a ~210 °C. Materiály získané při iniciaci KLN_a vykazovaly pouze jeden endoterm v oblasti ~130 °C. Vnitřní heterogenita materiálu připraveného za iniciace KLMgBr byla potvrzena frakcionací, rozbořením termických vlastností a RTG difrakcí (existenci α a γ formy krystalické fáze).

Tento efekt se projevoval pro obsah KL 30–70 mol % v polymerační násadě při teplotě polymerace 150 °C a byl také výrazně teplotně závislý, podařilo se ho prokázat v intervalu polymeračních teplot 150–180 °C při ekvimolárním poměru KL a LL v polymerační násadě.

*Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT CEZ 22310000201.***6P-02****POLYMERIZACE ϵ -KAPROLAKTAMU
V PŘÍTOMNOSTI POLYESTERŮ****DANIELA CHROMCOVÁ, JIŘÍ BROŽEK,
ALICE BERNÁŠKOVÁ a JAN RODA***Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika
e-mail: Daniela.Chromcova@seznam.cz*

Polyamidy (PA) jsou materiály odolné vůči degradaci s dobrými mechanickými vlastnostmi a vysokou teplotou tání. Naproti tomu alifatické polyestery mají nižší teplotu tání, t.j. omezené aplikační možnosti, ale jsou biologicky rozložitelné.

Poly(esteramidy) ve své struktuře nesou jak esterové, tak amidové skupiny. V závislosti na chemické struktuře esterových a amidových jednotek a jejich koncentraci v kopolymeru můžeme získat poly(esteramidy) s pestrou paletou vlastností. Takto připravené produkty pak kombinují mechanické a fyzikálně-chemické vlastnosti polyesterů i polyamidů a vykazují zvýšenou citlivost k biologické degradaci.

Pozornost byla soustředěna na přípravu poly(esteramidů) aniontovou polymerizací ϵ -kaprolaktamu (CL) v přítomnosti 0.5–25 hm % poly(ϵ -kaprolaktonu) nebo poly(ethylenadipátu). K iniciaci polymerizace byl použit ϵ -kaprolaktam-magnesiumbromid (CLMgBr) připravený *in situ* reakcí ethylmagnesiumbromidu s CL. Použité polyestery v přítomnosti iniciátoru polymerizace působí jako účinná acylační činidla a v polymerizačním systému vytvářejí *N*-acyllaktamová růstová centra. Aktivační účinky polyesterů jsou patrné v širokém rozmezí koncentrací, modifikace vlastností PA se projeví při koncentracích vyšších než 5 hm % zabudovaného polyesteru.

Aktivační účinky polyesterů byly studovány v teplotním rozmezí 150–190 °C. Kinetická data byla vyhodnocena pomocí zdánlivých rychlostních konstant a vypočteny zdánlivé aktivační energie polymerizačního procesu a diskutován vliv použitého polyesteru na průběh polymerace. Modifikační účinky polyesterů byly sledovány změnou mechanických vlastností (modul pružnosti v tahu, vrubová houževnatost). Vzorky poly(esteramidů) byly podrobeny testům biologické rozložitelnosti – abiotické hydrolyze v pufru při 60 °C a kompostovacímu testu.

*Tato práce vznikla za podpory grantu č. 203/03/0508 Grantové agentury ČR.***6P-03****COMPARATIVE STUDY OF THE CURE KINETICS
OF AN UNSATURATED POLYESTER RESIN USING
DIFFERENT PROCEDURES****RICHARD PAVLICA^{a*}, SIMONA MRKVIČKOVÁ^b,
and ANTONÍN BLAHA^b***^a5 M s.r.o., Areal ZD, 687 09 Boršice, Czech Republic, ^bTomas Bata University, Faculty of technology, Nam. TGM 275, 760 01 Zlín, Czech Republic
e-mail: Richard.Pavlica@5M.cz, mrkvickova@ft.utb.cz*

The cure kinetics of an unsaturated polyester resin was studied by differential scanning calorimetry (DSC), and different dynamics and isothermal procedures were compared. Different methods of evaluation the degrees of conversion and the reaction rates according to the experimental reaction heat were also studied. It was found that the used method has a strong influence on the values of degree of conversion and reaction rate, but only slight one on the kinetic parameters.

It was established that the isothermal kinetics analysis through isoconversional adjustment $\ln t = A + E/RT$ is the method that offers most accurate results for unsaturated polyester cure kinetics. From this comparative study it was noted that the activation energy not only varies according the kinetics parameters. Furthermore, it was shown that activation energy cannot be separated from the other adjustment

parameters, so the different kinetics used are not generally comparable.

Financial support from the firm 5 M s.r.o. Borsice for this work is greatly appreciated.

6P-04
RADIKÁLOVÁ POLYMERIZÁCIA STYRÉNU V BLOKU
INICIOVANÁ NITROXYLOVÝMI RADIKÁLMI

ĽUDMILA HRČKOVÁ a ŠTEFAN CHMELA

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upollud@savba.sk

Využitie obvyčajnej radikálovej polymerizácie k príprave polymérov a kopolymérov s kontrolovanou architektúrou je veľmi limitované. Súvisí to s faktom, že iniciácia, propagácia a terminácia sú simultánne procesy. Výsledkom je pripravený polymér s relatívne širokou distribúciou molekulových hmotností¹. Široká distribúcia molekulových hmotností má často negatívny vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti získaného polyméru a tým obmedzuje možnosti jeho praktického použitia. Aj z tohto dôvodu sa v poslednom období venuje značná pozornosť metodike „živej“ radikálovej polymerizácie, ktorá ponúka možnosť kontroly polydisperzity v radikálovej polymerizácii a prípravy blokových kopolymérov s cieľným dizajnom^{2,3}. Kľúčovú úlohu v tomto procese zohrávajú stabilné nitroxylové radikály. Ich štruktúra ovplyvňuje kinetiku procesu ako aj výsledný polymér.

V tejto práci sme sledovali živú radikálovú polymerizáciu styrénu v prítomnosti nových iniciátorov typu TEMPO (1-oxy-2,2,6,6-tetrametylperidín) obsahujúcich rôzne substituenty v polohe 4. GPC merania potvrdili úzku polydisperzitu pripravených polystyrénov.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/2042/22.

LITERATÚRA

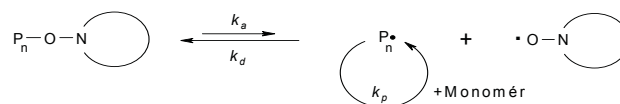
1. Priddy D. B.: *Adv. Polym. Sci.* **111**, 67 (1994).
2. Hawker C.J.: *Acc. Chem. Res.* **30**, 373 (1997).
3. Matyjaszewski K., In: *Controlled Radical Polymerization*. Matyjaszewski K., Ed., American Chemical Society, Washington DC 1998, Vol. 685, p. 2.

6P-05
ŽIVÁ RADIKÁLOVÁ POLYMERIZÁCIA STYRÉNU
V PRÍTOMNOSTI NITROXIDOV NA BÁZE STÉRICKY
TIENENÉHO PIPERAZÍNU

JOZEF KOLLÁR, ŠTEFAN CHMELA
a PAVOL HRDLOVIČ

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upoljkol@savba.sk

Živá radikálová polymerizácia iniciovaná stabilnými nitroxidmi je v súčasnosti jednou z najmodernejších metód prípravy polymérov s cieľným dizajnom^{1,2}. Pojem živá radikálová polymerizácia sa dá zjednodušene definovať ako postupná kroková adícia monoméru, čiže v každom štádiu polymerizačného procesu môže polymérny materiál charakterizovať úzkou distribúciou molekulových hmotností. Kľúčovým procesom tejto polymerizačnej techniky je reverzibilná terminácia rastového radikálu naviazaním nitroxidu, čím vzniká neaktívna zložka na konci reťazca.



Ako nový typ stabilných nitroxylových radikálov boli použité zlúčeniny na báze 15-substituovaných-7,15-diaza-dispiro[5.1.5.3] hexadekánov. Živá radikálová polymerizácia bola uskutočnená pri teplotách 80, resp. 90 °C v prítomnosti iniciátora benzoyl peroxide. Konverzia styrénu na polystyrén bola určená pomocou váženia vzniknutých polystyrénových vzoriek a stupeň polydisperzity M_w/M_n bol stanovený z GPC analýzy. Alternatívna metóda živej radikálovej polymerizácie je v použití alkoxyamínu ako iniciátora. Za týmto účelom boli zo spomínaných nitroxylových radikálov pripravené *N*-(1-fenyletyloxy) deriváty. Výhodou takýchto alkoxyamínov je predovšetkým to, že polymerizácia sa uskutočňuje bez prídavku radikáloveho iniciátora, a teda prebieha unimolekulovo.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/2042/22.

LITERATÚRA

1. Matyjaszewski K.: *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1**, 769 (1996).
2. Miura Y., Nakamura N.: *Macromolecules* **34**, 447 (2001).

6P-06
VPLYV SURFAKTANTOV NA VLASTNOSTI
POLYPYROLU

**MÁRIA OMASOVÁ^a, MIROSLAVA TRCHOVÁ^b,
 JAN PROKEŠ^c, JANA KOVÁŘOVÁ^b
 a JAROSLAV STEJSKAL^b**

^aÚstav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav makromolekulárnej chémie, AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika, ^cUniverzita Karlova Praha, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, Česká republika
 e-mail: upolmaom@savba.sk

Práca prezentuje štúdium vplyvu aniónových surfaktantov: dodecylbenzénosulfónovej kyseliny, dodecylbenzénsulfonátu sodného, dodecylsulfátu sodného, draselnej soli poly(etylén oxidu)-*n*-alkyl-3-sulfopropyl éteru; kationového surfaktantu: tetradecyltrimetylamónium bromidu; a neiónových surfaktantov: poly(etylén oxidu)(10) *iso*-oktylfenyl éteru (Triton X-100), poly(etylén oxidu)(20) sorbitan monolaurátu (Tween 20) and poly(etylén oxidu)(20) sorbitan monostearátu (Tween 60) na vlastosti polypyrolu (PPy) pripraveného v ich prítomnosti z vodného roztoku obsahujúceho monomér a oxidačné činidlo, Fe₂(SO₄)₃.

Aniónové surfaktanty interagujú s PPy pripraveným v ich prítomnosti preferenčne iónovou väzbou¹. Výsledky elementárnej analýzy a IČ spektroskopie potvrdili, že surfaktant je zabudovaný do PPy štruktúry podobne ako dopujúci anión. To je dokázané tiež zníženým obsahom dusíka vo vzorkách, zvýšením váhového výťažku polymerizácie a zvýšením vodivosti takto pripravených PPy vzoriek. Termická a termooxidačná stabilita PPy syntetizovaného v prítomnosti aniónového surfaktantu je vyššia v porovnaní s PPy pripraveným v prítomnosti iných typov surfaktantov, alebo bez nich. Prítomnosť aniónového surfaktantu výrazne ovplyvňuje morfológiu PPy. Interakcia kationových a neiónových surfaktantov s PPy za tých istých podmienok je nepatrná.

Táto práca vznikla s podporou VEGA grantu č. 2/1060/21.

LITERATÚRA

1. Omasová M., Pionteck J., Trchová M.: Synth. Met. 135-136, 437 (2003).

6P-07
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA POLYMÉRNÝCH
MIKROKAPSÚL PRE BIOTECHNOLOGICKÉ
A BIOLEKÁRSKE ÚČELY

**GABRIELA KOLLÁRIKOVÁ^a, ELENA LATHOVÁ^a,
 DIETER LATH^a, DUŠAN CHORVÁT, Jr.^b,
 PETER GEMEINER^c, ALICA VIKARTOVSKÁ^c,
 MAREK BUČKO^c, VLADIMÍR ŠTRBÁK^d,
 JÚLIUS BENICKÝ^d, MIROSLAVA NAJVIRTOVÁ^d,
 ZUZANA BAČOVÁ^d, PAVOL ALEXYS^e a IGOR LACÍK^{a*}**

^a Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bMedzinárodné laserové centrum Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika, ^cChemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovenská republika, ^dÚstav experimentálnej endokrinológie SAV, Vlárška 3, 833 06 Bratislava, Slovenská republika, ^eFakulta chemických a potravinárskych technológií, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
 e-mail: ligor.lacik@savba.sk, dusan@ile.sk,

Prezentované sú primárne výsledky dosiahnuté v rámci témy imobilizácie biologických systémov v polymérnych mikrokapsulách na báze polyelektrolytových komplexov alebo ionotropických gélov s cieľnými vlastnosťami z pohľadu uniformnosti, veľkosti, chemickej a biologickej stability, priepustnosti a povrchovej charakteristiky membrány. Mikrokapsule sú pripravované z polyaniónov z triedy polysacharidov (sulfát celulózy, algináty, pektáty) a syntetických polykatiónov (kopolymér metylénu a guanidínu) prípadne multivalentných malých katiónov (Ca²⁺, Ba²⁺). Boli zostrojené enkapsulačné zariadenia pre nesterilné i sterilné podmienky prípravy mikrokapsúl. Roztok polyaniónu sa v koaxiálnej tryske rozstrekuje vzduchom (tzv. air-stripping technika) na uniformné kvapky s veľkosťou od cca 0.5 mm, ktoré padajú do kontinuálneho reaktora obsahujúceho roztok polykatiónu a kontrolujúceho čas reakcie pri produkcii kapsúl do cca 4000 min⁻¹. Bunky dispergované v roztoku polyaniónu sú v mikrokapsuli imobilizované, pričom enkapsuláciou sa zabezpečuje buď ich imunitná ochrana (napr. Langerhansove ostrovočky transplantované do diabetických zvieracích modelov) alebo sa zvyšuje ich účinnosť a špecifita (napr. bakteriálne bunky produkujúce enzýmy).

Táto práca je podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky prostredníctvom finančnej podpory č. APVT-20-016002.

6P-08
ZPRACOVÁNÍ ELASTINU Z HOVĚZÍCH KŮŽÍ

PETRA NOVÁKOVÁ a FERDINAND LANGMAIER

Technologická fakulta, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, Česká republika
 e-mail: novakova@ft.utb.cz

V poslední době se elastin ve formě elastinových hydrolyzátů (s molekulovou hmotností 0.5–5 kDa) stal žádanou

surovinou pro kosmetický průmysl, a to především náročných přípravků pro péči o pokožku (pleťových krémů, čistících mlék a vod)^{1,2}. Jejich účinek spočívá ve zlepšení hospodaření pokožky s vlhkostí (proto jsou nazývány hydratanty) a prostřednictvím difúze jejich molekul zabráňovat tvorbě vrásek nebo dokonce existující vrásky odstranit¹. Za velkou výhodu přirozených proteinových preparátů se považuje jejich snášenlivost s pokožkou, emulgační a disperzně - stabilizační schopnost. Kromě toho jsou bez zápachu a vykazují výbornou rozpustnost ve vodě i v alkoholech². Tato práce se zaměřuje na určení vhodných reakčních podmínek rozkladu elastinu z hovězích kůží v alkalickém prostředí za použití komerčního enzymatického přípravku Esperase 8L (NovoNordisk, Denmark). Optimalizace byla prováděna na základě výtěžku elastinového hydrolyzátu, jeho molekulární hmotnosti³ a istoty (zjišťována obsahem lipoidních látek⁴, hydroxyprolinu³ a amidického dusíku³ v sušině hydrolyzátu elastinu).

LITERATURA

1. Feřteková V. a kol.: *Kosmetika v teorii a praxi*. Maxdorf, Praha 1994, s. 270.
2. Martini M. C., Seiller M.: *Actifs et additifs en Cosmétique*. Lavcoisier, TEC/DOC, Paris 1992, p. 92.
3. Davídek J. et al.: *Laboratorní příručka analýzy potravin*. SNTL, Praha 1977, p. 185, 200, 683.
4. Fried B., Sherma J.: *Practical Thin Layer Chromatography*. CRC Press, Boca Raton USA 1996, p. 182.

6P-09

2-STUPŇOVÁ ENZYMATICKÁ HYDROLÝZA BÍLKOVINÝCH ODPADŮ

PAVEL MOKREJŠ, KAREL KOLOMAZNÍK, MILAN MLÁDEK, FERDINAND LANGMAIER a MARTIN PEPRNÍK

Univerzita T. Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav technologie bílkovin a kůže, nám. T. G. M. 275, 762 72 Zlín, Česká republika
e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Vzhledem k vysokému obsahu kolagenu v usňovém odpadu se snažíme vypracovat alternativní způsob řešení ke skládkování. Cílem je zpracovat tento druh odpadu ekonomicky a ekologicky přijatelným způsobem vedoucím k získání hydrolyzátu, který by mohl najít široké uplatnění, např. jako adhesivo, smáčedlo či jako složka hnojiva. 2-stupňový proces alkalické hydrolyzy usňových odpadů katalyzovaný proteolytickým enzymem Alcalase[®] se vyznačuje řadou výhod, mezi něž lze zařadit především mírné reakční podmínky, alkalitu směsi při pH≈9 a skutečnost, že celý proces probíhá za atmosférického tlaku. Plánování a vyhodnocování experimentů bylo provedeno s využitím počítačového statistického programu STATGRAPHICS Version 6.0 ve dvou fázích. První fáze zahrnovala experimenty 2³, při nichž se pracovalo na dvou úrovních při třech sledovaných experimentálních faktorech. Druhá fáze experimentů, po eliminaci jednoho z experimentálních faktorů na konstantní hodnotu, zahrnovala

experimenty 3², při nichž se pracovalo na třech úrovních při dvou sledovaných experimentálních faktorech. Sledovanými veličinami určujícími efektivitu rozkladného procesu byly především výtěžnost dusíku a obsah rizikového chromu v hydrolyzátu. Vlastní proces spočíval v alkalickém předzpracování rozemletého usňového odpadu v prostředí roztoku KOH při teplotě 70 °C. Po následné úpravě pH reakční směsi na hodnotu 9.0±0.05 15 %-ním roztokem kyseliny ortho-fosforečné byl spuštěn proces enzymatické hydrolyzy, který rovněž probíhal při teplotě 70 °C. Po ukončení hydrolyzy byla heterogenní směs zfiltrována za atmosférického tlaku. Filtrací vzniklý hydrolyzát a zbylý chromitý koláč (nerozložená fáze) byly podrobeny analýze na obsah dusíku, popela, sušiny a chromu. Součástí analýzy byla bilance celého procesu. Výsledkem experimentů jsou optimalizované podmínky hydrolytického procesu.

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční podporu – Grant MSM No 265 2000/14.

6P-10

VLASTNOSTI A MODIFIKÁCIA ZMESÍ BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉROV

VERONIKA KERATOVÁ, MÁRIA ŠIVOVÁ a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolvera@savba.sk

V súčasnosti je jedným zo závažných problémov spoločnosti likvidácia plastového odpadu. Množstvo plastového odpadu, ktoré pochádza najmä z obalov, každoročne stúpa. Napriek tomu, že podstatná časť plastového odpadu sa stále zneškodňuje ukladaním na skládky, všeobecne sa čoraz dôraznejšie presadzuje snaha o podstatné zníženie tohto spôsobu nakladania s odpadom. V poslednom čase sa zvýšená pozornosť venuje biodegradovateľným plastom, ako relatívne málo známej alternatíve, ktorá môže prichádzať do úvahy popri rôznych spôsoboch recyklácie. K významným biodegradovateľným plastom patrí polykaprolaktón. Jedná sa o syntetický polymér, ktorý možno pripraviť aniónovou polymerizáciou. Je netoxický a biologicky rozložiteľný. Cieľom našej práce bolo preskúmať vlastnosti a charakter polykaprolaktónu, jednak ako materiálu na obaly, a aj pre jeho použitie ako vhodného modifikátora pre iný biodegradovateľný plast, polyhydroxybutyrát. Snahou bolo prídavkom vybraných aditív a plnív rôzneho typu preveriť možnosti modifikácie vlastností, najmä zvýšiť modul a tepelnú stabilitu PCL, prípadne súčasne znížiť cenu výsledného kompozitného materiálu. Zvolenými modifikátormi boli škrob a montmorillonit, pričom sa merali mechanické vlastnosti pripravených vzoriek v závislosti od obsahu plniva. Ukázalo sa, že škrob je možné pomerne homogénne zamiešať do termoplastickej hydrofóbnej PCL, a to v natívnej i termoplastickej forme. Prídavok anorganického plniva s potenciálom tvorby nanočastíc, montmorillonitu vedie k zvýšeniu predĺženia pri pretrhnutí i pevnosti v ťahu. Paradoxne sa pozoroval určitý pokles modulu. Prídavok montmorillonitu zlepšuje i mechanické

vlastnosti zmesi so zamiešaným plastifikovaným škrobom.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č.2/1060/21 a VEGA č.2/3054/23.

**6P-11
VPLYV ZOSIETENIA NA VLASTNOSTI
POLYKAPROLAKTÓNU PLNENÉHO ORGANICKÝM
PLNIVOM**

**ZUZANA NÓGELLOVÁ^a, BOHUSLAV V. KOKTA^b
a IVAN CHODÁK^a**

^aÚstav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bUniversité de Québec, Trois Rivières, CP 500, G9A 5H7 Canada
e-mail: upolnoge@savba.sk,

V našich predošlých prácach sme dospeli k dobrým výsledkom pri štúdiu vlastností kompozitov polyetylénu s rôznymi organickými plnivami. V tejto práci sme ako matricu použili biodegradovateľný polymér – polykaprolaktón (PCL) a ako organické plnivo sa použila vysušená mletá tráva. Sledovali sa mechanické vlastnosti v závislosti od obsahu plniva, porovnávali sa vzorky nesieťované a zosietené peroxidom. Taktiež sa sledovalo, do akej miery dochádza skladovaním týchto materiálov k zmene mechanických vlastností. Z výsledkov je zrejme, že zosietenie pôsobí pozitívne, keďže zlepšuje mechanické vlastnosti a dokonca umožňuje aj plnenie do vyššieho stupňa (až do 80 hm.%) v porovnaní s nesietenými vzorkami. Státím materiálu nedochádza k zhoršeniu mechanických vlastností. Okrem mechanických vlastností sa u všetkých vzoriek vyhodnocoval aj nerozpustný podiel.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č.2/1060/21 a VEGA č.2/3054/23.

**6P-12
ON THE PREPARATION OF STARCH/POLYMER
HYBRID DISPERSIONS**

**VIERA JURANIČOVÁ^a, SILVIA JANIČKOVÁ^a,
IGNÁC CAPEK^a, VLASTA SASINKOVÁ^b,
and PETER CAPEK^b**

^aPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: chemsasi@savba.sk

Native starch is one of the most abundant biopolymers on earth and is present in living plants as an energy storage material. Starch is used by man mostly in food applications, but there is a growing interest in the utilization of starch as a renewable raw material for industrial applications. For non-food uses starch generally is modified in order to obtain products

with properties suitable for various applications¹. The high amount of plastic waste created each year, associated with the decreasing availability of landfills, has encouraged the development of biodegradable starch/polymer hybrid materials that could substitute for synthetic materials, at least in some of their applications.

The aims of the present work were to synthesize the graft starch/polymer materials by the emulsion polymerization. The formation of polymer nanoparticles via the free-radical miniemulsion polymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of stabilizer has been investigated. The hydrophilized starch decreased the rate of miniemulsion polymerization of butyl acrylate, the final conversion, the number of final polymer particles and the particle size distribution but increased the particle size. The interaction of initiating and growing radicals with amylose or amylopectin is assumed to terminate radicals via the charge-transfer to amylose or amylopectin. The formed transferred radicals were expected to re-initiate the polymerization and to form hybrid polymer/starch material.

This work was supported by Grants No. 2/1014/21 and No. 2/3162/23 from the Slovak Scientific Grant Agency (VEGA).

REFERENCE

1. Bastioli C.: *Macromol. Symp.* 135, 193 (1998).

**6P-13
THE PRINTABILITY OF MODIFIED PVA BLENDS**

PETR DZIK and IVA KRÁLOVÁ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: dzik@atlas.cz

The theme of our work was the evaluation of suitability of modified grades of PVA and their blends with modified gelatin as an inkjet printing substrate. As shown recently, crosslinked PVA provides several interesting properties, which make it suitable for the application in inkjet printing media. Our current goal is to produce an ink receptive layer, which would provide excellent printability, and which could be fixed by photoinduced polymerization. In this way, we seek the improvement of mechanical properties and water resistance.

In our work, we used PVA modified by maleic anhydride. This polymer can be easily cross-linked by photopolymerization of double bonds present in the maleic branches bonded to the PVA backbone. However, this derivative is not suitable as an inkjet printing substrate on its own because of its high solubility. Large amount of inks deposited in dark areas of a printed image would dissolve the layer completely resulting into a heavy cracking of the layer.

Gelatin modified by glycidylmethacrylate was another substance we tested as an inkjet printing substrate. This product also showed good response to photoinitiated polymerization crosslinking. Although it provided excellent optical and film forming properties, it still can not be used on its own. When

suspended in water, even crosslinked gelatin swells, resulting into cracks in the printed image.

To sum it up, modified PVA cracks during printing while modified gelatin cracks during wetting. So we tried to prevent this cracking by using a blend of maleic-anhydride-modified-PVA with glycidylmethacrylate-modified-gelatin. In an ink receptive layer made of this blend, modified gelatin should stabilise the layer during printing while modified PVA should decrease the swelling of gelatin in water.

Several such blends of varying ratio of gelatin to PVA were prepared and their printability was studied. Unfortunately, the results of printing tests are still not ideal in all aspects. Most samples showed excellent resistance to water after photoinitiated crosslinking. Even 10 minute rinsing in running water caused only minor decrease in the ink coverage. Unfortunately, cracking was not avoided completely and is still present in the areas of high ink coverage.

6P-14 VYUŽITIE CHEMILUMINESCENČNEJ METÓDY PRE ŠTÚDIUM TERMICKEJ OXIDÁCIE POLYMÉROV

**ZUZANA HLOUŠKOVÁ, JOZEF RYCHLÝ,
LYDA RYCHLÁ, DALIMÍR JURČÁK
a KRISTIÁN SLOVÁK**

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9,
842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolzho@savba.sk*

Chemiluminiscencia je svetelná emisia z excitovaných stavov populovaných pri chemickej reakcii, ktorá má oxidačno-redukčný alebo oxidačný charakter. Pretože chemická reakcia a tým aj populácia excitovaných stavov prebieha s istou kinetikou, priebehy intenzity chemiluminiscencie v čase tak odrážajú rýchlosť tejto reakcie. Vzájomná súvislosť medzi intenzitou chemiluminiscencie a rýchlosťou sledovaného oxidačného deja môže byť komplikovaná celým radom faktorov, ako napr. postupnou tvorbou zhášačov excitovaných stavov, zmenou farby reakčného systému a tým meniacim sa stupňom absorpcie svetelnej emisie, a pod. Od biologických a biochemických aplikácií sa metóda postupne dostáva do popredia záujmu výskumných tímov zaoberajúcich sa najmä oxidáciou polymérov. V praxi sa stretávame s dvomi typmi kinetických kriviek intenzita chemiluminiscencie – čas.

1. Intenzita svetelnej emisie narastá postupne s časom autokatalytickým spôsobom od minimálnej po maximálnu hodnotu. Tento prípad je typický pre polyolefiny, z ktorých sa najväčšia pozornosť doteraz venovala polypropylenu.
2. Intenzita svetelnej emisie postupne klesá od počiatkovej maximálnej hodnoty k minimálnej hodnote. Typický prípad pre polyméry, ktoré sa oxidujú s krátkou kinetickou dĺžkou kinetických reťazcov ako napr. celulóza Whatman.

Výsledky chemiluminiscenčných meraní týchto dvoch typických prípadov boli uskutočnené na novom chemiluminiscenčnom prístroji Lumipol-3 zkonštruovanom a vyrobenom na Ústave polymérov SAV. Prístroj vykazuje extrémnu citlivosť a v porovnaní s doteraz dostupnými komerčnými prístrojmi vykazuje celý rad predností.

6P-15 VZÁJOMNE PRENIKNUTÉ POLYMÉROVÉ SIETE (IPN) SYSTÉMU PE/(EMA-co-S)

**AGNES FIEDLEROVÁ^a, EBERHARD BORSIG^{a,b},
ŠTEFAN CHMELA^a, JÁN MAJLING^c
a PAVOL ŠAJGALÍK^d**

*^a Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra vlákien a textilu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^cKatedra keramiky, skla a cementu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^dÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolfied@savba.sk, borsig@cht.stuba.sk*

Pripravil sa IPN (interpenetrating polymer network) systém pozostávajúci z polyetylénu – PE a etylmetakrylát-styrénového kopolyméru (EMA-co-S). K príprave tohto systému nás viedlo zistenie, že doterajší IPN systém PE/(BMA-co-S) vyznačujúci sa teplotne závislou transparentnosťou¹ vykazoval z hľadiska materiálových vlastností relatívne nižšiu tvrdosť. Na tomto sa zrejme podieľa butylmetakrylátová (BMA) zložka tohto systému a preto sme sa pokúsili nahradiť BMA iným monomérom, ktorý by prispel k zvýšeniu tvrdosti IPN produktov. Aby sme pri tom výraznejšie neovplyvnili transparentnosť IPN vzorky, zvolili sme etylmetakrylát, ktorý poskytuje polymér s o niečo vyššou tvrdosťou a pritom má len nepatrne odlišný index lomu ($R.I_{PBMA} = 1.483$ a $R.I_{PEMA} = 1.485$), ktorý má rozhodujúci vplyv na vytvorený IPN systém.

U pripraveného IPN systému sa zistilo, že zloženie kopolymérovej komponenty, t.j. pomer EMA:S má podobný vplyv na jeho transparentnosť ako v prípade IPN PE/(BMA-co-S) a vykazuje o niečo vyššiu tvrdosť, ako za prítomnosti BMA zložky v kopolyméri (okolo ~ 8.0 podľa Vickersa).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/2042/22, Slovenská republika.

LITERATÚRA

1. Borsig E., Thomann R., Fiedlerová A., Mülhaupt R.: J. Appl. Polym. Sci. 81, 2615 (2001).

6P-16 ADHÉZNE VLASTNOSTI ZMESÍ IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLÉNU S MALEINIZOVANÝM POLYPROPYLÉNOM

**IGOR NOVÁK, EBERHARD BORSIG,
EUDMILA HRČKOVÁ, AGNES FIEDLEROVÁ
a ANGELA KLEINOVÁ**

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk*

Rast adhézných vlastností a hydrofilnosti izotaktického polypropylénu (PP) vyžaduje použitie účinných modifikačných

postupov. Metódy kopolymerizácie s využitím voľných radikálov patria k často používaným metódam syntézy kopolymérov PP očkovaním PP maleinanhydridom. Hlavný reťazec PP s hydrofóbnymi vlastnosťami a bočné reťazce v tomto kopolyméri vytvorené z polárneho maleinanhydridu sú termodynamicky nekompatibilné. Očkovaním PP maleinanhydridom sa dosiahne zlepšenie jeho hydrofilnosti, adhézných vlastností, mechanických vlastností, kompatibility, tepelných vlastností, fotochemickej stability a abrazívnej odolnosti. V príspevku boli zisťované hodnoty povrchových energií zmesí PP s maleinizovaným PP. Uhly zmáčania polyméru boli merané goniometrickou metódou a mechanická práca adhézie bola stanovená rozvrstvením adhézných spojov skúmaných zmesí PP s polyvinylacetátom. Výsledky skúmania zmesi izotaktického PP a PP očkovaného maleinanhydridom potvrdili rast povrchovej energie a jej polárnej zložky so zvyšovaním koncentrácie maleinizovaného PP v zmesi, pričom podstatne vzrástla pevnosť adhézných spojov k polárnejším polymérom a ku kovom.

Výskum bol podporený Slovenskou grantovou agentúrou VEGA (grant č. 2/1060/21).

6P-17 VPLYV OXIDOVADEL NA ADHÉZNE VLASTNOSTI POLYOLEFÍNŮV

IGOR NOVÁK a IVAN CHODÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk*

Vzhľadom na vysokú účinnosť, jednoduchosť a stabilitu dosiahnutej úpravy sú na modifikáciu polypropylénu s cieľom dosiahnutia vyššej hydrofilnosti povrchu polyméru úspešne používané oxidačno-chemické metódy, ku ktorým patrí modifikácia chrómsírovou kyselinou alebo chromylchloridom. Ku oxidačno-chemickým metódam modifikácie polyolefínov patrí modifikácia vodným roztokom manganistanu draselného v kyslom prostredí. Tento spôsob modifikácie je do podstatnej miery závislý od použitej teploty, koncentrácie oxidačného činidla ako aj času oxidácie polyméru. V predloženej príspevku bola skúmaná na základe výsledkov goniometrických meraní povrchová energia polyméru a jej polárna zložka v závislosti od času modifikácie pre nestabilizovaný a stabilizovaný polymér.

Rast povrchovej energie polyméru v priebehu modifikácie súvisel výlučne s rastom polárnej zložky povrchovej energie, pričom mechanická práca adhézie modifikovaného polypropylénu ku etylhexylakrylát-vinylacetátovému kopolyméru korelovala so zistenými povrchovými parametrami. FTIR spektrá modifikovaného polypropylénu potvrdili vytvorenie charakteristických absorbných pásov v dôsledku oxidácie polyméru v oblasti 1714 cm^{-1} , resp. 1720 cm^{-1} .

Výskum bol podporený Slovenskou grantovou agentúrou VEGA (grant č. 2/1060/21).

6P-18

VYUŽITIE DMTA NA CHARAKTERIZÁCIU MEDZIFÁZOVÝCH INTERAKCIÍ POLYMÉR/PLNIVO

MAREK STACH a IVAN CHODÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: Marek.Stach@savba.sk*

Vhľadom na to, že polyméry sa v súčasnej dobe používajú nielen v statických, ale aj dynamických podmienkach (pri rôznej frekvencii a amplitúde deformácie), je dôležité poznať ich vlastnosti aj v takomto prípade.

Zvyšovaním amplitúdy pri cyklickej dynamickej deformácii sa pozoruje pokles elastického modulu elastomérnych a termoplastických materiálov plnených rôznymi typmi plnív. Tento pokles je zapríčinený rozpadom siete tvorenej časticami plniva. Hodnoty elastického modulu plnených materiálov pri vysokých dynamických deformáciách sú porovnateľné s hodnotami pozorovanými pre neplnené materiály. Tento efekt sa všeobecne nazýva Payneov efekt a je pomerne dobre preštudovaný pre elastomérené materiály.

Táto práca hovorí o podobných efektoch pozorovaných pre plnené presieťované semikryštalické polyméry pri teplotách nad teplotou topenia kryštálov. Termoplastická LDPE matrica plnená sadzami resp. SiO_2 poskytuje porovnateľné výsledky ako boli zistené pre elastomérenú EPDM matricu. V prípade SiO_2 ako plniva sa sledoval aj vplyv veľkosti povrchu plniva (od 92 do $392\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) na hodnoty elastického modulu a stratového faktora. Tvorba silných resp. slabých medzifázových interakcií polymér/plnivo zistená dynamicckomechanickou analýzou sa potvrdila aj obsahom viazaného polyméru, teda ireverzibilným naviazaním polyméru na povrch plniva.

Merania boli vykonané na prístroji Dynamic Mechanical Thermal Analyser Mk III, pri frekvencii 1 Hz a amplitúde dynamickej deformácie (peak-to-peak) v rozmedzí $10\text{--}256\text{ }\mu\text{m}$ ($0.5\text{--}25\%$ dynamickej deformácie vzhľadom na dĺžku vzorky). Použité vzorky boli deformované ťahom.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA č. 2/1060/21 a VEGA č. 2/3054/23.

6P-19

KVAPALINOVÁ CHROMATOGRÁFIA POLYMÉROV PRI LIMITNÝCH PODMIENKACH DESORPCIE; SEPARÁCIA ŠTATISTICKÝCH KOPOLYMÉROV I

MARIÁN ŠNAUKO a DUŠAN BEREK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika*

Molekulová charakterizácia polymérov je veľmi dôležitá z hľadiska posúdenia ich finálnych vlastností. Na stanovenie mólových hmotností polymérov (M) a ich distribúcií (MMD) sa používa kvapalinová chromatografia, hlavne gélová permeačná chromatografia (GPC). GPC, ktorá využíva exklúzo/permeačný retenčný mechanizmus však neumožňuje určiť napr.

distribúciu zloženia kopolymérov. Za týmto účelom sa vyvíjajú nové chromatografické metódy využívajúce ďalšie retenčné mechanizmy.

V našej práci kombinujeme dva retenčné mechanizmy, a to exklúziu makromolekúl s ich adsorpciou. V kolóne vytvárame zóny malých molekúl, ktoré slúžia ako zadržiavajúca bariéra pre makromolekuly tým, že podporujú ich adsorpciu na náplni kolóny. Rozsah zadržiavania rôznych typov makromolekúl závisí od sily ich adsorpcie na povrchu náplne kolóny, teda od ich zloženia, ako aj od schopnosti bariéry spomaliť pohyb makromolekúl kolónou. Takýto postup sa nazýva kvapalinová chromatografia pri limitných podmienkach desorpcie (LC LCD). Sériá barrier s rôznou efektívnosťou umožní rozdeliť kopolymér na niekoľko frakcií.

LCLCD sa použila na separáciu štatistických kopolymérov poly(styrén-stat-metylmetakrylát) (poly(S-stat-MMA) s M cca 200 kg mol⁻¹, podľa zloženia v rozsahu 12–80 % S. Ako náplň kolóny sa použil úzkopórový silikagél. Toulén ako zložka eluenta podporoval adsorpciu a tetrahydrofurán podporoval desorpciu segmentov MMA, zatiaľ čo styrenové segmenty sa neadsorbujú ani z jedného rozpúšťadla. V takomto systéme adsorpcia kopolyméru rastie so zvyšovaním obsahu MMA.

Výsledky ukazujú, že pomocou LC LCD je možné selektívne separovať kopolyméry s obsahom S do 40 %.

Táto práca je podporovaná GA Vega, projekt 2-301 123.

6P-20 ŠTÚDIUM VPLYVU TEPLoty A KONCENTRÁCIE POLYMÉRU NA RETENCIU V KVAPALINOVEJ CHROMATOGRÁFII PRI KRITICKÝCH PODMIENKACH

ALBERT RUSS a DUŠAN BEREK

Ústav Polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika

Kvapalinová chromatografia pri kritických podmienkach adsorpcie je metóda charakterizovaná schopnosťou potlačiť závislosť retencie makromolekúl od ich molovej hmotnosti. Exklúzia väčších molekúl je kompenzovaná zvýšenou adsorpciou na aktívnom povrchu silikagélu. Existuje niekoľko faktorov, ktoré citlivo vplyvajú na prostredie, pri ktorom sa kritické podmienky dosiahnu. V našej štúdií sme sa zamerali na vplyv teploty a koncentrácie eluenta, keďže sa pri rôznych aplikáciách môžu meniť a tým výrazne ovplyvniť kritické podmienky.

Kritické podmienky sa pozorovali pre mólové hmotnosti polystyrénu (PS) do 100 kg mol⁻¹, zatiaľ čo pri vyšších mólových hmotnostiach sa zaznamenal typický exklúzný priebeh. Pritom bolo zaujímavé, že v tejto oblasti sa výrazne zmenšil interval mólových hmotností separovaných na základe exklúzie a tým sa preukázala zvýšená selektívita separácie. Pri vyšších koncentráciách sa makromolekuly navzájom približujú a dôjde k ich kontrakcii, zatiaľ čo vo veľmi zriedených roztokoch sa ich objem zvýši. Tým sa dosiahne zvýšenie retencie makromolekúl pri zvýšení ich koncentrácie. Z porovnaní našich výsledkov sme tento fenomén pozorovali iba v koncentračnom rozmedzí PS od 5 mg cm⁻³.

Očakávalo sa, že teplota bude mať významný vplyv na retenciu. Pri nižšej teplote sa prejavil výraznejší vplyv adsorpcie, v dôsledku čoho sa retencia predĺžila. Pri zvýšenej teplote bola adsorpcia výrazne potlačená, čo malo za následok to, že sa makromolekuly separovali na základe exklúzie. Adsorpcia a jej zmena vplyvom teploty najviac vplývala na PS s mólovou hmotnosťou nad 20 kg mol⁻¹.

Táto práca je podporovaná GA Vega, projekt č.2-301 123.

6P-21 ELEKTRICKÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMÉRNÝCH NANOKOMPOZITOV

MIROSLAVA MRAVČÁKOVÁ a Mária OMASTOVÁ

*Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolmimr@savba.sk;*

Väčšina klasických polymérov sa vyznačuje veľmi nízkou elektrickou vodivosťou. V prípade polymérov s konjugovaným systémom dvojitých väzieb dochádza prostredníctvom π -systémom k ľahšiemu prenosu náboja, čo spôsobuje i vyššiu vodivosť. K tejto skupine patrí i polypyrol (PPy), ktorý je možné pripraviť chemickou oxidačnou polymerizáciou. Tento polymér však nedisponuje dobrými mechanickými vlastnosťami. Z dôvodu získania materiálov s vhodnými elektrickými a mechanickými vlastnosťami sa skúmajú organicko-anorganické kompozitné materiály, ktoré obsahujú anorganické nanočasticové plnivé.

Oblasťou nášho záujmu boli nanokompozity polypropylénu (PP) a PPy, s obsahom 5 hm. % montmorillonitu (MMT) (BJ-10, Envitaz, Slovensko), ktorý je ľahko dostupným prírodným materiálom. Nanokompozity boli pripravené z vodnej suspenzie PP a MMT ku ktorej sa pridalo oxidačné činidlo FeCl₃ a pyrol. Nanokompozity PP/MMT/PPy obsahovali 2.5 až 15 hm. % PPy. Pre porovnanie boli pripravené kompozity PP/PPy obsahujúce rovnaké množstvo vodivej zložky. Po odfiltrovaní, premytí a vysušení boli vzorky spracované lisovaním, prípadne miešaním v brabendri a následným lisovaním. Bolo zistené, že Youngové moduly nanokompozitov PP/MMT/PPy sa zvyšujú so stúpajúcim obsahom PPy pre oba typy pripravených nanokompozitov. Vzorky pripravené zamiešaním v Brabendri a následným lisovaním majú podstatne nižšie hodnoty elektrickej vodivosti oproti vzorkám lisovaným, ktorých vodivosť je rádovo 10⁻³ S cm⁻¹ pri obsahu 15 hm. % PPy. Výsledné vlastnosti nanokompozitov sú závislé aj od spôsobu prípravy vzoriek.

Táto práca vznikla s podporou VEGA grantu č. 2/1060/21a APVT projektu č. 51-01852.

6P-22

POLYPROPYLENOVÉ VLÁKNA PLNENÉ ANORGANICKÝMI NANOČASTICAMI**EUBICA FLEISCHMANNOVÁ^a, **EBERHARD BORSIG^a**
a ROLF MÜLHAUPT^b**

^aSTU v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bInstitut für Makromolekulare Chemie and Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan Meier Str. 21, 79104 Freiburg, Germany
e-mail: fleischmannova@chtf.stuba.sk

V súčasnej dobe rastú nároky na vlastnosti vlákien a tým aj záujem o nové typy výrobkov, ktoré možno dosiahnuť rôznym spôsobom modifikovania zvláknovaných polymérov. Jedným spôsobom takejto modifikácie polymérov je ich plnenie rôznymi plnivami. Polypropylén (PP) patrí do skupiny polymérov, ktoré sú lacné, dobre spracovateľné a ľahko recyklovateľné. Na modifikáciu PP sa vo veľkej miere využíva nová skupina anorganických plnív, ktorých častice majú rozmery v nanometroch – nonoplňiva

Táto práca je zameraná na preskúmanie vplyvu anorganického nanoplňiva na vlastnosti pripravených nanokompozitných PP vlákien. Tieto plnivá patria do skupiny vrstvených silikátov a štruktúrálnej skupiny 2:1 fylosilikátov (ako sú sľuda, montmorillonit, vermikulit a iné). Hrúbka jednej ich vrstvy je približne 1nm, zatiaľ čo rozmery ich plôšok dosahujú 0.5 až niekoľko mikrónov. Obchodný názov použitého nanoplňiva bol Somasif.

Vzorky PP s obsahom 3, 5 a 10 hm. % nanoplňiva Somasif boli vo forme granulátu. Sledovala sa zvlákniteľnosť vzoriek vlákien a ich správanie sa pri dĺžení. Úlohou bolo sledovať vplyv nanoplňiva na mechanicko-fyzikálne vlastnosti ako sú pevnosť, ťažnosť a kryštalinita. Pevnosť a ťažnosť bola meraná na zariadení INSTRON a kryštalinita sa stanovila pomocou DSC (diferenciálna scanning kalorimetria) na zariadení Perkin Elmer DSC7. Namerané hodnoty vzoriek sa porovnali s hodnotami neplneného PP. Štruktúru získaných vlákien dokumentujú mikroskopické snímky povrchov vlákien.

6P-23

PRÍPRAVA A VLASTNOSTI NANOKOMPOZITNÝCH VLÁKIEN S MATRICOU ZO SYNDIOTAKTICKÉHO POLYPROPYLENU**ZITA MLYNARČIKOVÁ^a, **DIRK KAEMPFER^b**,
ROLF MÜLHAUPT^b, **EBERHARD BORSIG^a**
a ANTON MARCINČIN^a**

^aSlovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

^bFreiburger Materialforschungszentrum und Institute für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs Universität, Stefan Meier Str.31, D-79104 Freiburg, Germany
e-mail:zita_mlynarcikova@hotmail.com

V súčasnosti rastie záujem o využitie polymérových

materiálov vystužených nanorozmerovými časticami, ktoré dosahujú podstatne lepšie vlastnosti ako pôvodný polymér. Syndiotaktický polypropylén (sPP) patrí tiež do skupiny polymérov, od ktorých sa očakáva, že ako polymérová matrica nanokompozitov môže poskytnúť rad materiálov s novými vlastnosťami.

Na zvláknovanie sa použil granulát čistého sPP ako aj vzorky granulátov sPP nanokompozitu, ktoré obsahovali 1.5; 2.5 a 4.0 hm % plniva (SOMASIF) a 2.5; 5.0; 7.5 hm % kompatibilizátora (LICOMONT AR 504). Zvláknovanie sa uskutočnilo na laboratórnej zvláknovacej linke pri teplote 285 °C a pri odťahovej rýchlosti 49 m/min. Vlákna z sPP nanokompozitu sa vydžili na dĺžiaci pomer $\lambda = 2.0$ a 3.0 a podrobili sa meraniu mechanických vlastností. Vlákna z čistého sPP sa dali vydžiť iba na dĺžiaci pomer $\lambda = 2.0$, majú však pomerne vysoké hodnoty pevnosti v porovnaní s ostatnými vláknami pri tomto dĺžiacom pomere. Vzájomným porovnaním vzoriek obsahujúcich plnivo (bez použitia kompatibilizátora AR 504) bolo zistené, že najlepšie mechanické vlastnosti má vzorka obsahujúca 2.5 hm % plniva. Prídavkom kompatibilizátora AR504 sa výrazne zlepšil proces zvláknovania a dĺženia vlákien. Zo všetkých študovaných nanokompozitoch sa za prítomnosti kompatibilizátora AR 504 získali vlákna s $\lambda = 3$. Pri tomto dĺžiacom pomere dosiahla aj vyššia pevnosť vlákien ako u neplneného sPP.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/9147/02 a 2/2042/02.

6P-24

FARBENIE MODIFIKOVANÝCH POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN VYŤAHOVACÍM POSTUPOM**EVA BOLHOVÁ, **ANNA UJHELYIOVÁ**
a ANTON MARCINČIN**

STU Bratislava, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: bolhova@chtf.stuba.sk

Vzhľadom k hydrofóbnemu reťazcu majú polypropylénové vlákna veľmi malú až zanedbateľnú afinitu k chemickým reaktantom, čo platí aj o farbivách. Farbenie nemodifikovaných PP vlákien klasickým postupom dáva veľmi nízku výťažnosť farbiva a nízke stálosti v praní. Nový spôsob prípravy syntetických vlákien predstavujú bikomponentné vlákna s vylepšenými vlastnosťami. Modifikácia polypropylénu polyestermi je zaujímavá z hľadiska lepšej vyfarbiteľnosti týchto vlákien z roztoku.

V práci sa hodnotil vplyv modifikácie PP vlákien rôznymi polyestermi na vyfarbenie zmesných PP/PES vlákien a ich koloristické vlastnosti. Na modifikácie PP sa použili PET, PET/PBT (1:1) a PBT. Vlákna boli vyfarbené štandardným postupom určeným pre PET vlákna pri 100 °C troma farbivami C. I. Disperse Red, C. I. Disperse Yellow 108, C. I. Disperse Blue 73. Afinita disperzných farbív k zmesným vláknám je závislá na obsahu polyesterovej zložky vo vlákne a od jej charakteru. Difúzia farbiva do zmesných vlákien je oveľa ľahšia

ako do nemodifikovaného PP. PES aditíva rozdispergované v PP matici sú schopné rozrušiť nadmolekulovú štruktúru PP. Po rozrušení nadmolekulovej štruktúry PP vznikajú miesta, do ktorých môže farbivo ľahšie difundovať a tým zvýšiť silu i kvalitu vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien. Difúzia disperzného farbiva sa predpokladá v amorfných oblastiach a na medzifázovom rozhraní zmesných vlákien. Hodnotili sa koloristické vlastnosti vlákien metódou CIE Lab a stálosti vyfarbenia za sucha pre vyfarbené zmesné vlákna.

Získané výsledky ukazujú na rozdielny vplyv PES komponentu na vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákien. Lepšia vyfarbiteľnosť týchto vlákien bola získaná pri vzorkách modifikovaných PBT a PBT/PET LFK (1:1). Stálosti za sucha po redukčnom praní vyfarbených zmesných PP/PES vlákien modifikovaných PET ako aj PBT sú na dobrej úrovni.

6P-25

FLUORESCENČNÍ ZNAČENÍ HYALURONOVÉ KYSELINY

PETRA MLČOCHOVÁ

CPN, spol. s r.o., 561 02 Dolní Dobruč 401, Česká republika
e-mail: mlcochova@contipro.cz

Fluorescenční deriváty hyaluronové kyseliny byly připraveny pro sledování hyaluronové kyseliny v organismu. Vazba polysacharidu k chromoforu mění jeho spektrální, fotochemické a fotofyzikální vlastnosti původního chromoforu.

Byly připraveny deriváty hyaluronové kyseliny o různých molekulových hmotnostech se třemi fluorescenčními sondami (erythrosin, fluorescein, dansyl). Tyto deriváty byly charakterizovány pomocí FT-IR a UV-VIS spektroskopie a jejich chování bylo testováno při změně pH a polaritě mikrookolí sondy.

Dansylchlorid reagoval v bezvodném prostředí s roztokem hyaluronanu v uhličitanovém pufru (pH = 10.4) 1.5 h za vzniku etherové vazby. Takto připravený derivát byl izolován dialýzou proti destilované vodě a lyofilizován. Stupeň substituce určený pomocí UV-VIS spektroskopie při 318 nm, se pohyboval v rozsahu 9–75 %. Xynthanová barviva byla navázána na hyaluronovou kyselinu přes armlinker dihydrazid kyseliny adipové. Nejprve byl navázán na karboxylovou skupinu fluorescein a erythrosin pomocí karbodiimidu EDC dihydrazid adipové kyseliny v prostředí fosfátového pufru (pH = 7.0) a následně byla volná hydrazidová skupina navázána na hydroxylovou skupinu hyaluronanu pomocí CNBr za vzniku karbamátu. Stupeň substituce fluorescein-hyaluronátu se pohyboval v rozsahu 0.5–1.6 % a erythrosinu 0.5–1.6 %. Proměření derivátů v mikrookolí sondy, bylo zjištěno, že všechny deriváty reagují na změnu pH a polaritě změnou intenzity fluorescence, často i posunem emisních maxim.

6P-26

ESTERIFIKÁCIA KARBOXYMETYLŠKROBU MIXOVANÝMI ANHYDRIDMI

VIERA MAZÍKOVÁ^a, IVA SROKOVÁ^a,
ANNA EBRINGEROVÁ^b, ANNA MALOVIKOVÁ^b
a KATARÍNA ANTOLOVÁ^a

^aFakulta priemyselných technológií TnU AD Púchov, Slovenská republika

^bChemický ústav SAV, Bratislava, Slovenská republika

V rámci dlhodobého výskumu nových derivátov polysacharidov sme sa zaoberali chemickými modifikáciami rôznych komerčne dostupných polysacharidov (hydroxypropylcelulóza, hydroxyetylcelulóza a karboxymetylcelulóza) a nekomerčného vodorozpustného bukového glukurónoxylánu s cieľom pripraviť kvapalno-kryštalické polyméry, nosiče pre imobilizované enzýmy a biosurfaktanty¹⁻⁴. V nadväznosti na tieto štúdie sme syntetizovali nové deriváty karboxymetylškrobu (CMŠ).

Na syntézu zameranú na prípravu polysacharidových surfaktantov bola použitá nekonvenčná esterifikačná metóda, ktorej základom je reakcia polysacharidu s "in situ" pripravenými mixovanými anhydridmi typu RCO–O–COCH₃, kde R=C₁₁–C₁₇, ktorá viedla k parciálne hydrofobizovaným tzv. zmiešaným esterom CMŠ.

Porovnávali sa deriváty pripravené v reakčnom prostredí s použitím DMF a bez použitia tohoto rozpúšťadla a stanovil vplyv reakčnej doby a teploty na získané deriváty, ktoré sa charakterizovali pomocou FT-IR spektroskopických metód.

Zmiešané estery CMŠ, ktoré sa získali za uvedených reakčných podmienok v tzv. H-forme (karboxymetylový substituent), tvorili vo vode viskózne až gélovité roztoky. Z povrchovo-aktívnych vlastností sa stanovila ich emulgačná, pracia a antiredepozičná účinnosť.

Táto práca bola finančne podporená príspevkom APVT- 51-015802 a Slovenskej grantovej agentúry VEGA, projekt č. 2/3162/03. Autori ďakujú Dr. V. Sasinkovej za FT-IR analýzy.

LITERATÚRA

1. Sroková I., Ebringerová A., Heinze T.: *Tenside Surf. Det.* 38, 277 (2001).
2. Sroková I., Ebringerová A., Hodul P., Heinze T.: *11th European Carbohydrate Symposium. Book of Abstract.* Lisabon, Portugalsko 2001.
3. Sroková I., Talába P., Ebringerová A., Balážová A.: *Fibre & Textiles in Eastern Europe* vol. 7, No. 2 (25), 68 (1999).
4. Ebringerová A., Sroková I., Talába P., Kačuráková M., Hromádková Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1523 (1998).

7L-01 VÍCEROZMĚRNÁ STATISTICKÁ ANALÝZA DAT V LABORATOŘI

MILAN MELOUN

Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, 532 10
Pardubice, Česká republika
e-mail: milan.meloun@upce.cz

V technické praxi se vedle informací, obsažených v náhodném skaláru ξ , vyskytují i vícerozměrné informace, obsažené v náhodném vektoru x s m složkami x_1, \dots, x_m . Příklady vícerozměrných informací jsou *a)* vyjádření vlastností produktů jako jsou potraviny, oleje, slitiny, atd. pomocí řady různých analytických metod, *b)* hodnocení spekter pomocí poloh a ploch absorpčních pásů sloužící k charakterizaci a identifikaci chemických sloučenin, *c)* sledování složení surovin, produktů, odpadů, v závislosti na čase nebo na místě výskytu, *d)* regulace jakosti na základě různých procesních proměnných, *e)* stanovení charakteristiky produktu na základě měření souvisejících proměnných^{1,2}, např. spekter (vícerozměrná kalibrace).

Vícerozměrná statistická analýza³⁻⁷ je založena na latentních proměnných, které jsou lineární kombinací původních proměnných, $y = w_1 x_1 + \dots + w_m x_m$. Zdrojová matice, t.j. matice výchozích dat (popisující např. řadu aut) obsahuje proměnné v m sloupcích (např. obsah motoru, výkon, spotřeba paliva, hmotnost vozu, zrychlení, výška, šířka, délka, atd.) a objekty v n řádcích (např. auta různých výrobců), na nichž jsou tyto proměnné (vlastnosti) měřeny. Protože měřené proměnné mají různé jednotky, a často se řádově liší, bývá zdrojová matice před zpracováním ještě upravována, *škálována*, a to buď *a) centrováním*, kdy se od prvků sloupce odečte jejich sloupcový aritmetický průměr, nebo *b) standardizací* čili *normováním*, kdy se prvky centrovaných sloupců vydělí svou sloupcovou směrodatnou odchylkou.

Metrické proměnné se vyskytují ve čtyřech škálách:

1. *Proměnné v absolutní škále* mají na škále přirozený počátek a jediné měřítko, např. obsah uhlíku v %, rychlostní konstanta.
2. *Proměnné v poměrové škále* mají zachován podíl hodnot charakteristik $c = x_2/x_1$, např. vztah vůči standardní sloučenině, vztah vůči jevu s definovaným nulovým počátkem, parametr σ v Hammettově rovnici.
3. *Proměnné v intervalové škále* mají zachován podíl rozdílů $c = x_2 - x_1$. Jedná se o poměrovou škálu s přirozeným počátkem pro obě srovnávané hodnoty, např. poměr absorbancí indikátoru, vztažený na absorbanci nulové linie.
4. *Proměnné v rozdílové škále* jsou vztahovány k různému počátku, např. hodnoty časových škál, stáří, atd.

Nemetrické proměnné se vyskytují ve dvou škálách:

1. *Proměnné v ordinální škále* mají svou hodnotu danou pořadím v neklesající posloupnosti proměnných dle nějakého kritéria, např. počet atomů chloru v molekule, žebříček umístění, pořadové číslo.
2. *Proměnné v nominální škále* jsou nejméně informativní. Obsahují kód, např. barvu kódem 1 až 16.
3. *Proměnné v alternativní (binární) škále* vyjadřují rovnost či nerovnost vůči nějakému kritériu. Mají binární charakter, relaci můžeme popsat dvojicí 1 (ano), 0 (ne).

Třídu nebo *shluk* chápeme jako množinu objektů se

společnými nebo alespoň blízkými proměnnými, znaky (např. auta typu BMW). Blízkost či podobnost objektů posuzujeme na základě *míry blízkosti* či *vzdálenosti objektů* v m -rozměrném prostoru proměnných. *Mírou podobnosti* dvou objektů či proměnných x_i a x_j může být *párový korelační koeficient* r . Objekty jsou si tím podobnější, čím je párový korelační koeficient větší. V případě ordinální škály je analogickou mírou podobnosti *Spearmanův korelační koeficient*. Podobnost binárních nebo nominálních proměnných vyjadřují různé koeficienty asociace. Před vlastní vícerozměrnou statistickou analýzou je třeba provést *exploratorní (průzkumovou) analýzu dat*^{6,7}, která umožňuje *a)* posoudit *podobnost objektů* pomocí rozptylových diagramů a symbolových grafů, *b)* nalézt *vybočující objekty*, resp. jejich proměnné, *c)* stanovit, zda lze použít předpoklad *lineárních vazeb*, *d)* ověřit *předpoklady o datech* (normalita, nekorelovanost, homogenita). Jednotlivé techniky pro stanovení vzájemných vazeb se dále dělí podle toho, zda se hledají struktury v proměnných nebo v objektech:

1. Hledání struktury v proměnných v metrické škále: faktorová analýza a analýza hlavních komponent.
2. Hledání struktury v objektech v metrické škále: shluková analýza.
3. Hledání struktury v objektech v obou škálách: vícerozměrné škálování.
4. Hledání struktury v objektech v nemetrické škále: korespondenční analýza.
5. Většina metod vícerozměrné statistické analýzy umožňuje zpracování lineárních vícerozměrných modelů, kde závisle proměnné se uvažují jako lineární kombinace nezávisle proměnných resp. vazby mezi proměnnými jsou lineární. V řadě případů se také uvažuje normalita metrických proměnných.
 - a) způsob měření vzdáleností mezi objekty: i když existuje celá řada měř vzdáleností (vícerozměrných metrik), nejčastěji se užívá euklidovská metrika, která je přirozeným zobecněním běžného pojmu vzdálenosti;
 - b) volba vhodné shlukovací procedury, dle zvoleného způsobu metriky. Metody shlukování jsou
 - i) Metoda průměrová (Average): vzdálenost dvou shluků se počítá jako průměr z možných mezishlukových vzdáleností dvou objektů, kdy mezishlukovou vzdáleností objektů se rozumí vzdálenost dvou objektů, z nichž každý patří do jiného shluku.
 - ii) Metoda centroidní (Centroid): vzdálenost shluků se počítá jako euklidovská vzdálenost jejich centroidů, tj. průměrů proměnných v jednotlivých shlucích.
 - iii) Metoda nejbližšího souseda (Nearest): kritériem pro spojování shluků je minimum z možných mezishlukových vzdáleností objektů.
 - iv) Metoda nejvzdálenějšího souseda (Furthest): počítá vzdálenost dvou shluků jako maximum z možných mezishlukových vzdáleností objektů.
 - v) Metoda mediánová (Median): jde o jisté vylepšení centroidní metody, neboť se snaží odstranit rozdílné „váhy“, které centroidní metoda dává různě velkým shlukům.
 - vi) Nehierarchické shlukové metody: metoda typických bodů (Seeded), kdy uživatel na základě svých věcných znalostí určí, které objekty mají být „typickými“ představiteli nově vytvořených shluků a systém rozdělí objekty do shluků podle jejich

euklidovské vzdálenosti od těchto typických objektů.

Diagram shluků se objeví pouze v případě, že jsme zadali hodnoty původních proměnných a nikoli matici vzdáleností. Výsledkem je zobrazení hodnot ve dvojrozměrném prostoru, kde osy tvoří zadané proměnné. Objeví se také „obkroužení“ objektů v jednotlivých shlucích. Dendrogram je standardní výstup hierarchických shlukovacích metod, ze kterého je patrná struktura objektů ve shlucích. Cílem je nalézt shluk jako množinu podobných objektů s podobnými proměnnými. Podobnost objektů posuzujeme na základě vzdálenosti (míry) objektů v m -rozměrném prostoru (vzdálenost Euklidovská, Manhattanská, Minkovského a Mahalanobisova), párového korelačního koeficientu a koeficientu asociace (Sokalův-Michelenerův, Russelův-Raoův a Hamanův): čím je vzdálenost shluků či objektů větší, tím menší je jejich podobnost. K rychlému posouzení podobnosti slouží grafy exploratorní analýzy vícerozměrných dat: profily, polygony, tváře, křivky, stromy, sluníčka a hvězdičky. Strukturu a vazby mezi proměnnými vystihují metody snížení dimensionalit, metoda hlavních komponent (PCA) a metoda faktorové analýzy. Důležitou pomůckou je rozptylový diagram, který zobrazuje objekty, rozptýlené v rovině prvních dvou hlavních komponent. Graf komponentních vah porovnává vzdálenosti mezi proměnnými x_i a x_j , kde krátká vzdálenost značí silnou korelaci. Dvojný graf pak kombinuje oba předchozí grafy. Objekty lze seskupovat do shluků hierarchicky dle předem zvoleného způsobu metriky (průměrově, centroidně, nejbližším sousedem, nejvzdálenějším sousedem, medianově, mezi těžišti a průměrnou vazbou) a nehierarchicky dle uživatelem vybraných objektů-představitelů. Výsledkem je dendrogram.

Tato práce vznikla za podpory vědeckého záměru MSM253100002.

LITERATURA

1. Siotani M., Hayakawa T., Fujikoshi Y.: *Modern Multivariate Statistical Analysis, A Graduate Course and Handbook*. American Science Press, Columbia 1985.
2. Seber G. A. F.: *Multivariate Observations*. Wiley, New York 1984.
3. Meloun M., Mílitký J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry*, Volume 1. PC-Aided Statistical Data Analysis, Ellis Horwood, Chichester 1992.
4. Brereton R. G.: *Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics*, Illustrated by Case Studies, Elsevier 1992.
5. Krzanowski W. J.: *Principles of Multivariate Analysis, A User's Perspective*, Oxford Science Publications 1988.
6. Meloun M., Mílitký J.: *Kompendium statistického zpracování experimentálních dat*, Academia Praha 2002.
7. Meloun M., Mílitký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. East-Publishing, Praha 1996 (3. vydání), Plus, Praha 1992 (2. vydání), SNTL, Praha 1989 (1. vydání).

7L-02

STATISTICAL EVALUATION OF THE ATMOSPHERICALLY DUSTINESS OF THE RESIDENTIAL AGGLOMERATION OF KOŠICE

KATARÍNA UHRINOVÁ, JOZEFÍNA PAVELČÁKOVÁ, KAROL FLÓRIÁN, and MIKULÁŠ MATHERNY

*Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic
e-mail: Katarina.Uhrinova@tuke.sk*

The atmosphere of the residential agglomeration of city Košice was patterned during the six years period (1997-2002). Samples were taken according to DIN standardized Bergerhoff method¹. The most significant pollutant of the atmosphere is the deposited part. It is necessary to observe not only the amount, but also the chemical character of the gravitation dust sediments². Experimentally, the monthly mass fluctuation of the gravitation dust sediments, the mass of the minor elements Fe, Mn, and Ti, and also the trace elements Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, V, and Zn were followed by DC arc OES (cit.³). For all studied components the limit of detection and the relative standard deviation of concentration determination was evaluated. The most frequented and well-correlated elements with the gravitation dust sediments were Fe, Mn, and Ti. Fe and Mn penetrated into the atmosphere by the whirl of dust particles and by the frequented thoroughfares and industrial activities. The Ti compounds enters the atmosphere by atmospherically transport from the areas with intensive agricultural activities. Pb is a toxic element and enters in the atmosphere from the exhaust gases of petrol engines. The rest of the trace elements has a variable character and create the trace element background of the gravitations dust sediments.

REFERENCES

1. *Komission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. Handbuch Reinhaltung der Luft*. Band 4, Blatt 2, Beuth Verlag, Berlin 1996.
2. Einax J., Danzer K., Matherly M.: *J. Environ. Anal. Chem.* 44, 185 (1991).
3. Flórián K., Pliešovská N.: *Acta Chim. Hung.* 103, 301 (1980).

7L-03

ŠTATISTICKÁ CHARAKTERIZÁCIA ANODICKÉHO ROZPÚŠŤANIA Fe PRÁŠKU METÓDOU VOLTAMPÉROMETRIE IMOBILIZOVANÝCH MIKROČASTÍC

LUBOMÍR PIKNA, LADISLAV LUX a ZUZANA FEČKOVÁ

*Katedra chémie Hutníckej fakulty TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: Lubomir.Pikna@tuke.sk*

V snahe zlepšiť vlastnosti finálneho produktu v práškovej metalurgii sa povrch Fe prášku modifikuje elektrochemicky

vylučováním povlakom ušľachtilejších kovov¹. Kvantitatívna analýza takto upravených častíc je pomerne zdĺhavá. K zjednodušeniu a pravdepodobne aj skráteniu analýzy by mohlo prispieť využitie galvanostatického prevedenia voltampérometrie imobilizovaných mikročastíc, s využitím ktorého je možné získať kvalitatívne i kvantitatívne informácie o zložení práškoveho materiálu.

V snahe získať čo najviac informácií o celkovom množstve prášku na pracovnej elektróde a opakovateľnosti jeho nanášania bola realizovaná štatistická charakterizácia galvanostatického rozpúšťania samotného Fe prášku.

Chronopotenciometrické krivky boli merané pre rôzne frakcie v 6-tich elektrolytoch. Pre príslušné zrnitostné frakcie v jednotlivých elektrolytoch bola vypočítaná presnosť nanášania Fe prášku na pracovnú elektródu, ktorej priemerná percentuálna hodnota je 12.8 %. Reprodukovateľnosť nanášania prášku vyjadrená percentuálnou RSD bola 10.9 %, 18.6 % a 15.5 % (cit.²).

Použitím modelu³ je možné vypočítať mieru pokrytia elektródy, a tým aktuálnu prúdovú hustotu procesu na elektróde. Percentuálne pokrytie elektródy sa pohybuje od 3 % pre najväčšiu frakciu do 30 % pre frakciu najmenšiu.

Autori ďakujú grantovej agentúre SR za podporu. Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/8082/01(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

- Gálová M., Oriňáková R., Lux L.: J. Solid State Electrochem. 2, 2 (1998).
- Pikna E., Lux L., Fečková Z., Gálová M., Chemické listy 6, 477 (2002).
- Lux L., Stašková R., Gálová M.: ACH - models in chemistry 133, 115 (1996).

7L-04

ŠTATISTICKÉ SPRACOVANIE ÚDAJOV ELEKTROLYTICKÉHO VYLUČOVANIA Ni – Cu POVLAKU NA POVRCH Fe PRÁŠKU

M. ŠUPICOVÁ^a, M. MATHERNY^b, A. TUROŇOVÁ^a a K. UHRINOVÁ^b

^aPrírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied, Moyzešova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bTechnická Univerzita, Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská Republika
e-mail: magdas@pobox.sk, Mikulas.Matherny@tuke.sk

Štatistické ošetrenie súborov dát, ktoré patria k určitému definovanému procesu je nutným predpokladom pre definovanie charakteru rozdelenia vstupných dát akejkoľvek optimalizácie. Až po štatistickej zhode hodnôt aritmetického priemeru a mediánu prípadne i modusu a polusumy je prípustné používať hodnotu aritmetického priemeru a príslušnej štandardnej odchýlky pre charakterizáciu daného priemeru.

Experimentálne vylučovanie Ni-Cu na povrch Fe prášku sa uskutočňovalo za reprodukovateľných podmienok v priebehu dvoch rokov. V prípade štatistiky hodnotených údajov nešlo

o získanie paralelných meraní. Údaje boli vybrané z rôznych experimentálnych závislostí, kde sa parametre elektrolytického vylučovania zhodovali. Preto bolo veľmi dôležité štatisticky overiť reprodukovateľnosť elektrolytického vylučovania takto dosiahnutých výsledkov a stanoviť množstvo Ni a Cu v povlaku, ktoré sa vylúči pri stanovených podmienkach.

Celkove sa uskutočnilo 15 elektrolýz pri rovnakých podmienkach z ktorých sa stanovilo množstvo Ni a Cu v povlaku. Pre ďalšie štatistické spracovanie sa použil program QC. EXPERT 2.5. Sledovali základné štatistické parametre ako: aritmetický priemer, modus, medián a polusuma. Sledovala sa symetria a homogenita rozdelenia.

Po štatistickom spracovaní sme získali údaje, ktoré potvrdzujú reprodukovateľnosť meraní a získané hodnoty vylúčeného množstva Ni a Cu pri stanovených podmienkach môžu byť hodnoverne používané pri ďalších matematických operáciách.

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre MŠSR a SAV VEGA 1/9038/02.

7L-05

ŠTÚDIUM AFINITY INHIBÍTOROV KARBOANHYDRÁZY K ZINKU

VLADIMÍR GARAJ a MILAN REMKO

*Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: garajv@fpharm.uniba.sk*

Zinok je potrebný pre aktivitu viac ako 300 enzýmov, zahrňujúcich všetkých 6 tried enzýmov¹. Nachádza sa tiež v aktívnom mieste karboanhydrázy (CA). Zinok je tu nevyhnutný pre hydratáciu oxidu uhličitého a spätnú dehydratáciu bikarbonátu². No CA nerozoznáva len svoj prirodzený substrát (voda/hydroxyl), ale aj iné látky – inhibitory CA (cit.²). Tieto môžu vytesniť hydroxyl a účinne inhibovať enzým. Inhibitory CA sa využívali ako diuretiká a v súčasnosti je záujem smerovaný na liečbu glaukómu lokálnou aplikáciou. Aby však bolo možné vylepšovať terapeutické vlastnosti týchto inhibítorov je nutné analyzovať ich mechanizmus účinku až na úrovni jednotlivých medzimolekulových interakcií. Odhalenie, správne pochopenie a optimalizácia interakcií funkčných skupín inhibítorov s kationom zinku je veľmi dôležitá, keďže významnou mierou prispieva k celkovej energetickej bilancii vzniku komplexu inhibítor-enzým. Preto sme použitím metódy B3LYP s bázou 6-311+G(d,p) a dvojvrstvovej metódy ONIOM (B3LYP/6-311+G(d,p):MNDO) popisali 46 komplexov namodelovaných z 34 neutrálnych a aniónových ligandov (H₂O, CH₃OH, CH₃COOH, CH₃CONH₂, HOSO₂NH₂, CO₂, HSO₂NH₂, CH₃SO₂NH₂, CH₃C(=O)NHOH, imidazol, NH₂SO₂NH₂, anión *para*-aminobenzensulfónamidu, sacharín, 119L, brinzolamid, dorzolamid, acetazolamid, ďalej HO⁽⁻⁾, CH₃O⁽⁻⁾, CH₃COO⁽⁻⁾, CH₃CONH⁽⁻⁾, N=N=N⁽⁻⁾, S=C=N⁽⁻⁾, CH₃C(=O)NHO⁽⁻⁾, HOCOO⁽⁻⁾, imidazolN⁽⁻⁾, fenol-O⁽⁻⁾, HOSO₂NH⁽⁻⁾, ⁽⁻⁾OSO₂NH⁽⁻⁾, ⁽⁻⁾OSO₂NH₂, H₂NSO₂NH⁽⁻⁾, HSO₂NH⁽⁻⁾, CH₃SO₂NH⁽⁻⁾ a CF₃SO₂NH⁽⁻⁾ so Zn²⁺ (cit.³).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0011/03 Ministerstva školstva SR..

LITERATÚRA

1. Vallee B. L., Auld D. S.: Proc. Natl. Acad. Sci. 87, 220 (1990).
2. Supuran C. T., Scozzaava A.: Expert Opin. Ther. Patents 12, 217 (2002).
3. Remko M., Garaj V.: Mol. Phys. (2003), odoslané na publikovanie.

7L-06

**SEMIEMPIRICKÉ A AB INITIO
KVANTOVOCHEMICKÉ METÓDY PRI ANALÝZE
ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTÍ FLAVONOIDOV**

JAROSLAV TÓTH^a, MILAN REMKO^b a MILAN NAGY^a

^aKatedra farmakognózie a botaniky, ^bKatedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava 3, Slovenská republika
e-mail: toth@fpharm.uniba.sk

Flavonoidy sú početnou a široko rozšírenou skupinou sekundárnych metabolitov rastlín. Chemicky sú to deriváty fenylochromónu. Poloha a charakter substituentov vo veľkej miere ovplyvňujú biologickú aktivitu derivátov. Príspevok sumarizuje výsledky analýzy konformácie jednoduchých derivátov flavónu a izoflavónu substituovaných hydroxylovou a metoxylovou skupinou metódami kvantovej chémie.

Molekulová hmotnosť flavónov doteraz obmedzovala použitie najpresnejších *ab initio* metód vo výpočtoch. V tejto oblasti boli preto používané menej náročné semiempirické výpočty (najmä metóda AM1). Dnes je už možné aj v podmienkach PC použiť metódy *ab initio* a metódy funkcionálov elektrónovej hustoty (DFT) pri výpočtoch štruktúrnych a elektronických parametrov aj väčších organických molekúl. Pri molekulovom modelovaní a štruktúrnej optimalizácii boli použité programové balíky HyperChem a Jaguar. Pre *ab initio* a DFT kalkulácie bola použitá báza 6-31G**++ so zahrnutím funkcií polarizácie a difúzných funkcií pre všetky atómy v molekule. Prídavné moduly balíka Jaguar umožnili štúdium acidobázických a spektrálnych vlastností sledovaných molekúl a výpočty konštánt (napr. pK_a). V stave izolovanej molekuly všetky skúmané štruktúry zaujímajú neplanárnu konformáciu. Uhol pootočenia fenylového kruhu voči rovine chromónu je z úzkeho intervalu 25–30° u derivátov flavónu, resp. 38–39° u derivátov izoflavónu. V prednáške budú diskutované aj teoretické predpoklady a možnosti molekulového modelovania a kvantovochemických výpočtov vlastností solvatovaných molekúl.

Práca bola vypracovaná s podporou grantu č. UK/205/2003 Univerzity Komenského.

7L-07

**CHEMOMETRICKY PODPOROVANÁ DIAGNOSTIKA
CIVILIZAČNÝCH OCHORENÍ**

JÁN MOCÁK a BRANKO BALLA

Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: mocak@cvt.stuba.sk

Diagnóza pacienta sa obvykle overuje alebo predpovedá na základe vybraných laboratórnych testov uskutočňovaných jednotlivo a postupne. V tejto práci však ukážeme výhodnosť využitia multivariantného štatistického prístupu, v ktorom sa vo forme optimálnej lineárnej kombinácie spoločne a súčasne využívajú výsledky všetkých alebo najdôležitejších vykonaných testov. Efektívnosť laboratórnych testov, ale aj ich vhodných kombinácií, sa dá posudzovať pomocou *kritickej hodnoty* δ , čo je výsledok laboratórneho testu, pri ktorej sa dosiahne optimálna separácia medzi triedami (skupinami, kategóriami) jedincov s *pozitívnou* resp. *negatívnou* lekárskou diagnózou. Pretože štatistické rozdelenia, prislúchajúce uvažovaným triedam subjektov, sa častokrát značne prekrývajú, spoľahlivé rozhodnutie o diagnóze v sporných prípadoch je problematické a správne nastavenie *kritickej hodnoty* závisí od požiadavky, ktorý zo štatisticky možných prípadov (oprávnené pozitívny *tp*, oprávnené negatívny *tn*, falošne pozitívny *fp* alebo falošne negatívny *fn*) je potrebné dominantne zohľadniť.

Táto práca aplikuje základné spôsoby charakterizovania laboratórnych výsledkov, ako sú *kritické hodnoty* (hranice rozhodovania), *miera citlivosti*, *miera špecifickosti*, *efektivita* a *ROC-krivky*, na výsledky laboratórnej analýzy tumorových markerov v krvnom sére a v pleurálnom výpotku s cieľom diagnostikovať pľúcnu malignitu, ako aj na analýzu kardiovaskulárnych markerov v sére s cieľom indikovať kardiovaskulárne riziko pacienta.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Analyzovali sa vzorky 128 jedincov so známou diagnózou: 50 s maligným pľúcnym ochorením, 78 s rôznym benígnym pľúcnym ochorením, vzhľadom na obsah tumorových markerov *CEA* a *CYFRA 21-1* metódou ECLIA (Enzymun test, Roche). Ďalej sa u 114 jedincov analyzoval obsah ôsmich tradične zisťovaných lipidických kardiovaskulárnych markerov v krvi pomocou automatického analyzátora Hitachi 917 a diagnostických súprav Roche s cieľom určiť mieru kardiovaskulárneho rizika, pričom sa podľa priebehu predchádzajúcej klinickej liečby vykonala kategorizácia do 2 tried: 84 s kardiovaskulárnym rizikom, 30 bez rizika. Obsah nového kardiovaskulárneho markera *CRP* (C-reaktívny proteín) sa zisťoval vysokocitlivou imunoturbidimetrickou metódou.

Multivariantná analýza vyššie uvedených dátových súborov sa vykonala s použitím metódy hlavných komponentov (PCA), lineárnou diskriminačnou analýzou (LDA), zhukovou analýzou (CA), ako aj logistickou regresiou (LR). Na vyhodnotenie výkonnosti vykonaných laboratórnych testov z hľadiska rozlíšenia medzi kategóriami „chorých“ a „zdravých“ jedincov sa použila ROC- analýza. Výpočty pomocou uvedených metód sa vykonali s použitím viacerých komerčných softvérových balíkov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnotenie tumorových markerov

Základom výpočtov pri hodnotení úspešnosti laboratórných metód sú *kontingenčné tabuľky*. Pri ich konštrukcii sa pre danú laboratórnu metódu najprv určí kritická hodnota δ , podľa ktorej sa vykoná zatriedenie subjektov do príslušnej skupiny; tu išlo o pacientov s dokázanou malignitou resp. o benigne prípady. Potom sa zatriedenie získané príslušnou laboratórnou metódou porovná so správnym, nezávisle získaným zatriedením (v tomto prípade s histologickým vyšetrením), z čoho rezultuje pre každé meranie jedna z vyššie diskutovaných štyroch alternatív: tp , fp , tn a fn . Výsledky zhromaždené v kontingenčnej tabuľke potom možno charakterizovať pomocou *miery citlivosti* (Se), *miery špecifickosti* (Sp) a *efektivity* (E), ktoré sú definované v rov. (1-3):

$$Se = tp / (tp + fn) = tp / n_1 = 1 - \beta = P[p|i] \quad (1)$$

$$Sp = tn / (tn + fp) = tn / n_2 = 1 - \alpha = P[n|h] \quad (2)$$

$$E = (tp + tn) / (tp + fn + fp + tn) = (tp + tn) / (n_1 + n_2) \quad (3)$$

Symbody n_1 a n_2 označujú počet subjektov v prvej resp. druhej kategórii, α a β označujú štatistickú chybu prvého druhu, resp. chybu druhého druhu. $P[p|i]$ je podmienená pravdepodobnosť, že daný subjekt bude laboratórnou metódou posudzovaný ako pozitívny (p), ak patrí naozaj do skupiny chorých (i). $P[n|h]$ je podmienená pravdepodobnosť, že daný subjekt bude laboratórnou metódou posudzovaný ako negatívny (n), ak patrí naozaj do skupiny zdravých (h).

Závislosť efektivity E od hodnôt x posudzovaného laboratórneho testu vykazujú maximum s koordinátou x obvykle používanou ako kritická hodnota δ . Pomocou δ potom možno zistiť Se a Sp a tiež vyhodnotiť prediktívnu schopnosť laboratórnej metódy (testu) na základe plochy pod *ROC-krivkou*, ktorá je vynesena v súradniciach Se vs. $(1 - Sp)$. Čím je plocha A_{ROC} väčšia, tým výkonnejšia je hodnotená laboratórna metóda, preto sme podľa hodnôt A_{ROC} vyhodnotili poradie pľúcnych markerov z hľadiska predpovedanej diagnostickej výkonnosti. Najmenej informatívnu premennou bol *SCYF* (*CYFRA* marker v sére), ktorý sa ďalej už u pacientov nehodnotil, čo ekonomicky zefektívnilo prácu partnerského biochemického laboratória. Poradie zostávajúcich troch markerov je nasledujúce: najlepší marker bol *EXCEA* (*CEA* v pleurálnom výpotku - exudáte), potom nasledoval *EXCYF* (*CYFRA* vo výpotku) a napokon *SCEA* (*CEA* v sére).

Optimálnu lineárnu kombináciu pôvodných markerov sme získali pomocou metód PCA, LDA a LR. Pri technikách PCA a LDA sa výsledné multikomponenty získali kombináciou zmienených 3 najlepších markerov vo forme PC1 (prvý hlavný komponent), resp. DF1 (prvá diskriminačná funkcia). Obedva tieto multikomponenty v ROC- analýze ukázali väčšiu plochu A_{ROC} v porovnaní s najlepšou originálnou premennou – markerom *EXCEA*, z čoho vyplýva, že PC1 i DF1 umožňujú efektívnejšie potvrdenie alebo predpovedanie diagnózy. Ešte lepšiu diagnostickú efektívnosť sme zistili pri kombinácii troch najlepších markerov v *logistickej regresii*, ktorá navyše umožňuje okrem kontinuálnych premenných používať aj nominálne premenné. To umožnilo k trom markerom pridať premennú *Sex*, označujúcu muža resp. ženu (s hodnotami 1 resp. 0) a zmysluplne použiť objem výpotku *VOLUME* ako ďalšiu premennú. Zistili sme, že použitie premennej *VOLUME* bez

premennej *Sex* je nevýznamné, ale použitie oboidvoch premenných významne zvyšuje informačnú hodnotu multikomponentu *ML5* získaného v tomto prípade kombináciou 5 premenných (*EXCEA*, *EXCYF*, *SCEA*, *VOLUME*, *Sex*). Logistickou regresiou sme spracovali aj iné kombinácie premenných, v ktorých sa finálny multikomponent získal kombináciou 4 premenných s označením *ML4a* (*EXCEA*, *EXCYF*, *SCEA*, *Sex*), alebo *ML4b* (*EXCEA*, *EXCYF*, *SCEA*, *VOLUME*), a 3 premenných - *ML3*, (*EXCEA*, *EXCYF*, *SCEA*). Podľa plochy A_{ROC} diagnostická efektívnosť stúpa v poradí $ML4b < ML3 < ML4a < ML5$, pričom uvedené kombinácie sú z hľadiska potvrdenia/predpovede diagnózy významne lepšie, než *EXCEA* - najlepší individuálny marker.

Hodnotenie kardiovaskulárnych markerov

Korelačná analýza, ako aj rozptylový diagram váh komponentov v technike PCA odkryli silné korelácie viacerých dvojíc premenných - kardiovaskulárnych markerov. Silné korelácie sa pozorovali napr. medzi celkovým cholesterolom (*tChol*) a jeho frakciou s nízkou hustotou (*LDLc*), medzi *tChol* a apolipoproteínom B (*Apo B*) a ďalšími dvojicami. Jedine nový kardiovaskulárny marker *CRP* vykazoval nevýznamné korelácie s ostatnými markermi, čo svedčí o jeho odlišnom mechanizme indikácie kardiovaskulárneho rizika v porovnaní s lipidickými markermi.

Vypočítané *krabicové diagramy* (*box-and-whisker plots*), pripravené na základe rozdelenia výsledkov príslušného laboratórneho testu do 4 kvartilov presvedčivo ukázali, ako náročné je rozhodnutie lekára o diagnóze kardiovaskulárneho rizika na základe vyhodnotenia jednotlivých laboratórných testov, keďže štatistické rozdelenia skupiny „chorých“ a „zdravých“ sú značne prekryté. Z individuálnych markerov sľubnejšiu predikciu kardiovaskulárneho ochorenia poskytoval *CRP*, tradične používané cholesteroly boli až na konci poradia diagnostickej výkonnosti. Ďaleko najlepšiu separáciu medzi dvoma uvažovanými skupinami subjektov, podobne ako vo vyššie opísanom štúdiu tumorových markerov, poskytli multikomponenty zložené pomocou kombinácie pôvodných markerov s využitím multivariantných techník LR, LDA a PCA.

ZÁVER

Predikcia diagnostickej schopnosti laboratórnej metódy je založená na vyhodnotení plochy pod príslušnými ROC krivkami, k čomu je potrebné určenie kritickej hodnoty, vyhodnotenej pomocou maxima efektivity. V porovnaní s výsledkami jednotlivých diagnostických metód oveľa väčšiu diagnostickú výkonnosť majú multikomponenty vypočítané lineárnou kombináciou pomocou multivariantných metód LR, LDA a PCA. Takýto postup vytvára nové možnosti pre potvrdenie a predikciu diagnózy civilizačných ochorení, ktoré sú významnými príčinami mortality v súčasnosti.

7L-08

MOLEKULOVÉ MODELOVANIE A MEDICÍNSKA CHÉMIA

MILAN REMKO

*Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika.
e-mail: remko@fpharm.uniba.sk*

V súčasnosti sú medicínski chemici vystavení viacerým komplikovaným výzvam. K najžiadanejším a pravdepodobne aj najviac oceňovaným patrí racionálne projektovanie nových terapeutických činidiel na liečenie chorôb ľudskej populácie. V minulosti sa vývoj nových liečiv orientoval najmä na využitie nosných štruktúr vo výskume založenom na princípe analógie s cieľom nájdenia takej zlúčeniny, ktorá má požadovanú farmakologickú aktivitu¹. Takýto výskum obsahuje značné prvky náhodnosti a je spojený s prípravou a biologickým hodnotením veľkého počtu nových zlúčenín. Celý proces vývoja nového liečiva je pracný, drahý a z pohľadu súčasnosti koncepcie zastaraný. Tradičné metódy výskumu a vývoja liečiv sa teraz dopĺňajú exaktnejšími postupmi, ktoré využívajú naše vedomosti o molekulových mechanizmoch vedúcich k príčine a rozšíreniu choroby¹. Pri tomto prístupe je, na rozdiel od existencie známej nosnej štruktúry, východiskovým bodom projektovania liečiv molekulový terč (receptor, enzým) v živom organizme.

Využitie metód molekulového modelovania² pri vývoji liečiv odstránilo predchádzajúce obmedzenia vyplývajúce z projektovania štruktúrne podobných analógov známych liečiv^{1,3}. V súčasnosti sa metódy molekulového modelovania používajú pri všetkých štádiách výskumu a vývoja liečiv založených na znalosti molekulovej štruktúry ich miesta účinku^{1,3}. Skôr ako sa začne syntéza nových biologicky aktívnych zlúčenín je nevyhnutné teoreticky určiť fyzikálnochemické vlastnosti, ktoré sú dôležité pre účinok a biologickú dostupnosť liečiva. Tým sa má zabrániť príprave takých zlúčenín, ktorých výpočty predpovedali nepriaznivé biofarmaceutické charakteristiky.

V prednáške sa budem zaoberať základnými metódami molekulového modelovania, ktoré sa používajú pri teoretickom štúdiu liečiv. Sú to najmä metódy výpočtu elektrónovej štruktúry (semi-empirické metódy, ab initio metódy, metódy funkcionálov elektrónovej hustoty, hybridné metódy) a teoretické metódy výpočtu lipofily a solubility. Ich aplikácie v oblasti výskumu liečiv budem demonštrovať na príkladoch teoretických výpočtov dôležitých fyzikálnochemických parametrov (štruktúra, reaktivita, lipofilita, solubilita, pK_a) derivátov kyseliny hydroxámovej^{4,5} a biologicky aktívnych sulfonamidov⁶.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0011/03 Ministerstva školstva SR.

LITERATÚRA

1. Remko M.: *Metódy výskumu a vývoja liečiv*. SAP, Bratislava 1999.
2. Remko M.: *Molekulové modelovanie. Princípy a aplikácie*. SAP, Bratislava 2000.
3. Remko M.: *Medicínska chémia*. SAP, Bratislava 2002.

4. Remko M.: *J. Phys. Chem. A* 106, 5005 (2002).
5. Remko M., von der Lieth C. W.: to be published.
6. Remko M.: *J. Phys. Chem. A* 107, 720 (2003).

7L-09

QSAR OF MUTAGENES USING FINGERPRINT DESCRIPTORS

JAROSLAVA HÁLOVÁ

*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague, 250 68 Řež, Czech Republic
e-mail: halova@iic.cas.cz*

Czech Academic GUHA method¹ has been applied to SARs of nitroaromatic compounds using fingerprint descriptors. GUHA is acronym of General Unary Hypotheses Automaton. GUHA differs from various statistical packages enabling to test hypotheses that one has formulated, by its explorative character: it automatically generates hypotheses from empirical data. Nominal variables can be used as GUHA input. As a sequel any structure coding can be used. Fingerprint descriptors of the molecular shape were used for characterization of 230 aromatic and heteroaromatic nitro compounds² that were screened for mutagenicity by the Ames test (with *Salmonella typhimurium*). The data present a significant challenge to SAR, as they are done with heterogeneous series of chemicals and without a single common structural template. GUHA is generally applicable to the SAR. Hypotheses of the type "higher LUMO and no five-membered ring imply higher mutagenicity" were generated by GUHA. Each hypothesis is statistically evaluated using several quantifiers, e.g. valid hypothesis frequency or Fisher statistics. As the GUHA input both log (P)-logarithm of partition coefficient in octanol/water and LUMO energy were used along with fingerprint descriptors of the type peak, roof, channel etc. Chemical interpretation of GUHA hypothesis is the following: Contribution to low mutagenicity (log revertants nmol^{-1} less than 0.1): small number of ring atoms can be substituted, minimum number of nitro-substituents (generally double bond on the substituent in the ring vicinity), no channel, and small number of ortho-peri carbon atoms among the aromatic rings. GUHA is generally applicable beyond the scope of QSAR of mutagens.

REFERENCES

1. Hájek P., Holeňa M.: *Formal Logics of Discovery and Hypotheses Formation by Machine*. In: Motoda H., Arikawa S. (eds): *Proceedings of The First International Conference on Discovery Science. Lecture Notes on Computer Science*, LNCS 1532, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1998, p. 291.
2. Debnath A. K., Lopez de Compadre R. L., Debnath G., Schusterman A. J., Hansch C.: *J. Med. Chem.* 34, 786 (1991).

7L-10

FAKTOROVÁ ANALÝZA V PROTONAČNÍCH ROVNOVÁHÁCH VYBRANÝCH LÉČIV**TOMÁŠ SYROVÝ a MILAN MELOUN**

*Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legii 565,
532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: tomas.syrovy@upce.cz, milan.meloun@upce.cz*

Znalost počtu světlo-absorbujících částic v roztoku je nezbytná pro navržení chemického modelu, který je následně použit při kvalitativně-quantitativním popisu protonačních rovnováh vybraných léčiv. K určení hodnoty matice spekter bylo kriticky porovnáno 12 metod faktorové analýzy.

Analýza dat byla provedena algoritmem *INDICIES* v software *S-PLUS*. Aplikované metody je možno rozdělit do dvou skupin, kde první tvoří „precizní“ metody, které určují počet komponent ve směsi porovnáním reziduální směrodatné odchylky $s_k(A)$ pro k -tou částici s instrumentální chybou

přístroje $s_{inst}(A)$. Druhou skupinu tvoří metody „aproximativní“, které ke stanovení počtu barevných částic nepotřebují znát směrodatnou odchylku přístroje $s_{inst}(A)$ a počet složek ve směsi určují dle svých specifických kritérií. U systémů s počtem částic větším jak 3 je výhodné použít derivační metody *SD*, *TD* a *ROD* popsané Elbergalim¹. Derivační přístup se ukázal jako velmi užitečný při řešení rovnováh složitějších systémů obsahujících až 6 komponent ve směsi. Stanovený počet částic pro daný systém byl porovnáván s regresní analýzou programu *SQUAD(84)*, kterým byly stanovovány disociační konstanty pK_{ai} a molární absorpční koeficienty všech světlo-absorbujících částic $\epsilon_{\lambda i}$.

LITERATURA

1. Elbergali A. K., Nygren J., Kubista M.: *Anal. Chim. Acta* 379, 143 (1999).

7P-01

**ŠTÚDIUM ACIDOBÁZICKÝCH ROVNOVÁH
3-SEMIKARBAZÓN-2,3-DIOXOINDOLU****ALEXANDER HANUDEL^a a ADAM KOŠTURIAK^b**

^a*Imuna Pharm Holding, a. s., Jarková 17, 082 22 Šarišské Michaľany, Slovenská republika,* ^b*Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika*
e-mail: kosturiak@kosice.upjs.sk

Chemický model acidobázických rovnováh 3-semikarbazón-2,3-dioxoindolu¹ vychádza z predpokladu existencie dvoch iónových foriem v kyslej oblasti, dvoch molekulových foriem v neutrálnej oblasti a taktiež dvoch iónových foriem v bázičkej oblasti pH. Experimentálne merania boli realizované potenciometricky a titrácia sa vykonávala mikrobyretou PK 1250 s presnosťou 0.1 μ l. Z nameraných potenciometrických dát pre bázičku oblasť pH boli programom ESAB2M (cit.²) vypočítané rovnovážne konštanty $pK_1 = 12.38$ so smerodajnou odchýlkou 0.07 a $pK_2 = 9.57$ so smerodajnou odchýlkou 0.02. Model bol určený so smerodajnou odchýlkou v titre 0.0005 cm^3 .

Na preverenie vhodnosti navrhovaného chemického modelu a určenie jeho presnosti bol výpočet rovnovážnych konštánt charakterizujúcich disociáciu 3-semikarbazón-2,3-dioxoindolu zopakovaný programom OPIUM (cit.³). Vypočítané štatistické parametre regresnej analýzy v programe OPIUM dávajú

najobširnejší pohľad na získane výsledky výpočtu oproti iným podobne zameraným výpočtovým programom. Výsledky získane oboma programami hovoria a dobrej zhode experimentálnej a vypočítanej titračnej krivke, pričom v programe ESAB2M sa minimalizoval objem a v programe OPIUM (cit.³) potenciál elektrodového článku. Vypočítané konštanty pK pomocou ESAB2M ležia v intervale spoľahlivosti (95 %) logaritmov celkovej konštanty stability, ktorý vypočítal program OPIUM. Z distribučnej závislosti iónových foriem v roztoku, ktorá v oblasti $\text{pH} = 8-10$ je pre tvorbu chelátou najvhodnejšia, možno predpokladať, že práve táto oblasť bude pre analytické aplikácie stanovenia kovových iónov najvhodnejšia. Nad $\text{pH} = 10.5$ sa začína otvorenie päťčlánkového izatínového kruhu. Možnosti použitia tejto oblasti pre tvorbu stabilných chelátov 3-semikarbazón-2,3-dioxoindolu s kovovými iónmi a ich analytické aplikácie pre stanovenie kovových iónov v roztoku klesajú.

LITERATÚRA

1. Žingietu G. I., Rechter M. A.: *Izatin a jeho prozvodnyje*. Štiinca, Kišinev 1997.
2. Meloun M., Militký J.: *Zpracování experimentálních dát na IBM PC, Tvorba chemického modelu*. FINISH, Pardubice 1992.
3. Kyvala M., Lubal P., Lukes I.: *Book of Abstracts. SIMEC'98*, Girona, Spain 1998, p. 94.

8L-01

KETENE - CLAISEN REACTION: FIRST TWENTY - FIVE YEARS

DANIEL BELLUŠ

University of Fribourg, Muehlesteigrain 10, 4125 Riehen, Switzerland

e-mail: bellus.daniel@freesurf.ch

The preparative potential and mechanistic diversity of even such an old reaction as the [3,3]-sigmatropic Claisen rearrangement still seems far from exhausted. We have found with R. Malherbe in 1978 that a conceptually novel Claisen-like rearrangement occurs at room temperature when allyl ethers or allyl thioethers are treated with strongly electrophilic ketenes¹. Later on, several authors have shown that also allyl amines can undergo this rearrangement², even with isolated ketenes³ or, in the presence of Lewis acids, with non-activated ketenes⁴. In comparison with classical Claisen rearrangement and its known variants, the ketene-Claisen rearrangement is greatly accelerated by formation of a charged intermediate in the bond reorganization event.

The lecture will show how the ketene-Claisen reaction has developed over the past 25 years. Its excellent chemo-, diastereo- and enantio-selectivity will be highlighted. Finally, the applicability for natural products syntheses *via* one-step ring enlargements of *n*-membered cyclic allylic compounds into (E)-unsaturated *n*+4-membered lactones, thiolactones and lactams will be exemplified.

REFERENCES

1. Malherbe R., Belluš D.: *Helv. Chim. Acta* 61, 3096 (1978).
2. Ishida M., Muramaru H., Kato S.: *Synthesis* 562, (1989).
3. Roberts S. M., Smith C., Thomas R. J.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1493 (1990).
4. (a) Diederich M., Nubbemeyer U.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1026 (1995);
(b) Dong V. M., MacMillan D. W. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2448 (2001).

8L-02

INCORPORATION OF CIRAL NATURAL COMPOUNDS INTO HETEROCYCLIC RECEPTORS

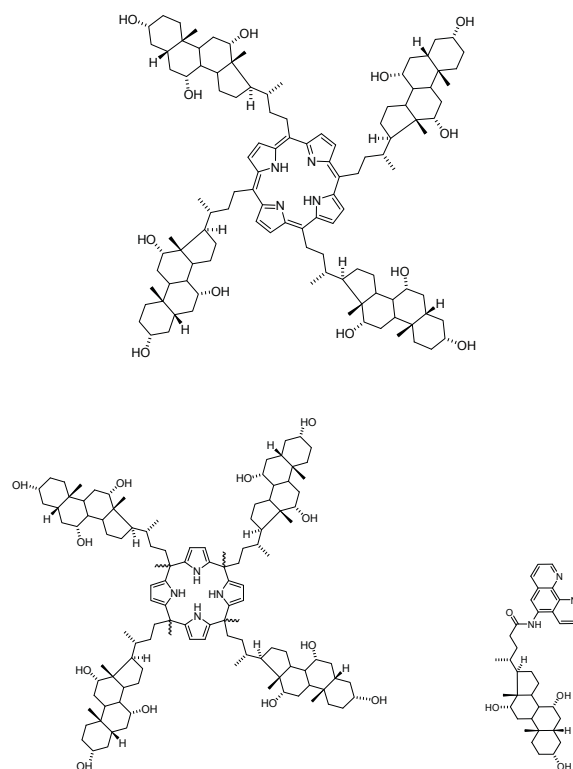
**PAVEL DRAŠAR^{a,b}, MYKHAYLO DUKH^{a,b},
VLADIMÍR M. KRÁL^{a,b}, IVAN ČERNÝ^b,
VLADIMÍR POUZAR^b, and NGUYEN T. T. HUONG^c**

^aInstitute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6, Czech Republic, ^bInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, AS CR, 166 10 Prague 6, Czech Republic, ^cDepartment of Chemistry, Faculty of Education, UJEP, 400 96 Ústí nad Labem, Czech Republic
e-mail: Pavel.Drasar@vscht.cz

Successful utilization of larger heterocyclic moieties, both in nature as well as in the laboratory (and more often in technology) leads to the design of biomimetic constructions.

This design employs expectations of desired properties and behavior where "functionophores" of such molecules employ natural compounds with inherent properties in tailor-made constructions.

Thus, steroids were used to modify the solubility, self-assembly patterns as well as complexation ability of selected receptors, as *i.a.* porphin or 5-amino-1,10-phenanthroline. With steroid modified porphyrins and calix[4]pyrroles we achieved different complexation ability to several sugars and other chiral substrates in polar protic media, with phenanthrolines we observed new pattern of reversible cyclic transformations in sol-gel behavior, moreover influenced by metal complexation. With both we see the intermolecular self-assembly. The features were studied by the means of NMR, IR, CD, UV, fluorescence spectroscopy, and SPR. Gelation patterns were studied with SEM and laser induced Tyndall effect. First generation of steroids employed are different cholic acids where we see the possibility to control the lipophilicity of the receptor. Another possibility to control the spatial and complexation properties of the receptors is the pattern of linkage between receptor and steroidal moiety. We studied different spacers $-(CH_2)_n-$, amide, imide, ester as well as spiro attachments. Results open great possibility of the above properties control.



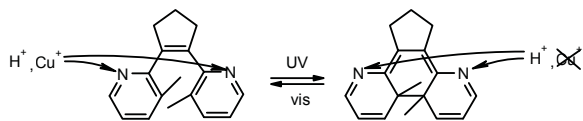
The support of research project of Ministry of Education Youth and Sports of CR; project No. 223300006 is greatly appreciated.

8L-03 NOVÉ FOTOCHROMICKÉ SPÍNAČE ZO SKUPINY DIARYLETÉNOV

MARTIN WALKO a BEN L. FERINGA

*Department of Organic Chemistry, University of Groningen,
Nijenborgh 4, 9747AG Groningen, The Netherlands
e-mail: M.Walko@chem.rug.nl*

Fotochromizmus je jav pri ktorom pri ktorom materiál reverzibilne mení farbu ako následok ožiarenia svetlom určitej vlnovej dĺžky. U organických molekúl je táto vlastnosť spojená s vratnou reakciou pri ktorej sa mení dĺžka alebo spôsob konjugácie. Najčastejšie ide o cis-trans izomerizáciu alebo fotocyklizáciu. Oveľa dôležitejšie ako zmeny farby sú práve tieto štruktúrne zmeny a s nimi spojené zmeny vlastností. Možnosť ovplyvniť vodivosť molekuly, index lomu, optickú otáčavosť, luminescenciu a ďalšie vlastnosti robí tieto zlúčeniny atraktívnymi pre možné využitie v molekulárnej elektronike a uchovávaní dát na molekulovej úrovni. Najviac študovanou skupinou molekúl ktoré su stabilné v oboch formách (pred aj po ožiarení) sú dienylyclopentény. Modifikovanie ich vlastností a pridávanie funkcií ako fluoriscenčné alebo koordinačné vlastnosti je možné zmenou substituentov na tiofénových. Naším cieľom bolo vytvoriť systém kde by už základná štruktúra mala niektoré z týchto zaujímavých vlastností, pričom by stále ostala možnosť modifikovať ich ďalšími vhodnými substituentmi. Preto sme sa rozhodli nahradiť tiofény pyridínmi ktoré sú vďaka ich koordinačným a bázičným vlastnostiam najviac využívanou skupinou látok v supramolekulovej chémii.



Pripravené dipirydylyclopentény vykazujú správanie typické pre fotochromické zlúčeniny. Ich funkcia môže byť ovplyvnená prítomnosťou protónov a niektorých kovou až do tej miery, že fotochemická reakcia je úplne potlačená. Pri koordinácii dusíkov na pyridínoch dochádza k posunu absorpcie vo viditeľnej oblasti až o 100 nm. Koordinačné vlastnosti sa líšia v závislosti od formy v ktorej sa molekula nachádza.

8L-04 EPOXIDATION OF *TRANS*-OLEFINS USING CHIRAL α -FLUORO DIOXIRANES: FLUORINE STEREOCONTROLLED REACTIVITY ?

ARLETTE SOLLADIÉ-CAVALLO

*Laboratoire de Stéréochimie Organométallique associé au
CNRS, ECPM/Université L. Pasteur, 25 rue Becquerel, 67087-
Strasbourg, France
e-mail: cavallo@chimie.u-strasbg.fr*

About ten years after the observation that addition of acetone accelerated the epoxidation of olefins by oxone (through formation of the acetone-dioxirane with oxone)¹, it was found that introduction of fluorine atoms on one of the substituent of the ketone accelerated again the reaction and allowed epoxidations of otherwise unreactive olefins². Since then many works have been devoted to the design of chiral fluoroketones³⁻⁹ as catalysts for asymmetric epoxidation of olefins.

A study of the yields and enantio selectivities obtained during epoxidation of *trans*-olefins (cinnamates, stilbene, methyl styrene) with various trisubstituted cyclo hexanones having an halogen atom in the α -position in *axial* and/or *equatorial* orientation has shown that:

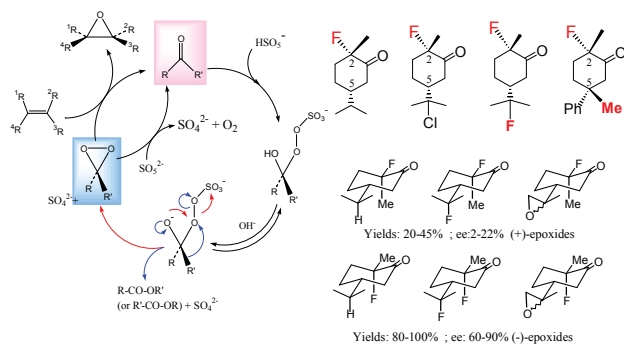
- α -Substitution by a fluorine atom is better than by a chlorine atom
- *axial* orientation of the α -halogen is better than *equatorial* orientation

Introduction of a fourth substituent at the proper C5-position on a cyclohexanone having an *axial* α -fluorine lead to about 30 % increase in enantioselectivity and suggested that the *axial*-approaches (from the upper face of the dioxirane and *trans* to the α -fluorine atom), which were neglected until now, have a significant contribution. Substitution of the proton of the *iso*-propyl group at C5 by a heteroatom (Cl, F, O) has the same effect and increases the enantioselectivity, with more than 30 % increase with a fluorine atom. We proposed that such a substitution on the *iso*-propyl desymmetrizes the upper face of the dioxirane on the desired C5 side (as did a C5 substitution, cf. above) inducing *n*. π repulsions during the A1 *axial* approach of the olefin (which would provide enantiomer (+)) thus favoring enantiomer (-) and increasing the enantio selectivity (approach A2).

It has been found also that cyclohexanones having an *equatorial* α -fluorine provided epoxidation of *trans*-olefins in lower yields and lower or inverted enantioselectivities (compared to ketones having an *axial* α -fluorine). These results can be explained by taking into account the contribution of the other ring-conformation of the dioxirane (less populated but more reactive), in consistency with theoretical data¹⁰.

Up to now we came up to the conclusion that:

- the *axial* approaches (*trans* to the *axial* fluorine) contribute significantly,
- inversion of the 6-membered ring plays an important role in the case of cyclohexanones where the fluorine is *equatorial*,
- the larger reactivity of the cyclohexanones/dioxiranes having an *axial* fluorine is at the origin of the differences in the enantioselectivities observed.



REFERENCES

1. Edwards J. O., Pater R. H., Curci R., DiFuria F.: *Photochem. Photobiol.* **30**, 63 (1979).
2. Mello R., Fiorentino M., Curci R.: *J. Org. Chem.* **53**, 3890 (1988).
3. Curci R., D'Alcolti L., Fiorentino M., Rosa A.: *Tetrahedron Lett.* **36**, 5831 (1995).
4. Denmark S. E., Wu Z.: *J. Org. Chem.* **62**, 8288 (1997).
5. Armstrong A., Hayter B. R.: *Chem. Commun.*, 621 (1998).
6. Tu Y., Wang Z. X., Frohn M., He M., Yu H., Tang Y., Shi Y.: *J. Org. Chem.* **63**, 8475 (1998).
7. Yang D., Yip Y. C., Chen J., Cheung K. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7659 (1998).
8. Solladié-Cavallo A., Bouérat L.: *Org. Lett.* **2**, 3531 (2000).
9. Solladié-Cavallo A., Bouérat L., Jierry L.: *Eur. J. Org. Chem.*, 4557 (2001).
10. Armstrong A., Washington I., Houk K. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6297 (2000).

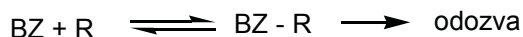
8L-05

ÚLOHA NÁHODY A RACIONALITY PRI HĽADANÍ NOVÝCH BIOAKTÍVNYCH LÁTKOK

PAVOL ZÁHRADNÍK

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: zahradnik@fns.uniba.sk

Bioaktívne zlúčeniny (BZ) sa vyznačujú biologickým efektom v živých organizmoch, ktorý je spôsobený naviazaním látky na biologický receptor (R) a následkom je nevratná odozva organizmu:



Najdôležitejšími bioaktívnymi zlúčeninami sú humánne liečivá. Potreba nových zlúčenín v tejto oblasti neustále rastie, vzhľadom na fakt, že sa objavujú stále nové ochorenia, organizmy sa stávajú rezistentnými na dlhšie používané liečivá. Aj napriek veľkému úsiliu výskumu je 40 % chorôb stále neliečiteľných.

Pritom vývoj nového lieku vôbec nie je jednoduchá záležitosť. Na 15.000 nových biologicky testovaných látok (čo znamená ich syntézu a biologické testovanie) pripadá 50 úspešných pri biologickom skríningu (kandidáti na liečivo), z toho do klinickej praxe sa dostane 1 látka. Tento proces trvá 10-15 rokov a náklady na jeden nový liek sú v rozmedzí 5-10 miliárd Sk.

Ako sa dopracovať k novým bioaktívnym látkam? Náhoda hrala veľkú úlohu v tomto procese hlavne v minulosti, ale aj pri objave viacerých súčasných liekov zohrala svoju úlohu. Známý je náhodný objav enantiomerizmu Louisom Pasteurom, či objav penicilínu Alexandrom Flemingom. Dost' časté sú prípady, že pri hľadaní určitej biologickej účinnosti sa širokospektrálnym testovaním zistí efekt úplne iný. Tak napríklad pri skúmaní účinku elektrického prúdu na rast a delenie baktérií *E. coli* bolo objavené významné kancerostatikum *cis*-platina.

Históriu plných náhodných objavov možno nazvať výskum antikoagulantov na báze kumarínu na konci ktorého bol účinný preparát warfarín používaný pri akútnych trombózach.

Systematicky organizované prieskumy prírodných zdrojov s cieľom získať nové bioaktívne látky môžeme označiť ako cieľnú náhodu. Tak napr. v r. 1960 Národný ústav pre výskum rakoviny v USA zorganizoval dovtedy nevídaný prieskum prírodných materiálov rôzneho typu (rastlinných, živočíšnych, mikroorganizmov, morských organizmov, atď.) spojený s izoláciou a testovaním účinných substancií. Výsledkom bolo viac pozoruhodných zlúčenín, z ktorých látka izolovaná z kôry severoamerického tisu *Taxus brevifolia* pomenovaná taxol sa stala doslova kultovou zlúčeninou posledných desaťročí. Jeho širokospektrálny účinok proti rôznym typom rakoviny (leukémia, karcinóm ovária, prsníka, pľúc, bronchogénny karcinóm, maligný melanóm) spôsobil takmer zničenie porastov chráneného stromu. Bolo publikovaných 6 nezávislých laboratórnych syntéz tejto zlúčeniny, avšak ich náročnosť neumožňuje komerčnú prípravu. Za šťastnú náhodu možno pokladať výskyt podobnej zlúčeniny 10-deacetylbačcatinu v ihličí európskeho tisu *Taxus baccata*, kde je obsiahnutý celý základný skelet taxolu a treba dosyntetizovať len bočný reťazec. Naviac ihličie stromu sa regeneruje a jeho strata neznamená fyzickú likvidáciu stromov.

Ako cieľnú náhodu možno označiť aj syntézu techniku založenú na kombinatorickej chémii, kde je možné syntetizovať naraz veľké množstvo zlúčenín. V spojení s dômyselným biologickým testovaním zmesí látok a počítačovým riadením celého procesu sa v rozumnom čase darí pripraviť nové bioaktívne zlúčeniny.

Spoliehanie sa na náhodné objavy nemôže byť v súčasnosti metódou pri vyhľadávaní biologicky aktívnych zlúčenín. Boli vypracované a aj sa vo veľkej miere využívajú racionálne postupy, ktoré sú založené na štúdiu vzťahu medzi štruktúrou zlúčenín a ich biologickou účinnosťou (metódy QSAR). Snahou pri tomto prístupe je vyjadriť biologickú účinnosť ako matematickú funkciu štruktúry, ktorá je reprezentovaná kvantitatívnymi štruktúrnymi deskriptormi: $BA=f(\text{štruktúra})$. Pri takomto matematickom vyjadrení sa naskytá možnosť spracovania veľkých súborov zlúčenín pomocou počítačov. Bolo vyvinutých veľké množstvo rôznych QSAR postupov od dvojrozmerných (2D), cez metódy uvažujúce aj priestorovú dimenziu (3D) a modely zahrňujúce aj špecifický biologický receptor, príp. iné špecifické interakcie príslušných organizmov (4D). Naviac počítačové molekulové modelovanie prispieva aj k objasneniu mechanizmu účinku a dokonalejšiemu

porozumeniu biologických procesov na molekulovej úrovni.

Aj pri takýchto sofistikovaných postupoch treba okrem očakávaných výsledkov byť pripravený na nečakané náhodné objavy, ktoré obyčajne vedú k úplne novým účinným štruktúram. Pre súčasnosť aj pre históriu však platí, že náhoda sa vyskytne len vtedy keď „doba dozrela“, to znamená, že systematický, všestranný a trezrlivý výskum mnohých bádateľov dospel k vrcholu pyramídy, kde sa nachádza všestranne pripravený výskumník, ktorý navyše nie je limitovaný klasickými šablónami a dokáže pochopiť aj súvislosti, ktoré sa zdanlivo vymykajú z bežných noriem.

8L-06

NEW APPROACHES TO THE OXIDATION OF ORGANIC SUBSTRATES PROMOTED BY SELENIUM COMPOUNDS

JACEK MŁOCHOWSKI

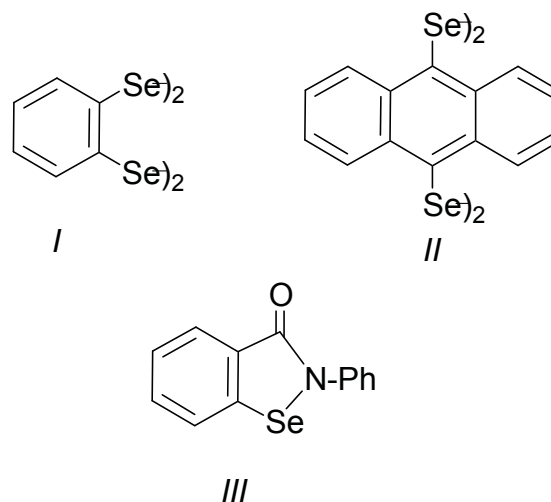
*Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, Wrocław University of Technology, Wyb. Wyspianskiego 27, 50 370 Wrocław, Poland
e-mail: Mlochowski@kchf.pwr.wroc.pl*

Oxidation reactions are fundamental processes applied in organic synthesis. Among many oxidants, elemental selenium and more often its compounds have been successfully employed as stoichiometric oxidants and catalysts. More recently the interest has been focused on the diaryl diselenides, areneseleonic acids and cyclic selenenamides which can act as oxygen-transfer agents when organic compound is oxidized with hydrogen peroxide or tert-butylhydroperoxide (TBHP) (cit.^{1,2}). This approach is attractive because both of these reagents are cheap, ecologically neutral and can be employed in a large scale synthesis. In this work we present the results of our recent studies on the oxidation of various groups of organic compounds. The stoichiometric oxidant was 30 % hydrogen peroxide or 80 % TBHP and the catalysts (used in the amount up to 5 mol %) were poly(bisarylene) diselenides (*I*, *II*) and glutathione peroxidase mimetic–selen (*III*).

The compound *I* was used as a catalyst for preparative hydrogen peroxide oxidation of aromatic aldehydes, aldoximes and tosylhydrazones to arenecarboxylic acids³. Aliphatic unsaturated and aromatic nitriles were obtained in excellent preparative yields by oxidation of *N,N*-dimethylhydrazones with H₂O₂ in the presence of *II* and the same catalyst was used for oxidative conversion of cycloalkanones into cycloalkanecarboxylic acids^{4,5}. The sulfides were selectively oxidized to sulfoxides with H₂O₂ in the presence of *III* (cit.⁶). The nitriles were produced from *N,N*-dimethylhydrazones using of the same oxidation system⁶ or from primary amines by oxidation with TBHP-*III* while the secondary amines gave nitrones and tetrahydroisoquinoline was dehydrogenated to isoquinoline⁷. Azines and aldoximes were oxidized in the presence of *III* to parent carbonyl compounds or when the reaction was carried out in methanol carboxymethyl esters were produced from the oximes⁸. Cycloalkenes were oxidized to epoxides⁷. Oxidation of aromatic aldehydes with TBHP-*III* led almost exclusively to the arenecarboxylic acids while none or only minute amounts of phenols (resulted from Baeyer-Villiger

rearrangement) were produced⁹.

Although there is an evidence that in these reactions ionic mechanisms are involved it seems to be possible that the hydroperoxide oxidation in the presence of *III* can also proceed according to the free-radical mechanism. The oxidation of alkylarenes to ketones with TBHP-*III* (cit.⁹), oxidation of anthracene to anthraquinone⁷ and oxidative demethylation of 1,4-dimethoxy-2-methylnaphthalene to menadione with the same oxidant⁷ supports this hypothesis.



REFERENCES

- Młochowski J.: Phosphorus, Sulfur and Silicon 191, 136 (1998).
- Młochowski J., Brząszcz M., Giurg M., Palus J., Wójtowicz H.: Eur. J. Chem. (in press).
- Giurg M., Said S. B., Syper L., Młochowski J.: Synth Commun. 31, 3151 (2001).
- Giurg M., Młochowski J., Ambroźak A.: Polish. J. Chem. 76, 1713 (2002).
- Giurg M., Młochowski J.: Synth Commun. 29, 2281 (1999).
- Młochowski J., Giurg., Kubicz E., Said S. B.: 26, 291 (1996).
- Brząszcz M., Wójtowicz H.: unpublished results.
- Giurg M., Wójtowicz H., Młochowski J.: Polish J. Chem. 76, 537 (2002).
- Wójtowicz H., Brząszcz M., Kloc K., Młochowski J.: Tetrahedron 57, 9743 (2001).

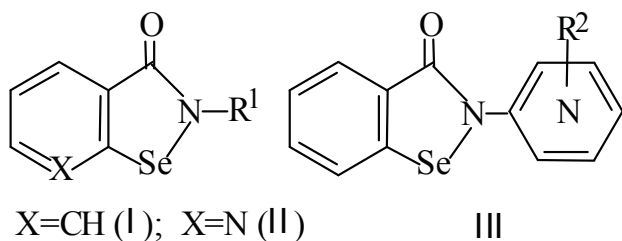
8L-07

SELENIUM-CONTAINING HETEROCYCLES WITH PYRIDINE MOIETY AS BIOLOGICAL RESPONSE MODIFIERS; SYNTHESIS AND PROPERTIES

HALINA WÓJTOWICZ^a, KRYSZTYAN KLOC^a,
IRENA MALISZEWSKA^a, JACEK MŁOCHOWSKI^a,
MAGDALENA PIĘTKA^a, and EGBERT PIASECKI^b

^aInstitute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland, ^bLaboratory of Virology, Institute of Immunology and Experimental Therapy, Polish Academy of Sciences, R. Weigla 12, 53-114 Wrocław, Poland

Benzisoselenazol-3(2H)-ones (*I*) are group of organoselenium compounds extensively studied during last two decades as biological response modifiers. It seemed to be possible that introduction of nitrogen atom into benzene ring should made the molecule more polar and noncovalent interactions, such as formation of hydrogen bonds between drug molecule and biological receptor, should took place. For this purpose we elaborated the general methods for multistep synthesis of 7-azabenzisoselenazol-3(2H)-ones (*II*) and 2-pyridylbenzisoselenazol-3(2H)-ones (*III*) and now we report their synthesis, chemical properties as well as appreciable biological activity against broad spectrum of pathogenic microorganisms and viruses *in vitro*.



The general strategy for synthesis of compounds *II* and *III* is based on the tandem acylation-selenylation of primary amino group present in the aminoalkanes or aminoarenes with 2-(chloroseleno)nicotinic acid chloride or 2-(chloroseleno)benzoyl chloride.

Most of the obtained compounds exhibited high activity against gram-positive bacteria species (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus*), moulds (*Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium citrinum*) and against viruses: encephalomyocarditis virus (EMCV, non-enveloped RNA virus) and herpes simplex virus type 1 (HSV-1, enveloped DNA virus).

This work was supported by the grant from Center Biomonitoring, Biotechnology, and Preservation of Ecosystems of Lower Silesia.

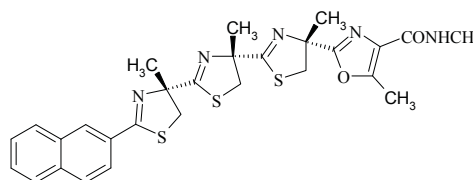
8L-08

SYNTHESIS OF ANALOGS OF THIANGAZOLE; PART 2

MIROSLAV KRÍŽ^a, VLADIMÍR BOBOŠÍK^a,
JÁN ŠRAGA^a JUERG EHRLER^{b,c},
and SALEEM FAROOQ^b

^aSynkola, Mlynská dolina, Areál PrivF UK, 84215 Bratislava, Slovak Republic, ^bSyngenta, Crop Protection Research, 4058 Basle, Switzerland, ^cCurrent address: Bachem, 4416 Bubendorf, Switzerland
e-mail: kriz@ba.sanet.sk

The synthesis of analogs is one method to the improve the biological activity of natural products. Thiangazole isolated from cell-extracts of a Polyangium bacterial strain belongs to a family of natural products containing a tris-thiazoline-oxazole moiety. In this contribution we describe the synthesis of an analogs of thiangazole, wherein the hydrophobic styryl part is replaced by the 2-naphthyl moiety. The synthetic route involves 16 steps. The condensation of enantiomeric pure methyl (R)-2-methylcysteine hydrochloride with 2-naphthoylchloride yields the corresponding amide ester, which is cyclized similar to Heathcock's synthesis¹, to give the first thiazoline ring. The introduction of the second and third thiazoline rings is accomplished by repeated transformations of the corresponding esters into the acid chlorides, condensations with methyl (R)-2-methylcysteine and subsequent cyclizations with TiCl₄. The terminal oxazole ring is formed by a slight modification of Masamune's² procedure starting from the amide derivative. The reaction of the amide with ethyl 3-bromo-2-oxo-butyrate in the presence of cyclohexene oxide gives the unstable hydroxyoxazoline derivative, which is immediately dehydrated using TFAA in pyridine, leading to the corresponding oxazole ester. Reacting the ester with methylamine yields the corresponding oxazole methylamide. The overall yield of 2-naphthylthiangazole is 2.77 %. A similar synthesis gives 1-naphthylthiangazole in a yield of 0.26 This work has been done in collaboration with Ciba Crop Protection, (now Syngenta).



2-Naphthylthiangazole

REFERENCES

- Walker M. A., Heathcock C. H.: J. Org. Chem. 57, 5566 (1992).
- Vaccaro H. A., Levy D. E., Sawabe A., Jaetsch T., Masamune S.: Tetrahedron Lett. 33, 1937 (1992).

8L-09 SYNTEZA NĚKTERÝCH BAZICKY SUBSTITUOVANÝCH 1,2-DIHYDRO-CHINOXALIN-2- ONŮ A STUDIUM JEJICH CYKLIZAČNÍCH REAKCÍ

IVETA WIEDERMANNOVÁ a JAN SLOUKA

*Katedra organické chemie, Univerzita Palackého Olomouc, Tř.
Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika
e-mail: Wiedermannova@prfmw.upol.cz*

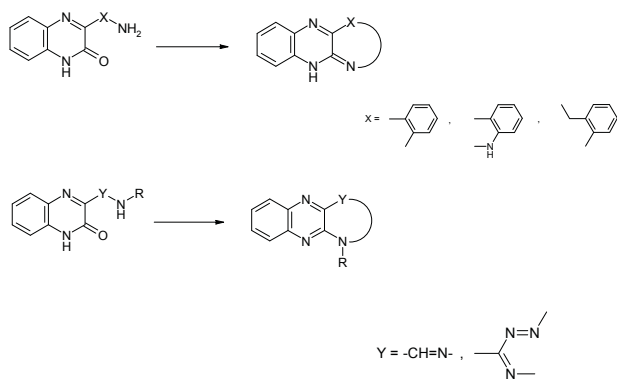
Přestože chinoxalin patří mezi nejdéle známé a nejlépe prozkoumané heterocykly, je studiu jeho derivátů věnována stále velká pozornost a to zejména v souvislosti s hledáním dalších biologicky účinných sloučenin.

V tomto smyslu jsme se pokusili o rozšíření výzkumné problematiky řešené na Katedře organické chemie PŘF UP v Olomouci. Jedním ze směrů výzkumu na tomto pracovišti je totiž studium cyklokondenzačních reakcí heterocyklických karbonylových sloučenin, které se týkalo především 6-azauracilového cyklu nebo 1,6-dihydro-1,2,4-triazin-6-onů.

Další výzkumný směr na této katedře se týká syntéz vícejaderných heterocyklů s kyselými N-H skupinami, které jsou disponovány k interakcím s biomolekulami na dvou a více vazebných centrech prostřednictvím intermolekulárních vodíkových vazeb. Třetí směr výzkumu je zaměřen na syntézu analog biologicky aktivních sloučenin. Všechny tyto tři směry se v minulosti týkaly převážně derivátů 1,2,4-triazinu. Úkolem naší práce bylo aplikovat uvedené výzkumné směry na vhodné karbonylové deriváty chinoxalinu s kyselými N-H skupinami. Těmto strukturálním podmínkám nejlépe vyhovuje 1,2-dihydro-chinoxalin-2-on. Proto byl tento systém zvolen jako základ pro výzkum v uvedených třech směrech.

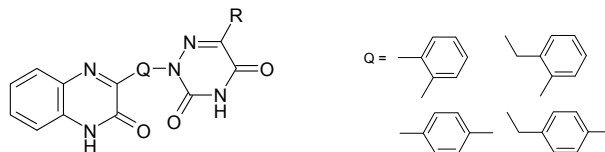
Nutné bylo zaměřit se nejdříve na syntézy vedoucí k 1,2-dihydro-chinoxalin-2-onům substituovaným v poloze 3 vhodnými substituenty obsahující takové skupiny, které mohly dále sloužit jako výchozí látky ke studiu cyklokondenzačních reakcí, tak i vícejaderných sloučenin, případně jako výchozí látky k získání sloučenin s potenciální biologickou aktivitou.

Prvním směrem tohoto výzkumu proto byla syntéza 1,2-dihydro-chinoxalin-2-onů nesoucí ve vhodné poloze aminoskupinu a studium jejich cyklokondenzací.



Druhým směrem pak byla snaha o přípravu 1,2-dihydro-chinoxalin-2-onů substituované skupinami, které nesou v různých polohách 6-azauracilový cyklus, takže bylo možno

připravit sloučeniny obsahující 2 kyselých N-H skupin takového prostorového uspořádání, že u nich je možno očekávat interakce se substráty na dvou v prostoru různě vzdálených vazebných centrech.



8L-10 REAKCE 3,5-DI-TERC-BUTYL-1,2-BENZOCHINONU S PRIMÁRNÍ AMINOSKUPINOU

VINŠOVÁ JARMILA

*Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec
Králové, Czech Republic
e-mail: vinsova@faf.cuni.cz*

3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon (DTBBQ) je sloučenina, kterou studujeme jako modelovou látkou pyridoxalu, jehož prekursorem je pyridoxin, vitamin B₆. Jeho úloha pro živé procesy je nesmírně důležitá. Působí jako koenzym pro enzymy důležité v biosyntéze, metabolismu a regulačních funkcích. Jako kofaktor se účastní řady enzymatických transformací zahrnujících také biosyntézu a metabolismus aminokyselin. DTBBQ vykazuje bohatou a mnohostrannou reaktivitu, jejímž základem je obecná reaktivita *o*-chinonů. Reaktivita se týká na jedné straně karbonylových skupin, na druhé straně zbývajících uhlíků chinoidního systému. Významnou úlohu hrají objemné *tert*-butylové skupiny v poloze 3 a 5, které ovlivňují v mnoha případech průběh reakcí. Zamezují reakcím v poloze 4 a způsobují preferenci nukleofilních útoků do polohy 1 a 6. Důsledkem je vysoká selektivita reakce primární aminoskupiny s karbonylem v poloze 1. Primární aminoskupina může být vázána na primární, sekundární či terciární uhlík, což ovlivňuje průběh reakce. DTBBQ hraje často sekundární úlohu v tom, že reaguje s primárním reakčním produktem. Převážně se jedná o oxidační a dehydrogenační procesy, při nichž se DTBBQ redukuje na 3,5-di-*tert*-butylbenzen-1,2-diol. Příkladem je štěpení C-C vazby u vicinálních aminoalkoholů, ke kterému dochází teprve v druhé fázi reakčního mechanismu¹.

Práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR 203/01/0442 a MSM 11600001.

LITERATURA

1. Vinšová J., Horák V.: Chemické Listy, 2003, v tisku.

8L-11**ULTRASONICKÉ PTC REAKCE V SYSTÉMU TUHÁ FÁZE-KAPALINA - ÚČINNÁ METODA PRO SYNTETICKOU CHEMIU UDRŽITELNÉHO ROZVOJE ("GREEN CHEMISTRY")****PAVEL PAZDERA a JAN ŠIMBERA***Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika**e-mail: pazdera@chemi.muni.cz*

Jedním z hlavních činitelů, který má největší negativní vliv na životní prostředí a zdroje, je chemický, farmaceutický průmysl a další odvětví využívající chemické technologie. V této souvislosti se jedná zejména o odpady (plynné, kapalné i tuhé), o technologické využívání hazardních surovin, meziodvětví a postupů. Nejsložitější situace je v oblasti tzv. kvalifikované chemie, kde poměr produkt : odpad dosahuje hodnoty 1 : 25–150.

A právě k nalezení nových a kreativních strategií k protekci lidského zdraví, životního prostředí jako celku a k efektivnímu nakládání se zdroji slouží tzv. „Chemie a technologie udržitelného rozvoje“ (CHTUR), označovaná v USA termínem „Green Chemistry“ (zelená chemie). Cílem CHTUR je hledání, navrhování a aplikace takových chemických procesů, které mají vysokou materiálovou (atomovou) ekonomiku (ideálně poskytující cílový produkt bezodpadovou technologií), redukuje nebo eliminuje používání a výrobu nebezpečných produktů a dalších substancí a nabízejí ekologicky, energeticky i ekonomicky přijatelné alternativy při jejich výrobě a ve všech jejich dalších průmyslových aplikacích. Takové postupy – metody jsou známy již několik desítek let, ale jsou ve větší míře využívány pouze ve výzkumu a ve vývoji, do technologického využití se dostávají jen sporadicky: katalýza fázovým přenosem, micelární katalýza, reakce s využitím tuhých nosičů, reakce v iontových kapalinách, sonochemické reakce, procesy podpořené mikrovlnami, jejich kombinace (nejsou běžné) a dále domino (kaskádové) syntézy.

V příspěvku budou prezentovány příklady syntetických aplikací ultrasonických PTC reakcí různých typů v systému tuhá fáze-kapalina a předvedena praktická demonstrace přenosu mezi anorganickou solí a aprotickým organickým rozpouštědlem na systému manganistan draselný – dichlormethan.

*Tato práce vznikla s podporou grantu MSM 143100011.***8L-12****VÝZKUM A MODELOVÁNÍ PROCESU MOKRÉ GRANULACE LÉČIV****ZDENĚK BĚLOHLAV^a, PETR DURDIL^b, JIŘÍ HANIKA^a, OLGA PŘECHOVÁ^a, PAVEL RÁPEK^b, VLADIMÍRA SKÁLOVÁ^a a VÁCLAV TOMÁŠEK^b**^a*VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,*^b*Léčiva a.s. Praha**e-mail: jiri.hanika@vscht.cz*

Studie se zabývá modelováním a řízením procesu mokré granulace, která je jedním z hlavních kroků při výrobě pevných lékových forem. V současné době jsou hlavními parametry používané k ukončení procesu granulace příkon míchadla granulátoru nebo jeho přírůstek ve fázi vlastní granulace, nebo pevně stanovená doba granulace. Dosud se využívá také zkušeností obsluhy a jejího posouzení vizuálního vzhledu granulátu. Cílem této práce bylo navrhnout další objektivní kritéria pro správné ukončení granulárního procesu. V poloprovozních a provozních podmínkách byly sledovány teplotní projevy vsádky a bylo posuzováno, zda je teplota vsádky dalším vhodným indikátorem konce granulace. V neposlední řadě byly sledovány vlastnosti surovin.

Experimenty byly prováděny v poloprovozních i provozních podmínkách na aparátch firmy Léčiva a.s. a hlavní pozornost byla věnována sledování fyzikálních vlastností suroviny (účinné látky), procesních parametrů (teploty vsádky a příkonu a množství přidávané vody), které mohou významně ovlivňovat chování směsi, celkový průběh procesu mokré granulace a v neposlední řadě stupeň zgranulování směsi.

V práci jsou dále diskutovány mechanismy vzniku, růstu a rozpadu granulí během procesu mokré granulace. Dále jsou prezentovány techniky používané k přenosu dat při zvětšování měřítka zařízení, které využívají metod matematického modelování s využitím neuronových sítí nebo kritérií, vycházejících z teorie podobnosti. Na základě naměřených dat byl navržen model umělé neuronové sítě, který umožňuje na základě poloprovozních i provozních výsledků experimentů předpovídat podmínky, nezbytné pro úspěšné zgranulování směsi.

Provozní a poloprovozní měření probíhala na čtyřech různých typech léčiv. Tato léčiva byla vybrána tak, aby se v každém z nich používal různý typ pojivové složky. U většiny měření byly pořízeny digitální fotografie výsledného granulátu. S využitím programů Adobe Photoshop 5.0 a Matlab 6.1 byl objektivizován vzhled granulátu a z něho posouzen stupeň zgranulování směsi. Bylo konstatováno, že metoda analýzy obrazu aplikovaná na digitální snímek granulátu je další vhodnou metodou k posouzení jeho kvality.

8L-13

C-DISACHARIDY - MOŽNOSTI PRÍPRAVY
A PERSPEKTÍVY VYUŽITIA

LADISLAV KNIEŽO

Ústav chemie prírodných látok, Vysoká škola Chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Ladislav.Kniezo@vscht.cz

Moderná molekulová biológia prináša množstvo dôkazov o nezastupiteľnej úlohe sacharidov v informačnom systéme buniek. Z tohto hľadiska sú mimoriadne dôležité konjugáty sacharidov s proteínmi (glykoproteíny) a s lipidmi (glykolipidy), pretože tvoria podstatnú časť receptorov, ktoré umožňujú vzájomnú komunikáciu napr. medzi dvomi bunkami, medzi bunkou a patogénnym mikroorganizmom a pod^{1,2}. Oligosacharidy, ktoré sú súčasťou receptorov, sa zúčastňujú takých dôležitých procesov ako je napr. adhézia buniek, rozmnožovanie, imunitná odpoveď, vznik metastáz a pod. Biosyntéza glykoproteínov, nachádzajúcich sa na povrchu buniek je katalyzovaná predovšetkým glykozidázami a glykozylntransferázami. Dá sa preto predpokladať, že inhibítory týchto enzýmov by mohli významne ovplyvniť biosyntézu glykoproteínov a v konečnom dôsledku by mohli mať napr. antibakteriálne, antivirálné, kancerostatické, alebo imunostimulačné účinky³.

Jednu zo skupín potenciálnych inhibítorov glykozidáz, resp. glykozylntransferáz tvoria tzv. C-disacharidy, ktorých vznik si možno predstaviť tak, že v disacharidoch formálne nahradíme glykozidický atóm kyslíka za metylénovú skupinu. Tým získame štruktúry, ktoré sú izosterické s molekulami prírodných disacharidov, avšak - na rozdiel od nich - sú rezistentné voči enzymovej hydrolýze. Príprava rôznych typov C-disacharidov v množstvách, ktoré by umožnili dôkladné štúdium ich vlastností, vrátane ich biologického screeningu je teda výzvou pre organickú syntézu. Avšak syntéza C-disacharidov nie je vždy triviálnou záležitosťou, pretože štruktúrna variabilita disacharidov je značná. Ak vezmeme do úvahy napr. iba najbežnejšie hexopyranózy a uvedomíme si, že hexopyranóza o danej konfigurácii môže byť pripojená buď α alebo β anomérnou väzbou k piatim rôznym polohám druhej hexopyranózy, je zrejme, že neexistuje žiadna univerzálna

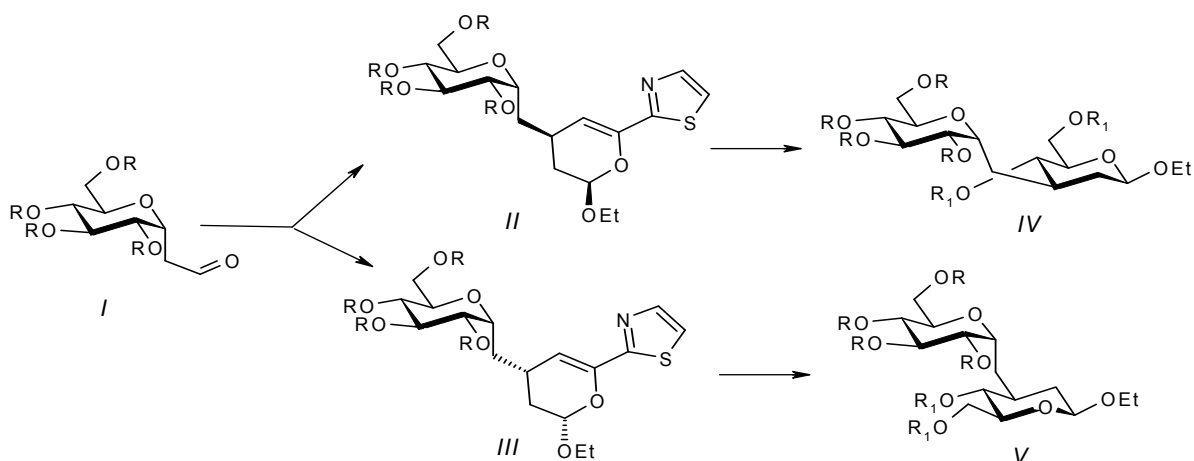
metóda, ktorá by dovolila pripraviť ľubovoľný C-disacharid. Existujúce metódy prípravy C-disacharidov sú spravidla mnohostupňové syntézy, kde kľúčové kroky sa vyznačujú vysokou stereoselektivitou a často umožňujú pripraviť iba jeden konkrétny typ C-disacharidu. Je preto žiaduce hľadať nové, spôsoby prípravy rôznych typov C-disacharidov, zvlášť ak sa jedná o jednoduché syntézy umožňujúce pripraviť finálne štruktúry vo väčších množstvách. Niektoré z týchto metód, ktoré majú obecnjšie použitie, budú v prednáške podrobnejšie diskutované^{4,5}.

V našom laboratóriu sme tiež prispeli k riešeniu tejto problematiky a zaoberali sme sa syntézou nových typov α -C-(1 \rightarrow 3)disacharidov, obsahujúcich deoxypranózu⁶. Ako východiskovú látku sme použili chránený α -D-glukopyranozylacetaldehyd (*I*), ktorý je ľahko dostupný aj v multigramových množstvách. Wittigova reakcia s (tiazol-2-yl)karbonylmetyléntrifenylfosforánom poskytla príslušný substituovaný 1-oxa-1,3-butadién a tento po následnej cykloadícii na etylvinyléter dal zmes iba dvoch diastereoizomérnych derivátov dihydropyránu (*II*) a (*III*), ktoré boli separované flash chromatografiou. V ďalšom kroku bol tiazolový kruh transformovaný na aldehydickú skupinu a hydroborácia v nadbytku boránu poskytla v jednom kroku α -C-(1 \rightarrow 3)disacharid (*IV*), ktorý obsahuje novú deoxypranózu s konfiguráciou D, alebo α -C-(1 \rightarrow 3)disacharid (*V*), s novou deoxypranózou v konfigurácii L. Budú diskutované postupy, ktoré umožňujú pripraviť stereoselektívne iba jeden z diastereoizomérnych derivátov dihydropyránu, t.j. *II*, alebo *III*, ako aj možnosti prípravy ďalších C-(1 \rightarrow 3)disacharidov s inou konfiguráciou ako sú *IV* a *V*.

Táto práca vznikla s podporou grantu MŠMTV ČR č. VZ-22330006.

LITERATÚRA

1. Varki A.: Glycobiology 3, 97 (1993).
2. Sears P., Wong C.-H.: Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2300 (1999).
3. Lal A., Pang P., Kalelkar S., Romero P. A., Herscovics A., Moremen K. W.: Glycobiology 8, 981 (1998).
4. Du Y., Linhardt R. J., Vlahov I.R.: Tetrahedron 54, 9913 (1998), and references cited therein.



- Vogel P.: *Chimia* 54, 57 (2000).
- Štěpánek P., Kniežo L., Dvořáková H., Vojtišek P.: *Synlett*, 2003, prijaté do tlače.

8L-14

MOLEKULOVÝ SPÍNAČ: KOMPONENT PRE NANOELEKTRONIKU NA ÚROVNI JEDINEJ MOLEKULY

**T. KUDERNÁČ^a, D. DULIČ^b, S. J. VAN DER MOLEN^b,
H. JONKMAN^b, J. DE JONG^a, J. VAN ESCH^a,
B. J. VAN WEES^b a B. L. FERINGA^a**

^aLaboratory of Organic Chemistry, Stratingh Institute, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands, ^bDepartment of Applied Physics and Material Science Center, University of Groningen, Nijenborgh 4.13, 9747 AG Groningen, The Netherlands
e-mail: kudernac@chem.rug.nl

Od doby kedy Aviram a Ratner navrhli, že molekula typu donor-spacer-akceptor, umiestnená medzi dvoma elektródami, môže slúžiť ako dióda¹, molekulová elektronika púta ohromný záujem. Mnoho molekúl, ktoré nesú vlastnosti diód, spínačov či iných elektronických komponentov, bolo navrhnutých. Miniaturizácia elektroniky vstúpila do oblasti molekúl najprv na makroskopickú úroveň, neskôr na mikroskopickú a na úrovni molekulovej monovrstvy.

V tejto práci prezentujeme snahu o konštrukciu modelu prvého zariadenia, na úrovni jedinej molekuly umiestnenej medzi elektródami, schopného vykonávať funkciu elektronického spínača.

Technika „Mechanically controlled break junction“² bola použitá, na štúdium vodivostných vlastností bistabilných molekúl na úrovni jedinej molekuly, resp. niekoľkých molekúl, čo simuluje podmienky ich neskoršieho využitia pre molekulovú nanoelektroniku.

LITERATÚRA

- Aviram A., Ratner: *Chem. Phys. Lett.* 29, 277 (1974).
- Kergueris C. *et al.*: *Phys. Rev. B* 59, 12, 505 (1999).

8L-15

ONE STEP PREPARATION OF ENANTIOMERIC C₂-SYMMETRICAL 1,2-BIS(PHENYLSULFANYL) DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION AS CHIRAL LIGANDS

**R. SIEDLECKA, J. SKARŻEWSKI, A. GUPTA,
and E. WOJACZYŃSKA**

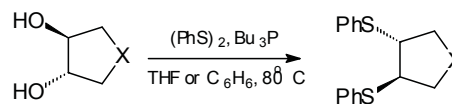
Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, Wrocław University of Technology, 503 70 Wrocław, Poland

Synthesis of chiral complexing compounds, being potential

asymmetric inducers have been extensively investigated in recent years. Enantiomeric C₂-symmetrical compounds with nitrogen, oxygen or sulfur donating atom were successfully applied as ligands in the metal-catalyzed asymmetric reactions¹. Concern to our interest the sulfur-donating chiral derivatives appeared as the promising catalysts².

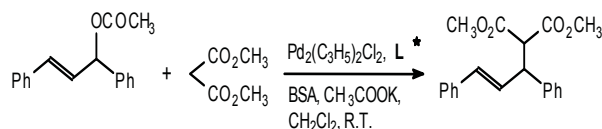
We have already some experience in transformation of vic-diols into diamines³, so we decided to prepare respective bis(phenylsulfanyl) derivatives. It is known that for selective substitution of hydroxyl group, some reaction occurring with oxidation of fosfines could be used, *i.e.* Mitsunobu reaction. But when the diphenyldisulfide is used as the oxidant (Hata reaction) it is possible to transform alcohols into respective thioethers⁴. The primary alcohols react smoothly, whereas the secondary ones are much less reactive. There is no any mention in the literature about using this reaction for diols.

In stereospecific reaction occurring with inversion of configuration at both stereogenic centers we obtained enantiomeric bisphenylsulfides from five membered cyclic diols⁵. According to our earlier experience we applied the modified Hata reaction conditions⁶. Yields of obtained products were good and optical purity was very good. The same reaction for 1,2-cyclohexanediol or acyclic 1,2-diols was not so effective.



X: CH₂, O, NCH₂Ph, NC₁₂H₂₅

Obtained enantiomeric 1,2-bis(phenylsulfanyl) derivatives were tested as chiral ligands for palladium and nickel complexes. 1,2-bis(phenylsulfanyl) pyrrolidin derivatives used as the ligands (L) in the palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution reaction provided high asymmetric induction and good yields of isolated product (up to 80% yield and >95% *e.e.*).



The same compounds we used as chiral ligands also in nickel-catalyzed addition of diethyl zinc to enones but the results were not satisfactory. Product was obtained in good yield but we did not observe any asymmetric induction.

All details concerned with synthesis and the results of catalytic experiments will be presented.

REFERENCES

- Whitesell J. K.: *Chem. Rev.* 89, 1581 (1989).
- Bayon J. C., Claver C., Masdeu-Bulto A. M.: *Coordination*

Chem. Rev., 193 (1999).

3. Skarzewski J., Gupta A.: *Tetrahedron: Asymmetry* 8, 1861 (1997).
4. Hata T., Sekine M.: *Chem. Lett.* 15, 837 (1974), Kotsuki H., Matsumoto K., Nishizawa H.: *Tetrahedron Letters* 32, 4155 (1991).
5. Skarzewski J., Gupta A., Wojaczyńska E., Siedlecka R., submitted for publication.
6. Skarzewski J., Siedlecka R.: *Synlett.*, 757 (1996).

8L-16

POLYMORFIE PEVNÝCH FARMACEUTICKÝCH SUBSTANCÍ

BOHUMIL KRATOCHVÍL

*Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: bohumil.kratochvil@vscht.cz*

Pojem *polymorfie* (z řec.: *polys* = mnohý, *morf* = tvar) poprvé použil Mitscherlich v roce 1822, aby vysvětlil, že některé fosforečnany, arseničnany a síra mohou v závislosti na krystalizačních podmínkách krystalovat v různých krystalových tvarech. V roce 1832 byla Wöhlerem a Liebigem pozorována polymorfie u první organické sloučeniny – benzamidu.

Dnes je polymorfie definována jako schopnost určité molekuly krystalovat ve více krystalových strukturách (formách). Pokud je do struktury zahrnuta i molekula solventu, hovoříme o *solvatomorfii* neboli *pseudopolymorfii*.

Polymorfie, resp. solvatomorfie je velmi rozšířeným jevem u řady průmyslových aplikací (trimorfní ZrO₂ – keramika, trimorfní TiO₂ – pigment, hexamorfní tetraethylolovo – palivové aditivum atd.). V posledních 10 letech výrazně stoupl význam polymorfie ve farmacii (např. u aspirinu jsou popsány 4 polymorfy, u atorvastatinu 26 polymorfů a u sulfathiazolu dokonce 120 solvatomorfů). Z důvodu rozdílných vlastností různých polymorfů a solvatomorfů a patentových sporů originálních a generických firem, si dnes žádný farmaceutický producent nedovolí otázku polymorfie nerespektovat. Základní otázky polymorfie, které musí farmacie řešit jsou následující:

- Jaká je frekvence výskytu polymorfů (solvatomorfů) u vyráběné farmaceutické substance?
- Lze polymorfii (solvatomorfii) teoreticky předpovědět?
- Jak vyrobit zvolený polymorf (solvatomorf) dostatečně masivní, kontrolovanou a reprodukovatelnou technologií?
- Jaké jsou rozdíly ve vlastnostech a biodostupnosti jednotlivých polymorfů a solvatomorfů?

Odhaduje se, že farmaceuticky využívaných molekul je asi 5 000 a z těchto asi u poloviny byla již prokázána polymorfie. Predikce polymorfie, tak aby obstála u patentových sporů, dosud není možná. Problémem je především identifikace správných řešení mezi „tisíci“ vygenerovanými počítačem a dále modelování kinetiky krystalizačního procesu. Kromě toho jsou však ve světě vyvíjeny i monitorovací techniky (skanovací transmittometrie¹), které v krystalizačním systému při kontinuálně měnícím se tlaku/teplotě měří objemové a entalpické změny indikující fázové přechody. Vznik určitého polymorfu je dána kompeticí kinetických a termodynamických faktorů při

krystalizaci. Těchto faktorů je velké množství a výroba se je snaží automaticky kontrolovat a ovlivňovat ještě před nukleací. Tyto technologie jsou dnes označovány jako „crystal engineering“². Polymorfy a solvatomorfy se liší krystalovou strukturou a tudíž i celou řadou fyzikálních a biologických vlastností. Především jejich různá rozpustnost vede k odlišným farmakokinetickým profilům a biodostupnosti.

Naše laboratoř se zabývá především identifikací a stanovením polymorfů (solvatomorfů) ve směsích metodou RTG strukturní a fázové analýzy. V této prezentaci zmíním některé polymorfni a solvatomorfni námelové alkaloidy (tergurid, nicergolin a cabergolin).

Tergurid – antiparkinsonikum – krystaluje jako bezvodá báze, dále ve formě dvou odlišných monohydrátů, dvou odlišných dvoutřetinových hydrátů a jako methanol solvát a ethanol solvát. Jeho molekula obsahuje tři chirální centra (C5, C8, C10), což vede k 8 enantiomerům. Terapeuticky je používán izomer 5*R*, 8*S*, 10*R*. Byly popsány podmínky transformačních přechodů mezi jednotlivými krystalovými formami a studována flexibilita terguridové molekuly v pevné fázi.

Nicergolin - vasodilatační účinky, léčba stařeckých demencí - krystaluje ve dvou konformačních polymorfech jako bezvodá báze. Tři chirální centra (C5, C8, C10) mohou vést až k 8 enantiomerům. Využívá se izomer 5*R*, 8*R*, 10*S*.

Cabergolin - inhibitor sekrece prolaktinu - jsou známy dva polymorfy bezvodé fáze a tři solvatomorfy (toluen solvát, *tert*-butylmethylether solvát a cyklohexan solvát), chirální centra (C5, C8, C10) teoreticky umožňují existenci až 8 enantiomerů. Ve farmacii se používá izomer 5*R*, 8*R*, 10*R*. Desolvataci solvatomorfů vzniká převážně bezvodá forma II a další, dosud nepopsaná forma.

Tato studie byla podpořena MŠMT ČR (Výzkumný záměr CEZ:MSM 223100002).

LITERATURA

1. Randzio S. L.: *Termochim. Acta* 375, 107 (2000).
2. Lahav M.: *ACS ProSpectives Conference Series. Polymorphism in Crystals: Fundamentals, Prediction and Industrial Practice*. Tampa, Florida 2003.

8L-17

OPTIMALIZATION OF SYNTHESIS AND ISOLATION OF ETHYL 2-(1-ARYLMIDAZOLINE-2-YL)-AMINO-1-CYANOACRYLATES

**AGNIESZKA KACZOR,
URSZULA KIJKOWSKA-MURAK,
and DARIUSZ MATOSIUK**

*Department of Synthesis and Chemical Technology of Drugs,
Faculty of Pharmacy, Medical University in Lublin, Staszica 6,
200 81 Lublin, Poland,
e-mail: akaczor@panaceum.am.lublin.pl,
darek@hipokrates.am.lublin.pl*

The aim of work was to optymalize synthesis and isolation of a series of ethyl-2-(1-arylimidazoline-2-yl)-amino-1-

cyanoacrylates. These compounds were first tried to be obtained in the pseudo-Michael reaction of 1-aryl-2-aminoimidazolines-2 with ethyl 3-ethoxy-2-cyanoacrylate (EMCA) in ethanol at room temperature. In these conditions the main products were isomeric cyclic compounds, *i.e.* 1-aryl-6-cyano-7(1H)-oxo- and 1-aryl-6-cyano-5(1H)-oxo-2,3-dihydroimidazo[1,2-a] pyrimidines and desirable isomeric enamines substituted on N3 and N6 nitrogen atoms had to be treated as difficult to isolate transition state product. As the increasing of temperature favored cyclic structures, it was decided to carry out the reaction at -10 °C. By using of TLC monitoring of synthesis, it was stated that optimal reaction time stated is ca. 4 h and that isopropanol is a better solvent than ethanol for this reaction.

Isolation of ethyl 2-(1-arylimidazoline-2-yl)-amino-1-cyanoacrylates was finally successful thanks to combination of methods of column extraction, column chromatography, preparative thin-layer chromatography and fractional crystallization. Isomeric ethyl 2-(1-aryl-2-iminoimidazolidine-3-yl)-1-cyanoacrylates have not been isolated and will be the subject of further studies.

The final step of research was computer modeling of this pseudo-Michael reaction. The performed research enabled also to suggest the mechanism of formation of enamine adducts.

8L-18 SELEKTIVITA KATALYTICKÝCH HYDROGENACÍ NESYMETRICKÝCH SEKUNDÁRNÍCH ALDIMINŮ

JIŘÍ KRUPKA a JOSEF PAŠEK

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Jiri.Krupka@vscht.cz*

Práce se zabývá studiem hydrogenace nesymetrických sekundárních aldiminů, zejména pak vztahem mezi hydrogenačním katalyzátorem a tvorbou neobvyklých vedlejších produktů.

Pd a Pt katalyzátory vykazují pro hydrogenaci aldiminů typu $R^1-CH=N-CH_2-R^2$ vysokou selektivitu. Výtěžky požadovaného aminu, $R^1-CH_2-NH-CH_2-R^2$, jsou v rozmezí 93–99.5 %, v závislosti na struktuře iminu a reakčních podmínkách.

Selektivita Ni a Co katalyzátorů se dramaticky liší od selektivity Pd a Pt katalyzátorů. Dominantními složkami v hydrogenátu jsou vedle $R^1-CH_2-NH-CH_2-R^2$ též $R^1-CH_2-NH-CH_2-R^1$ a $R^2-CH_2-NH-CH_2-R^2$. V průběhu hydrogenace jsou v reakční směsi přítomny rovněž $R^1-CH=N-CH_2-R^1$, $R^2-CH=N-CH_2-R^2$ a $R^2-CH=N-CH_2-R^1$. Obsah symetrických sekundárních aminů v hydrogenátu se pohybuje řádově v desítkách procent, v případě hydrogenace *N*-butylisobutylidenaminu např. až 53 mol. % (Ra-Co, 100°C, 5MPa H₂).

Vznik těchto vedlejších produktů vysvětlujeme migrací dvojné vazby kolem dusíkového atomu v molekule iminu $R^1-CH=N-CH_2-R^2$, ke které dochází na niklových a kobaltových katalyzátorech za podmínek katalytické hydrogenace, a jejíž existenci předpokládali ve svých pracích již Volf a kol.^{1,2} Izomerizací vzniklý tautomerní imin $R^2-CH=N-CH_2-R^1$ reaguje dále s původním iminem za vzniku $R^1-CH=N-CH_2-R^1$

a $R^2-CH=N-CH_2-R^2$. Bylo zjištěno, že tato reakce probíhá bez kovového katalyzátoru a to v obou směrech do ustanovení rovnováhy. Hydrogenace obou symetrických sekundárních iminů pak poskytne příslušné symetrické dialkylaminy.

Tato práce vznikla za podpory projektu č. CEZ: MSM 223100001.

LITERATURA

1. Volf J., Pašek J., Beneš B.: Chem. Prum. 52, 623 (1977).
2. Pašek J., Volf J., Mrázová C., Viden J.: Chem. Prum. 70, 103 (1995).

8L-19 LIPID A IS THE 'ENDOTOXIC PRINCIPLE' OF THE COXIELLA BURNETII LIPOPOLYSACCHARIDE; ESTIMATION OF ITS COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES

**RUDOLF TOMAN^a, AHMED HUSSEIN^a,
MARTINE CAROFF^b, and EUDOVÍT ŠKULTÉTY^a**

*^aInstitute of Virology, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, Slovak Republic, ^bEquipe "Endotoxines", UMR 8619 du Centre de la Recherche Scientifique, Biochimie, Université de Paris-Sud, 914 05 Orsay, France
e-mail: virutoma@savba.sk*

Coxiella burnetii is the etiological agent of Q fever, which belongs to the most frequent diseases of rickettsial origin in the world. The most common, acute form of Q fever, is characterized as a flue-like illness or atypical pneumonia, or less frequently as granulomatous hepatitis, with a significant incidence of neurologic complications. Persistent infections in humans may lead to chronic form of Q fever, which may be associated with endocarditis, and consequently, *C. burnetii*-induced endocarditis is often fatal. A lipopolysaccharide (LPS) belongs to the main components of *C. burnetii* outer membrane. It plays important role in interaction of the microbe with host and its pathogenicity and immunogenicity. There have been several papers devoted¹⁻³ to chemical characterization of the carbohydrate region of *C. burnetii* LPS. However, a more detailed studies on its lipid A moiety have been omitted. Therefore, the lipid A isolated from the respective LPS was investigated for its composition and structure using chemical analyses, GC-, PD-, and MALDI-TOF -MS. The studies have revealed that a β -(1,6)-linked D-glucosamine disaccharide forms the hydrophilic backbone of lipid A in the *C. burnetii* LPS. The disaccharide carries two phosphoryl groups: an α -glycosidically linked phosphate in position 1 of the reducing end and an ester-bound phosphate in position 4' of the nonreducing terminus. The major nonhydroxy fatty acids attached to D-glucosamine residues were *normal* hexadecanoic and *anteiso*-branched pentadecanoic acids. The most prominent 3-hydroxy fatty acid was *iso*-branched 3-hydroxyhexadecanoic acid followed by *anteiso*-branched 3-hydroxypentadecanoic acid. Nonhydroxy fatty acids were ester-linked and hydroxylated fatty acids were amide-linked. The distribution of

fatty acids over the D-glucosamine disaccharide was established by PD- and MALDI-TOF-MS. The results show that both composition and structure of the *C. burnetii* lipid A differ noticeably from the classical form of enterobacterial lipid A with high endotoxicity. The distinct structural features of the *C. burnetii* lipid A could be the reason for its much lower endotoxic potency in comparison with the enterobacterial lipids A.

REFERENCES

1. Toman R., Škultéty L.: Carbohydr. Res. 283, 175 (1996).
2. Škultéty L., Toman R., Pätoprstý V.: Carbohydr. Polymers 35, 189 (1998).
3. Ftáček P., Škultéty L., Toman R.: J. Endotoxin Res. 6, 369 (2000).

8L-20 SILYMARÍN AKO VYCHYTÁVAČ KETYL RADIKÁLOV

FRANTIŠEK ŠERŠEŇ a TOMAŠ VENCEL

Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: sersen@fns.uniba.sk

Silymarín je extrakt so semien pestreca mariánskeho (*Silybum marianum*), ktorý obsahuje 70–80 % flavonolignanov (silybín, izosilybín, silydianín a silykristín) a 20–30 % polyfenolických látok. Tieto zlúčeniny majú silné antihepatotoxické a hepatoprotektívne účinky a niektoré z nich vykazujú tiež antioxidačné účinky¹.

Cieľom práce je pomocou EPR spektroskopie stanoviť schopnosť silymarínu a jeho zložiek (flavonolignanov) vychytávať ketylové radikály.

Ako zdroj ketylových radikálov sme použili kyselinu D,L-2,3-difenylnívinu, ktorá v propán-2-ole podlieha samovoľnému rozkladu už pri laboratórnej teplote². Počas tohto rozkladu vznikajú ketyl radikály s veľmi krátkou dobu života, ktoré boli zachytávané pomocou spinovej pasce *N-tert-butyl- α -fenylnitrónom* (PBN). Takto vytvorený adukt PBN so vznikajúcimi radikálmi bol registrovaný pomocou EPR spektroskopie.

Zistili sme, že najúčinnjším vychytávačom ketylových radikálov bol silymarín zatiaľ čo jeho zložky boli menej účinné (silykristín *ca.* 10-krát, silydianín *ca.* 100-krát a silybín bol takmer neúčinný). Tento fakt je v súlade s výsledkami práce³.

Táto práca vznikla s podporou grantov MŠSR 1/0091/03 a 1/0516/0.

LITERATÚRA

1. Šimánek V., Walterová D., Vičar J., Urbaníková J., Křen V., Modrienský M., Škottová N., Ulrichová J.: Cesk. Slov. Farm. 50, 66 (2001).
2. Šeršeň F., Vencel T., Gáplovský A., Anus T.: Cesk. Slov. Farm. 2003, v tlači.
3. Kvasnička F., Bíba B., Ševčík R., Voldřich M., Krátká J.: J. Chromatogr. A 990, 239 (2003).

8L-21 2-AMINOETHYL NITRÁTY JAKO ČINIDLA PRO CHRÁNĚNÍ KARBONYLU

JAN ŠIMBERA a PAVEL PAZDERA*

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: pazdera@chemi.muni.cz

Jedna z možných a synteticky využívaných metod chránění karbonylové skupiny je reakce karboxylových kyselin, některých jejich funkčních derivátů, aldehydů a ketonů s 2-aminoethanolu za vzniku 2-substituovaných oxazolinů (v případě karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů) a oxazolidinů (aldehydy, ketony).

Tyto způsoby derivatizace však vyžadují relativně vysokou reakční teplotu, jsou časově náročné, dále pro dosažení vysokých konverzí je nutné odstranění vody vznikající při kondenzaci, případně přítomnost silně kyselých katalyzátorů.

Nyní jsme našli, že uvedené nevýhody lze velmi dobře obejít aplikací 2-aminoethyl- nitrátů, které je možno velmi snadno z 2-aminoethanolů připravit.

V příspěvku budou na konkrétních příkladech demonstrovány možnosti aplikace uvedené metody pro chránění aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin, jejich solí, esterů, anhydridů a chloridů převedením na deriváty oxazolinu a oxazolidinu. Reakce probíhají prakticky za laboratorní teploty relativně rychle, s velmi dobrými výtěžky a velmi často ve vodném roztoku.

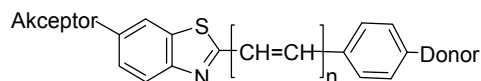
Tato práce vznikla s podporou grantu MSM 143100011.

8L-22 VZTAH MEDZI PUSH-PULL CHARAKTEROM DERIVÁTOV BENZOTIAZOLU A ICH BIOLOGICKÝMI, RESP. NELINEÁRNÝMI OPTICKÝMI VLASTNOSTAMI

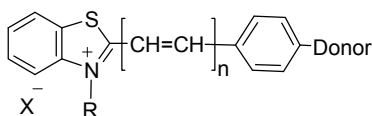
PAVOL ZÁHRADNÍK a ZUZANA BENKOVÁ

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: zahradnik@fns.uniba.sk

Štruktúrny fenomén, ktorým sa vyznačujú tzv. push-pull systémy je charakterizovaný nesymetrickým rozložením elektrónovej hustoty. To sa dá dosiahnuť takou štruktúrou organickej molekuly, ktorá má konjugovaný mostík zakončený elektrónodonným substituentom na jednej a elektrónakceptorom na strane druhej. Vhodnými adeptami sú aj deriváty benzotiazolu. Boli navrhnuté a pripravené nové neutrálne deriváty benzotiazolu štruktúrneho typu:



ako aj benzotiazóliové soli, kde elektrónakceptorom je kvartérny dusík:



Návrh vhodných substituentov bol uskutočnený na základe teoretických výpočtov a vybrané deriváty boli syntetizované. Teoretickými metódami bol charakterizovaný stupeň konjugácie a počítané elektrické veličiny ako dipólový moment, polarizovateľnosť a hyperpolarizovateľnosť. Ukázal sa súvis medzi niektorými vypočítanými veličinami a antimikróbnyimi a antifungálnymi účinkami, hlavne v skupine benzotiazóliových soli. Boli predpovedané a pripravené zlúčeniny s vysokou biologickou účinnosťou.

Dalším študovaným fenoménom boli nelineárne optické vlastnosti. Teoretické výpočty statických aj dynamických hodnôt hyperpolarizovateľnosti umožnili predpovedať a pripraviť neutrálne benzotiazoly s potenciálnou NLO odzovou. U niektorých vybraných derivátov bola hyperpolarizovateľnosť stanovená aj experimentálne metódou EFISH.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/8207/01.

8L-23

VYUŽITIE (3,3)-SIGMATROPNÝCH PREŠMYKOV V STEREOSELEKTÍVNEJ SYNTÉZE PRÍRODNÝCH LÁTKOK

M. MARTINKOVÁ a J. GONDA

Ústav chemických vied, Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika
e-mail: mmartin@kosice.upjs.sk

Spoločným znakom (3,3)-sigmatropných prešmykov je skutočnosť, že prebiehajú cez vysoko usporiadaný tranzitný stav, čo dovoľuje predpovedať a kontrolovať relatívnu a absolútnu stereochemiu v požadovanom produkte, a preto asymetrické (3,3)-sigmatropné prešmyky našli veľké množstvo aplikácií v syntézach prírodných látok¹. Stereoselektívna syntéza *syn*-1,2-diamínov ako prekurzorov pre syntézu capreomycidínu (*I*) a aminostatínu (*II*). Syntetická stratégia je založená na novej domino reakcii, ktorá je zložená z (3,3)-sigmatropného prešmyku chirálnych alyltiokyanátov a následnej vynútenej intramolekulovej heterocyklizácie². Všetky poznatky týkajúce sa vypracovanej a preštudovanej domino reakcie sme aplikovali v stereoselektívnej syntéze (2*S*, 3*R*)-capreomycidínu (*I*)³ a aminostatínu (*II*) (Schéma 1). Stereoselektívna syntéza modifikovaných polyoxínov (*III*) (branched-chain nukleozidov) je založená na heterosigmatropnom prešmyku alylrodanidu odvodeného od vhodne chráneného uridínu v podmienkach 1,2- a 1,3-asymetrickej indukcie (Schéma 2). Stereoselektívna syntéza 5'-aminofuranozidovej časti polyoxínov. Táto časť práce predstavuje jednoduchý spôsob stereoselektívneho

zabudovania aminoskupiny do postranného reťazca u D-ribózy pomocou *aza*-Claisenovho prešmyku chirálnych tiokyanátov (*IV*) (cit.⁴), líšiacich sa chrániacou skupinou v anomérnej polohe (Schéma 3). Diastereoselektívna syntéza 3(*S*)-izotiokyanáto-3-deoxy-3-*C*-vinyglukózy ako nového perspektívneho chirálneho syntónu (*V*) (cit.⁵). V tejto časti práce prezentujeme stereokontrolovanú prípravu C-3 vetvovej aminofuranózy, využiteľnej pre prípravu myriocinov (Schéma 4).

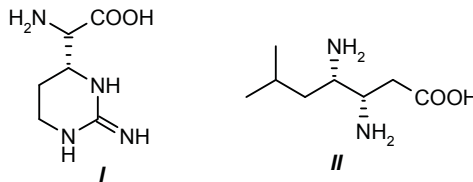


Schéma 1

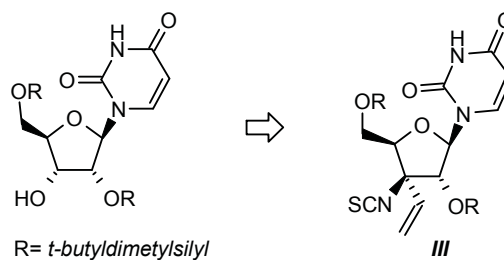


Schéma 2

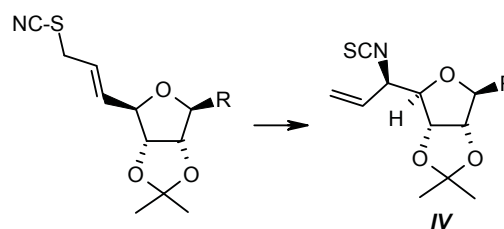


Schéma 3

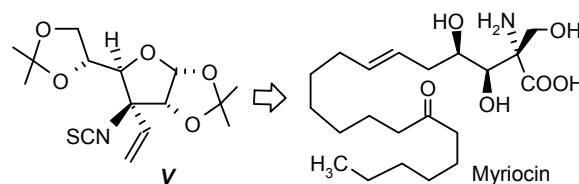


Schéma 4

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA-1/0446/03.

LITERATÚRA

1. Allin S. M., Baird R. D.: *Curr. Org. Chem.* 5, 395 (2001).
2. Gonda J., Martinková M., Imrich J.: *Tetrahedron* 58, 1611 (2002).
3. DeMong D. E., Williams R. M.: *Tetrahedron Lett.* 38, 3124 (2001).
4. Gonda J., Martinková M., Walko M., Zavacká E., Buděšínský M., Čiřařová I.: *Tetrahedron Lett.* 42, 4401(2001).
5. Gonda J., Bednářiková M.: *Tetrahedron Lett.* 38, 5569 (1997).

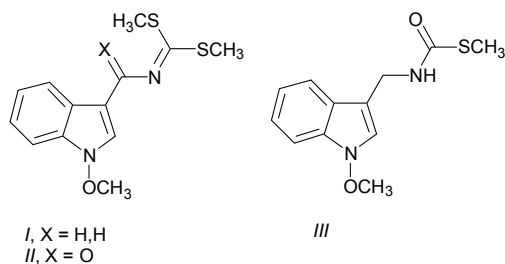
8L-24

SYNTEZA NIEKTORÝCH 1-METOXYINDOLOVÝCH FYTOALEXÍNŮV

ZUZANA ČURILLOVÁ, PETER KUTSCHY
a **MILAN DZURILLA**

Univerzita P. J. Šafárika, Prírodovedecká fakulta, Ústav chemických vied, Katedra organickej chémie, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika
e-mail: curillovaz@hotmail.com

Indolové fytoalexíny produkované rastlinami čeľade kapustovité (*Cruciferae*) majú významnú úlohu pri obrane rastlín pred vonkajšími vplyvmi a niektoré vykazujú antimikrobiálnu, kanceroprotektívnu a protinádorovú účinnosť¹. Skúmanie biologických vlastností mnohých prírodných látok si vyžaduje vypracovanie metód ich syntéz, nakoľko ich izolácia z rastlín je obtiažna a poskytuje len malé množstvá. Zamerali sme sa na prípravu troch doposiaľ synteticky nedostupných acyklických indolových fytoalexínov s 1-metoxylindolovým skeletom: metoxybrasinínu A (*I*) a B (*II*) (cit.²) a metoxybrasinínu (*III*) (cit.³), využitím wolframovej metódy⁴ prípravy 1-metoxylindolu.



Táto práca vznikla s podporou grantu Jap/Slov/UPJŠ/02.

LITERATÚRA

1. Pedras M. S. C., Okanga F. I., Zaharia I. L., Khan A. Q.: *Phytochemistry* 53, 161 (2000).
2. Monde K., Sasaki K., Shirata A., Takasugi M.: *Phytochemistry* 30, 3921 (1991).
3. Takasugi M., Monde K., Katsui N., Shirata A.: *Bul. Chem.*

Soc. Japan 61, 285 (1988).

4. Somei M.: *Heterocycles* 50, 1157 (1999).

8L-25

LINEÁRNA SYNTEZA β -N-GLYKOZIDOVÝCH DERIVÁTOV BENZOCAMALEXÍNU, ODVODENÝCH OD D-GLUKÓZY, D-GALAKTÓZY, D-MANÓZY A D-RIBÓZY

MARTIN HUMENÍK a **MILAN DZURILLA**

Ústav chemických vied, Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesová 11, 041 67 Košice, Slovenská republika
e-mail: mhumenik@yahoo.com

Glykozylácia prírodných indolových zlúčenín a ich derivátov umožňuje získať nové štruktúry s modifikovanými biologickými vlastnosťami. Samotný benzocamalexín v sebe spája štruktúrne vlastnosti významných biologických účinných benzotiazolov¹ a je súčasne benzoderivátom kamalexínu, patriaci medzi fytoalexíny, ktoré sa vyznačujú antimikrobiálnou a protinádorovou² účinnosťou.

V syntéze bola využitá indolín-indolová metóda³ prípravy glykozylindolínov, z ktorých boli v nasledujúcich štyroch syntetických krokoch chemickou transformáciou aglykonu pripravené β -N-glykozidové deriváty benzocamalexínu *III a, b, c, d*, vhodné pre skúmanie biologickej účinnosti (Schéma 1).

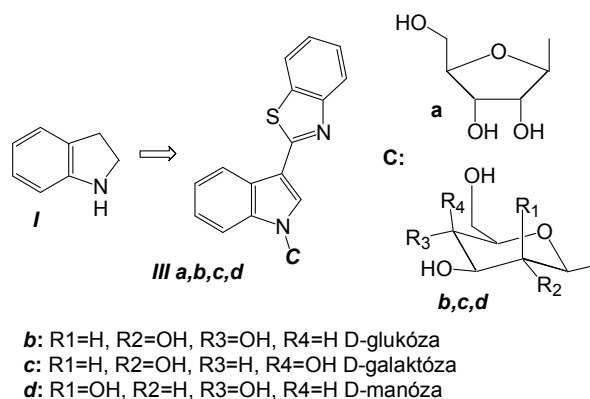


Schéma 1

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA-1/9246/02.

LITERATÚRA

1. Stevens M. F. G., Shi D. F., Castro A.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 83 (1996).
2. Moody J. Ch., Roffey R. A. J., Stephens A. M.: *Anti-Cancer Drugs* 8, 489 (1997).
3. Magnin A. A., Stephen A. M.: *Tetrahedron* 28, 3069 (1972).

8P-01 PRÍPRAVA A CYKLIZÁCIA METYL-(2-R-4,6-DINITROFENYLSULFANYL)ETANOÁTOV A IM ODPOVEDAJÚCICH SULFOXIDOV

**BIBIANA BARTOŠOVÁ, JAROMÍR KAVÁLEK
a VLADIMÍR MACHÁČEK**

Katedra organické chémie, Fakulta chemické technológie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

e-mail: bibianabartosova@hotmail.com

Sledom reakcií sa pripravili metyl-(2-R-4,6-dinitrofenylsulfanyl)etanoáty¹ (*Ia, b*), ktoré cyklizujú v metanole za prítomnosti *N*-metylmorfolínu na 2-metoxycarbonyl-5-nitro-7-R-benzo[*d*]tiazol-3-oxidy (*IIIa, b*). V metanolickej roztokoch pufrov sa fotometricky študovala kinetika reakcií *I*→*III*. Oxidáciu tioéterov *I* peroxidom vodíka v kyseline octovej a kyselinou 3-chlórperoxybenzoovou v chloroforme sa pripravili príslušné metyl-(2-R-4,6-dinitrofenylsulfanyl)etanoáty (*II a, b*). Kinetika cyklizácie metyl-(2-R-4,6-dinitrofenylsulfanyl)etanoátov *II*→*IV* sa študovala za rovnakých podmienok ako *I*→*III* (Schéma 1).

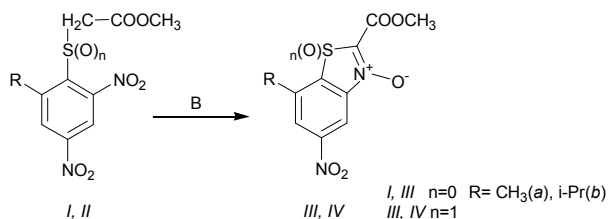


Schéma 1

Z kinetických výsledkov sa zistilo, že cyklizácia fenylsulfanylsetanoátov *II* prebieha približne 10-krát pomalšie ako fenylsulfanylsetanoátov *I*. Na cyklizáciu má vplyv aj sterická náročnosť skupiny v polohe 6. Zatiaľ, čo v polohe 6 nesubstituovaný derivát *I* (R=H) necyklizuje, izopropyl derivát *I* *b* cyklizuje rýchlejšie než metyl derivát *I* *a*.

Táto práca je súčasťou grantu č. 203/01/0227.

LITERATÚRA

1. Dudová K., Částek F., Macháček V., Šimůnek P.: *Molecules* 7, 7 (2002).

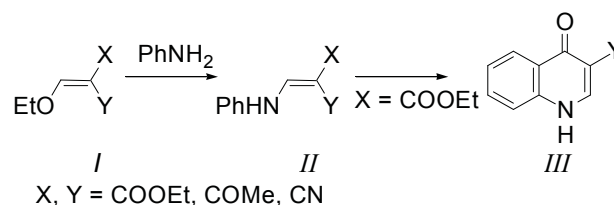
8P-02 SYNTÉZA CHINOLÓNOVÝCH DERIVÁTOV V TUHEJ FÁZE S VYUŽITÍM MIKROVLNNÉHO ŽIARENIA

**PETRA ČERNUCHOVÁ^a, VIKTOR MILATA^a,
GIANG VO-THANH^b a ANDRÉ LOUPY^b**

^aKatedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika,

^bICMMO, Laboratoire des Réactions Sélectives sur Supports, Université Paris-Sud, Bât 410, 914 05 Orsay-Cedex, France
e-mail: cernuchova@hotmail.com

Nalidixová kyselina a jej chinolónové analógy sú látky používané v liečbe širokej škály bakteriálnych infekcií, napr. urológií, oftalmológií, a i.¹.



Syntéza chinolónu (*III*) bola uskutočnená v podmienkach bez rozpúšťadla za účasti mikrovlnného žiarenia, čo prezentuje koncept „green-chemistry“, ktorého súčasťou je minimalizácia odpadov, zníženie spotreby materiálov, energií a nebezpečenstva².

Alkoxy-metylény derivát (*I*) bol pripravený kondenzačnou reakciou ortomravčanu etylového s aktivovaným etylénovým reaktantom (125 °C, 15–120 min, 82–93 %). Následnou adično-elimináčnou reakciou s anilínom sme dostali sériu disubstituovaných aminoetylénoov (*II*) (70 °C, 2 min, 90–99 %), ktorých intramolekulová cyklizácia (X = COOEt) bola uskutočnená v podmienkach Gould-Jacobsovej reakcie³.

Táto práca vznikla s podporou grantu Agentúry Slovenskej Republiky č. 1/9254/02 a 1/0058/03.

LITERATÚRA

1. Leshner G. Y., Froelich J. E., Gruett M. D., Bailey J. H., Brundage R. P.: *J. Med. Pharm. Chem.* 5, 1063 (1962).
2. Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier-Boullet F.: *Synthesis*, 1213 (1998).
3. Milata V.: *Aldrichimica Acta* 34, 20 (2001).

8P-03
STEREOSELECTIVE SYNTHESIS MIHARAMYCINS
AND THEIR ANALOGUES

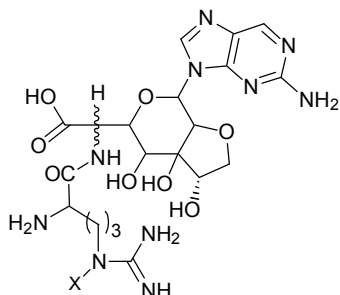
PATRIK ČONKA and **JOZEF GONDA**

Department of Organic Chemistry, P. J. Šafarik University,
 Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovak Republic
 e-mail: p.conka@seznam.cz, jgonda@kosice.upjs.sk

Miharamycins¹ *I*, *II* (Scheme 1) are complex nucleoside antibiotics which are produced by *Streptomyces miharaensis*. They are active against *Pyricularia oryzae*² which is responsible for rice blast disease. Syntheses generally start from a suitable protected and functionalized carbohydrate derivative. The key step involves diastereoselective introduction of the amino group at C-6 of the glucose by (3,3)-sigmatropic rearrangements of the corresponding allylic thiocyanates (Scheme 2).

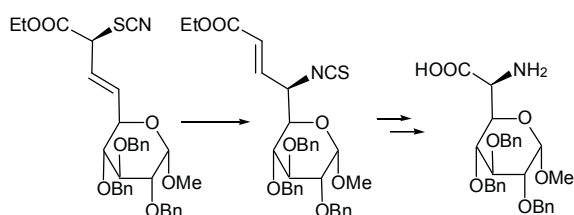
REFERENCES

1. Czernecki S., Horns S., Valéry J.-M.: J. Org. Chem. 60, 650 (1995); Czernecki S., Franco S., Horns S., Valéry J.-M.: Tetrahedron Lett. 37, 23, 4003 (1996). Rauter A. and co-workers: J. Carbohydr. Res. 325, 1 (2000).
2. Tsuruoka T., Yumoto H., Ezaki N., Niida T.: Sci. Reports of Meiji Seika Kaisha 9, 1 (1967); Seto H., Koyama M., Ogino H., Tsuruoka T., Inouye S., Otake N.: Tetrahedron Lett. 24, 1805 (1983).



I Miharamycin A : X= OH
II Miharamycin B : X= H

Scheme 1



Scheme 2

8P-04
SYNTEZA A ANTIFUNGÁLNÍ VLASTNOSTI
DERIVÁTŮ 3-AMINO-PYRAZIN-2,5-DINITRILU

M. DOLEŽAL^a, **N. OPAČIČ^b**, **L. PALEK^a**, **J. KUNEŠ^a**
a V. BUCHTA^a

^aFarmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203,
 500 05 Hradec Králové, Česká republika, ^bFaculty of Pharmacy
 and Biochemistry, A. Kovacica 1, 100 00 Zagreb, Croatia
 e-mail: dolezalm@faf.cuni.cz

V rámci studia potenciálních antifungálních látek odvozených od pyrazin-2-karboxylové kyseliny byla na našem pracovišti připravena série typu *N*-substituovaných 3-aminopyrazin-2,5-dikarbonitrilů. Výchozí látkou byl 3-chlorpyrazin-2,5-dikarbonitril, který poskytl nukleofilní substitucí (aminodehalogenací) primárními, sekundárními alifatickými aminy, nasycenými dusíkatými heterocykly či primárními aromatickými aminy pyrazinového jádra látky typu *N*-substituovaných derivátů 3-aminopyrazin-2,5-dinitrilů. Další modifikace struktury spočívala v adici monosulfanu, t.j. k přípravě odpovídajících *N*-substituovaných derivátů 3-aminopyrazin-2,5-dikarbothioamidů.

Připravené sloučeniny a standard (ketokonazol) byly testovány *in vitro* na antifungální aktivitu pomocí mikrodiluční bujónové metody proti *Candida albicans* ATCC 44859, *C. tropicalis* 156, *C. krusei* E28, *C. glabrata* 20/I, *Trichosporon beigeli* 1188, *Trichophyton mentagrophytes* 445, *Aspergillus fumigatus* 231 a *Absidia corymbifera* 272.

Nejvyšší aktivitu vykázal 3-(4-bromanilino)-pyrazin-2,5-dikarbothioamid (MIC = od 7.81 do 500 mmol dm⁻³ vůči testovaným kmenům).

Studie vznikla díky podpoře MŠMT ČR (FRVŠ 2998 a MŠMT 111600002).

8P-05
VPLYV FERMIHO REZONANCIE NA IČ SPEKTRÁ
(Z)-4-(SUBSTITUOVANÉ BENZYLIDÉN)-2-FENYL-4H-
OXAZOL-5-ÓNY

A. PERJÉSSY[†], **O. HRITZOVÁ^a** a **K. BOWDEN^b**

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
 Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika,
^bDepartment of Biological and Chemical Sciences, University of
 Essex, Colchester, Essex CO4 3SQ, UK
 e-mail: hritzova@kosice.upjs.sk

Veľmi špecificky sa v rotačno-vibračných spektrách prejavuje Fermiho rezonancia, ktorá komplikuje ich interpretáciu. K zosilneniu absorpčných pásov overtónov a kombinačných vibrácií dochádza totiž u určitých typov zlúčenín a v určitých oblastiach spektra zvlášť často. Suvedeným javom sme sa stretli aj pri štúdiu štruktúry a spektrálnych vlastností série (Z)-4-(substituovaných benzylidén)-2-fenyl-4H-oxazol-5-ónov (cit.¹) a porovnali sme ich s analogickými zlúčeninami. Spomínané látky sa nachádzajú v Z-konfigurácii a konformácii so substituentom X smerujúcim

k vodíku vinylovej skupiny. V IČ spektrách týchto látok sme v oblasti 1805-1760 cm^{-1} pozorovali významné štiepenie absorpčných pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$, zapríčinené Fermiho rezonanciou, podobne ako u (Z)-1(3H)-izobenzofuranónových derivátov². Ak chceme odhadnúť závislosť medzi štruktúrnymi a spektrálnymi vlastnosťami látok musíme získať vlnočty absorpčných pásov, ktoré nebudú rušené Fermiho rezonanciou, pričom sme využili vzťahy Langsetha a Lorda, zdokonalené Nyquistom³ pre prípady dvojhladinovej interakcie. Vlnočty korigované na Fermiho rezonanciu poskytovali významné korelácie s Hammettovými konštantami substituentov.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA-1/7399/20.

LITERATÚRA

1. Bowden K., Perjéssy A., Benko J., Fabian W. M. F., Kolehmainen E., Melikian G. S., Hritzová O., Laihia K., Vollarová O., Taupuzian V. O., Kiriakossian N., Nissinen M.: J. Chem. Res. (S), 309 (2002); (M), 720 (2002).
2. Bowden K., Ranson R. J., Perjéssy A., Lácová M., Hritzová O., Fabian W. M.: J. Phys. Org. Chem. 11, 467 (1998).
3. Nyquist A., Faucha H. A., Hoffman G. A., Hasha D. L.: Appl. Spectrosc. 45, 860 (1991).

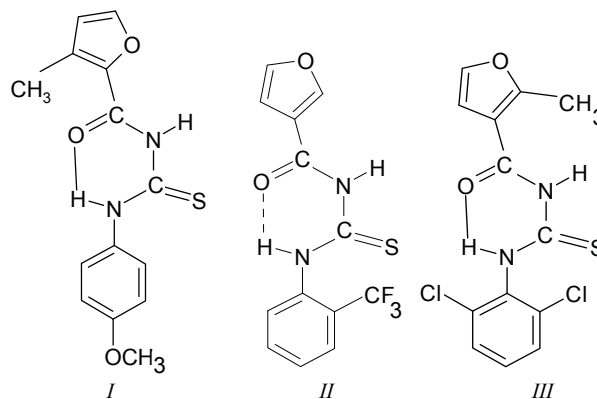
8P-06

FURÁNOVÉ DERIVÁTY SUBSTITUOVANÝCH FENYLTIOMOČOVÍN: POROVNANIE VÝSLEDKOV ŠTRUKTÚRNEJ ANALÝZY, SPEKTRÁLNYCH A KVANTOVO-CHEMICKÝCH METÓD

O. HRITZOVÁ^a, J. ČERNÁK^a, I. CSÓREGH^b, Z. FRÖHLICHOVÁ^a a P. ŠAFÁŘ^c

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika, ^bArrhenius Laboratory University of Stockholm, Sweden, ^cKatedra organickej chémie FCHPT STU, Račlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: hritzova@kosice.upjs.sk

Tiomočovine a jej derivátom je venovaná veľká pozornosť, vzhľadom na ich potenciálnu biologickú účinnosť, ktorá je ovplyvnená ich štruktúrou, resp. možnosťou tvorby inter- a intramolekulových vodíkových väzieb. Z toho dôvodu sme sa zaoberali detailnejším štúdiom IČ spektier vybraných derivátov *N*-(2-furylkarbonyl)- a *N*-(3-furylkarbonyl)-*N'*-fenylnsubstituovanej tiomočoviny (viď schéma).



Kryštálová štruktúra zlúčenín I-III sa určila metódou monokryštálovej štruktúrnej analýzy, ktorá potvrdila očakávanú molekulovú štruktúru. Zlúčenina III kryštalizovala so solvatovanými molekulami rozpúšťadla (etanol). Výsledky získané z IČ spektier a teoretických výpočtov AM1, PM3 sa porovnali s výsledkami štruktúrnej analýzy. Zistili sme, že všetky študované zlúčeniny sa nachádzajú v šesťčlánkovej cyklickej forme spôsobenej prítomnosťou silnej intramolekulovej vodíkovej väzby typu $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ s porušenou planaritou.

8P-07

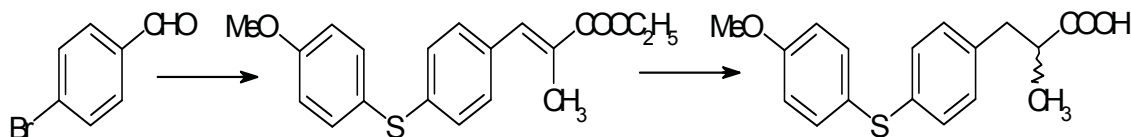
DOUBLE BOND CATALYTIC HYDROGENATION ON PALLADIUM HETEROGENEOUS CATALYST IN PRESENCE OF SULFANYL GROUP

JOSEF JAMPÍLEK^a, MARTIN DOLEŽAL^a, and JIŘÍ HANIKA^b

^aResearch Centre LN00B125, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University in Prague, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic

^bDepartment of Organic Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: jamp@faf.cuni.cz, dolezalm@faf.cuni.cz, jiri.hanika@vscht.cz

Cinnamic¹ and 3-aryl-2-methyl-propanoic² acids are potential anti-inflammatory compounds, therefore their 4-(arylsulfanyl)-substituted derivatives as potential NSAIDs were proposed: (*E*)-3-{4-[(4-methoxyphenyl)sulfanyl]phenyl}-2-methylacrylic acid and racemic (*RS*)-3-{4-[(4-



Scheme 1

methoxyphenyl)sulfanyl]phenyl}-2-methylpropanoic acid. Racemic (*RS*)-3-{4-[4-methoxyphenyl)sulfanyl] phenyl}-2-methylpropanoic acid preparation (Scheme 1) by means of catalytic hydrogenation on 10 % Pd/C under specific condition is discussed.

The project was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic, No. LN00B125.

REFERENCES

1. Kuchař M., Brůnová B., Rejholec V., Roubal Z., Grimová J., Němeček O.: Coll. Czech. Chem. Commun. *40*, 3545 (1975).
2. Kuchař M., Rejholec V., Roubal Z., Němeček O.: Coll. Czech. Chem. Commun. *44*, 183 (1979).

8P-08

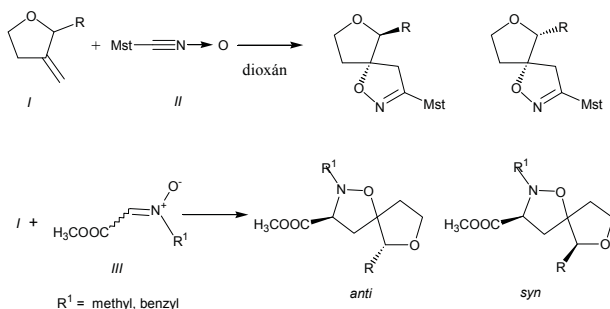
SYNTEZA SPIROHETEROCYKLOV CESTOU 1,3-DIPOLÁRNYCH CYKLOADÍCIÍ

EVA JEDLOVSKÁ^a, PETER ŠILHÁR^a
a EVA SOLČANIOVÁ^b

^aKatedra organickej chémie FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovenská republika, ^bChemický ústav Komenského Univerzity, Mlynská dolina, 84215 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: jedlov@chtf.stuba.sk, solcaniova@uniba.sk

1,3-Dipolárne cykloadície predstavujú veľmi vhodnú a jednoduchú cestu k príprave veľkého a variabilného množstva rôznych 5-článkových heterocyklov s viacerými heteroatómami a rozličným zoskupením kruhov. Mnohé z nich sú zaujímavé z hľadiska ich biologickej aktivity. V predkladanej práci sme *via* 1,3-DCA pripravili nové spiroisoxazolíny a spiroisoxazolidíny, využívajúc ako dipolarofily heterocykly s exocyklickou násobnou väzbou. Naše syntetické úsilie začalo prípravou substituovaných 3-metylidéntetrahydrofuránov *I* a optimalizáciou podmienok ich prípravy. Tieto sme použili v cykloadičných reakciách s nitriloxídmii *II*, resp. nitrónmi *III*. Cykloadičné reakcie prebiehali s vynikajúcou regioselektivitou a veľmi dobrou stereoselektivitou.



Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0057/03 a APVT-20-010702.

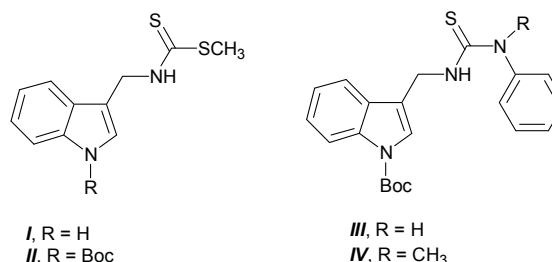
8P-09

SYNTHESIS AND CYCLIZATION OF SOME ANALOGS OF BRASSININ

MOUSSA KHLIFA, ZUZANA ČURILLOVÁ,
and PETER KUTSCHY

Institute of Chemical Sciences, Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04167 Košice, Slovak Republic

Sulfur containing indole phytoalexins isolated from the plants of the family *Cruciferae*, represent an interesting group of natural products because of their unusual structure and antitumor activity¹. Brassinin (*I*) and its synthetic analog 1-(*t*-butoxycarbonyl)brassinin (*II*) appeared to be useful intermediates for the synthesis of other indole phytoalexins and their analogs^{2,3}. In present contribution the synthesis of amino analogs of 1-(*t*-butoxycarbonyl)brassinin and their dioxane dibromide mediated cyclization will be reported.



This work was supported by MVTs project Jap/Slov/UPJŠ/02.

REFERENCES

1. For a review on cruciferous phytoalexins see: Pedras M. S. C., Okanga, F. I., Zaharia I. L., Khan A. Q.: *Phytochemistry* *53*, 161 (2000).
2. Kutschy P., Dzurilla M., Takasugi M., Török M., Achbergerová I., Homzová R.: *Tetrahedron* *54*, 3549 (1998).
3. Kutschy P., Suchý M., Monde K., Harada N., Marušková R., Čurillová Z., Dzurilla M., Miklošová M., Mezencev R., Mojžiš J.: *Tetrahedron Lett.* *43*, 9489 (2002).

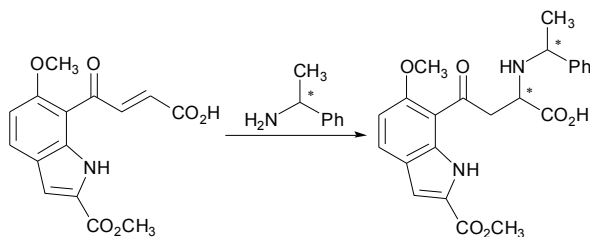
8P-10

**KRYŠTALIZÁCIU INDUKOVANÁ ASYMETRICKÁ
TRANSFORMÁCIA (CIAT) V KONJUGOVANEJ ADÍCII
NA DERIVÁTY KYSELINY 4-(INDOLYL)-4-OXO-2-
BUTÉNOVEJ**
**ANNA KOREŇOVÁ^a, DUŠAN BERKEŠ^a
a NADEŽDA PRÓNAYOVÁ^b**

^aKatedra organickej chémie, ^bCentrálne laboratória, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: korenova@chtf.stuba.sk

Na prípravu opticky obohatených organických zlúčenín existujú v podstate dva základné syntetické postupy. Prvý postup predstavuje stereochemickú kontrolu pri výstavbe nového stereogénneho centra a druhý spôsob prípravy opticky čistých derivátov využíva rôzne separačné procesy zmesi stereoizomérov (separácia kryštálov, kinetická rezolúcia, transformácia na diastereoméne zlúčeniny). Najväčšou nevýhodou klasických separačných procesov je limitovaný výťažok (max. 50 %). Ak však dochádza pri vhodných podmienkach súčasne k racemizácii a zároveň aj k rezolúcii, výsledkom je viac ako 50 %-ný výťažok jedného enantioméru. CIAT našla svoje uplatnenie v konjugovaných adiciách rôznych *N*-nukleofilov, najmä na substituované 4-aryl-4-oxo-2-buténové kyseliny¹⁻³.

V našom príspevku sa zaoberáme adíciou enantioméne čistého 1-fenyletylamínu na substituovanú 4-indolyl-4-oxobutánovú kyselinu.



Táto práca vznikla s podporou grantu č. 1/9250/02.

LITERATÚRA

1. Urbach H., Henning R.: Tetrahedron Lett. 25, 1143 (1984).
2. Yamada M., Nagashima N., Hasegawa J., Takahashi S.: Tetrahedron Lett. 39, 9011 (1998).
3. Kolarovič A., Berkeš D., Baran P., Považanec F.: Tetrahedron Lett. 42, 2579 (2001).

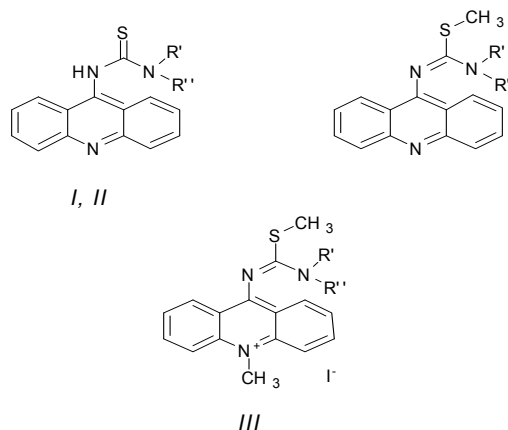
8P-11

**STUDY OF THE SYNTHESIS, ISOMERIC
STRUCTURES, BIOLOGICAL ACTIVITY AND
FLUORESCENCE OF 9-ACRIDINYL ISOTHIUREA
DERIVATIVES**
**PAVOL KRISTIAN^a, JURAJ BERNÁT^a, JÁN IMRICH^a,
IVAN DANIHEL^a, STANISLAV BÖHM^b, ERIK SEDLÁK^a,
EVA BALETOVÁ^a a MÁRIA VILKOVÁ^a**

^aInstitute of Chemistry, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovak Republic, ^bUniversity of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: kristian@kosice.upjs.sk

The acridinyl thioureas (*I*) give *S*-methylated and *S,N*-dimethylated products, while the thioureas (*II*) provide only *S*-methylated derivative at the same conditions. The *ab initio* calculation was used to determine the most favorable structural isomers, tautomeric structures and intramolecular interactions. The structural elucidation of synthesized derivatives was accomplished by ¹H, ¹³C NMR spectroscopy (PDQF-COSY, selective INEPT, NOE). Among studied compounds (*I-IV*), acridinium salts of *S(N)*dimethylisothiureas (*III*) exhibited the highest intensity of fluorescence and biological activity against *Mycobacterium tuberculosis*.

This study was supported by the Grand Agency for Science of the Slovak Ministry of Education (Registry Number 1/9245/02).



I R', R'' = al kyl, ary l

II R' = H, R'' = al kyl, ary l

8P-12

ISOLATION OF SALINOMYCIN

**MARIÁN KUBIŠ, MILOŠ BLAZSEK,
ANNA SUROVCOVÁ, and GABRIELA BOROŠOVÁ**

BiotikaInc., Research and Development Department, 97613
Slovenská Lupča 566, Slovak Republic
e-mail: kubiš@biotika.sk

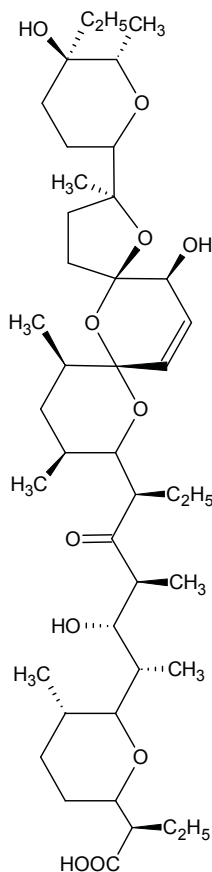


Fig. 1. Structure of salinomycin

Salinomycin, prepared by culturing *Streptomyces albus* has been found to be effective as an anticoccidium agent for veterinary use. It is important to define content of substance in commercial product. Chemical analysis is operated by HPLC and for correct running of HPLC test is needed a comparative standard of the highest quality. The product from processing of extract by set of three chromatography columns with the same sorbent of different diameter of a grain was transformed to salinomycin sodium salt, purified and crystallised¹⁻⁴.

Analytical result shown on the high quality of product which was obtained from the second precipitation^{5,6}. Content of salinomycin sodium salt was from 95.6 % to 99.4 % at dry product.

REFERENCES

1. Miyazaki Y. *et al.*: J. Antibiot. 27, 814 (1974).
2. Fedenuik F. D., Shand, P. J.: J. Chromatogr. A 812, 3 (1998).
3. Höhl R. *et al.*: USP 4395491
4. Höhl R. *et al.*: EP 0035125A2
5. Miyazaki Y. *et al.*: EP 0000037A1
6. Tanaka Y. *et al.*: USP 3857948

8P-13

ŠTÚDIUM S_NAR REAKCIÍ V PODMIENKACH ULTRAZVUKOVÉHO VLNENIA A MIKROVLNNÉHO ŽIARENIA

**MÁRIA MEČIAROVÁ, JANKA PODLESNÁ
a ŠTEFAN TOMA**

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra organickej chémie, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: mmeciarova@fns.uniba.sk

Nukleofilné aromatické substitúcie halogénarénov s rôznymi aminmi sú vo všeobecnosti reakcie, ktorých priebeh si vyžaduje náročné podmienky. Obmedzené sú na fluórderiváty, ktoré majú silnú elektrónoakceptornú skupinu v *orto* alebo *para* polohe. V organickej chémii sa v posledných rokoch stále častejšie využívajú nové netradičné metódy ako je ultrazvukové vlnenie a mikrovlnné žiarenie. Aplikáciou týchto moderných techník na priebeh chemických reakcií sa dosahuje výrazné skrátenie reakčných časov oproti klasickým reakciám, zvýšenie výťažkov, možnosť pracovať v ekonomicky a aj ekologicky prijateľnejších podmienkach.

V práci sa študovali reakcie 4-halogénnitrobenzénov, 4-halogénbenzaldehydov, 4-halogénacetofenónov a 4-halogénbenzonitrilov s piperidínom, resp. imidazolom v DMSO s K₂CO₃ ako bázou v klasických podmienkach, v podmienkach ultrazvukového vlnenia a v podmienkach mikrovlnného žiarenia.

Aplikáciou ultrazvukového vlnenia aj mikrovlnného žiarenia sa v porovnaní s klasickými reakciami výrazne skrátili reakčné časy.

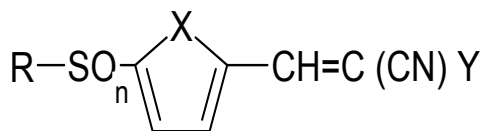
Táto práca vznikla s podporou Ministerstva školstva SR a COST.

8P-14

PRÍPRAVA, SPEKTRÁLNE A BIOLOGICKÉ
VLASTNOSTI SULFÓNŮV
2-HETEROARYLPROPÉNITRILŮVVIKTOR MILATA^a, RUDOLF KADA^a, JÁN LOKAJ^a,
IGOR GOLJER^a, JARMILA ŠTETINOVÁ^a,
CHRISTIAN HAMMENTNER^b a ANNA BELICOVÁ^c^aKatedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bÚstav aplikovanej syntetickej chémie, Technická Univerzita Viedeň, 1060 Viedeň, Rakúsko, ^cÚstav bunkovej biológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 811 07 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: vmilata@cvt.stuba.sk

Aromatické alebo heterocyklické zlúčeniny obsahujúce arylové-, furánové-, tiofénové- alebo pyrrolové jadro a etylénový substituent sú často študovanými objektmi z hľadiska ich prípravy, spektrálnych alebo biologických vlastností alebo syntetického využitia. V pripravených sériách týchto zlúčenín bývajú často korelované substituenty týchto (hetero)aromatických systémov s ich spektrálnymi vlastnosťami.

V rámci štúdia fyzikálno-chemických a biologických vlastností heterocyklických päťčlankových zlúčenín troch sérií rovnakých typov zlúčenín na báze päťčlankových zlúčenín tiofenu, furánu a *N*-metylpyrrolu všeobecného vzorca:



R = Me, Ph; n = 0, 2; X = O, S, NMe; Y = CN, COOMe

Tieto zlúčeniny majú v polohe 2 heterocyklického kruhu silne polarizovaný 2-substituovaný prop-2-énový reťazec na opačnej strane s metyltio- alebo fenylio- alebo odpovedajúcimi sulfónmi. Spektrálne (¹H, ¹³C, ¹⁵N and ¹⁷O NMR) a antibakteriálne vlastnosti budú prezentované a diskutované.

Autori V. Milata a A. Belicová ďakujú Slovenskej Grantovej Agentúre za finančnú podporu (1/9254/02 a 1/0058/03).

8P-15

KINETICS AND MECHANISMS INTRAMOLECULAR
REACTION OF CARBANION WITH
ELECTRONDEFICIENT CENTREMARKÉTA PEŠKOVÁ, VLADIMÍR MACHÁČEK,
and JIŘÍ HANUSEKUniverzita Pardubice, Katedra organickej chémie, nám. Čs. Legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: Marketa.Peskova@upce.cz

Methyl - (2 - cyano - 4,6 - dinitrophenylsulphonyl) acetate undergoes base-catalysed cyclisation to give methyl-3-amino-5,7-dinitrobenzo[*b*]thiophen-2-carboxylate. The kinetics of this cyclisation has been followed with the help of UV-VIS spectroscopy at 25 °C in methanolic solutions of tertiary amine buffers (*N*-methylmorpholine, *N*-methylpiperidine and triethylamine buffer) under pseudo-first order conditions. Dependences of observed rate constants k_{obs} on the concentration of basic buffer component are linear and the observed rate constants k_{obs} becomes higher with increasing concentration of base buffer component – generally base-catalysed reaction¹. The slope gives the k_{B} value and the intercept at the *y* axis gives the k_{ext} value. Values of $k_{\text{CH}_3\text{O}^-}$ and the constant for non-catalysed reaction k_0 have been determined from k_{ext} . When plotting the k_{ext} values against the concentration of sodium methoxide we obtain a straight line again. The intercept, which gives the k_0 , is not significant and it means that the non-catalysed reaction doesn't make itself felt. On the basis of kinetic experiments it was possible to suggest the most probable reaction mechanism which involves formation of anion of substrate as a rate-limiting step.

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic, Project No. 203/01/0227.

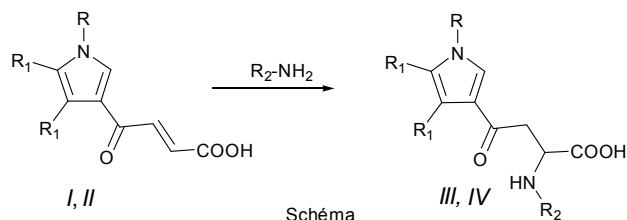
REFERENCE

1. Štěrba V., Panchartek J.: *Kinetické metody při studiu reakci organických sloučenin*. SNTL, Prague 1985, p. 128.

8P-16

4-(1-BENZÉNSULFONYL-1H-PYRROL-3-YL, RESP. -1H-INDOL-3-YL)-4-OXO-BUT-2-ÉNOVA KYSELINA
V SYNTÉZE AMINOKYSELÍNPETER ŠAFÁŘ^a, DUŠAN BERKEŠ^a
a NAĎA PRŇAYOVÁ^b^aKatedra organickej chémie, ^bCentrálne laboratória NMR spektroskopie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie - STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
email: safar@chtf.stuba.sk

Neproteinogénne aminokyseliny a ich deriváty sú v súčasnosti intenzívne študovanou skupinou zlúčenín. V rámci štúdia syntézy heteroanalogov prírodných aminokyselín zamerali sme sa na prípravu dvoch nových kyselín, 4-(1-benzénsulfonyl-1H-pyrrol-3-yl) (I), resp. -1H-indol-3-yl)-4-oxo-but-2-énovej (II) kyseliny.



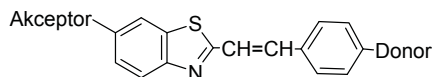
Kyseliny *I* a *II* je možné ďalej využiť na prípravu nových heteroanalogov homofenylalanínu cez konjugovanú adíciu zlúčenín *III*, resp. *IV*, čím sa otvára cesta k γ -oxo resp. γ -hydroxy substituovaným derivátom tejto kyseliny či jej heteroanalogom.

8P-17 PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM DERIVÁTOV BENZOTIAZOLU - POTENCIÁLNYCH NLO CHROMOFÓROV

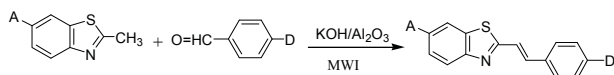
**IVICA SIGMUNDOVÁ^a, SLAVKA KOCÚROVÁ^a,
PETER HROBÁRIK^a, WALTER FABIAN^b
a PAVOL ZAHRADNÍK^a**

^aKatedra organickej chémie PRIFUK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bInstitut für Chemie, Karl-Franzens Universität Graz, Heinrichstrasse 28, 8010 Graz, Austria
e-mail: zahradnik@fns.uniba.sk

Deriváty benzotiazolu, ktoré majú push-pull štruktúru, s elektrónodonorom na jednej strane a elektrónakceptorom na druhej strane konjugovaného systému vyhovujú podmienkam pre NLO odozvu. Boli navrhnuté a pripravené nové deriváty štruktúrneho typu:



Návrh vhodných substituentov bol uskutočnený na základe teoretického výpočtu hyperpolarizability a vybrané deriváty boli syntetizované. Príprava zlúčenín s elektrónakceptorom skupinou na heterocykle nebola úspešná pomocou klasických metód, preto bola použitá netradičná metóda prípravy s použitím mikrovlnného žiarenia. Reakcie boli uskutočnené v mikrovlnnom reaktore bez rozpúšťadla a reakčné podmienky boli optimalizované.



Pri teoretických výpočtoch bola uskutočnená kompletná optimalizácia geometrie, určené konformácie s minimálnou energiou a boli počítané statické aj dynamické hodnoty

hyperpolarizovateľností. Hodnoty hyperpolarizovateľností pre niektoré deriváty boli stanovené aj experimentálne metódou EFISH.

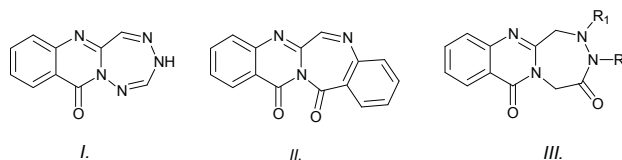
Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/8207/01.

8P-18 LINEÁRNE ANELOVANÉ AZEPINOCHINAZOLÍNOVÉ DERIVÁTY

KATARÍNA ŠPIRKOVÁ a ŠTEFAN STANKOVSKÝ

Katedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: spirkova@chtf.stuba.sk

Súčasný výskum biologickej aktivity kondenzovaných chinazolínov poukazuje na ich možnosť potenciálneho využitia ako selektívneho inhibítora tyrozín kinázy receptoru epidermálneho rastového faktoru, ktorý bol dokázaný v rôznych typoch rakoviny^{1,2}. Uvedené skutočnosti nás motivovali pripraviť sériu chinazolínov s lineárne anelovaným sedemčlánkovým kruhom obsahujúcim dva a viac atómov dusíka a poskytnúť ich na cytotoxické testy.



Syntéza zlúčenín typu *I-III* sa uskutočnila pomocou cyklokondenzačných reakcií, reakciou východiskového 2-chlórmetyl-4*H*-3,1-benzoxazín-4-ónu cez metylester kyseliny (2-chlórmetyl-4*H*-4-oxochinazolín-3-yl)octovej s rôzne substituovanými hydrazínmi.

Táto práca vznikla s podporou grantov č. 1/9254/02 a 1/0058/03 VEGA MŠ SR.

LITERATÚRA

- Delaruc J. C., Terrier P., Terrierlacombe M. J., Mouriessse H., Gotteland M., Maylevin F.: Bull. Cancer 81, 1067 (1994).
- Gangjee A., Shi J., Queener S. F.: J. Med. Chem. 40, 1930 (1997).

8P-19

**BENZOXAZOLY JAKO POTENCIÁLNÍ
ANTIMIKROBIÁLNÍ LÁTKY****JARMILA VINŠOVÁ^a, KATEŘINA ČERMÁKOVÁ^a
a PETR HORÁK^b**^a*Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec
Králové, Česká republika*
e-mail: vinsova@faf.cuni.cz

Při studiu reaktivity 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinonu (DTBBQ) s aminokyselinami a dipeptidy byly získány 5,7-di-*terc*-butylbenzoxazoly substituované v poloze 2. Jejich zjištěná potenciální antimykobakteriální aktivita podnítila náš hlubší zájem o tuto skupinu. Benzoxazolové deriváty mohou být považovány jako strukturní izostery přírodně se vyskytujících nukleových bází jako je adenin a guanin, což jim dovoluje snadno interagovat s biopolymery živých systémů. Jsou intenzivně studovány především jako látky s antibakteriální a antifungální aktivitou. Byla u nich nalezena též protinádorová a antivirotická aktivita. Působí jako selektivní nenukleosidové inhibitory reversní transkriptázy viru HIV-1, způsobují inhibici topoizomerázy I, uplatňující se při replikaci DNA. 2-(2'-Hydroxyfenyl) benzoxazoly vykazují vysoký Stokesův posun a velkou termickou a fotochemickou stabilitu. Proto jsou studovány jako laserová barviva k označení proteinových modelů, stabilizátory polymerů vůči UV světlu¹.

Vedle různých biologických aktivit byla též publikována jejich nízká toxicita u teplokrevných živočichů.

Bude prezentována nová série 5,7-di-*terc*-butylbenzoxazolů substituovaných v poloze 2 alkylem, arylem a heterocyklickým substituentem připravená třemi způsoby, reakcí 3,5-di-*terc*-butyl-1,2-benzochinonu, cyklizací příslušných Schiffových bází a přímou kondenzací 4,6-di-*terc*-butyl-2-aminofenolu s kyselinami.

Práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR 203/01/0442, FRVŠ 2994/2003 a MSM 11600001.

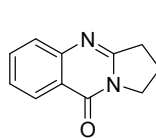
LITERATURA

1. Vinšová J.: *Cesk. Farm* 2003, v tisku.

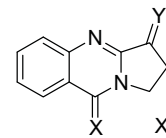
8P-20

ANALÓGY CHINAZOLÍNOVÝCH ALKALOIDOV**ŠTEFAN STANKOVSKÝ a KATARÍNA ŠPIRKOVÁ***Katedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej
technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská
republika*
e-mail: stankovs@cvt.stuba.sk

Deoxyvasicinón (2,3-dihydropyrol[2,1-*b*]chinazolín-9(1*H*)-ón), (*I*) bol izolovaný s inými pyrolochinazolínmi z rastliny *Peganum harmala* v 60-tich rokoch v severnej Číne. Uplatnenie týchto prírodných alkaloidov v ľudovom liečiteľstve a neskôr zistené široké spektrum ich biologickej účinnosti viedli k syntéze analógov, u ktorých došlo k funkčnej modifikácii alebo sa modifikoval celý prikondenzovaný skelet.



(I)

Deoxyvasicinón, (2,3-dihydro-
pyrolo[2,1-*b*]chinazolín-9(1*H*)-ón)

(II)

7,8,9,10-tetrahydroazepinopyrolo[2,1-*b*]chinazolín-12(6*H*)-ón
X = O, S

V príspevku sa popisuje príprava niektorých azepinových analógov (*II*), u ktorých sa nahrádza chinazolínový kyslík sírou a v polohe 6 azepinového cyklu sú pre ďalšiu derivatizáciu pripravené vhodné skupiny.

Táto práca vznikla s podporou grantov č. 1/9254/02 a 1/0058/03 VEGA MŠ SR.

8P-21

**FYZIKÁLNOCHEMICKÉ A ANALYTICKÉ
HODNOTENIE POTENCIÁLNÝCH LOKÁLNYCH
ANESTETÍK, DERIVÁTOV KYSELINY
FENYLKARBÁMOVEJ****MÁRIA STANKOVIČOVÁ a ŽELMÍRA BEZÁKOVÁ***Univerzita Komenského, Farmaceutická fakulta, Katedra
farmaceutickej chémie, ul. Odbojárrov 10, 83232 Bratislava,
Slovenská republika*
*e-mail: StankovicM@fpharm.uniba.sk,
BezakovaZ@fpharm.uniba.sk*

Práca sa zaoberá štúdiom vybraných fyzikálnochemických vlastností a analytickým hodnotením 1-(4-metyl-1-piperaziny)-3-metoxi-2-propyl esterov kyseliny 2-, 3- a 4-butoxy, –pentyloxy, –hexyloxy a heptyloxyfenylkarbámovej. Tieto látky boli pripravené na Farmaceutickej fakulte UK¹ a predpokladá sa u nich lokálnoanestetický účinok. Študovali sme chromatografické správanie sa látok na tenkej vrstve silikagélú (adsorpčná a rozdeľovacia chromatografia), rozpustnosť a stanovili sme ich teplotu topenia, spektrálne charakteristiky v UF oblasti spektra (v metanole, v kyseline chlorovodíkovej 0.1 mol dm⁻³, v hydroxide sodnom 0.1 mol dm⁻³), povrchové napätie vodných roztokov, disociačnú konštantu, experimentálny rozdeľovací koeficient (*P'*) v štyroch rôznych systémoch, charakteristiky adsorpcie na aktívne uhlie a rýchlostné konštanty alkalickej hydrolyzy vo vodno-etanolovom roztoku hydroxidu sodného (0.1 mol dm⁻³) pri teplote 60 °C a 70 °C. Študované látky s výnimkou jednej sú povrchovo aktívne, hodnoty *R_M* v homologických radoch polohových izomérov korelujú s počtom atómov uhlíka v substituentech. Z hodnôt log *P'* vypočítané hodnoty Δlog*P'* charakterizujú schopnosť distribúcie látok v organizme. Množstvo naadsorbovanej látky v percentách koreluje s relatívnou lokálnoanestetickou aktivitou. Študované látky sú stále, v alkalickom prostredí sa rozkladajú pri zvýšenej teplote.

Táto práca vznikla s podporou grantu MŠ SR VEGA č. 1/8212/01.

LITERATÚRA

1. Búčiová E., Račanská E.: *Česk. Slov. Farm.* 42, 235 (1993).

8P-22

INAKTIVÁCIA ELASTÁZY A KATEPSÍNU β - TIENYL A FURYL DERIVÁTMI KYSELINY AMINOMETYLFOSFÓNOVEJ

MÁRIA ŠTURDÍKOVÁ^a, ANNA KOREŇOVÁ^b, DANIEL VÉGH^b, BOGDAN BODUSZEK^c, ANDREA KRAVCOVÁ^a a MICHAL UHER^b

^aKatedra biochemickej technológie, ^bKatedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potavínárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^cInstitute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, University of Technology, 50 370, Wroclaw, Poland
e-mail: sturdiko@chtf.stuba.sk, boduszek@kchf.pwr.wroc.pl

Študovali sme účinok tienyl a furyl derivátov kyseliny aminometylfosfónovej na dva proteázové enzýmy, pankreatiskú elastázu a katepsín β . Kontrola aktivity proteolytických enzýmov inhibítorami cysteínových a serínových proteáz môže byť účinným nástrojom v klinickej terapii. Špecifické proteázové inhibítory nachádzajú uplatnenie pri inaktivácii terčových proteáz v procesoch patogenézy chorôb ako sú artritída, pankreatitída, trombóza, astma, psoriáza, dystrofia svalov, rakovina, AIDS a iné¹. Serínová proteináza elastáza participuje v počte zápalových ochorení prostredníctvom deštrukcie elastínu, keratínu a rôznych typov kolagénu. Jednou z možností inhibície deštrukčnej aktivity elastázy je väzba inhibítora na serínovú hydroxyskupinu aktívneho miesta enzýmu. Katepsín β je cysteínová endopeptidáza so širokou substrátovou špecifitou dôležitá v intracelulárnej degradácii proteínov. Enzým môže byť implikovaný v patológii chronických zápalových ochorení dýchacích ciest a kĺbov, deštrukcii svalov ako aj v invázii nádorov. Inaktivačný mechanizmus serínových a cysteínových proteáz je odlišný. Zatiaľ čo v serínových proteinázach iniciačná katalytická reakcia je nukleofilný atak, v cysteínových proteinázach protonácia substrátu prebieha alebo sa vyskytuje súčasne s nukleofilným atakom (alkylácia tiolu aktívneho miesta enzýmu v natívnej konformácii)².

V poslednom desaťročí sa intenzívne pripravujú aminofosfónové kyseliny ako analógy prírodných aminokyselín a niektorých dôležitých v prírode sa nevyskytujúcich aminokyselín³.

V tomto príspevku opisujeme syntézu niektorých nových heterocyklických aminometylfosfónových kyselín odvodených od furánu a tiofenu. Štruktúra pripravených zlúčenín bola potvrdená ¹H a ³¹P NMR spektrami⁴. Inhibičný účinok týchto látok na aktivitu elastázy a katepsínu β bol stanovený spektrofotometricky.

LITERATÚRA

1. Reboud-Ravaux M.: *J. Soc. Biol.* 195, 143 (2001).
2. Buck M. R., Karustis D. G., Day N. A., Honn K. V., Sloane B. F.: *Biochem. J.* 282, 273 (1992).
3. Kukhar V. P., Soloshonok V. A., Solodenko V. A.: Phosphorus, Sulfur, and Silicon 92, 239 (1994).
4. Boduszek B., Végh D., Koreňová A., Uher M.: *Polish J. Chem.* 75, 1271 (2001).

8P-23

ANALÓGY ANTIULCERÓZNE ÚČINNÉHO ANESTETIKA PENTAKAÍNU A ICH EFEKT NA ALLOXÁNOM INDUKOVANÝ DIABETES U POTKANA

JÁN VANČO^a, EVA RAČANSKÁ^b a LUDEK BENEŠ^a

^aÚstav chemických liečiv, Farmaceutická fakulta, Veterinárni a farmaceutická univerzita, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika, ^bKatedra farmakológie a toxikológie, Farmaceutická fakulta UK, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: vancoj@yfu.cz, racanska@spharm.uniba.sk

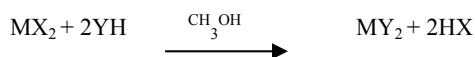
Diabetes mellitus je významné civilizačné ochorenie charakterizované chronickou hyperglykémiou. V jeho patogenéze hrajú významnú úlohu voľné radikály. Nadmerná a nekontrolovaná produkcia voľných radikálov, oxidačný stres, vedie k charakteristickému poškodeniu biomolekúl (lipidov, nukleových kyselín a proteínov) a produkcii rôzne špecifických markerov tohoto poškodenia. Na základe predchádzajúcich štúdií syntézy, fyzikálno-chemických vlastností, anestetickej a antiulceróznej účinnosti, účinnosti proti peroxidácii lipidov *in vivo* a vo vychytávaní stabilného DPPH radikálu bol študovaný efekt pentakaínu (látka K1902) a jeho nesubstituovaného analógu (látka K3002) na dvojtyždňový alloxánový model diabetes u potkana. Ako parametre hodnotenia účinnosti boli použité hladiny malondialdehydu (MDA) a 4-hydroxynon-2-enálu (4HNE) v plazme a hladiny glukózy vo venóznei krvi počas celého trvania pokusu. Obe študované látky prejavili významnú účinnosť proti alloxánom radikálovo indukovanej produkcii bioaktívnych markerov MDA a 4HNE a zachovali ich hladiny na úrovni pred začatím pokusu. Účinnosť látok proti cytotoxickému diabetogénemu pôsobeniu alloxánu na β -bunky pankreasu však nebol dokázaný, čo sa prejavilo na zvýšení hladín glukózy vo venóznei krvi potkanov. Na základe týchto zistení možno konštatovať, že aj keď má látka K1902 aj K3002 významný protektívny účinok na efektorové molekuly oxidačného poškodenia, priamo nezasahuje do mechanizmu cytotoxického pôsobenia alloxánu na bunky pankreasu.

Táto práca vznikla s podporou grantov MŠMT ČR MSM 16370003 a VEGA 1/0552/03 a IGA VFU č. 11/2002/FAF.

8P-24
METALOKOJÁTY A PERSPEKTÍVA ICH VYUŽITIA
**DANIELA HUDECOVÁ^a, MICHAL UHER^b,
 MILAN MELNÍK^c a JÚLIUS BRTKO^d**

^aKatedra biochémie a mikrobiológie, ^bKatedra organickej chémie, ^cKatedra anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^dÚstav experimentálnej endokrinológie SAV, Vlárská 3, 833 06 Bratislava, Slovenská republika e-mail: hudecova@chtf.stuba.sk

Zdrojom biologicky aktívnych látok môžu byť prírodné suroviny (mikrobiálneho, rastlinného živočíšneho pôvodu) alebo syntetické zlúčeniny. Ďalší zdroj môže predstavovať kombináciou predchádzajúcich, ak látku prírodného charakteru možno využiť ako východiskovú surovinu na prípravu zlúčenín biotransformáciou alebo syntézou. Takouto látkou je tiež kyselina kojová – 2-hydroxymetyl-5-hydroxy-4H-pyrán-4-ón, ktorá je sekundárnym metabolitom niektorých húb rodu *Aspergillus* a *Penicillium*. V molekule kyseliny kojovej má hydroxylová skupina v polohe 5 fenolický charakter a umožňuje tvorbu chelátových komplexov s kovovými kationami. Metalokojáty boli pripravené podľa reakcie



M(II) = Mn, Mg, Zn, Ni, Cu, Co, Cd, Hg X = NO₃⁻
 YH = kyselina kojová

Komplexy boli charakterizované elementárnou analýzou, spektrálnymi a magnetickými dátami. Stanovila sa antimikróbná aktivita novosyntetizovaných metalo(II) komplexov na vybraných reprezentantoch baktérií, kvasiniek a mycéliových húb. Zlúčeniny vykazovali variabilnú inhibičnú aktivitu. Kým Mn(II), Mg(II), Zn(II), a Co(II) komplexy neovplyvnili rast, Cu(II) a Ni(II) komplexy čiastočne inhibovali rast, v prítomnosti Cd(II) a Hg(II) komplexov bola zaznamenaná výrazná inhibícia rastu všetkých modelových mikroorganizmov. Podľa očakávania, Cd(II) a Hg(II) komplexy alomaltolu, analogicky ako pri kyseline kojovej a chlórkojovej výrazne zvýšili inhibičný efekt na modelové mikroorganizmy. Táto očakávaná skutočnosť otvára nové možnosti využitia chelátových väzbových vlastností derivátov kyseliny kojovej ako perspektívnych „lapačov“ toxických prvkov akými sú kadmium a ortuť v živých systémoch ako aj v samotnom životnom prostredí.

Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA, čísla grantov 1/0109/03 a 1/9251/02.

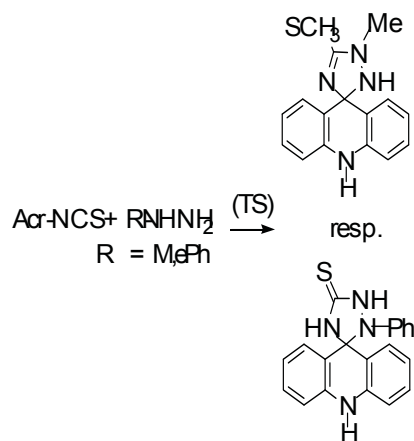
8P-25
REACTION OF 9-ACRIDINYLSIOTHIOCYANATE WITH METHYL - AND PHENYLHYDRAZINE
**JANA BARANOVÁ^a, EVA BALENTOVÁ^a,
 TAŇA BUŠOVÁ^a, JURAJ BERNÁT^a,
 STANISLAV BÖHM^b, and IVAN DANIHEL^{a*}**

^aInstitute of Chemical Sciences, Department of Organic Chemistry, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovak Republic, ^bDepartment of Organic Chemistry, University of Chemical Technology, 166 28 Prague, Chemical Institute, Czech Republic e-mail: idanihel@kosice.upjs.sk, bohmm@vscht.cz

It has been found that nucleophilic addition reaction of 9-acridinylisothiocyanate with methylhydrazine take course via α -nitrogen atom¹. Structures of transition states (TS) and tautomers in these reactions were studied by means of quantum chemical methods (AM1, *ab initio*) and NMR spectroscopy. Analysis of electronic structures of the transition states explains the rise of corresponding spirocompounds.

REFERENCE

1. Balentová E., Klika K., Bernát J., Imrich J., Kristian P.: in press.

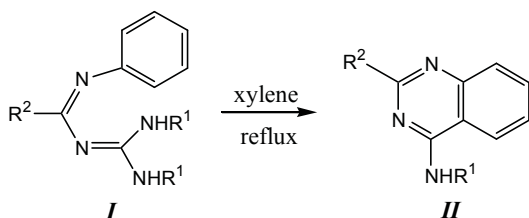


8P-26 SYNTEZA 2,4-DISUBSTITUOVANÝCH CHINAZOLÍNŮV

MÁRIA BOBOŠÍKOVÁ^a
a **CHRISTOPHER A. RAMSDEN^b**

^aKatedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bDepartment of Chemistry, Keele University, Keele, Staffordshire, ST55BG, U.K.
e-mail: bobosikova@chtf.stuba.sk
c.a.ramsden@chem.keele.ac.uk

4-Arylaminochinazolíny sú zaujímavé z biologického hľadiska, obzvlášť ako potenciálne antitumorové liečivá¹. Táto práca sa zaoberá syntézou 2,4-disubstituovaných chinazolínov. Pri zahrievaní guanidínového derivátu (*I*) ($R^1 = R^2 = \text{fenylyl}$) v xyléne pri teplote varu počas 48 hodín sme izolovali 4-fenylamino-2-fenylchinazolín (*II*) (cit.²).



Študovali sme mechanizmus termickej cyklizácie využitím rôzne substituovaných guanidínov.

Prácu finančne podporila Slovenská grantová agentúra (grant č. 1/9249/02).

LITERATÚRA

1. Szczipankiewicz W., Suwiński J., Bujok R.: Tetrahedron 56, 9343 (2000).
2. Bobošíková M., Clegg W., Coles S. J., Dandárová M., Hursthouse M. B., Kiss T., Krutošíková A., Liptaj T., Prónayová N., Ramsden C. A.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 680 (2001).

8P-27 SYNTEZA A BIOLOGICKÁ ÚČINNOSŤ 2-IMINO-3- SUBSTITUOVANÝCH 1,3-TIAZOLIDÍN-4-ÓNOV OBSAHUJÚCICH BENZÉNOVÝ A AKRIDÍNŮVY SKELET

SLÁVKA HAMUĽAKOVÁ^{a*}, IMRICH GÉCI^a,
MARIÁN SABOL^b, JÁN IMRICH^a,
LEONARD SIEGFRIED^b a PAVOL KRISTIAN^a

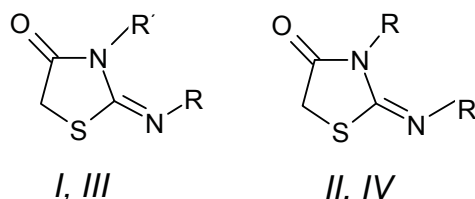
^aUniverzita Pavla Jozefa Šafárika, Ústav chemických vied, Katedra organickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^bUniverzita Pavla Jozefa Šafárika, Lekárska fakulta, Ústav lekárskej mikrobiológie, Trieda SNP 1, 040 66 Košice, Slovenská republika
e-mail: hocova@kosice.upjs.sk

V predchádzajúcej práci¹ sme regioselektívnou cyklizáciou *N*-akridín-9-yl-*N'*-alkyltioamocovín s metylesterom kyseliny brómoctovej a brómacetyl bromidom pripravili akridínové deriváty s tiazolidínovým skeletom (*I*), (*II*). Zistená vysoká regioselektivita tohto prístupu nás podnietila študovať analogickú reakciu *N*-4-*X*-fenyl-*N'*-alkyltioamocovín ($X = \text{H}$, OCH_3 , NO_2 , alkyl = propyl, izopropyl, *sec*-butyl, *terc*-butyl, furfuryl). Východzie tioamocoviny poskytli s metylesterom kyseliny brómoctovej izotioamocovinové intermediáty, ktoré spontánne, resp. v prítomnosti bázy cyklizovali na 2-fenylimino-3-alkyl-1,3-tiazolidin-4-óny (*III*). Na rozdiel od akridínových tioamocovín, študované fenyltioamocoviny poskytli s brómacetyl bromidom izoméne 2-alkylimino-3-fenyl-1,3-tiazolidin-4-óny (*IV*) len v prípade, keď alkylový substituent bol furfuryl a propyl. Uvedené zlúčeniny boli podrobené antimikrobiálnemu skríningu proti kmeňom *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* a *Candida albicans*, pričom viaceré preukázali strednú antimikrobiálnu účinnosť.

Táto práca bola vypracovaná za pomoci grantu VEGA 1/9245/02.

LITERATÚRA

1. Géci I., Imrich J., Kristian P., Hamuľáková S., Bernát J.: Chem. Listy 96, 402 (2002).



R = akridín-9-yl, fenyl, 4-metoxyfenyl
4-nitrofenyl

R' = propyl, izopropyl, *sec*-butyl, *terc*-butyl,
furfuryl

8P-28

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF POLYSACCHARIDES FROM THE LEAVES OF *ALOE VERA* CULTIVATED IN THAILAND

ALŽBETA KARDOŠOVÁ^a, ANNA EBRINGEROVÁ^a,
PETR PINKAS^b, EVA MACHOVÁ^a, VĚRA HŘÍBALOVÁ^c,
and VLASTA SASINKOVÁ^a

^aInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic, ^bCPN, spol. s r.o., Tvardkova 1191, 562 01 Ústí nad Orlicí, Czech Republic, ^cNational Institute of Public Health, Šrobárová 48, 100 42 Prague 10, Czech Republic
e-mail: chemkard@savba.sk

Substances derived from the leaves of *Aloe* plants have world-wide importance in the field of phytotherapy^{1,2}. *Aloe vera*, a rich source of polysaccharides, has traditionally been used as a folk remedy in various diseases due to its multiple biological effects in wound healing, antigastric ulcer, and antiinflammation. It has featured extensively in the area of dermatology, especially for treating radiation-caused skin conditions^{3,4}. The chemical composition of *Aloe* plants is largely dependent on the species analyzed. The composition of polysaccharides may be affected by seasonal, cultivar, and local variations.

The present paper provides physico-chemical characterization of polysaccharides isolated from the filet and skin of the *Aloe vera* leaves cultivated in Thailand as well as the results of tests for their biological activity.

The sugar composition of the polysaccharides from both parts of the leaves was found to be similar but the proportions of the components differed: D-Mannose predominated in the filet, D-glucose in the skin. IR and ¹³C NMR spectra revealed the appearance of acetyl groups, confirming thus the presence of acetylated mannan, generally reported as the main active substance of the *Aloe* filet.

The polysaccharides exhibited inhibitory activity on lipid peroxidation of egg yolk lecithin *in vitro*, representing 21 % to 40 % activity of the used standard α -tocopherol. The response of the representative polysaccharide of the skin in mitogenic thymocyte *in vitro* test was noticeable in comparison to the commercial immunomodulator Zymosan.

This work was created with the support of the Slovak Grant Agency VEGA Grant No. 2/3162/23 and SAS-COST D13/015/02.

REFERENCES

1. Coats B. C., Aloha R.: *Aloe vera the silent healer. A modern study of Aloe vera*. Dallas: Bill C. Coats. Vol. 1, 288 (1979).
2. Davis R. H., Leitner M. G., Russo J. M., Byrne M. E.: J. Am. Podiatr. Med Assoc. 79, 559 (1989).
3. Shelton R. M.: Int. J. Dermatol. 30, 679 (1991).
4. Visuthikosol V., Chowchuen B., Sukwanarat Y., Sriurairatana S., Boonpucknavig V.: J. Med. Assoc. Thai. 78, 703 (1995).

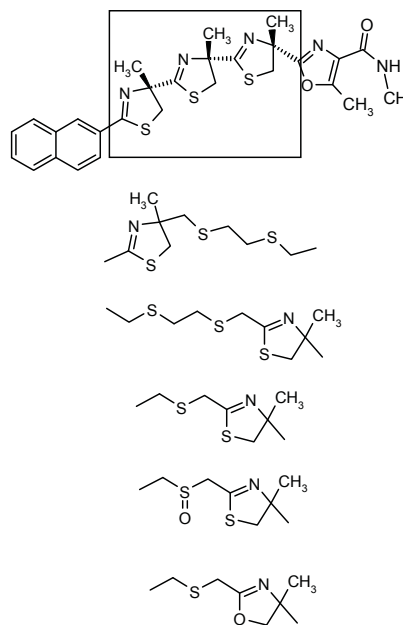
8P-29

SYNTHESIS OF ANALOGS OF THIANGAZOLE; PART 3 IN MEMORY OF JANKO

JÁN ŠRAGA^a, MIROSLAV KRÍŽ^a,
VLADIMÍR BOBOŠÍK^a, JUERG EHRLER^{b,c},
PETER ERTL^{b,d}, and SALEEM FAROOQ^b

^aSynkola, Mlynská dolina, Areál PrivF UK, 84215 Bratislava, Slovak Republic, ^bSyngenta, Crop Protection Research, 4058 Basle, Switzerland, ^cCurrent address: Bachem, 4416 Bubendorf, Switzerland, ^dCurrent address: Novartis, 4002 Basle, Switzerland
e-mail: kriz@ba.sanet.sk

The synthesis of new analogs of biologically interesting natural products is very important for the discovery of new biologically active compounds. One such natural product is thiangazole which shows good activity as an insecticide. In a previous contribution (part 1)¹ we have described variations of the styryl part of thiangazole. Here we present variations of the tris-thiazoline moiety, which is synthetically a more demanding task. Instead of the three thiazoline rings the different bridges shown in scheme 1 have been introduced. This work has been done in collaboration with Ciba Crop Protection, Ciba (now Syngenta).



REFERENCE

1. Kríž M., Bobošík V., Šraga J., Ehrler J., Frueh T., Farooq S.: *7th Blue Danube Symposium*. Eger, Hungary 1998, p. 192.

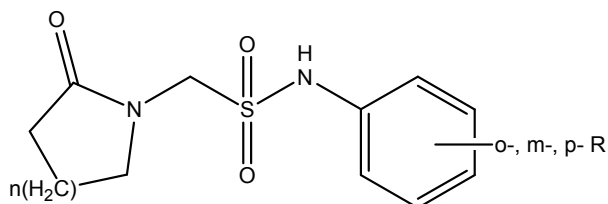
8P-30
SYNTEZA SUBSTITUOVANÝCH 2-OXO-1-AZACYKLOALKYL-METHANSULFONANILIDŮ

SILVIA KLČOVÁ, OLDŘICH FARSA a TOMÁŠ GONĚČ

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika

e-mail: klcovas@vfu.cz, farsao@vfu.cz

Neurodegenerativní onemocnění jsou v současné době závažným problémem ve všech vyspělých zemích. Postihují zejména vyšší věkové kategorie obyvatel, ale stále častěji se vyskytují i u mladých lidí. Předpokládaný účinek námi připravených léčiv je posílení kognitivních funkcí, což může být výhodné v terapii demenci např. Alzheimerova typu. Cílem prezentované práce je syntéza derivátů 2-oxo-azacykloalkylmethan-sulfonanilidu, které strukturně vychází z léčiva nefiracetamu – chemicky N-(2,6-dimethylfenyl)-2-(2-oxo-1-pyrrolidiny)acetamid. Byly připraveny látky s následující strukturou:



R = -H, -OCH₃, -COOH
 n = 1-3

Jako výchozí látky byly použity diiod- nebo dibrommethan a siřičitan sodný, které byly převedeny na sodnou sůl kyseliny jodo- nebo bromo-methansulfonové. Ve druhém kroku byla sodná sůl kyseliny převedena reakcí s chloridem fosforečným nebo sulfonylchloridem na jodo- nebo bromomethansulfonylchlorid. Reakcí s aromatickou aminoskupinou vznikal v bazickém prostředí jodo- nebo bromomethansulfonanilid. Posledním krokem byla substituce halogenu azacykloalkylovou skupinou. Struktura látek byla ověřena ¹H a ¹³C NMR spektroskopii.

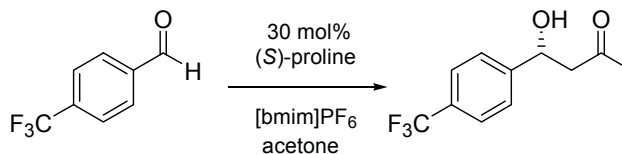
8P-31
(S)-PROLINE CATALYZED ALDOL CONDENSATION IN THE ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUID

PETER KOTRUSZ, IVETA KMENTOVÁ, and ŠTEFAN TOMA

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
 e-mail: kmentova@fns.uniba.sk

Proline-catalyzed asymmetric direct aldol reactions of

different aromatic aldehydes with acetone in the room-temperature ionic liquid [bmim]PF₆ have been studied. Good yields of aldolization products (40–90 % yield) with reasonable enantioselectivities (up to 82 % ee) have been achieved. Immobilization of the catalyst in ionic liquid phase offers simple product isolation and reuse of the catalytical system in subsequent reactions.



1. run: 91% yield, 73% ee
 2. run: 75% yield, 67% ee
 3. run: 74% yield, 63% ee

This work was financially supported by Ministry of Education SR and COST.

8P-32
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM FEROCÉNIÓVÝCH SOLÍ AKO STEREOSELEKTÍVNYCH KATALYZÁTOROV DIELSOVÝCH -ALDEROVÝCH REAKCIÍ

DUŠAN LOOS, ZUZANA NAGYOVÁ, PAVOL ZÁHRADNÍK a MARTIN PUTALA

Katedra organickej chémie Prírodovedecká fakulta UK, 842 15 Bratislava, Mlynská dolina CH-2, Slovenská republika
 e-mail: loos@fns.uniba.sk, zahradnik@fns.uniba.sk, putala@fns.uniba.sk

Ferocéniová soľ sa ako Lewisova kyselina používa v stereoselektívnej katalýze Dielsových-Alderových reakcií α,β -nenasýtených aldehydov s diénmi. Predmetom štúdia našej práce je posúdenie vhodnosti použitej kvantovochemickej metódy SAM1 a pokúsiť sa charakterizovať vlastnosti ferocéniovej soli pre posúdenie možnosti jej uplatnenia ako katalyzátora uvedených reakcií.

Ako modelovú reakciu sme študovali reakciu cyklopentadiénu s akroleínom,



z ktorej bol experimentálne zistený (-30 °C, 16 h) pomer produktov 38 % exo a 62 % endoizoméru. Z rozdielu energií tranzitných stavov katalyzovanej a nekatalyzovanej reakcie vyplýva, že energia tranzitného stavu katalyzovanej reakcie je o 10–40 kJ mol⁻¹ nižšia ako u nekatalyzovanej reakcie. Významným kvantovochemickým parametrom je energia najnižšieho neobsadeného orbitálu (E_{LUMO}) dienofilu v prípade

nekatalyzovanej reakcie a v prípade katalyzovanej reakcie E_{LUMO} komplexu katalyzátor - dienofil. V prípade výberu vhodného katalyzátora sa znižuje E_{LUMO} komplexu a súčasne aj jeho celková energia by mala byť nižšia ako celková energia ferocéniového kationradikálu a energia dienofilu. Z výsledkov nášho štúdia vyplýva, že aj pri nesubstituovanom ferocénkationradikále dochádza k zníženiu hodnoty E_{LUMO} , čo odpovedá rozdielu energií tranzitných stavov. Pre stereoselektívnu syntézu sú dôležité substituenty na ferocénkationradikále, ktoré určujú geometriu ferocénového skeletu, aby bolo možné vytvoriť komplex katalyzátor-dienofil a umožňujú prístup diénu len z určitého smeru, čím sa dá ovplyvniť stereoselektivita výsledného produktu.

Táto práca podporou grantu č. 1/8207/01 Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a SAV.

8P-33

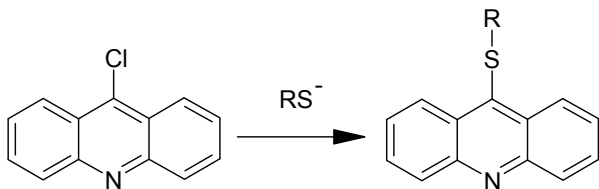
SYNTEZA, ANTIMYKOBAKTERIÁLNI A ANTIFUNGÁLNI AKTIVITA 9-ALKYLSULFANYLAKRIDINŮ

**KAREL PALÁT^a, LENKA GORBOVÁ^a,
JARMILA KAUSTOVÁ^b a VLADIMÍR BUCHTA^a**

^aFarmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika, ^bZdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partýzánské nám. 7, 702 00 Ostrava, Česká republika
e-mail: palat@faf.cuni.cz

V rámci hľadání nových látok ze skupiny derivátů akridinu^{1,2} s biologickou aktivitou jsme syntetizovali sérii titulních sloučenin. Vycházeli jsme z 9-chlor a 9-bromakridinu, u kterých jsme využili vysokou reaktivnost halogenu vázaného v poloze 9. Jednoduchou reakcí za mírných podmínek³ jsme získali 9-alkylsulfanylderiváty. Ty byly podrobeny testování na aktivitu proti následujícím kmenům mykobakteria: *M. tuberculosis* (My 331/88), *M. kansasii* (My 235/80 a My 6507/96) a *M. avium* (My 330/88). Dále byla studována jejich aktivita proti 8 kmenům potenciálně patogenních hub.

Nejvýraznější antifungální aktivitu vykázal 9-propylsulfanylderivát, zřejmě vzhledem k nejnižší lipofilitě v testované sérii sloučenin. Aktivitu vyšší než použitý standard isoniazid mají látky proti atypickým kmenům mykobakteria – *M. avium* a *M. kansasii* My 235/88. Účinnost je opět vyšší u sloučenin s kratším alkylovým řetězcem.



R = propyl, 2-methylpropyl, pentyl, heptyl, oktyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl

Práce byla podpořena výzkumnými záměry MSM 111600001 a 111600002 a grantem GAČR 203/02/0082.

LITERATURA

1. Palát K., Stevens M. F. G.: J. Chem. Research (S), 136 (2000).
2. Palát K., Jr., Buchta V., Malcolm F. G. Stevens: Folia Pharmaceutica 27-28, 13 (2002).
3. McKinnon D. M., Duncan K. A., Millar L. M.: Can. J. Chem. 60, 440 (1982).

8P-34

IMMUNOMODULATORY ACTIVITIES OF SAGE POLYSACCHARIDES

**PETER CAPEK^a, VĚRA HŘÍBALOVÁ^b,
ANNA EBRINGEROVÁ^a, and VLASTA SASINKOVÁ^a**

^aInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic, ^bNational Institute of Public Health, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, Czech Republic
e-mail: chemsasi@savba.sk

Sage (*Salvia officinalis* L.) is a medicinal plant with a large scale of bioactive compounds¹. The ethanolic tinctures and decoctions from sage have long been known for their curing effects in various inflammations of oral cavity, digestive and intestinal tracts, in gastritis and tonsillitis. Therefore, this herbal plant has long been used in traditional medicine for treatment of many kinds of ailments. Thought the curing effects of sage have often been ascribed to the low molar-mass compounds¹ containing in the herb relatively in large amounts, according to our knowledges the high molar-mass components – carbohydrate polymers have not been investigated for biological activities so far.

The air-dried parts of sage were repeatedly treated with methanol – chloroform and the drug residues successively extracted with cold water (A), 0.5 % aqueous ammonium oxalate (B), dimethylsulfoxid (C), 1M (D) and 4M (E) potassium hydroxide solutions. Water extractable polysaccharides (A) were further chromatographed on DEAE-Sephacel into six subfractions by stepwise elution with water (A₁), sodium chloride solutions of increasing concentration (A₂–A₅) and sodium hydroxide solution (A₆). Individual polysaccharide fractions and subfractions were examined for their immunomodulatory activities using the *in vitro* comitogenic thymocyte tests. The results will be discussed in relation to the chemical composition of the isolated polysaccharides.

This work was supported by Grant No. 2/3162/23 from the Slovak Scientific Grant Agency (VEGA).

REFERENCE

1. Lu Y., Foo L.Y.: Phytochemistry 59, 117 (2002).

8P-35 SYNTÉZA A VLASTNOSTI NIEKTORÝCH 1,2,4 TRISUBSTITUOVANÝCH PYROLOV

JARMILA ŠTETINOVÁ^a, VIKTOR MILATA^a,
NAĎA PRÓNAYOVÁ^b, JÁN LEŠKO^{†,b}
a OGNÝAN PETROV^c

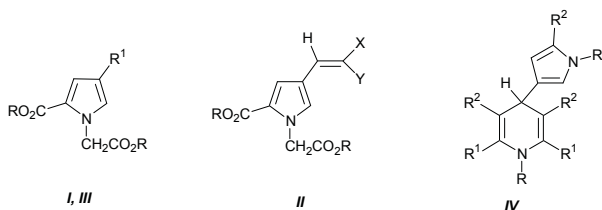
^aKatedra organickej chémie, ^bCentrálne laboratóriá, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^cKatedra organickej technológie, Univerzita Sofia, 1126 Sofia, Bulharsko
e-mail: jstetin@chtf.stuba.sk

2-Alkoxykarbonylové deriváty pyrolu sú významné z biologického hľadiska, o. i. ako analgetiká, spazmolytiká, antipyretiká i ako látky s protizápalovým účinkom.

Táto práca sa zaoberá syntézou a reakciami trisubstituovaných pyrolov vzorca I. Uvedené aldehydy, pripravené v štyroch stupňoch z pyrolu, sú syntónmi (4-pyryl)alkénov (II) i derivátov glutárovej kyseliny (III) (deza-analógov EDTA).

Cyklokondenzačnými reakciami, alebo régioselektívnou alkyláciou v tuhej fáze, sa získali deriváty IV, substituované na dusíkovom atóme pyrolu, resp. 1,4-dihydropyridínového skeletu.

Prácu finančne podporila Slovenská grantová agentúra (granty č. 1/9254/02 a 1/0058/03).



I: R = Me, Et, R¹ = CHO; II: R = Et; X = CO₂Et, benzazol-2-yl, (benz)azol-2-ylaminokarbonyl; Y = H, CO₂Et, CN; III: R = H, Me, R¹ = CH(CH₂CO₂R)₂; IV: R = H, CH₂CO₂Me; R¹ = Me, R² = CO₂Me

8P-36 GLUCANS IN THE MODEL OF ADJUVANT ARTHRITIS

K. BAUEROVÁ^{a*}, G. KOGAN^b, J. ŠANDULA^b,
J. NAVAROVÁ^a, T. SKALSKÁ^a, and L. ŠOLTĚS^a

^aInstitute of Experimental Pharmacology, Slovak Academy of Sciences; ^bChemical Institute, Slovak Academy of Sciences, 841 04 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: Katarina.Bauerova@savba.sk

β -Glucans isolated from the various yeast and fungal species possess remarkable activity to enhance the immune system, i.e. act as immunomodulators. In the present study we evaluated β -Glucans as biological response modifiers in the model of adjuvant arthritis (AA). This experimental model is relevant to rheumatoid arthritis (RA) in humans. In male Lewis

rats AA was induced intradermally by *Mycobacterium butyricum* in incomplete Freud's adjuvant. The arthritic rats were treated by β -Glucans every 24 hours. Cyclosporin A was used as a standard for antirheumatic efficacy.

The evaluated β -Glucans were: glucomannans from *Candida utilis* – cell-wall glucomannan (GM) and extra cellular glucomannan (ECG); soluble carboxymethyl glucan (CMG) from *Saccharomyces cerevisiae*. Rats with AA (each group constituted of 8 animals) were daily administered either Cyclosporin A (2.5 mg kg⁻¹ body weight per os), GM, ECG or CMG (5 mg kg⁻¹ body weight intraperitoneally).

The main arthritis markers, swelling of the hind paws and body weight, were controlled in the experimental days 7, 14, 21, 28 along with biochemical parameters (plasmatic levels of sulfhydryl groups and carbonyls; plasmatic activity of the lysosomal enzyme *N*-acetyl- β -D-glucosaminidase (NAGA) assessed in the experimental day 28. The relative weight of spleen was monitored also on the end of the experiment. As expected Cyclosporine A was the most effective compound tested, followed by GM. GM significantly prevented the progression of AA in all parameters studied. ECG a CMG were found to be effective only in some parameters. These results suggest possible application of β -Glucans in the treatment of RA.

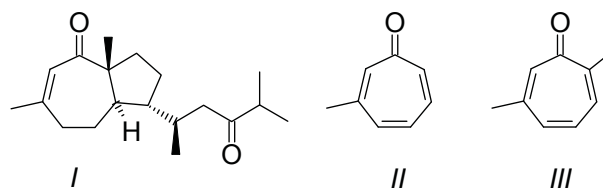
This work is supported by Grant VEGA 2/2049/22.

8P-37 NOVÁ SYNTÉZA 3-METYLTROPÓNU

AMBROZ ALMÁSSY, HANA PROKOPCOVÁ
a ANDREJ BOHÁČ^{*}

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: bohac@fns.uniba.sk

Tropónový skelet je súčasťou *Reiswiginov* (I), ktoré sa vyznačujú *in vitro* virostatickou aktivitou. Vhodnou východiskovou látkou na stereoselektívnu syntézu *Reiswiginov* môže byť 3-metyltropón (II) a 2,6-dimetyltropón (III).



Obrázok 1

3-Metyltropón je možné pripraviť z 2-metylcyklohexanónu (IV) päťstupňovou syntézou (Schéma 1). Cykloadícia dichlórkarbenu sa uskutočňuje na vopred pripravený enoléter. Vznikajú substráty (V) vhodné na hydrolytické rozšírenie kruhu. Izoméry 2-chlórénónu (VI) je možné rozdeliť rektifikáciou.

Zavedením brómu vzniká látka, ktorá dvojnásobnou elimináciou poskytuje 3-metyltropón (*II*) (cit.¹).

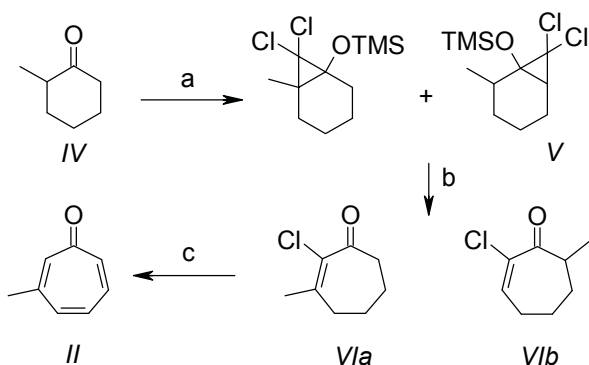


Schéma 1. a) 1. TMSCl, 2. CHCl₃, 'BuOK; b) H⁺, H₂O/MeOH; c) 1. separácia, 2. Br₂, 3. Li₂CO₃

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0217/03 a UK/176/2003.

LITERATÚRA

1. Almásy A., Pažický M., Boháč A., Sališová M., Addová G., Rosenblum M.: *Synthesis* 12, 1695 (2002).

8P-38

SODIUM DITHIONITE INITIATED ADDITION OF 1-BROMO-1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROETHANE TO β -PINENE; SYNTHESIS OF CF₃-SUBSTITUTED TERPENOIDS

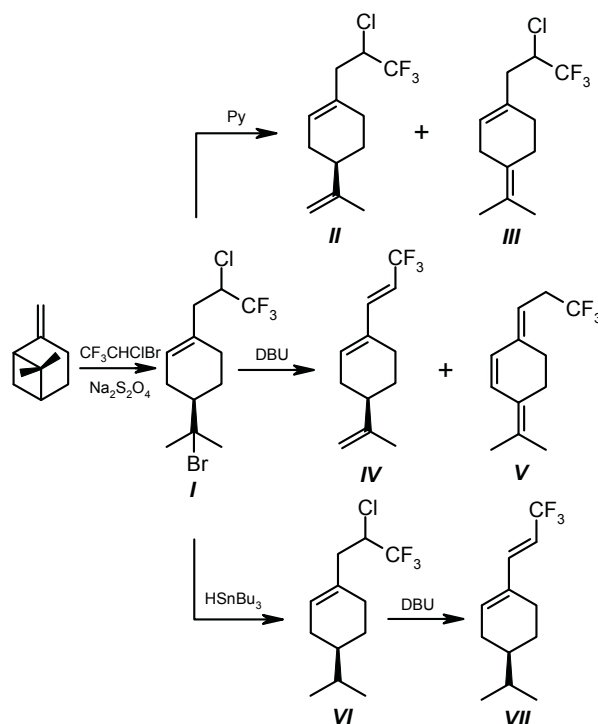
WOJCIECH DMOWSKI*
and **KRYSTYNA PIASECKA-MACIEJEWSKA**

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Science, 01-224 Warszawa, Poland
e-mail: dmowski@icho.edu.pl

Sodium dithionite in a water-acetonitrile solution effectively initiates reactions of perfluoroalkyl halides (R_FI, R_FBr) with electron rich substrates such as alkenes, alkynes and arenes to give addition or substitution products^{1,2}. In this reaction system, dithionite anions, S₂O₄²⁻ exist in an equilibrium with radical-anions SO₂⁻ which abstracts a halogen from R_FX molecule and initiate radical chain processes.

We have found that this reaction system efficiently promotes the addition of 1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (inhalation anaesthetic commercially available as Halothane®) to (1*R*,5*R*)-(-)- β -pinene, providing an easy way to a number of the CF₃ group containing derivatives. The addition reaction occurs spontaneously at ambient temperature to give, almost quantitatively, diastereoisomeric mixture of 4-(2-bromoisopropyl)cyclohexanes (*I*). Dehydrobromination of *I* with medium strong bases gave regioisomeric dienes *II* and *III*, while treatment with DBU resulted in total dehydrohalogenation to

give trienes *IV* and *V*. Treatment of *I* with HSnBu₃ lead to the menthene-like compound *VI*, dehydrochlorination of which afforded diene *VII* with more than 50 % overall yield. The latter seems to be valuable intermediate to numerous CF₃-substituted bicyclic terpenoids.



REFERENCES

1. Huang W. Y.: *J. Fluorine Chem.* 58, 1 (1992).
2. Huang W. Y.: *Israel J. Chem.* 39, 167 (1992).

8P-39

SYNTÉZA A SEPARÁCIA VEDEAJŠÍCH A DEGRADAČNÝCH PRODUKTOV SYNTÉZY 2-FENYLIMIDAZO[1,2-A]PYRIDÍNOV METÓDAMI HPLC A CZE

RICHARD HERCEK a **BOHUMIL PROKSA**

Slovakofarma, a.s., Nitrianska 100, 920 01 Hlohovec, Slovenská republika
e-mail: hercekr@slofa.sk, proksab@slofa.sk, hercekr@slofa.sk

Študovala sa degradácia substituovaných 2-fenylimidazo[1,2-a]pyridínov, ktoré sú známe ako látky pôsobiace na CNS (hypnotiká). Pozornosť sa sústredila predovšetkým na metyl deriváty substituované na pyridínovom a fenylovom jadre, ako aj na deriváty substituované v polohe 3 imidazolového jadra. V prípade derivátov substituovaných v polohe 3 imidazolového jadra boli študované nasledovné

deriváty:

R = H (*I*), CH₂COOCH₂CH₂OH (*II*), CH(OH)CONHCH₃ (*III*), CH₂CONHCH₃ (*IV*), CH₂COOH (*V*), CH(OH)CON(CH₃)₂ (*VI*), CH₂CON(CH₃)₂ (*VII*), COCON(CH₃)₂ (*VIII*), CHO (*IX*), CH₂C(=N-OH)N(CH₃)₂ (*X*), CH₂CH(NH-OH)N(CH₃)₂ (*XI*), CH₂C(=N-NH-Ph)N(CH₃)₂ (*XII*), CH₂CH(OCOCH₃)N(CH₃)₂ (*XIII*), CH₂CH(OH)NH-CH₃ (*XIV*), CH(OH)COOH (*XV*). V rámci hydrolyzy amidov *VI* a *VIII* bola okrem príslušných kyselín pozorovaná neočakávaná tvorba látky *I*, namiesto predpokladanej decarboxylácie na aldehyd *IX*.

Horeuvedené deriváty spolu s 5-metyl-2-(4-metylbenzamido)pyridínom predstavujú potenciálne degradačné produkty a možné nečistoty pri syntéze *N,N*-dimetyl-2-(6-metyl-2-p-tolyl-imidazo[1,2-a]pyridín-3-yl)acetamidu. Identifikované nečistoty boli syntetizované a študovala sa ich separácia pomocou metód HPLC a CZE.

Zvláštna pozornosť sa venovala separácii geometrických izomérov a enantiomérov pomocou CZE s využitím chirálnych modifikátorov.

8P-40

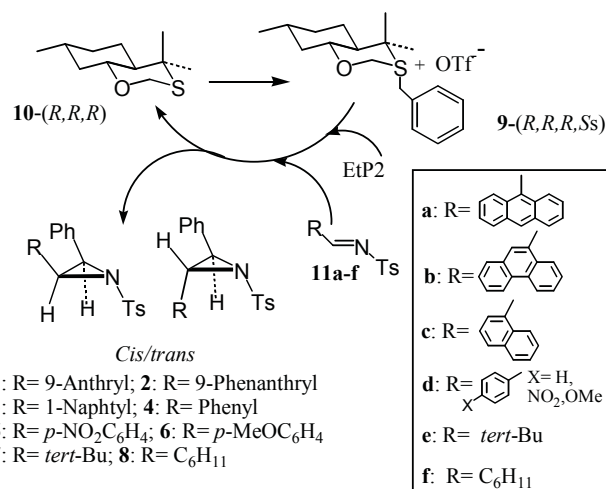
A TWO-STEP ASYMMETRIC SYNTHESIS OF DISUBSTITUTED N-TOSYL AZIRIDINES HAVING 98 TO 100 % EE

A. SOLLADIÉ-CAVALLO^a, M. ROJE^{a,b}, V. ŠUNJIĆ^b, and R. WELTER^a

^aECPM/Université L. Pasteur, 25 rue Becquerel, 670 87 Strasbourg, France and 4 rue Blaise Pascal, 670 00 Strasbourg, France, ^bRuđer Bošković Institute, Bijenička 54, 100 00 Zagreb, Croatia
e-mail : cavallo@chimie.u-strasbg.fr
sunjic@irb.hr, welter@chimie.u-strasbg.fr,

To prepare new *bis*-aziridines ligands (*I*), we decided to synthesize disubstituted *N*-tosyl aziridines 1-8 (having different aryl-phenyl and/or alkyl-phenyl substituents) using our asymmetric synthesis of diaryl epoxides and disubstituted cyclopropanes which has been shown to give almost total enantioselectivities¹.

Contrary to epoxides and cyclopropanes for which pure *trans* isomers were formed, in the case of *N*-tosyl aziridines *cis/trans* mixtures were obtained, with the *cis* isomer being often major. However, it is interesting to note that, as in the cases of epoxides or cyclopropanes, EtP2 provides quantitative conversions and exceptionally high enantioselectivities (98.7 % to 99.9 %) which are the highest ever obtained. The absolute configurations, determined by X-ray, are *trans*-(1*R*, 2*R*) and *cis*-(1*S*, 2*R*) in accord with our model-of-approach.



REFERENCE

- Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., Šunjić V., Vinković V.: *Tetrahedron : Asymm.* 7, 1783 (1996). Roje M., Vinković V., Šunjić V., Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., Isarno T.: *Tetrahedron* 54 (31), 9123 (1998).

8P-41

NEW 1,3-OXATHIANES DERIVED FROM MYRTENAL

ARLETTE SOLLADIÉ-CAVALLO^{a*}, MILAN BALAZ^{a,b}, MARTA SALISOVA^b, and RICHARD WELTER^c

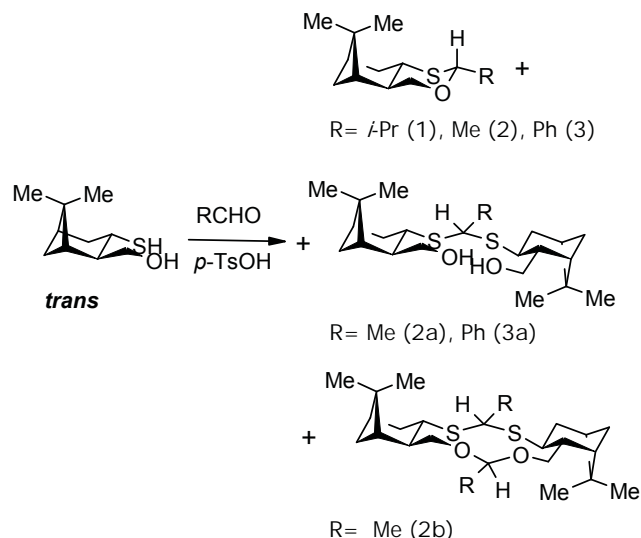
^aDépartement de Chimie Organique Fine, ECPM/Université Louis Pasteur, 670 87 Strasbourg, France, ^b Department of Organic Chemistry, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, ^c Laboratoire DECMET, UMR 7513, Université Louis Pasteur, 670 00 Strasbourg, France
e-mail: cavallo@chimie.u-strasbg.fr, salisova@fns.uniba.sk, welter@chimie.u-strasbg.fr.

Chiral 1,3-oxathianes have been used at the SCH₂O-bridge¹ for diastereoselective synthesis of bioactive compounds or at the sulfur atom² as a precursor of chiral ylides. New oxathianes 1-3 were synthesized from (-)-myrtenal. For the first time the side dimeric products 2a, 2b, and 3b have been isolated and characterized by NMR, MS, and X-ray. A study of the reactivity as well as the first successful lithiation of oxathiane (R=H) which could not be lithiated yet^{1b} will be presented.

REFERENCES

- a) Lynch J. E., Eliel E. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2943 (1984). b) Martinez-Ramos F., Vargas-Diaz M. E., Chacon-Garcia L., Tamariz J., Joseph-Nathan P., Zepeda L. G.: *Tetrahedron: Asymm.* 12, 3095 (2001). c) Solladié-Cavallo A., Balaz M., Salisova M.: *Eur. J. Org. Chem.*, 337 (2003).
- Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A.: *J. Org. Chem.* 60,

3494 (1995).



8P-42

SYNTÉZA A TESTOVÁNÍ NOVÉHO REAKTIVÁTORU ACETYLCHOLINESTERÁZY INHIBOVANÉ TABUNEM

KAMIL KUČA, JIŘÍ BIELAVSKÝ a JIŘÍ CABAL

Katedra Toxikologie, Vojenská lékařská akademie Jana Evangelisty Purkyně, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Česká Republika

e-mail: kucakam@pmfhk.cz

Organofosforové sloučeniny užívané v současnosti jako chemické bojové látky (sarin, soman či tabun) se řadí mezi ireversibilní inhibitory enzymu – acetylcholinesterázy (AChE). Inhibiční efekt je založen na fosforylaci serinové hydroxyskupiny esteratické části enzymu¹. Tabun je nervově paralytická látka, která byla začleněna do výzbroje irácké armády během války v Perském zálivu². Mezi běžně užívané reaktivátory inhibované AChE patří monopyridiniové (pralidoxim) či bispyridiniové (obidoxim, methoxim, and oxim HI-6) oximy. Tyto oximy nejsou schopné uspokojivě eliminovat toxický efekt tabunu. Důvodem jejich nízké reaktivační účinnosti je neschopnost těchto látek nukleofilně atakovat fosforylovaný enzym a tím obnovit jeho enzymovou aktivitu¹. V naší práci jsme se zabývali syntézou a testováním nového biskvartérního asymetrického reaktivátoru AChE – 1-(4-hydroxyiminomethyl-pyridinium)-4-(4-karbamoylpyridinium) butan dibromid. Syntéza byla provedena modifikací již dříve publikované syntézy látky 1-(4-hydroxyiminomethylpyridinium)-3-(4-karbamoylpyridinium) propan dibromidu³. Reaktivační schopnost nově syntetizovaného oximu byla porovnána s reaktivační účinností pralidoximu, obidoximu a oximu HI-6 - v současnosti užívanými reaktivátory AChE. Pro srovnání bylo užito standardního *in vitro* experimentu¹. Nově syntetizovaný oxim dosáhl při reaktivaci tabunem-inhibované AChE lepší reaktivační účinnosti než pralidoxim a látka HI-6.

Při koncentracích, které jsou netoxické pro člověka, dosahuje stejné reaktivační účinnosti jako obidoxim. Při vyšších koncentracích jej dokonce převyšuje.

LITERATURA

1. Kassa J., Cabal J.: *Hum. Exp. Toxicol.* 18, 560 (1999).
2. *Background Document on Gulf War-Related Research for The Health Impact of Chemical Exposures During the Gulf War: A Research Planning Conference.* Atlanta, Georgia 1999.
3. Kuča K., Bielavský J., Cabal J., Bielavská M.: *Tetrahedron Lett.* 44, 3123 (2003).

8P-43

IN VITRO REAKTIVACE ACETYLCHOLINESTERÁZY INHIBOVANÉ NERVOVĚ PARALYTICKÝMI LÁTKAMI ZA PUŽITÍ BISKVARTERNÍHO OXIMU HS-6

KAMIL KUČA, JIŘÍ CABAL a JIŘÍ PATOČKA

Katedra Toxikologie, Vojenská lékařská akademie Jana Evangelisty Purkyně, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Česká Republika

e-mail: kucakam@pmfhk.cz

Nervově paralytické látky (NPL) jako sarin, soman, tabun či látka VX inhibují ireverzibilně enzym acetylcholinesterázu (AChE). Enzym AChE má v organismu úkol rozkládat neurotransmitter acetylcholin (ACh), který přenáší nervové vzruchy v cholinergním systému, na cholin a kyselinu octovou. Při inhibici tohoto enzymu dochází k nahromadění ACh na cholinergních receptorech¹. Záhy po zjištění a vysvětlení toxického efektu NPL byly syntetizovány první reaktivátory organofosfáty či organofosfonáty-inhibované AChE (2-PAM, obidoxim, trimedoxim či látka HI-6), které jsou schopny defosforylovat enzym a obnovit jeho fyziologickou funkci. Žádná z dosud syntetizovaných látek, tzv. reaktivátorů, není schopna reaktivovat acetylcholinesterázu inhibovanou všemi typy NPL². V současnosti se zabývá syntézou nových reaktivátorů AChE mnoho pracovišť³. Tato práce je věnována *in vitro* testování méně známého reaktivátoru AChE oximu HS-6. Pro měření reaktivační účinnosti oximů jsme použili standardní test⁴. Reaktivační schopnost této látky jsme srovnávali s 2-PAM, obidoximem a HI-6. Jako ireversibilního inhibitoru AChE bylo užito sarinu, tabunu, cyklosarinu a látky VX. Při inhibicích sarinem byla látka HS-6 lepším reaktivátorem než 2-PAM a obidoxim, ale nedosahovala reaktivační účinnosti oximu HI-6. Stejných výsledků bylo dosaženo při reaktivacích AChE inhibované látkou VX a cyklosarinem. Látka HS-6 stejně jako látky HI-6 a 2-PAM nereaktivovaly tabunem-inhibovanou AChE.

LITERATURA

1. Marrs T. C.: *Pharmacol. Ther.* 58, 51 (1993).
2. Kassa J.: *J. Toxicol. – Clin. Toxicol.* 40, 803 (2002).
3. Kuča K., Bielavský J., Cabal J., Bielavská M.: *Tetrahedron Lett.* 44, 3123 (2003).

4. Kassa J., Cabal J.: *Pharmacol. Toxicol.* 84, 41 (1999).

This work was supported by VEGA - Grant Agency, Grant No 1/8207/01.

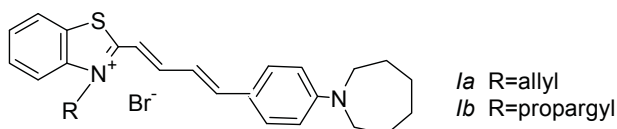
8P-44

BENZOTHAZOLIUM SALTS WITH CONJUGATED ELECTRONODONOR SUBSTITUENTS - SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY

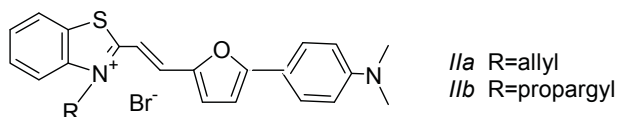
PETER MAGDOLEN, VERONIKA STARINSKÁ, MARIÁN ZAJAC, PAULÍNA FOLTÍNOVÁ a PAVOL ZÁHRADNÍK

Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Organic Chemistry, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: magdolen@fns.uniba.sk

High antimicrobial activity of various bezothiazolium salts is characteristic for those ones which are substituted with electronodonor substituent in position 2. The activity increases when the substituent is bound via conjugated polyene bridge. The highest efficiency among substituents has shown dialkylamino group and especially cyclic amino group (*N*-pyrrolidiny, *N*-piperidiny). In the effort to shift the activity toward higher values, derivatives *Ia* and *Ib* were prepared.



The synthesis is based on condensation of 3-alkyl-2-methylbenzothiazolium bromides with 3-(4-azepan-1-yl-phenyl)-propenal which gave compounds *Ia* and *Ib* in high yields. The most convenient method for preparation of starting aldehyde seems to be Vilsmeier-Haack type reaction between 1-phenylazepane and 3-dimethylaminopropenal. A conjugated bridge between dialkylaminophenyl group and benzothiazolium moiety may include also a heterocyclic structure with *s-cis* diene conformation. Thus the structures *IIa* and *IIb* were designed and prepared.



The key step in the synthesis is the condensation of 3-alkyl-2-methylbenzothiazolium bromides with 5-(4-dimethylamino-phenyl)furan-2-carbaldehyde. *IIa* was prepared in 78 % yield and *IIb* in 92 % yield. All four new benzothiazolium salts were tested against *Euglena gracilis* and showed high activity (IC_{50} values in the range 10^{-6} – 10^{-7} mol dm⁻³).

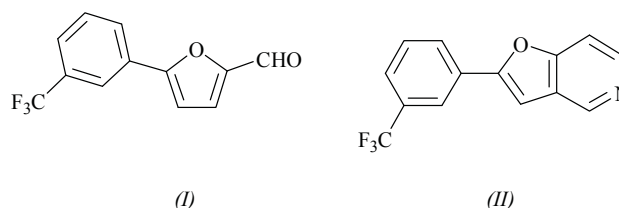
8P-45

SYNTEZA NOVÝCH 3-TRIFLUÓRMETYL-FENYL SUBSTITUOVANÝCH HETEROCYKLOV

JOZEF MIKLOVIČ, ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ, PETER GAJDOŠ a ZITA PUTEROVÁ

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: jozef.miklovic@ucm.sk

Z 5-[3-(trifluórmetyl)fenyl]furan-2-karbaldehydu (*I*) bol pripravený 2-(3-trifluórmetyl-fenyl)furo[3,2-*c*]pyridín (*II*)^{1,2}.



Ďalej bol využitý 5-[3-(trifluórmetyl)fenyl]furan-2-karbaldehyd na prípravu metyl 2-[3-(trifluórmetyl)fenyl]-4*H*-furo[3,2-*b*]pyrol-5-karboxylátu. Reakciou uvedeného esteru s hydrazín hydrátom vzniká 2-[3-(trifluórmetyl)fenyl]-4*H*-furo[3,2-*b*]pyrol-5-karbohydrazid. Ten reakciou s trietyl *ortho*-estermi poskytuje 5-*R*¹-2-[3-(trifluórmetyl)-fenyl]furo[2',3':4,5]-pyrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazin-8(7*H*)-óny (kde *R*¹=H, CH₃, C₂H₅) ktoré sa reakciou s P₄S₁₀ transformujú na odpovedajúce tióny^{2,3}.

Bola tiež uskutočnená kondenzácia (*I*) s kyselinou hippurovou a 2-metyl-3-*R*²-benzotiazolium jodidmi (*R*² = CH₃, C₂H₅).

LITERATÚRA

1. Krutošíková A, Dandárová M., Chylová J., Végh D.: *Monatsh. Chem.* 123, 807 (1992).
2. Krutošíková A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, 597 (1990).
3. Krutošíková A., Mastik S., Dandárová M: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62, 1612 (1997).

8P-46

SYNTEZA NOVÉHO 4H-BENZO[1,2,4]DITHIAZINOVÉHO SKELETU A STUDIUM JEHO ELEKTROCHEMICKÉHO CHOVÁNÍ

PAVEL PAZDERA^a, VLADIMÍRA MUZIKANTOVÁ^a, LIBUŠE TRNKOVÁ^b a DAGMAR FAJKUSOVÁ^a

^aKatedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, ^bKatedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: pazdera@chemi.muni.cz, libuse@chemi.muni.cz

V příspěvku bude diskutována syntéza dříve nepopsaného 4H-benzo[1,2,4]dithiazinového systému a jeho elektrochemické chování. Výchozím substrátem pro syntézu uvedeného skeletu byl 2-aminothiofenol (*I*), který reakcí s alkyl, aryl-, případně acylisothiokyanáty poskytuje příslušné 1-(2-sulfanylfenyl)-3-R-thiomočoviny (*II*). Připravené látky *2* byly podrobeny oxidačním reakcím za vzniku S-S vazby v rámci 4H-benzo[1,2,4]dithiazinového kruhu (*III*). Jako oxidační činidla byly použity brom, resp. jod v kyselém prostředí (kyselina octová) a vzdušný kyslík v bazickém prostředí (5 % KOH v methanolu). Uvedenými metodami byla připravena série 3-R-imino-4H-benzo[1,2,4]dithiazinů (*III*), kde R jsou fenyl, allyl, methyl, benzoyl, acetyl, methoxykarbonyl a 2,2-dimethylpropanoyl.

Bylo zjištěno, že oxidativní cyklizace může účinkem redukčního činidla (disiřičitanový anion) probíhat zpět. Proto bylo v další části práce studováno redoxní chování vybraných 3-R-imino-4H-benzo[1,2,4]dithiazinů (*III*). Ke studiu redoxního chování byla využita cyklická voltametrie. Jako pracovní elektroda byla použita rtuťová kapková elektroda. Vyhodnocením získaných cyklických voltamogramů bylo zjištěno, že na 4H-benzo[1,2,4]dithiazinovém systému probíhá pouze redukce S-S vazby. Skutečnost, že zpětná oxidace již nebyla pozorována, lze vysvětlit adsorpcí produktu redukce 2 na rtuťové elektrodě. Předpokládá se, že 1-(2-sulfanylfenyl)-3-R-thiomočoviny by mohly v organismu působit jako *scavengery* volných radikálů. Radikály v organismu poškozují jeho imunitní systém a další orgány. Tím sehrávají významnou úlohu při vzniku řady civilizačních chorob. K nim patří zejména kardiovaskulární choroby a zhoubná nádorová onemocnění.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 203/01/1333 a MSM 143100011.

8P-47

SELEKTIVNÍ ALKALICKÁ HYDROLÝZA BENZONITRILU V MIKROVLNNÉM PROSTŘEDÍ

J. ŠAULIOVÁ, J. ŠKODA a L. HLAVÁČOVÁ

Katedra chemie, PF UJEP v Ústí nad Labem, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika
e-mail: sauliova@pf.ujep.cz

Hydrolýza nitrilů provedená s klasickým ohřevem působením kyselých nebo alkalických roztoků běžně vyžaduje několikahodinový var¹. Významné zkrácení reakční doby bylo v minulosti dosaženo při alkalické hydrolýze *o*-tolunitrilu v mikrovlnném mineralizátoru za zvýšeného tlaku (po 15 min. získán jako hlavní produkt amid)². Beztlaková alkalická hydrolýza aktivovaná mikrovlnami byla popsána pouze u 2,3-difenypropionitrilu³.

V naší práci jsme se zaměřili na alkalickou beztlakovou hydrolýzu benzonitrilu v mikrovlnném prostředí s cílem získat selektivně buď benzamid nebo kyselinu benzoovou (resp. její sůl). Provedli jsme řadu reakcí benzonitrilu s vodnými roztoky hydroxidu sodného (v rozmezí 3–0.375 mol NaOH/ 1 mol benzonitrilu) za přítomnosti 1,2-propandiolu (a případně ethanolu) za varu v mikrovlnném reaktoru polské výroby MREOS (max. výkon 600 W). Při reakcích jsme sledovali vliv složení reakční směsi, resp. výkonu mikrovlnného reaktoru na vznik produktů pomocí GC. Optimalizací podmínek se podařilo získat surové produkty s vysokým obsahem kyseliny benzoové (99 %, 1 % benzamidu, při konverzi benzonitrilu 88 %) nebo benzamidu (98 %, 2 % kyseliny benzoové, při konverzi benzonitrilu 72 %). Produkt parciální hydrolýzy - benzamid byl v nejvyšších výtěžcích získán při reakcích 0.01 mol benzonitrilu, 0.005 mol NaOH ve směsi vody, ethanolu a 1,2-propandiolu po 15–20 minutách, při výkonu reaktoru 30 % (při 118–146 °C). Kyselina benzoová byla v nejvyšších výtěžcích získána při reakcích 0.01 mol benzonitrilu s roztoky 0.03 mol NaOH ve směsi vody a 1,2-propandiolu po reakční době 5 minut, při 100 % výkonu reaktoru (při 150–164 °C).

LITERATURA

- Carey F.: *Organic Chemistry*. International edition, McGraw-Hill Companies 1996.
- Majetich R., Hicks R.: *Res. Chem. Intermed.* 20, 61 (1994).
- Barbry D., Pasquier C., Faven C.: *Synth. Commun.* 25(19), 3007 (1995).

8P-48

PRÍPRAVA VERBENONU A CIS-VERBENOLU AKO FEROMÓNŮ PROTI LYKOŽRÚTOM SMREKOVÝM

JURAJ KIZLINK^a a DUŠAN BRUTOVSKÝ^b

^aFakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bLesnický výskumný ústav, T. G. Masaryka 22., 960 92, Zvolen, Slovenská republika
e-mail: kizlink@fch.vutbr.cz, jurkech@fris.sk

Lykožrúti a hlavne lykožrút smrekový sú neustálou hrozbou

pre naše ihličnaté lesy pričom použitie feromónov zostáva zatiaľ jedinou účinnou hlavne ekologickou metódou pre ich ničenie. Pre prípravu mnohých feromónov je dôležitým medziproduktom 4,6,6-trimetyl-bicyklo-(3,1,1)-hept-3-én-2-ón (verbenon, CAS: 1830-32-5), ktorý sa vyrába katalytickou oxidáciou α -pinénu. Neustále sa vylepšuje katalytický systém kde okrem oxidačných katalyzátorov sa venuje pozornosť aj katalyzátorom pre odperoxidovanie reakčnej zmesi ako i katalyzátorom pre oxidáciu vzniklého trans-verbenolu na verbenón, z ktorého sa redukciami pripravuje účinný *cis*-verbenol, čo je vhodné robiť aj katalýzou fázového prenosu. Zatiaľ najlepšou metódou sa ukazuje byť oxidácia zmesou peroxidu vodíka alebo peroxyoctovej kyseliny, octanu kobaltnatého ako i alkalických bromidov. Študuje sa i prísada rôznych látok pre feromónové odparníky pre rôznych lykožrútoch ako sú 1,4-buténdiol, 1,4-butíndiol, 2-metyl-3-butén-2-ol, 2-metyl-3-butín-2-ol, ipsenol, ipsdienol a iné obvykle rozpustené v xyléne.

V roku 2001 sa v lesoch SR použilo asi 33 000 feromónových lapačov pričom odparník (dispensor) sa v nich mení obvykle dva razy za sezónu. Prehľad zloženia niektorých zmesí feromónov, lapačov a tuzemských komerčných výrobkov je uvedený v postere, následne súborný článok bude uvedený v časopise Chemagazín v roku 2004.

8P-49 POTENCIOMETRICKÉ STANOVENIE DISOCIAČNÝCH KONŠTÁNT ALKYLESTEROV KYSELINY [(2-HYDROXY-3- DIFENYLMETYLPIPERAZINYL)-PROPOXY] FENYLKARBÁMOVEJ

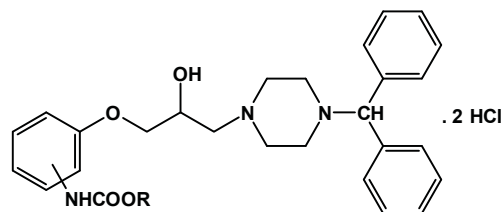
ANNA LIŠKOVÁ a MARIE BLEŠOVÁ

*Ústav chemických liečiv, Farmaceutická fakulta, Veterinárni a farmaceutická univerzita Brno, Palackého 1-3, 612 42, Brno, Česká republika
e-mail: liskovaa@vfu.cz*

Disociačná konštanta je rozhodujúcim faktorom určujúcim farmakokinetické a farmakodynamické vlastnosti liečiv. Jej hodnotu je nevyhnutné poznať aj pri výbere najoptimálnejších podmienok pri extrakcii liečiva z telových tekutín a pri jeho stanovení chromatografickými a elektroforetickými metódami¹. Tradičnou metódou stanovenia disociačných konštánt je acidobázická titrácia s potenciometrickou indikáciou, ktorá sa vyznačuje rýchlosťou, presnosťou a reprodukovateľnosťou, no stanovenie je často sťažené slabou rozpustnosťou vzorky vo vode. Alternatívnou metódou stanovenia je v tomto prípade meranie tzv. zdanlivej ionizačnej konštanty p_sK_a v zmesiach organické rozpúšťadlo-voda, s rozličnými pomermi oboch zložiek².

Cieľom našej práce bolo stanovenie disociačných konštánt alkylesterov kyseliny [(2-hydroxy-3-difenylnmetylpiiperazinyl)-propoxy] fenylnkARBÁMOVEJ vo forme hydrochloridov, ktoré sú potenciálnymi blokátormi β -adrenergných receptorov. Stanovenie disociačných konštánt sa uskutočnilo v zmesiach metanol/voda s upravenou iónovou silou, titráciou roztokom NaOH ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) za použitia automatického titrátora Mettler-Toledo. Hodnota pK_a pre nulový obsah metanolu bola

určená extrapoláciou Yasuda-Shedlovsky² ($p_sK_a + \log[H_2O] = A/\epsilon + B$). Uvedenú metódu sme overili pomocou trimekainhydrochloridu s popísanou hodnotou pK_a .



Práca bola realizovaná za podpory Výskumného záměru FaF VFU č. 163700003.

LITERATÚRA

- Martínez V. et al.: J. Pharm. Biomed. Anal. 23, 459 (2000).
- Avdeef A. et al.: J. Pharm. Biomed. Anal. 20, 631 (1999).

8P-50 NEW N-SUBSTITUTED BENZISOSELENAZOLONES AND RELATED DISELENIDES AS POTENTIAL ANTIMICROBIAL AND ANTITUMORAL AGENTS

**JERZY PALUS^a, MAGDALENA CHOJNACKA^a,
MIROSLAWA OSAJDA^a, EGBERT PIASECKI^b,
KATARZYNA RYBKA^b, MICHAL UHER^c
a DANIELA HUDECOVA^c**

*^aInstitute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, Wrocław University of Technology, Poland, ^bLaboratory of Virology, Institute of Immunology and Experimental Therapy, Polish Academy of Science, Wrocław, Poland, ^cDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic
e-mail: jerzy.palus@pwr.wroc.pl*

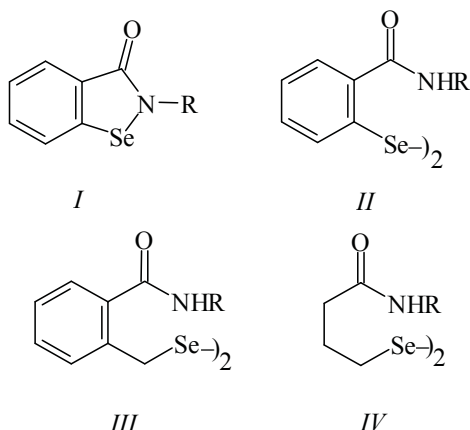
It has been postulated that selenenamide group (Se – N) and diselenide group (Se – Se) are responsible for biological activity of some benzisoselenazolones and diselenides because of their interaction with thiol functions of peptides, enzymes and other cells components¹⁻⁵.

In this work we designed and synthesized several new selenium compounds of general formulas 1 – 4 with arylamine -, alkylamine -, polyoxa - or polyazaalkylamine substituent on nitrogen atom in amide groups to modified their biological action⁴.

The compounds were obtained in reaction of corresponding chlorides using high diluted solution of amine (I), mono *N*-Boc protected amine (II, IV) or from acid using active ester method (III).

All synthesized compounds were screened *in vitro* against three types pathogenic viruses (EMCV, HSV – 1, VSV) and bacteria, yeasts and fungi. The results of biological test will be

presented and relation between structure and activity will be discussed.



REFERENCES

1. Mughes G., du Mont W. W., Sies U.: Chem. Rev. 101, 2125 (2001).
2. Bieñ M., Błaszczyk B., Kalinowska K., Młochowski J., Inglot A. D.: Arch. Immun. Ther. Exp. 47, 185 (1999).
3. Parnham M. J., Graf E.: Prog. Drug. Res. 36, 9 (1991).
4. Osajda M., Kloc K., Młochowski J., Piasecki E., Rybka K.: Polish J. Chem. 75, 823 (2001).
5. Wójtowicz H., Chojnacka M., Młochowski J., Palus J., Syper L., Hudecowa D., Uher M., Piasecki E., Rybka K.: Il Farmaco, submitted.

8P-51

QSAR STUDIE VZTAHŮ STRUKTURA – AKTIVITA
ESTERŮ N-FENYLKARBAMOVÝCH KYSELIN

KAREL WAISSER^a, KATEŘINA DRAŽKOVÁ^a,
JOZEF ČIŽMÁRIK^b a JARMILA KAUSTOVÁ^c

^aKatedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika, ^bKatedra farmaceutické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^cZdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Oddělení pro diagnostiku mykobakterií, Partyzánské nám. 7, 728 92 Ostrava, Česká republika
e-mail: drazkova@faf.cuni.cz

Mnoholetá spolupráce s Farmaceutickou fakultou Univerzity Komenského v Bratislavě umožnila podrobnou analýzu vztahů mezi strukturou a antimykobakteriální aktivitou u 124 látek typu ethylesterů alkoxyfenylkarbamových kyselin. Látky hodnocené v této studii byly připraveny jako lokální anestetika. Cílem naší práce bylo hodnocení antimykobakteriální aktivity *in vitro* u ethylesterů *o*-, *m*- a *p*-alkoxysubstituovaných fenylkarbamových kyselin vůči 4

kmenům mykobakterií. Na základě získaných výsledků jsme provedli QSAR analýzu vztahů mezi strukturou daných sloučenin a jejich antimykobakteriálním účinkem.

Posuzován byl kromě vlivu délky a polohy alkoxylového řetězce vázaného na fenylové části molekuly také vliv dusíkatých cyklů nebo dimethylaminu vázaných v esterové části molekuly. Struktura byla dále obměňována (např. ve spojovacím řetězci či na fenylu) a analýze byly posléze podrobeny propylestery fenylkarbamových kyselin mající v esterové části vázán piperidinový cyklus či propylestery s jinými substituenty na fenylové části.

Práce je součástí výzkumného záměru MSM 111 600 001 a byla podporována grantem Kontakt ČR / 78, SR / 237.

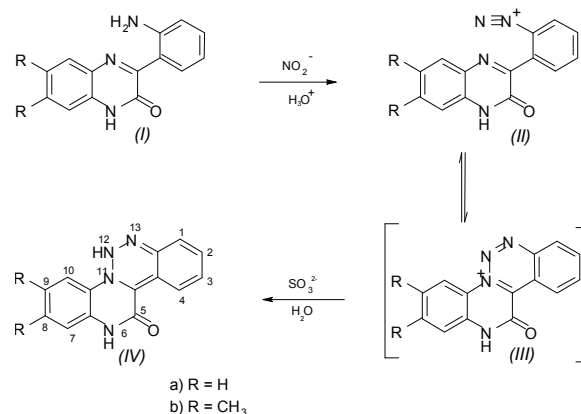
8P-52

AN ANOMALOUS COURSE OF THE
REDUCTION OF 2-(3-OXO-3,4-DIHYDRO-
QUINOXALIN-2-YL)BENZENE DIAZONIUM SALT
SYNTHESIS OF A NEW QUINOXALINO[1,2-C]
[1,2,3]BENZOTRIAZINE SYSTEM

IVETA WIEDERMANNOVÁ^a, JAN SLOUKA^a,
OTAKAR HUMPA^b, and KAREL LEMR^c

^a Department of Organic Chemistry, Palacky University, Trř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Czech Republic, ^bLaboratory of NMR spectroscopy, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic, ^cDepartment of Analytical Chemistry, Palacky University, Trř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Czech Republic
e-mail: Wiedermannova@prfnw.upol.cz

By diazotization of 3-(2-aminophenyl)quinoxaline-2(1H)-one *Ia* and 3-(2-aminophenyl)-6,7-dimethylquinoxaline-(1H)-one *Ib* followed by the reaction with sodium sulphite new quinoxalino[1,2-c][1,2,3]benzotriazines *IVa* and *IVb* were prepared, respectively¹.



REFERENCE

1. Wiedermannová I., Slouka J., Hlaváč J.: Acta Univ. Palacki. Olomouc., Fac. Rerum Nat., Chemica 39, 69 (2000); Chem. Abstr. 136, 134 733b (2002).

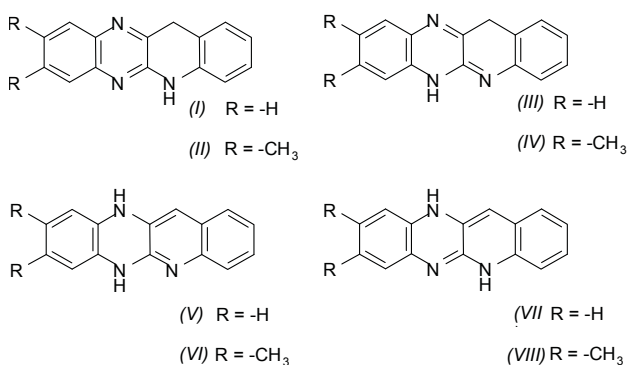
8P-53

**STUDIUM CYKLIZAČNÍCH REAKCÍ
SUBSTITUOVANÉHO 3-(2-AMINO-BENZYL)-1,2-
DIHYDRO-CHINOXALIN-2-ONU**

**IVETA WIEDERMANNOVÁ^a, JAN SLOUKA^a
a ANTONÍN LYČKA^b**

^aKatedra organické chemie, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika, ^bKatedra organické chemie, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: wiedermannova@prfnw.upol.cz

Reakci *o*-nitrofenylpyrohroznové kyseliny se substituovaným *o*-fenylen-diaminem byly připraveny 3-(2-nitrobenzyl)-1,2-dihydro-chinoxalin-2-on a 3-(2-nitrobenzyl)-6,7-dimethyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2-on. Jejich redukcí hydroxidem železnatým byly připraveny odpovídající aminy¹. Tyto aminy byly cyklizovány v kyselém prostředí za vzniku dihydro-chinolino[2,3-*b*]chinoxalinů (I–VIII).



LITERATURA

1. Wiedermannová I., Slouka J.: J. Heterocyclic Chem. 38, 1465 (2001).

8P-54

**STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA SINEFUNGÍNU
POMOCOU (3,3)-SIGMATROPNÝCH PREŠMYKOV
ALYLTIOKYANÁTŮV**

ANDREA ZÁDROŠOVÁ a JOZEF GONDA

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Katedra organickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika

e-mail: zadrosova@pobox.sk

Sinefungín (I) (Schéma 1) bol izolovaný v z kultúr *Streptomyces griseolus*¹ a neskôr aj z kultúr *Streptomyces incarnatus*². Môžeme ho zaradiť aj medzi nukleozidové antibiotiká obsahujúce aminokyselinový zvyšok³. Túto zaujímavú prírodnú látku sme pripravili sledom reakcií s využitím (3,3)-sigmatropného prešmyku tiokyanátov (II) na izotiokyanáty (III a, b) (Schéma 2) a následnou adíciou rôznych aminov v rôznych reakčných podmienkach. Ako východiskovú látku celej syntézy sme použili komerčne dostupnú D-ribózu.

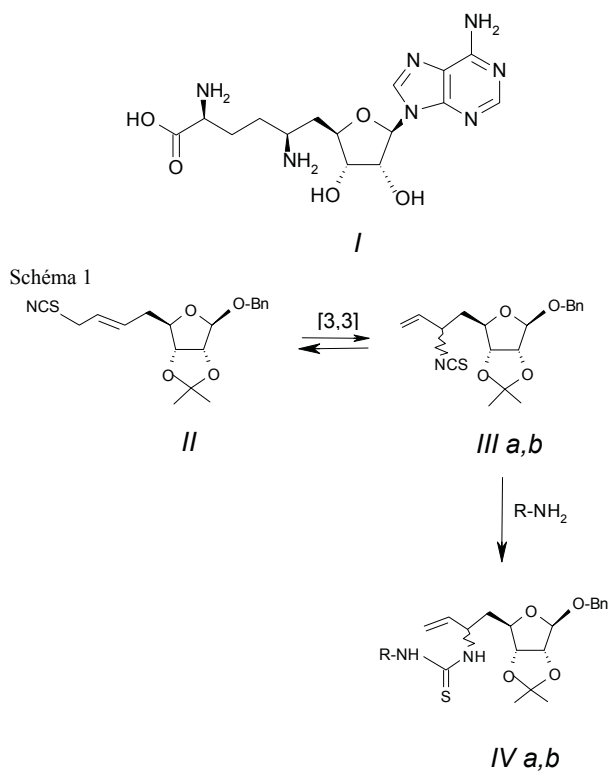


Schéma 2

LITERATÚRA

1. Hamil R. L., Hoehn M. M.: *Abstr. 11st Interscience Conf. Antimicrob. Agents Chemother.* 1971, p. 21.
2. Florent J., Lunel J., Mancy D.: U. S. Patent 4,189, 349 (1980).
3. Suhadolnik R. J.: *Nucleosides as Biological Probes.* John Wiley, NY 1979.

9L-01 VYUŽITÍ HUMINOVÝCH LÁTEK V ZEMĚDĚLSTVÍ

**DOROTA HOROVÁ^a, JAROMÍR NOVÁK^a,
JOSEF KOZLER^a, JAROSLAV KUBÍČEK^a,
LIBUŠE MADRONOVÁ^a a TOMÁŠ ŠIMON^b**

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 07 Ústí nad Labem, Česká republika, ^b Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 00 Praha - Ruzyně, Česká republika
e-mail: dorota.horova@vuanch.cz, simont@hb.vurv.cz

Huminové látky (HS) jsou přírodní vysokomolekulární látky, které se vyznačují vysokou biologickou aktivitou. V této práci byl sledován vliv foliární aplikace HS izolovaných z oxihumolitu těžného v severočeské hnědouhelné pánvi na zemědělské plodiny. HS byly charakterizovány chemickými postupy i metodami strukturní analýzy (NMR, EPR). Byl studován vliv technologických parametrů alkalické extrakce používané pro izolaci HS na jejich fyzikální, chemické i biologické vlastnosti.

V nádobových a přesných polních pokusech byly stanoveny podmínky optimální pro aplikaci HS v zemědělství a byla zjišťována možnost jejich mísení s ostatními agrochemikáliemi. Nejdůležitějšími efekty HS je zvýšení výnosu, zvýšení obsahu chlorofylu v listech, zvýšení cukernatosti u plodin tvořících jako zásobní látky cukry a celkové zlepšení zdravotního stavu ošetřených plodin. Pro zemědělskou praxi je významný prokázán synergický efekt společné aplikace HS s hnojivem. Poloprovozní pokusy v zemědělských podnicích ověřily, že takto zjištěné přínosy používání HS lze dosáhnout i v podmínkách zemědělské výroby. Na základě získaných poznatků byly vypracovány přesné metodiky pro používání huminových látek při pěstování významných zemědělských plodin. Tyto metodiky obsahují doporučené aplikační koncentrace, termíny aplikace, možnost jejich opakování i možnost mísení s ostatními postřiky. Pro používání HS v zemědělství byl Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským jako pomocný rostlinný přípravek schválen výrobek Fortehum L/K, což je roztok humátu draselného, který obsahuje 18 hmotn. % HS.

Tato práce vznikla s podporou grantu MPO ČR ev. č. FD-K/086.

9L-02 INFLUENCE OF EXTRUSION ON HYDROLYSIS OF POTATO PROTEINS

**MARTINA HRČKOVÁ, JAROSLAV ZEMANOVIČ,
and ŠTEFAN SCHMIDT**

Faculty of Chemical and Food Technology STU Radlinského 9,
8123 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: mhrckova@hotmail.com

The new protein products are based primarily on blends of proteins. The blend of potato and egg proteins is considered the most valuable dietary protein with the highest biological value. The dietary proteins and blends are available in various forms,

mainly as denaturated proteins or partially digested proteins.

This study investigated the influence of extrusion treatment of potato proteins on its hydrolysis in the presence of proteases Flavourzyme 1 000 L MG and Alcalase 2.4 L (Gammazym). The potato protein was commercially available potato protein - Protamyl PF from AVEBE (Netherlands) and extruded potato protein was treated by extruder Continua 58, Werner & Pfleider, Stuttgart, Germany. The hydrolysis was performed on 12 % suspensions of potato proteins (non-extruded and extruded) at 50 °C. The suspensions were adjusted to pH at need of used protease. Degree of hydrolysis (DH) was determined by trinitrobenzenesulfonic acid (TNBS). At the same time, the refractive index and the mass balance of hydrolysates were determined, too. The sandiness of non-extruded potato protein was not modified by hydrolysis. On the contrary, in the case of the extruded potato protein was noticed a significant increase of homogeneity. Although, a final DH in both cases was almost the same (21 %) the results from the mass balance showed that extruded potato protein has after hydrolysis a higher solubility (56 %) than non-extruded potato protein (34 %).

The authors thank to Dr. Jan Cully and Dr. Zuzana Cully for cooperation and help to realise our experiments.

9L-03 ZMĚNY α -GALAKTOZIDŮ BĚHEM TECHNOLOGICKÉHO ZPRACOVÁNÍ LUŠTENIN

JANA DOSTÁLOVÁ^a a PAVEL KADLEC^b

^a Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^b Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Jana.Dostalova@vscht.cz, Pavel.Kadlec@vscht.cz

Luštěniny jsou významným zdrojem bílkovin, vitaminů, především skupiny B, minerálních látek a vlákniny. Z hlediska výživového jsou proto velmi hodnotnou potravinou. Jejich většímu zařazení do stravy brání trávicí potíže po jejich požití, které jsou způsobeny především vysokým obsahem nestravitelných α -galaktosidů. Obsah α -galaktosidů je možné snížit některými technologickými postupy, z nichž nejúčinnější je klíčení. Některými možnostmi snížení obsahu α -galaktosidů jsme se experimentálně zabývali a výsledky v zestručněné formě prezentujeme. Obsah α -galaktosidů v hrachu se snížil během dvanáctihodinového namáčení v průměru o 20.20 % původní hodnoty. Během následného vaření hrachu došlo k dalšímu poklesu o 24.80–36.34 % původní hodnoty. Během dvoudenního klíčení hrachu ve vodě probublávané vzduchem došlo ke snížení obsahu nestravitelných α -galaktosidů o 41–43 % původního obsahu. K dalšímu snížení (až o 30 % původní hodnoty) došlo během sušení naklíčeného hrachu kombinací mikrovláknového a horkovzdušného ohřevu při 40° C po dobu 12 hodin. Při klíčení dochází k výraznému vzestupu počtu mikroorganismů, jejichž počet lze velice efektivně snížit ošetřením vysokým tlakem (400–600 MPa po dobu 5–15 min.). Při ošetření vysokým tlakem dochází k dalšímu snížení obsahu α -galaktosidů. U hrachu, ve kterém byl snížen obsah α -galaktosidů třídenním klíčením o 82.0 % došlo k dalšímu snížení působením vysokého tlaku o 7.3 % původní hodnoty t.j.

až o 89.3 % původní hodnoty. Během skladování naklíčeného hrachu ošetřeného vysokým tlakem se obsah α -galaktosidů dále snížil (aktivací enzymů působením vysokého tlaku), celkem až o 99.4 % původní hodnoty (v průměru o 94.2 %). Takto ošetřený naklíčený hrach má dobrou mikrobiologickou jakost a dobré senzorycké vlastnosti.

9L-04 POLYPHOSPHATES IN MEAT PRODUCTS

**L. STARUCH^a, P. VOLANSKÝ^a, J. BUDAJOVÁ^a,
P. PIPEK^c, G. GREIF^a, and V. MASTIHUBA^a**

^aDepartment of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Bratislava, Slovak Republic, ^bState Veterinary Administration, Bratislava, Slovak Republic, ^cDepartment of Food Preservation and Meat Technology, Faculty of Food and Biochemical Technology Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic
e-mail: staruch@chf.stuba.sk

Phosphates represent an important group of additives used in meat production. The phosphates used in foods may be simple phosphates, pyrophosphates, tripolyphosphates, or polyphosphates containing more than three phosphate units. Our legislation allows use of phosphoric acid and phosphates (E 338 – E 341, E 450 – E 452) separately or in combination up to the particular limit contents expressed as mg of P₂O₅ per 1 kg. Content of polyphosphates, overall protein content and dry mass (or moisture) were estimated in three samples of ham from three different producers: cooked ham from company "West", cooked ham from company "Central" and Fit ham from company "East". All three products freely available in local market were purchased during period of three consecutive weeks.

Table I Average content of polyphosphates in samples purchased in period of three consecutive weeks

Sample	Week 1	Week 2	Week 3
"West"	5100	5000	5100
"Central"	5900	5700	6000
"East"	6400	6000	5200

The Food Law of Slovak Republic allows 5000 mg P₂O₅ kg⁻¹ as the highest content of polyphosphates in meat products. From among products under study, only the ham from company "West" had polyphosphate content within this limit. Codex Alimentarius allows the maximum content of phosphates 8 000 mg P₂O₅ kg⁻¹ and the maximum content of added phosphates as 3 000 mg P₂O₅ kg⁻¹. None of tested samples exceeded the limit for overall phosphate content, while only ham from company "West" had satisfactory level of added phosphates. It should be mentioned, however, that unlike the Food Law, limits specified in Codex Alimentarius are not obligatory for our producers.

9L-05 CHROMATOGRÁFICKÁ A SENZORICKÁ NALÝZA MELOUNŮ DOSTUPNÝCH V TRŽNÍ SÍTI ČR

**FRANTIŠEK PUDIL^a, TEREZA ŠIMEČKOVÁ^a,
ALENA ŠEDIVÁ^a, VÁCLAV JANDA^b a JAN POKORNÝ^a**

^aVŠCHT Praha, Ústav chemie a analýzy potravin, Technická 5, Praha 6 – Dejvice, 166 28, Česká republika, ^bVŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, Praha 6 – Dejvice, 166 28, Česká republika
e-mail: pudilf@vscht.cz

Těkavé látky pěti odrůd cukrového melounu (Cantari, Cantaloupe, Flask Orange, Galia, Verte) a vodního melounu byly analyzovány plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostním detektorem na kapilární koloně se stacionární fází HP5 metodou SPME s využitím sorpce na vlákně s fází Carbowax-divinylnbenzen. Byly identifikovány hlavní komponenty a některé stopové složky aromatu melounů.

Dále byly vzorky melounů analyzovány senzoryckými metodami. Byl stanoven charakter vůně metodou slovního popisu, senzorycký profil vůně a chuti, a příjemnost chuti a vůně pořadovým testem. Byla prokázána větší obliba vodního melounu ve srovnání s melouny cukrovými. Mezi cukrovými melouny byl nejčastěji na poslední místo hodnocen meloun Flask Orange. V senzoryckém profilu vůně se odlišoval asi trojnásobnou intenzitou zatuchlého pachu ve srovnání s ostatními vzorky, což bylo zřejmě způsobeno přítomností stopového množství ethyl-2-(methylthio)acetátu, který v ostatních vzorcích detegován nebyl.

9L-06 VZTAHY MEZI RHEOLOGICKÝMI A SENSORICKÝMI CHARAKTERISTIKAMI VÍCEFÁZOVÝCH EMULSNÍCH SYSTÉMŮ NA PŘÍKLADU DRESINKŮ

**PETR ŠTERN^a, JAN POKORNÝ^b,
HELENA VALENTOVÁ^b a ZDEŇKA PANOVSÁ^b**

^aÚstav pro hydrodynamiku AV ČR, Podbabská 13, 166 12 Praha 6, Česká republika
^bÚstav chemie a analýzy potravin, FPBT VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: stern@ih.cas.cz, jan.pokorny@vscht.cz

Vícefázové emulsní systémy jsou důležitou složkou stravy. Patří k nim např. máslo, mléko, margarín, sýry, majonézy, studené omáčky a v poslední době také různé zálivky (dresinky). Slouží hlavně k ochucení zeleninových salátů a konsumenty u nich oceňují jednak výraznou chuť, jednak zvýšenou viskozitu sousta v ústech, kterou výrobku dodává právě tukový podíl. Proto má senzorycké hodnocení textury velký význam pro posouzení jakosti výrobku.

Zabývali jsme se již několik let vztahy mezi rheologickými vlastnostmi emulsních systémů a různými texturními charakteristikami, stanovenými senzoryckou analýzou. Znalost psychorheologických zákonitostí je důležitá ke kvantitativní charakterizaci tokových a deformačních dějů, probíhajících při konzumu výrobků a konečně také při senzorycké analýze. To

umožní instrumentální analýzu za srovnatelných podmínek. Znalost zjištěných vztahů umožní komplexní charakterizaci textury a tím i užitečných hodnot sledovaných systémů.

Zkoumali jsme čtyři typy zálivek: dresink italský, francouzský, farmářský a Tisíce ostrovů, vždy po 10 kusech, zkoumaných při teplotách 15 °C (po vynětí z chladničky) a 25 °C (při konsumu za teploty místnosti). Rheologické ukazatele (mez toku, zdánlivá viskozita a thixotropie, stanovené na přístroji Rheostress 300 Haake) korelovaly mezi sebou a závisely na teplotě, zatímco se u sensorických ukazatelů teplota v uvedeném intervalu významně neprojevovala. Mezi sensorickými ukazateli (stanovenými sensorickým profilem podle ISO) byly zjištěny významné závislosti, které závisely na druhu zálivek a metodě posuzování (při nalévání a při manipulaci lžící a při hodnocení v ústech). Textura měla velký vliv na chutnost výrobku.

9L-07

ANTIOXIDANTY A JEJICH VÝZNAM V POTRAVINÁŘSKÉ TECHNOLOGII A VE VÝŽIVĚ

JAN POKORNÝ^a a ŠTEFAN SCHMIDT^b

^aFakulta potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT, Technická 6, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bFakulta chemické a potravinářské technologie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Lipidy (tuky a jiné deriváty mastných kyselin) patří k poměrně labilním složkám potravin, zvláště pokud jde o deriváty obsahující mastné kyseliny s 2–6 dvojnými vazbami. Mohou se rozkládat hlavně oxidačními reakcemi, zejména při dlouhodobém skladování nebo při záhřevu na vysoké teploty. Oxidační produkty mají nižší výživovou hodnotu a mohou vykazovat dokonce i určitou mírnou toxicitu.

Oxidační reakce jsou inhibovány působením antioxidantů, což jsou převážně fenolické látky s hydroxylovými skupinami v polohách 1,2 a 1,4 benzenového jádra. Na světovém trhu je k dispozici několik zdravotně nezávadných syntetických antioxidantů. Spotřebitelé ovšem dnes dávají přednost přírodním látkám s antioxidační účinností. Patří k nim např. tokoferoly a tokotrienoly (skupina s účinností vitamínu E) a karotenoidy, k nimž se řadí zvláště karoteny (prekursory vitamínu A). Také kyselina askorbová (s účinností vitamínu C) je velice cenná, zvláště ve formě esterů, které jsou rozpustnější v tukové fázi než samotná kyselina.

Kromě těchto biologicky účinných látek se ke stabilizaci lipidů osvědčily fenolické látky z potravinových surovin a koření, např. rozmarýnu, šalvěje, dobromyslu (oregana), saturejky, tomkovic, muškátu, hřebíčku, vanilky a jiného koření. Dále se doporučují složky některých olejnin (olivy, sezamová, bavlníková a pupalková semena aj.) a extrakty z listů, hlavně zeleného i černého čaje. Tyto přísady nebo extrakty jsou účinné i v rostlinných olejích, ale stabilizují nejúčinněji potraviny živočišného původu, které postrádají přírodní antioxidanty. Jde např. o mleté maso, uzeniny, rybí svalovinu a smažené potraviny, kde se přídavek fenolických látek osvědčuje i ke stabilizaci bramborových hranolků a lupínků. Antioxidační aktivita je při teplotě skladování významně vyšší než za podmínek záhřevu, např. za podmínek

pečení nebo smažení pokrmů. Ale i v těchto případech je omezení oxidačních změn výrazné, např. při smažení v řepkovém nebo sojovém oleji asi na polovinu.

Oxidační produkty lipidů jsou požívány se stravou a obvykle se i vstřebávají a transportují v krevní plasmě. Snadno se disociují na volné radikály, které jsou schopny reagovat s lipoproteiny krevní plasmy anebo stěn cév. Tvoří se nerozpustné reakční produkty, které jsou základem atherosklerotických usazenin. Volné radikály pocházející z oxidovaných lipidů mohou také reagovat s nukleovými kyselinami a vyvolávat tak řadu nemocí, včetně rakoviny. S kyslíkem rozpuštěným v krevní plasmě mohou reagovat také neoxidované lipidy a vytvářet rovněž volné radikály.

Z těchto důvodů je přítomnost antioxidantů nezbytná i v krvi a jiných tělních tekutinách. Tokoferoly a karoteny se vstřebávají ze stravy a patří k hlavním antioxidantům *in vivo*. Také mnoho dalších fenolických látek, např. flavonoidy, prochází stěnou střevní a přispívá k inaktivaci volných radikálů. I když je vstřebatelnost těchto přírodních antioxidantů menší než u tokoferolů a také jejich antioxidační účinnost je většinou nižší, přece jsou důležité, protože jejich příjem ve stravě je mnohem vyšší než příjem tokoferolů. Proto se také v metabolismu významně uplatňují. Z těchto důvodů je žádoucí konzumovat dostatečné množství zeleniny, ovoce a výrobků z tmavé mouky.

9L-08

FUNGÁLNÝ β -1,3-D-GLUKÁN AKO POTRAVINOVÝ DOPLNOK, IZOLÁT Z HLÍVY USTRICOVITEJ (*PLEUROTUS OSTREATUS*); CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA, ZDROJE A NIEKTORÉ FARMAKOLOGICKÉ ÚČINKY

JOZEF AUGUSTÍN a DANIELA HUDECOVÁ

Fakulta chemické a potravinářské technologie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: augustinj@chtf.stuba.sk

Glukány sú všeobecne charakterizované ako prírodné polysacharidické bipolymérne látky s imunomodulačnými vlastnosťami. Majú schopnosť stimulačne ovplyvňovať mechanizmy nešpecifickej (prírodzenej) a špecifickej imunity. Tvoria ojedinelú, účinne pôsobiacu skupinu látok, v ktorej každý jednotlivý typ izolovaného glukánu má svoju špecifickosť. Z fyziologického hľadiska sú to látky, ktoré plnia úlohu tzv. vystužovačov a upevňovačov rôznych živočíšnych tkanív a rastlinných pletív. Sú súčasťou komplexu látok, ktoré tvoria základnú zložku matrixu bunkovej steny a to hlavne u kvasiniek a kvasinkovitých organizmov, mikroskopických a vyšších húb, ďalej baktérií a vyšších rastlín. Vytvárajú ochranný skelet vo forme mikrofibrilárnych sietí vnútorných vrstiev bunkových stien. Tvoria však i skupinu polysacharidov, slúžiacich ako rezervné zdroje energie v živých sústavách.

Z hľadiska účinných farmakologických vlastností sa upriamuje pozornosť na glukány, ktorých molekuly sú tvorené z reťazcov glukopyranozilových jednotiek, spojených v základnom (lineárnom) reťazci glykozidickou väzbou β -1,3. Niektoré typy glukánov majú na určitých väzobných miestach makromolekuly rozvetvené väzby (β -1,2; -1,3; -1,4 a -1,6). Zistili sme, že nami izolovaný fungálny β -1,3-D-glukán má

makromolekulu tvorenú väzbou β -1,3 v lineárnom reťazci a na každej štvrtnej glukopyranozilovej jednotke je bočne vetvený monosacharidickou väzbou β -1,6. Opakujúca vetviaca jednotka býva spravidla tvorená disacharidom s väzbou β -1,6 a β -1,4. Veľkosť molekuly (dĺžka lineárneho reťazca), ako aj rôznorodosť a variabilita možného bočného vetvenia má priamy vzťah k jeho rozpustnosti, ale predovšetkým k intenzite a kvalite špecifickej účinnosti. Ďalej sme zistili, že pre nerozpustnú formu fungálneho β -1,3/1,6 a 1,4-D-glukánu je charakteristická trojitá helikálna štruktúra a vysoká molekulová hmotnosť (100000–500000). Z početných klinických štúdií a ďalších experimentálnych farmakologických výsledkov je dokázané, že glukány majú schopnosť zvyšovať odolnosť organizmu človeka i zvierat (pôsobia proti vírusovému, bakteriálnym, fungálnym a parazitárnym ochoreniam) buď priamo, alebo v kombinácii s antibiotikami, resp. chemoterapeutikami. Ako je známe z početných literárnych údajov glukány však pôsobia i protinádorovo, stimulujú hemopoézu, zlepšujú imunopresívne stavy, majú rádioprotektívny účinok, pôsobia ako imunoadjuvantné látky a ako odpratávače voľných radikálov (antilipoperoxidačný účinok), znižujú hladinu cholesterolu v krvnom riečišti, niektoré majú dokázané i antimutagénne účinky (karboxymetyl-chitín-glukán). Sulfátované glukány majú tiež antikoagulačné účinky a antitrombotickú aktivitu (β -1,3-D-glukánsulfát).

Zdrojom, z ktorého sme izolovali β -1,3/1,6 a 1,4-D-glukán bola drevokazná jedlá huba hlíva ustricovitá (*Pleurotus ostreatus*). Táto huba sa už po niekoľko desaťročí pestuje aj umelým, veľkoplošným spôsobom a je považovaná za výbornú potravinársku pochutinu. Je lacným, domácim, prírodným zdrojom účinného glukánu. Z potravinárskeho hľadiska je táto huba okrem glukánu výborným zdrojom proteínov (19–30 %), sacharidických zložiek (50–60 %), esenciálnych aminokyselín (hlavne tryptofanu), ako aj vitamínov B₁, B₂, B₃, B₅ (kys. pantoténová) a B₇ (biotín), v stopových množstvách i vit. C a minerálnych prvkov, hlavne vápnika, železa, magnézia, fosforu, selénu, sodíka a zinku. V tomto uvádzanom kontexte je doporučované komplexné využitie hlívy ustricovitej nielen v potravinárskom priemysle ako významnej pochutiny (dietetikum), ale aj pre terapeutické účinky prítomného polysacharidu, zatiaľ u nás nedeklarovaného ako liečivo, ale iba ako potravinový doplnok v humánej a veterinárnej medicíne.

9L-09

ANTIOXIDAČNÍ AKTIVITA ROSTLINNÝCH EXTRAKTŮ V EMULZNÍCH SYSTÉMECH

**J. PARKÁNYIOVÁ^a, R. KAZERNAVIČIUTĚ^b,
D. GRUZDIENĚ^b a J. POKORNÝ^a**

^aÚstav chemie a analýzy potravín, Fakulta potravinárske a biochemické technológie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bstála adresa: Department of Food Technology, Kaunas Technical University, Radvilenu pl. 19, 3028 Kaunas, Litva
e-mail: jana.parkanyiova@vscht.cz

V emulziách, kde je olej dispergován v okolnom prostredí v podobe kapének, závisí prubeh oxidace lipidové složky nejen na reakčních podmínkách jako je např. teplota nebo koncentrace

kyslíku, ale též na dalších faktorech, které ovlivňují rozdělení a uspořádání molekul na fázovém rozhraní a ve spojité fázi (např. velikost tukových částic, povaha emulgátorů a vlastnosti přítomných antioxidantů). Řada potravin sestává z emulzí, a proto se jeví jako podstatné zabývat se výzkumem oxidace lipidů v těchto vícefázových systémech. Vzhledem ke složitosti procesu je často vhodnější zkoumat oxidační reakce v jednodušších modelových soustavách. Závěry o antioxidačním účinku látek v emulzích je nutné vyvozovat z výsledků získaných několika metodami pro sledování průběhu oxidace v jejich různých stupních. Pro naše pokusy jsme zvolili modelovou emulzi z řepkového oleje, jako emulgátory byly použity Tween 20 nebo sojový lecithin. Oxidace emulze byla urychlena přidávkem měďnatých iontů a probíhala při zvýšené teplotě (40 °C) ve tmě za stálého třepání v uzavřené baňce, kde však byl kyslík přítomen v nadbytku. Za těchto podmínek byl zkoumán vliv přítomnosti látek působících jako antioxidanty (rostlinné extrakty tomkovic vonné a libečku lékařského, pro srovnání syntetické antioxidanty BHA a BHT) či jako synergisty (askorbylpalmitát, citronová kyselina) na rychlost tvorby konjugovaných dienů, která byla sledována měřením absorbance při 234 nm. Tvorba hydroperoxidů s konjugovanými dvojnými vazbami je totiž primární reakcí ve sledovaných soustavách. Nejvýraznější antioxidační účinek vykazovala kombinace extraktu tomkovic vonné s askorbylpalmitátem, případně s citronovou kyselinou.

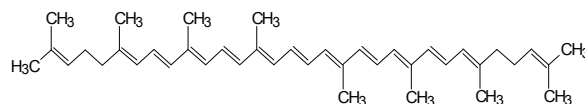
9L-10

POSSIBLE HEALTH BENEFITS OF NATURAL LYCOPENE

**ŠTEFAN SCHMIDT^{*}, STANISLAV SEKRETÁR,
and MAREK VAJDAK**

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: sts Schmidt@chf.stuba.sk

A diet rich in carotenoid-containing foods is associated with a number of health benefits. Lycopene, the primary carotene, provides the familiar red colour to tomato (watermelon, guavas, papaya, pink grapefruit, and apricots as well) products and is one of the major carotenoids in the human diet. Interest in lycopene is growing rapidly following the recent publication of epidemiological studies implicating lycopene in the prevention of cardiovascular disease and cancers of the prostate or gastrointestinal tract¹. Lycopene has unique structural and chemical features that may contribute to specific biological properties. The conjugated polyene chromophore determines not only the light absorption properties, and hence colours, but also the photochemical properties of the molecule and consequent light-harvesting and photoprotective action.



Lycopene, C₄₀H₅₆, (ψ , ψ' -carotene)

Table I Peroxide values (mekv O₂/kg) of oils stored in 0.5 l transparent PET (A), green PET (B) and green glass (C) bottles at daylight

Time / day	Sunflower oil			Rapeseed oil		
	A	B	C	A	B	C
0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
7	39	35	33	27	26	19
14	75	61	52	41	50	39
21	107	88	76	61	61	63
28	114	103	92	69	76	80
37	153	146	104	98	93	111
42	224	210	126	135	97	114
49	244	254	139	138	110	121

The polyene chain is also the feature mainly responsible for the chemical reactivity of lycopene toward oxidising agents and free radicals, and hence for any antioxidant role². Data concerning lycopene bioavailability, tissue distribution, metabolism, excretion, and biological actions are subject of this study. This work will summarise our knowledge in these areas ante the relations between lycopene consumption and possible beneficial effects on human health.

REFERENCES

1. Clinton S. K.: Rev. 56, 35 (1998).
2. Agarwal S., Rao A.V.: Lipids 33, 981 (1998).

9L-11

OXIDATIVE STABILITY OF VEGETABLE OILS STORED IN VARIOUS PACKAGING MATERIALS

STANISLAV SEKRETÁR*, ŠTEFAN SCHMIDT,
and IVANA ŠARDZÍKOVÁ

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: sekretar@chtf.stuba.sk

Edible oils are sensitive to oxidation so their packaging and storing are very important¹. Shelf storing of oils in transparent packaging materials (glass, plastic films) may accelerate their oxidation when the air and chromophoric impurities, such as chlorophyll, are present². This study was undertaken to evaluate the effect of packaging material (transparent and green PET, green glass) on the oxidative stability (expressed here as peroxide value of stored oil) of commercial (Palma-Tumys, a. s.) sunflower and rapeseed oils stored under simulated household conditions (daylight, cap opening once a week, room temperature) for 49 days (Table I).

The green glass was the most suitable packaging material in the daylight storage of sunflower oil and green PET in the daylight storage of rapeseed oil.

REFERENCES

1. Tawfik M. S., Huyghebaert A.: Food Chem. 64, 451 (1999).

2. El-Shattory Y., Saadia M. A., Said F. H.: Grasas y Aceites 47, 388 (1996).

9L-12

INHIBITION PROPERTIES OF *LACTOBACILLI* AND THEIR SURVIVAL AT LOW pH-VALUE

EVA HYBENOVÁ and **KATARÍNA ŠMERINGOVÁ**

Department of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: hybenova@chtf.stuba.sk

Growth rate and competitiveness of a culture are determined by its adaptation to a substrate and by a number of intrinsic and extrinsic factors including redox potential, water activity, pH and temperature. Antagonism refers to the inhibition of other (e.g. undesired or pathogenic) microorganisms, caused by competition for nutrients, and by the production of antimicrobial metabolites. A large scale of antimicrobially active metabolites (e.g. organic acids, hydrogen peroxid, enzymes, carbon dioxide and bacteriocins) is produced by number of lactobacilli.

In our work, we observed survive of 12 strains of lactobacilli at low pH-value and production of inhibiting substances.

In the test of lactobacilli resistance at low pH-value were simulated the conditions, which occurring in stomach man. That cultures can be resident in the large intestine, thereby positive exercise an influence on host organism, they must survive passage through intestinal tract. A survive of lactic acid bacteria at pH 2.5 was tested in MRS broth at 37 °C for 3 hours. The inoculating number of lactobacilli was ca. 10⁶ cfu cm⁻³. From all lactobacilli tested strains were 6 strains at the given conditions very well survived. The strains were demonstrated slightly changes in number of lactobacilli after 3 hours.

The ability of strains to produce inhibiting substances provides substantial health benefits to man by means of stabilizing the gastrointestinal tract. This ability may be important additional advantage for the selection of strains used in the food industry. For the testing of inhibiting substances were used following indicator strains: *Enterococcus faecium* CCM 4224, *Enterococcus faecalis* 816, *Pseudomonas*

aeruginosa CCM 3955, *Bacillus subtilis* CCM 1718, *Staphylococcus aureus* CCM 3953, and *Escherichia coli* CCM 3988. Determination of inhibiting substances was tested by the disk diffusion method. The strong production of inhibiting substances effective against indicator strains was observed in following strains: *Lactobacillus plantarum* 7H, *Lb. plantarum* 90H, *Lb. plantarum* 178H, *Lb. plantarum* 186H, *Lb. plantarum* 187H, and *Lb. delbrueckii* subsp. *delbrueckii* 237H.

9L-13

ENZYMATIC SYNTHESIS OF ALKYL GLYCOSIDES

D. BILANIČOVÁ^{a*}, V MASTIHUBA^a, J. KAUFMANOVÁ^a, M. MASTIHUBOVÁ^b, and Š. SCHMIDT^a

^aDepartment of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: bilanicova@chtf.stuba.sk

Alkyl glycosides bearing long aliphatic aglycones belong to surfactants with a good biodegradability possessing strict chemical structure and finding use in cosmetics, pharmacy and biochemistry. Their chemical preparation involves several synthetic steps giving usually a mixture of pyranosides and furanosides in both anomeric forms. For this reason, enzymatic preparation of alkyl glycosides is gaining rising interest of researchers and technologists. Glycosidases, enzymes belonging to hydrolases, are advantageously used in such preparations in far cheaper and simpler way comparing to glycosyl transferases. Generally, two methods can be employed in one-step preparation of alkyl glycosides catalyzed by glycosidases – transglycosidation and reverse hydrolysis.

Lactose is a unique substrate for glycosidations since it is a renewable raw stock isolated in tons yearly from whey – side product of dairy industry. Due to its low acceptance in human nutrition, the price of lactose is pressed down significantly and any industrial use of this saccharide has a great potential to be profitable. Similarly, glucose is a relatively cheap starting material due to its simple massive production from starch hydrolyses.

Our work compares various modes of preparation of aliphatic β -galactopyranosides and β -glucopyranosides by commercial fungal galactosidases and crude enzyme preparation isolated from sweet almond.

9L-14

COMPUTER AIDED MONITORING OF FAT INTERESTERIFICATION

STANISLAV SEKRETÁR, ŠTEFAN SCHMIDT, and IVANA ŠARDZÍKOVÁ

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: sekretar@chtf.stuba.sk

Several methods for the calculation of the quantitative triacylglycerol (TAG) compositions of fats were published¹⁻⁵. Two of them - "random"¹ and "1,3-random"³ distribution theories were involved in our work for the interpretation of lipid analysis data.

The regioselectivity of the interesterification reaction of 1,3-distearoyl-2-lauroyl-glycerol with methyl decanoate was monitored by HPLC and the resulting chromatograms were interpreted with the use of 1,2,3-random distribution theory calculation. The results so obtained were applied in the regioselective interesterification of oleic sunflower oil (SO-HO) with methyl decanoate. Further the TAG composition of sunflower oil before and after randomization was studied with the use of pancreatic lipolysis, HPLC analysis and the 1,3-random-2-random distribution theory calculation. The HPLC chromatograms of this natural and randomized oil were analyzed, simulated and interpreted with the aid of TAG composition calculation of individual HPLC peaks.

This method seems to be useful both for the determination of fat randomization end point and for the TAG analysis of fats having the similar HPLC profile before and after randomization. In some cases may be helpful in monitoring of fat adulteration.

REFERENCES

1. Longenecker H. E. J.: J.: Am. Oil. Chem. Soc. 24, 274 (1947).
2. Kartha A. R. S.: Ibid 31, 85 (1954).
3. Vander Wal R. J.: Ibi, 37, 595 (1960).
4. Coleman M. H.: Ibid 42, 1040 (1965).
5. Hilditch T. P.: Ibid, 42, 745 (1965).

9P-01

OBSAH KYSELINY ROZMARÍNOVEJ V KALUSOVEJ KULTÚRE MEDOVKY LEKÁRSKEJ**MARCELA KOREŇOVÁ^a, JAROSLAV TÓTH^b, VÍTAZOSLAVA BLANÁRIKOVÁ^c, MÁRIA MRLIANOVÁ^b a JÁN STANO^a**^aZáhrada liečivých rastlín, ^bKatedra farmakognózie a botaniky, ^cKatedra bunkovej a molekulárnej biológie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: toth@fpharm.uniba.sk

Medovka lekárska je oddávna známa a pestovaná liečivá, koreninová a aromatická rastlina. Je obľúbená pre obsah silice príjemnej vône a pre svoje sedatívne účinky. V súčasnosti sa využíva aj virostatické, antiflogistické a antioxidačné pôsobenie medovky, ktoré sa pripisujú kyseline rozmarínovej.

Pri pestovaní medovky v poľných podmienkach pôsobí na rastliny veľké množstvo vonkajších faktorov (napr. faktory klimatické a meteorologické, pôdne, vplyv škodcov a hubových ochorení), z ktorých väčšinu nie je možné ovplyvniť, ale ktoré často významne vplyvajú na obsah žiadaných účinných obsahových látok v rastline. Preto je snaha využívať na tvorbu sekundárných metabolitov metódy *in vitro*, pri ktorých sa v laboratórnych podmienkach reguluje kultivácia pletivových kultúr vhodných rastlín tak, aby sa zabezpečila zvýšená tvorba žiadaných obsahových látok.

Kalusové kultúry sa odvodili zo stoniek medovky lekárskej (*Melissa officinalis* L. cv. Ildiko) a pestovali sa v suspenzii v živnom médiu podľa Philipsa a Collinsa za štandardných podmienok (27±1 °C, 60 % relatívnej vlhkosti, v 16 h fotoperióde pri osvetlení 1800 lux, na trepačke pri 110 rpm) počas 14-dňovej subkultivácie. Na HPLC stanovenie obsahu kyseliny rozmarínovej bola zvolená gradientová metóda delenia. Mobilnú fázu tvorila zmes metanolu a vodného roztoku kyseliny fosforečnej pH = 2. Delenie prebiehalo na kolóne RP C-18, detekcia v UF oblasti pri 320 nm.

V práci sa porovnávajú výsledky stanovenia obsahu kyseliny rozmarínovej v kalusovej kultúre a v droge *Melissae folium*, získanej pestovaním medovky lekárskej v klimatických podmienkach Bratislavy.

Práca bola vypracovaná s podporou grantu Farmaceutickej fakulty UK.

9P-02

CHARAKTERIZACE OVOCNÝCH PÁLENEK**MILENA VESPALCOVÁ^{a*}, EVA VÍTOVÁ^a, VLADIMÍR WEISS^b a MICHAL KOPEČNÝ^b**^aÚstav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bStátní zemědělská a potravinářská inspekce, Květná 15, 603 00 Brno, Česká republika
e-mail: vespalcova@fch.vutbr.cz

Ovocná pálenka je destilát vyrobený ze zkvašeného ovoce.

V moravských a českých krajích je pod tento pojem zahrnutá predovšetkým slivovica, prípadne meruňkovica. Ovocný destilát lze však úspěšně připravit i z jiných druhů u nás běžného ovoce (např. z hrušek, jablek, třešní, višní, hroznů), případně z drobného bobulovitého či lesního ovoce (z černého rybízu, černého bezu, malin). Raritou jsou pro nás destiláty získané z ovoce exotického, jako např. z banánů, ananasu, sušených fiků nebo datlí.

Výsledná chuť pálenky je daná v prvé řadě druhem ovoce, z něhož je vyrobena, a způsobem vedení destilace. Dále je ovlivněna zejména jakostí a vyzrálostí zkvašovaného ovoce, způsobem zakládání kvasu, vedením kvašení a uskladněním destilátu. Z chemického hlediska se na organoleptických vlastnostech pálenky podílí desítky převážně těkavých organických sloučenin nejrůznějších struktur.

Abyste naše tradiční pálenky obstály na trzích Evropské unie, je potřeba detailně znát jejich chemické složení. Jenom tak je možné exaktně určit druhovou čistotu pálenky nebo její případné falšování.

V předkládané práci bylo k charakterizaci ovocných pálenek využito plynové chromatografie s plamenoiionizační a hmotnostní detekcí. Byly porovnávány destiláty z různých druhů ovoce vyráběné domácími i průmyslově. Byly stanovovány intervaly nejčastějšího zastoupení některých typických skupin organických sloučenin obsažených ve sledovaných destilátech (např. estery, vyšší alkoholy, kyseliny, aldehydy).

9P-03

MYCELIUM ASPERGILLUS NIGER JAKO ZDROJ CHITOSANU PRO POTRAVINÁŘSKÉ DOPLŇKY**PETRA BLAFKOVÁ^a, ANDRIY SYNITSYA^a, JANA ČOPÍKOVÁ^a a VLADIMÍR MACHOVIČ^b**^aÚstav chemie a technologie sacharidů, ^bCentrální laboratoře, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice, Česká republika
e-mail: blafkova@vscht.cz

Mycelium plísně *Aspergillus niger* je běžně používáno pro biotechnologickou výrobu kyseliny citrónové. Odpad mycelia je zajímavý jako zdroj biologicky aktivních polysacharidů pro farmaceutický a potravinářský průmysl. Glukan izolovaný s *A. niger* je vázán na chitin ve formě nerozpustného chitin-glukanového komplexu¹. Prvním krokem v postupu izolace tohoto komplexu je alkalická deproteinizace mycelia. Byl sledován vliv teploty, koncentrace NaOH a doby reakce na strukturu chitin-glukanového komplexu pomocí spektrálních metod (IČ a Ramanova spektroskopie). Bylo zjištěno že při vysokých teplotách (80–90 °C) dochází k výraznému tmavnutí reakčního média, přičemž vyizolovaný polysacharidový komplex se nezbarvuje.

LITERATURA

- Šandula J., Kogan G., Kačuráková M., Machová E.: Carbohydrate Polymers 38, 247 (1999).

9P-04

**VYUŽITÍ MULTIVARIAČNÍ ANALÝZY
PŘI HODNOCENÍ POTRAVIN – ANALÝZA NÁHRAD
KAKAOVÉHO MÁSLA**
**IRENA ŠMÍDOVÁ^a, ANEŽKA TRILČOVÁ^a,
JANA ČOPIKOVÁ^a a JAN TŮMA^b**
^aÚstav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice, Česká Republika,

^bVývojová laboratoř Nestlé Česko s.r.o., Mezi Vodami 29, 143
20 Praha 4 - Modřany, Česká Republika
e-mail: smidovai@vscht.cz

V současné době je stále aktuální otázka stanovení přídavku náhrad mísitelných s kakaovým máslem do čokolád. Současná legislativa Evropské unie¹ povoluje přídavek těchto náhrad do 5 % celkové hmotnosti. Cílem tohoto příspěvku bylo nalézt vhodný způsob identifikace náhrad kakaového másla typu ekvivalent v čokoládách.

Za tímto účelem byly analyzovány vzorky kakaového másla a různých náhrad kakaového másla typu ekvivalent kapilární plynovou chromatografií, IR spektroskopii a nukleární magnetickou rezonancí.

Z kakaových hmot a hořkých čokolád byla vyextrahována tuková fáze, která byla analyzována za stejných podmínek jako vzorky kakaového másla a náhrad kakaového másla.

Výsledky byly statisticky vyhodnoceny analýzou rozptylu, klastrovou analýzou a metodou hlavní komponenty.

LITERATURA

1. Official Journal L 197, 03/08/2000, P.0019-0025 : Directive 2000/36/EC of the European Parliament and the Council of 23 June 2000 relating to cocoa and chocolate products intended for human consumption.

9P-05

**APPLYING OF 1-MONOACYLGLYCEROLS
TO PRODUCTION OF THE FOILS
WITH ANTIBACTERIAL EFFECT**
J. RŮŽIČKA, R. JANIŠ, K. VELCLOVÁ, and J. KREJČÍ

Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, TGM
275, 762 72 Zlín, Czech Republic
e-mail: ruzickaj@ft.utb.cz

Use of saturated 1-monoacylglycerols with 10 or 12 carbon atoms in a chain (MAG C-10:0 - monocaprin and MAG C-12:0 - monolaurin) for the preparation of food foils was studied. The above MAGs have been chosen because have an antimicrobial effect against some species of the microbes which are important for the food industry. Especially monocaprin inhibits the growth and multiplying of Gram-positive bacteria (*Staphylococcus*, *Enterococcus*, *Bacillus*), yeasts and many types of filamentous fungi (*Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Alternaria*) in relatively low concentrations from 20 to 400 mg dm⁻³. In the tests with Gram-positive bacteria and yeasts we found its bactericidal and fungicidal effect.

The main goal of this study was to find out how to incorporate the monocaprin into/onto polyethylene foils and than testing of antibacterial properties of such foils. Two possibilities of monocaprin incorporating were tested: 1. - mixing the components prior foils formations (assuming MAG migration and spontaneous formation of surface layer); 2. - coating the foils with a thin layer of monocaprin after foils formation.

The results showed that the simpler method – monocaprin addition (0.4 % on the foil weight) to the production mixture - did not ensure sufficient antimicrobial effect of the product against sensitive bacterial species. On the other hand the foil with the additionally formed monocaprin film proved bactericidal effect on *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus subtilis*, and *Enterococcus faecalis*, as was proved by the agar plate testing method. Even some more sensitive Gram-negative bacteria, e.g. *Acinetobacter lwoffii*, were inhibited by the coated foil.

9P-06

**STUDY OF ANTIOXIDANT AND ANTIMUTAGENIC
EFFECTS OF PLANT FOODS**
**P. PTÁČEK^a, L. MÁROVÁ^a, R. HLADÍKOVÁ^b, A.
MIKULCOVÁ^a, and M. PEKAŘ^a**
^aFaculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, ^bInstitute of
Biophysics, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Královopolská 135, 612 65 Brno, Czech Republic

Different types of environmental and physiological stress conditions constantly challenge all living organisms. Free radical production induces oxidative stress, which influences practically all types of cells. It is generally accepted that the antioxidants in food suppress excessive oxidation, which is presumably related to the process of aging, mutagenesis and carcinogenesis¹.

The aim of this work is a study of antioxidant and antimutagenic effects of some plant foods. Contents of substances with antioxidant activity (carotenoids, flavonoids) in plant extract were determined using HPLC. Biological effects of plant foods were analysed using three independent tests of genotoxicity: test with *Saccharomyces cerevisiae* D7 strain, test with *Euglena gracilis* and the Ames test with *Salmonella typhimurium* TA98 as relative test. The compounds and/or plant extracts were allowed to be positive antimutagens based on their ability to inhibit the mutagenic effects of standard mutagens (aminofluorene and nitropyrene in the Ames test, 4-nitroquinoline-1-oxide in *S. cerevisiae* D7 test and ofloxacin in *E. gracilis* test). Total antioxidant capacity of food extracts was analyzed using the Randox kit as well as by TRAP method.

High positive antimutagenicity in all tests exhibited extracts of spinach, broccoli and green tea. Addition of green tea extract to *S. cerevisiae* D7 cells led to 2.1 - fold lower frequency of ilv revertants and 2.7 - fold lower frequency of trp convertants when compared with positive control level. Positive antimutagenicity was observed using extracts from paprika, carrot and most of standards too. In most experiments (except ascorbate) similar results were obtained using the Ames test.

Extracts of paprika, carrot, some fruits as well as standard solutions of all-trans- β -carotene and some flavonoids showed antimutagenic (40–60 per cent of inhibition), or weakly antimutagenic (20–40 per cent of inhibition) effects. Antimutagenic effects of extracts from spinach, green tea and fruits were demonstrated using *E.gracilis* method too. Antimutagenicity most of tested extracts corresponded to their antioxidant effects.

REFERENCE

1. Bronzetti G.: Trends in Food science and Technology 5, 390 (1994).

9P-07

APPLICATION OF MILD OXIDATIVE AND OSMOTIC STRESS TO THE HIGHER MICROBIAL PRODUCTION OF PHYSIOLOGICALLY SIGNIFICANT CAROTENOIDS

R. KOČÍ, J. POKORNÁ, P. PTÁČEK, I. MÁROVÁ, O. KOUTNÝ, M. DRÁBKOVÁ, and M. KNOPPOVÁ

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

Carotenoids are the most widespread natural pigments with important biological activities and applications mainly in food and feed industry. At present many ways including genetic engineering are developed to reach higher production of naturally formed carotenoids using microbial producers, among others red yeasts.

In this work three industrial yeast strains (*Rhodotorula glutinis*, *Sporidiobolus salmonicolor*, *Phaffia rhodozyma*) were exposed to mild exogenous oxidative and/or osmotic stress, which led to increased production of pigments. Stress factors (2–5 mM H₂O₂, 2–5 % NaCl) were added into inoculation medium only, into production medium only and into both media. Changes in *beta*- and *alpha*-carotene, lycopene, lutein, astaxanthin and phytoene production were followed using HPLC/MS. Higher production of carotenoids (2 times increase of *beta*-carotene) was observed in *R. glutinis* and *S. salmonicolor* after addition of H₂O₂ into inoculation medium only. The highest yield of *beta*-carotene (5.5 fold increase when compared with control cultivation) was obtained, when culture was preincubated by 2 mM H₂O₂ or 2 % NaCl and cultivated in production medium containing 5 mM H₂O₂. Astaxanthin production by *Phaffia rhodozyma* was weakly increased after preincubation of cells in presence of both NaCl and H₂O₂. Higher temperature (34–40 °C) led to an increase of carotenoid production in all tested strains too. Production of glycerol was mostly inverse to formation of carotenoids.

Thus, ability of red yeasts to adapt by means of overproduction of industrially significant metabolites could be of increasing interest when it is impossible to use genetically modified strains. Production of carotenoids is probably involved as one of mechanisms of general stress response in microbial cells. Cross-protection and production of similar metabolites in various types of stress conditions suggests the existence of an integrating mechanism that senses and responds to different forms of stress.

9P-08

PŘEHLED DOSAVADNÍCH VÝSLEDKŮ A METOD PRO ANALÝZU TĚKAVÝCH LÁTEK V CAMEMBERTU

**ŠÁRKA BEZDĚKOVÁ^a, EVA VÍTOVÁ^b
a LIBOR BABÁK^c**

^a*Pribina, s.r.o, Hesov 421, 582 22 Příbyslav, Česká republika,*

^b*Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika,* ^c*Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika*

e-mail: sarka.bezdekova@pribina.com, vitova@fch.vutbr.cz, babak@fch.vutbr.cz

V sýru typu Camembert byla nalezena dlouhá řada těkavých látek, které různou intenzitou přispívají k typickému aroma těchto sýrů. Jedná se o několik skupin chemicky příbuzných sloučenin jako jsou karbonyly, alkoholy, sulfidy a mastné kyseliny. Metod používaných pro izolaci a analýzu těkavých látek sýrů je mnoho a mají své výhody a nevýhody¹⁻⁴. Pro stanovení látek, které především přispívají k typické vůni Camembertu se osvědčila zředovací či koncentrační metoda spojená s analýzou plynovým chromatografem⁵, dále pak metoda standardního přídatku sloučenin k nezralému sýrovému základu a senzorické zhodnocení sýra s tímto uměle vytvořeným standardem⁶. Jednoduchou a rychlou metodou izolace a analýzy těkavých látek je metoda mikroextrakce pevnou fází v zapojení s plynovou chromatografií^{3,4}. Takto je možno získat bohatý chromatogram vonných látek bez rizika ztrát a degradace těkavých sloučenin⁷.

Další naše práce se týká rozboru změn v obsahu a zastoupení těkavých látek sýra s bílou plísní na povrchu během jeho zrání a dále pak sledování dalších vlivů (vstupní surovina, technologie, podmínky zrání) na změny těchto sloučenin.

LITERATURA

1. Bosset J. O., Ganch R.: Int. Dairy Journal, 3 (1993).
2. Drozd J., Novák J.: Journal of Chromatography, 165 (1979).
3. Hiroyuki Kataoka, Heather L. L., Pawliszyn P.: J. of Chromatography A, 380 (2000).
4. Jaillais B., Bertrand V., Anger J.: Talanta, 48 (1999).
5. Kubičková J., Grosch W.: Int. Dairy Journal 7, 65 (1997).
6. Kubičková J., Grosch W.: Int. Dairy Journal 8, 11 (1998).
7. Pérès Ch., Viallon Ch., Berdagué J.-L.: Anal. Chem. 73, 1030 (2001).

9P-09**AUTHENTICATION OF ORANGE JUICES**

JOLANA KAROVIČOVÁ*, **ZLATICA KOHAJDOVÁ**,
drahomíra LUKÁČOVÁ, **IVANA BRŠELOVÁ**,
KRISTÍNA KUKUROVÁ, and **INGRID PLEVKOVÁ**

Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: karovicovaj@chtf.stuba.sk

The composition of organic acids in fruit juices can give an indication of adulteration of high quality juice with juices of lower quality. A common deception involves the dilution of orange juice and addition of citric acid¹.

The aim of this study was the determination of authenticity markers in the samples of some commercial orange juices declared as 100 % original juices. Following parameters were determined: total acidity, glucose, volatile acids, ammonia, chlorides, L-ascorbic acid, lactic, acetic, citric acid and D-isocitric acid. Special attention was paid to ratio of citric and D-isocitric acid determination.

In our case, we surprisingly found that many samples did not reach required value according to the Code of Practice (ratio between citric and D-isocitric acids: from 80 to 130). In orange juices, the ratio of citric and D-isocitric acid ranged between 51.4–742.8. Obtained data showed that SENZA 100 % orange juice (69.3) and TOMA 100 % orange juice (118.6) were not adulterated. The content of citric acid in genuine 100 % orange juice SENZA was 7.18 g dm⁻³ and of D-isocitric acid 103.68 mg dm⁻³.

The worst results were obtained by determination the ratio of citric and D-isocitric acid in the sample of TESCO standard 100 % orange juice, where the value of this ratio was 742.8, the content of the citric acid was 9.34 g dm⁻³ and of D-isocitric acid was 12.57 mg dm⁻³ which shows that this juice was adulterated by addition of citric acid.

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA (Grant No.1/0102/03).

REFERENCE

1. Sádecká J., Polonský J., Šimko P.: Eur. Food Res. Technol. 213, 161 (2001).

9P-10**FERMENTATION OF CABBAGE JUICES WITH INULIN ADDITION**

drahomíra LUKÁČOVÁ, **ZLATICA KOHAJDOVÁ**,
JOLANA KAROVIČOVÁ, **MÁRIA GREIFOVÁ**,
KRISTÍNA KUKUROVÁ, **GABRIEL GREIF**,
and **INGRID PLEVKOVÁ**

Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: dlukacova@centrum.sk

Inulin is a blend of fructan chains found widely distributed in nature as plant storage carbohydrate. Inulin is a prebiotic oligosaccharides fermented in the large intestine¹. In some countries, inulin is supposed to be functional food ingredients, used as dietary fiber, bifidogenic factor or sweetener².

The purpose of the work was compared lactic acid fermentation of cabbage juices with 2 % addition of various inulin powders (RAFTILINE GR, RAFTILINE HP, RAFTILOSE Synergy1). The juices were inoculated by *Lactobacillus plantarum* CCM 7039 and fermented during 168 h at temperature 21 °C. The analytical (pH, reducing sugars, total acidity, organic acids) and sensory parameters (appearance, colour, sediment, odour, taste, acceptance of odour, taste and flavour) were determined.

The higher production of lactic acid was recorded in the cabbage juice with 2 % addition of RAFTILINE GR: 13.05 g dm⁻³ and acetic acid in the cabbage juice with 2 % addition of RAFTILINE HP: 1.11 g dm⁻³. At the end of fermentation juice contained from 45.4 % to 60.6 % of initial level of L-ascorbic acid (60.6 % - juice with RAFTILINE GR).

It was found that juices showed the highest intensity of harmonic taste in 48 h (RAFTILOSE Synergy1) or 72 h (remaining two juices) of fermentation. The cabbage juices with addition of RAFTILINE HP was found as the most acceptable for consumers (intensity of harmonic taste reached 86.7 % of scale).

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA (Grant No.1/0102/03).

REFERENCES

1. Jenkins D. J. A., Kendall C. W. C., Vuksan V.: J. Nutrition 129, 1431 (1999).
2. Coussement P.: Food Tech. Europe 12, 102 (1996).

9P-11**FERMENTATION OF CABBAGE -GARLIC JUICES**

**ZLATICA KOHAJDOVÁ*, JOLANA KAROVIČOVÁ,
 DRAHOMÍRA LUKÁČOVÁ,
 and KRISTÍNA KUKUROVÁ**

Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

e-mail: kohajdova@chtf.stuba.sk

The vegetable juices processed by lactic acid fermentation introduce a change in the beverage assortment for their high nutritive value and high contents of vitamins and mineral compounds¹.

The purpose of the work was to compare fermentation of cabbage juices with various addition of garlic juice. The 0.05 %, 0.10 %, and 0.20 % garlic juice was added into the cabbage juice and was performed fermentation by *Lactobacillus plantarum* CCM 7039 at 21°C during 168 h. The analytical (pH, reducing sugars, total acidity, organic acids) and sensory parameters (appearance, colour, sediment, odour, taste, acceptance of odour, taste, and flavour) were determined.

The highest production of lactic and acetic acid was recorded in the cabbage juice with addition of 0.10 % of garlic juice: 7.63 g dm⁻³ respectively 4.17 g dm⁻³. It was found that all juices showed the highest intensity of harmonic taste, acceptance of odour and taste and flavour in the 72 h of fermentation. The cabbage juices with addition of 0.10 % of garlic juices was found as the most acceptable for consumers.

Principal component analysis (PCA) was used for dimensionality reduction of original data. PCA reduced original 7 analytical parameters to 2 principal components, 9 odour descriptors to 3 independent components and 11 taste descriptors to 2 independent components that explained 80.50 %, 89.60 % respectively 81.30 % from total variance of enter data.

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA (Grant No.1/0102/03).

REFERENCE

1. Karovičová J., Kohajdová Z.: Czech J. Food Sci. 20, 135 (2002).

9P-12**STABILIZATION OF RAPESEED OIL WITH WHEAT BRAN AND BUCKWHEAT HULLS**

**ANNA MIKULAJOVÁ, MÁRIA TAKÁCSOVÁ,
 SILVIA VOJTEKOVÁ, and NATÁLIA RAŠOVÁ**

Dept. of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical Univerzity, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: mikulajova@chtf.stuba.sk

Lipids oxidation is one of the major causes of food spoilage, that leads to the formation of a number of undesirable

compounds. Oxidation of lipids has a detrimental effect on sensorial, nutritional and hygienic value of food. An interest in using of antioxidants from natural sources as a substitute for synthetic compounds to stabilise fat-containing foodstuffs has been increasing.

Many of the plant materials, such as vegetables, fruits, species, legumes, cereals, have been tested for their antioxidant effect. Agricultural and industrial residues are good sources of natural antioxidants too.

The antioxidant effect is frequently connected with phenolic compounds. Furthermore, well-known antioxidant effective compounds are tocopherols, tocotrienols, ascorbic acid, carotenoids.

In wheat bran, protocatechuic, *p*-hydroxybenzoic, gentisic, caffeic, vanillic, chlorogenic, syringic, *p*-coumaric and ferulic acid were identified. α - and β -tocopherol, α - and β -tocopherol and phytic acid are also present. In buckwheat hulls, quercetin, hyperin, rutin, protocatechuic acid, catechins, 3,4-dihydrobenzaldehyde, are present.

In the paper, the antioxidant activity of the ethanol extract from wheat bran and buckwheat hulls on the oxidative stability of rapeseed oil was studied. The extracts were added at the 0.3 % vol. concentration. For evaluation of the antioxidant effect of extracts the Schaal Oven Test was used. The results of the peroxide and thiobarbituric acid values have shown that the tested cereals have an antioxidant activity. The content of total phenolics in obtained extracts was determined spectrophotometrically using Folin-Ciocalteu reagent and calculated as tannic acid equivalent (TAE). The amount of total phenolics was 0.08 mg TAE g⁻¹ wheat bran and 1.18 mg TAE g⁻¹ buckwheat hulls.

9P-13**STABILITY OF FLAVONOLS ISOLATED FROM ONION SCALES**

**SILVIA VOJTEKOVÁ, MÁRIA TAKÁCSOVÁ,
 MÁRIA KOVÁČOVÁ, and ANNA MIKULAJOVÁ**

Dept. of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical Univerzity, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: grochalova@chtf.stuba.sk

Flavonoids are widely distributed in the human diet and occur primarily in plant-derived foods and beverages. During the past decade, numerous investigators have reported the antioxidative and anticarcinogenic properties of these nutrients. However, there is little information on their stability and bioavailability. The biological effects of flavonoids predicted from *in vitro* studies may be difficult to extrapolate to the *in vivo* situation.

One of the major sources of flavonols in the European diet is onion. Flavonol in onion (two glycosides quercetin 3,4'-diglucoside QDG and quercetin 4'-monoglucoside QMG and aglycon quercetin Q) possess wide – ranging biological activities. These two glucosides (QDG and QMG) account for over 85 % of the total flavonoids in onion and they were mainly localized in the abaxial epidermis of scales.

The present study investigated the stability of the isolated

mixture of flavonols and quercetin from the scales of brown variety of the onion and quercetin standard with the aid of UV-VIS spectroscopy, in simulated gastric juice (pH 1.8) and intestinal juice (pH 8.5) for 8h, by incubation at 37 °C.

Flavonol mixture of the outermost scales of brown varieties of onion was extracted with 70 % methanol and yellow needles of flavonoids were crystallized out at 4 °C, for 2 days and quercetin was obtained after acid hydrolysis under reflux at 90°C for 2 h.

The tested compounds were less stable at alkaline than acidic pH. The results suggest that the stability of flavonol depended not only on the pH of the buffers and storage time but also on the type of flavonol compound (flavonol glucosides were less stable than isolated quercetin).

9P-14

THE FLAVOUR, AROMA, AND HEALTH ASPECTS OF HERBAL TEAS

SOŇA ŠKROVÁNKOVÁ* and EVA HYBENOVÁ

Department of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic
e-mail: skrovans@chtf.stuba.sk

In present there is an increasing trend in use of health food as herbs. It's used as food and drink additives, for people healing but the most popular way is for herbal tea.

It's important to know characterization of herb and herb tea, their medical health effects, its preparation – maceration, decoction (the most commonly used treatment) and mashing. The sensory analysis for herb teas (decoctions) was performed by ISO norm 3103: 2g of herb was smothered with 100 ml of warm water (for 1 judge) for 6 minutes. There was 15 judges, average age: 23. The flavour and aroma of seven common herb teas – fennel, wild thyme, chamomille, peppermint, agrimony, sage and wormwood was studied by profile analysis – linear and radial graphs. As for results: the fennel and wild thyme teas are teas with the best flavour and aroma, wormwood tea is the worst. It's shown that with increasing of typical taste the total flavour is increased, with increasing of bitter and astringent taste the total flavour is decreased.

So bitter and astringent tastes (belong to basic tastes) considerably affect herb tea flavour - their's higher intensities cause very fast decrease of flavour. The perception of these tastes has slow increase and also very slow subsidence. So it's very important to observe time-intensity evolution of these tastes described by TI curves.

The bitter and astringent taste of four more bitter herb teas – wild thyme, wormwood, agrimony and sage was studied by profile analysis - radial graphs, by time-intensity method and after sucrose and alcohol adding. As for results: the wormwood tea was assessed as the most bitter, sage tea as the most astringent. All teas showed similar decreasing course of curves after maximum reach at 5 second, except for wormwood tea (considerably slower decreasing course). After sucrose and alcohol adding it was shown maskig effect of both for sage and other two teas, no effect for wormwood tea as it's constantly too bitter.

9P-15

LACTIC ACID SEPARATION AND PURIFICATION USING ELECTRODIALYSIS METHOD

VĚRA HÁBOVÁ, KAREL MELZUCH,
MOJMÍR RYCHTERA, and BARBORA SEKAVOVÁ

Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: vera.habova@vscht.cz

It was used two-stage electro dialysis method for lactic acid recovery. In the first step lactate was concentrated with desalting electro dialysis. The second step was the electroconversion of sodium lactate to lactic acid by water-splitting electro dialysis. The lactic acid was recovered from model solutions and from fermentation broth. The measurements with model solutions were focused on determination of the conditions for electro dialysis experiments and on investigation of the time course under different conditions. Fermentation broth from lactic acid fermentation was pretreated before electro dialysis experiments. The cells were separated by ultrafiltration. Cell-free permeate was decolourized by granulated active charcoal. Chelating resin was used for removing of Ca, Mg, Mn, and other multivalent metal ions. Pretreated fermentation broth was used for electro dialysis experiments. The obtained results confirm that two-stage electro dialysis is a suitable and efficient technique for recovery of lactate ions from the pretreated fermentation broth and subsequent conversion into lactic acid with respect to environmental aspects.

9P-16

ŠTÚDIUM ANTIOXIDAČNÝCH ÚČINKOV IZOFLAVÓNOV SÓJE

MÁRIA KOVÁČOVÁ, MARCELA FODOROVÁ,
MÁRIA TAKÁCSOVÁ a SILVIA VOJTEKOVÁ

Katedra výživy a hodnotenia potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: kovacova@chtf.stuba.sk

Napriek tomu, že flavonoidy vo všeobecnosti nie sú považované za látky s nutričnou hodnotou, záujem o ne vzrastá pre ich priaznivé účinky na ľudské zdravie. Flavonoidy sú významnou súčasťou antioxidantného systému, zabráňujú peroxidácii lipidov, likvidujú voľné kyslíkové radikály, môžu viazať a inaktivovať niektoré prooxidatívne ióny (železo, meď). Osobitnou skupinou flavonoidov sú izoflavonoidy – hlavné fenolové zlúčeniny, vyskytujúce sa v sóji. Pôsobia protizápalovo, antioxidantne, antimikrobiálne, antimutagénne, antidiabeticky, antiateroskleroticky, majú estrogénne účinky.

Cieľom našej práce bolo testovanie antioxidantných účinkov izoflavonov sóje, kde sa vyskytuje v prevažnom množstve genistín (370–1200 mg kg⁻¹), daidzín (270–1100 mg kg⁻¹) a ich príslušné aglykóny genisteín (21–350 mg kg⁻¹) a daidzeín (20–270 mg kg⁻¹). Izolovali sme ich z odtučnenej sójovej múky

extrakciou 80 % metanolom a identifikovali UV spektrofotometriou ($\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$). Antioxidačnú aktivitu sme sledovali na vodnoalkoholickom roztoku rybieho oleja stanovením množstva malóndialdehydu spektrofotometricky s kyselinou tiobarbiturovou. Vyjadriť sme ju hodnotou IC_{50} – koncentráciou, pri ktorej sa dosiahne 50 % inhibícia oxidácie nenasýtených mastných kyselín. Zistili sme, že enzýmovou hydrolyzou glykozidov flavonoidov na aglykóny enzýmom celulóza v množstve 4 U g^{-1} sa zníži hodnota IC_{50} 1.7 krát. Antioxidačná aktivita izoflavónov sóje sa zvýšila tiež ich synergickým účinkom s kyselinou askorbovou. V modelovom systéme o koncentrácii $10 \text{ }\mu\text{M}$ izoflavónov a $10 \text{ }\mu\text{M}$ kyseliny askorbovej sa prídavkom kyseliny askorbovej zvýšila inhibícia oxidácie o 6.6 %.

9P-17

GROWTH AND PRODUCTION OF TYRAMINE BY *ENTEROCOCCUS FAECIUM* 106

MÁRIA GREIFOVÁ, GABRIEL GREIF,
and EMÍLIA LEŠKOVÁ

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: greifova@chtf.stuba.sk

Biogenic amines belong to natural antinutrition factors important from the hygienic point of view and they are ruled into the group of endogenous foreign substances. Some authors consider them as chemical indicators of microbial contamination of food. They are predominantly formed by action of decarboxylases produced by a part of microflora from corresponding aminoacids. Biogenic amines also appear during technological processes in the production of various foodstuffs, namely fermented dairy and meat products, sauerkraut, beer and wine. Many organisms may be responsible for the buildup of amines present in food (cheese). The formation and presence of amines depends on a variety of factors including presence of substrate and microbial enzymes, temperature, pH, salt and water content and catabolism of amines. This contribution deals with testing of influence of NaCl content (1.3, 1.8, 3.9, 4.9, 5.9, 7.9) and pH (5.5, 6.3, 6.6, 7.3, 8.0) on the growth and tyramine production by *Enterococcus faecium* in nutrient broth at $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$. NaCl concentrations from 1.8 to 3.9 % had stimulation effect on the growth of *Enterococcus faecium* since the specific growth rate reached the highest values upon these salt levels. Stepwise addition of NaCl to the broth prolonged the lag phase. Initial values of pH between 6.3 and 6.6 were the optimum for the growth of *Enterococcus faecium* at $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$, specific growth rate reached 0.93 and 0.91 h^{-1} upon these conditions, respectively. *Enterococcus faecium* produced tyramine in all experiments varying growth conditions mentioned above. The highest content of tyramine was found in nutrient broth containing 1.9 and 3.9% NaCl (660 and $630 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$, respectively). The highest levels of tyramine depending on initial pH value were found in interval of pH 6.0 to 6.6, maximum concentration of tyramine being $584 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$. Combination effect of initial pH 6.4 and NaCl content 2.9 % resulted in maximum concentration of tyramine

$473 \text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$.

This work was supported by grant VEGA 1/0102/03.

9P-18

DETERMINATION OF MICROBIAL ACTIVITY IN EXTRACTOR OF SUGAR FACTORY

ALEXANDER DANDÁR*, MARTA KOSTIČOVÁ,
and EVA HYBENOVÁ

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: dandar@chtf.stuba.sk

The aim of our research was to verify some indirect methods to determine the microbial activity in extractor during saccharose extraction from sugar beet in term of speed, simplicity and accuracy of the analysis.

Indirect methods - enzymatic determination of L-lactic acid as the main product of sucrose decomposition under influence of microbial activity was verified as well as pH and redox potential determination. The results of these methods were compared with those of direct one – determination of bacteria number / mesophilic and thermophilic bacteria /. The juice were sampled from 1st and 3rd chamber of trough extractor in sugar factory Eastern Sugar Slovensko, a.s. Dunajská Streda during the campaign 2002.

The results of L-lactic acid amount and pH values indicated the good sanitary state in extractor. This statement was consequently confirmed by microbial analysis of mesophilic and thermophilic bacteria number. The values of bacteria number did not reached any extreme variation or the approximation to the critical value of 10^4 – 10^6 CFU cm^{-1} (ref.¹) during the analyses.

Redox potential data have been ranged mainly in positive level and the differences in absolute values were ranged from 0 to 35 mV and that suggested constant conditions in extractor. However, in some days the differences in absolute values reached a maximum of 99 mV. The determination of bacteria number did not proved the increased contamination. Measuring of redox potential must be verified in practice to eliminate the external influence with its negative effect on the analysis.

Determination of L-lactic acid is very simple and rapid. However, this analysis must be done together with pH determination to eliminate an effect of feed water pH as well as an influence of pH decrease due to the formation of D-lactic acid produced by *Leuconostoc mesenteroides*².

REFERENCES

1. Smolík J.: Listy cukrovarnické a řepařské 112, 9 (1996).
2. Samaraweera I. a kol.: Int. Sug. J. 97,1162 (1995).

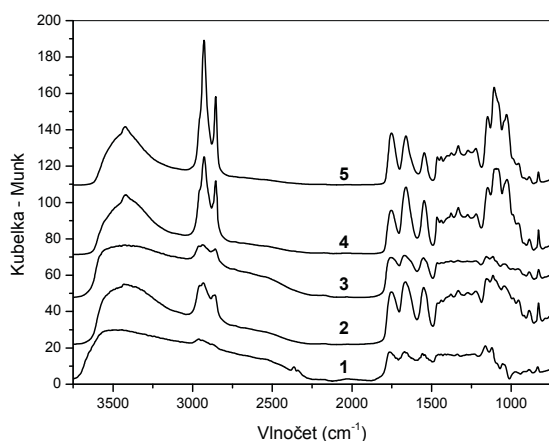
9P-19

PŘÍPRAVA N-ALKYLAMIDOVÝCH DERIVÁTŮ VYSOKOMETYLOVANÉHO CITRUSOVÉHO PEKTINU**ANDRIY SYNYTSYA^a, JANA ČOPIKOVÁ^a,
PETRA MLČOCHOVÁ^a a MILAN MAROUNEK^b**^aÚstav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 3/5, 166 28 Praha 6, Česká Republika, ^bÚstav živočišné fyziologie a genetiky AV ČR, 277 21 Liběchov, Česká republikae-mail: copikovj@vscht.cz, sinicaa@vscht.cz,
marounek@iapg.cas.cz

Deriváty vysokometylovaného (HM -highly methylated) citrusového pektinu (DM = 73 %) byly připraveny pomocí heterogenní amino-de-alkoxylation (aminolýzy) s vybranými alkylaminy. Všechny deriváty byly připraveny v kyselé formě, což umožňuje odstranit aminovou sůl. Vzorky byly analyzovány pomocí elementární organické analýzy a difúzně reflexní FT-IR spektroskopie. FT-IR spektra prokázaly přítomnost alkylamidových skupin v derivátech (obr. 1). Stupeň amidace alkylpektinamidů (DA) a molární výtěžky reakce Y_n jsou uvedena v Tabulce I. Derivace značně změnila fyzikální vlastnosti polysacharidu, zejména jeho rozpustnost ve vodě a schopnost vázat polární a nepolární molekuly.

Tabulka I Charakterizace alkylamidových derivátů HM citrusového pektinu

Č.	Název	DA / %	Y_n / %
1.	N-Butylpektinamid	43	58
2.	N-Hexylpektinamid	55	75
3.	N-Oktylpektinamid	45	62
4.	N-Dodecylpektinamid	39	54
5.	N-Oktadecylpektinamid	41	57



Obr. 1. FT-IR spektra N-alkylpektinamidů 1-5

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky pod číslem projektu GA 525/03/0358.

9P-20

STANOVENIE OBSAHU KOFEÍNU A ŤAŽKÝCH KOVŮ V LISTOCH ČAJOVNÍKA (CAMELLIA SINENSIS)**JOZEF AUGUSTÍN^a, DANIELA HUDECOVÁ^a
a IVANA PATOPRSTÁ^b**^aFakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bŠtátna veterinárna a potravinová správa, Botanická 17, 842 13 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: augustinj@chtf.stuba.sk

Veľmi často konzumovanou potravinárskou komoditou nášho života sú čajové nápoje, pripravené z pravých listov rastlín čajovníkov. Cieľom tejto štúdie bolo zistiť akými dávkami je organizmus zaťažovaný pomerne častým atakom kofeínu a ťažkých kovov, nachádzajúcich sa v tak frekvencovanej potravinárskej komodite, akou je bezosporu čajový nápoj. Autori sa v tejto práci zaoberajú sledovaním obsahu kofeínu v testovaných tržných vzorkách listov čajovníka pod obchodným označením Assam Green, Assam Blend, Formosa Oolong a Pu-Erh použitím modifikovanej metódy podľa platných STN a následným vyhodnotením vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (MERCK-HITACHI KG a K, kolona HPCL-L CHROSPHER R-100, RP-18 enkapaná s priemerom 5 μ m, dĺžka 250 mm). Ďalej sa autori zaoberajú sledovaním obsahu ťažkých kovov (Cd, Hg, Pb, Cr, Cu a Zn) v testovaných vzorkách metódou AAS. Samotný výber vzoriek čajovníkových listov bol urobený so zreteľom k spôsobu ich technologického spracovania (fermentované, polofermentované, nefermentované a viacsobne fermentované listy čajovníka) a na základe ich pôvodu (rôzne produkčné oblasti sveta, Čína, India, Taiwan). Analýzy boli urobené na plnoautomatických prístrojoch VARIAN SPECTRA A 300/400 a na amalgátorovom analyzátoe ALYEC AMA-254. Vzorky pred analýzami boli upravované suchou mineralizáciou (degradácia organických látok pri kontrolovanom teplotnom režime). Z dosiahnutých experimentálnych výsledkov vyplynulo, že celkový obsah kofeínu v testovaných vzorkách sa pohyboval v rozmedzí od 2.08 % až do 3.4 %. Obsah ťažkých kovov ani v jednom prípade nepresiahol stanovenú povolenú hranicu v samotných suchých listoch čajovníka, ako aj v ich horúcovodných extraktach. Záverom možno konštatovať, že tento druh čajových nápojov je pre konzumenta bezproblémový, nezaťažuje jeho organizmus neprípustnými a závažnými toxickými kontaminantami a teda vyhovuje stanoveným normám Potravinového kódexu, platného v SR.

Autori ďakujú Bc. Jankovi Sülimu za technickú pomoc. Táto práca bola vypracovaná na základe riešenia úloh Slovenskej Grantovej Agentúry a za jej finančnej pomoci v rámci projektu Vega 1/9132/02.

9P-21

SENZORICKÉ HODNOTENIE FERMENTOVANÝCH, POLOFERMENTOVANÝCH A OPAKOVANE FERMENTOVANÝCH LISTOV ČAJOVNÍKOV (*CAMELLIA SINENSIS*)**JOZEF AUGUSTÍN^a, IVANA PATOPRSTÁ^b
a DANIELA HUDECOVÁ^a**

^aFakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bŠtátna veterinárna a potravinová správa, Botanická 17, 84 213 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: augustinj@chtf.stuba.sk

V tejto štúdií sme sa zamerali na testovanie jednotlivých vzoriek tzv. pravých, sypaných listov čajovníka v ich prirodzenej, technologicky upravenej forme, ako aj vo forme horúcovodných extraktov (čajových nápojov). Vytýpované vzorky boli získané z obchodnej siete, kde sú bežne a štandardne prístupné spotrebiteľskej verejnosti. Posudzovali sme listy čajovníkov testovaných druhov *Assam Green* (nefermentované listy-zelené), *Assam Blend* (fermentované-čierne), *Formosa Oolong* (polofermentované-žlté) a Pu-Erh (opakovane fermentované). Senzorické hodnotenie sme vykonali v súčinnosti so 16 členou laickou (neškolená) skupinou hodnotiteľov, ako aj hodnotiacou komisiou školených profesionálnych pracovníkov laboratória Kontroly poľnohospodárskych výrobkov a aplikovanej ekológie. Obe skupiny nezávisle hodnotili v testovaných vzorkách vôňu, chuť (horkosť), celkovú chutnosť, odtieň zafarbenia, čirosť extraktu a mikrobiologickú nezávadnosť. Tieto hodnotiteľské parametre sú určené platnými STN, ako aj ďalšími novelizovanými potravinárskymi predpismi a záväznými nariadeniami v SR. V tejto práci získané senzoričné ukazovatele sme vyhodnotili štatisticky. Z dosiahnutých výsledkov vyplynulo, že testované vzorky samotných čajovníkových listov, tak aj vzorky upravených čajovníkových listov horúcovodnou extrakciou vyhovovali pre konzum z hygienicko-potravinárskeho hľadiska a spĺňali i požadované mikrobiologické hodnoty na prítomnosť patogénnych a podmienené patogénnych mikroorganizmov tak, ako to stanovujú STN a záväzné ustanovenia podľa Potravinového komplexu platného v SR.

Naša vďaka patrí Bc. Jankovi Sūlimu za technickú pomoc. Táto práca bola vypracovaná na základe riešenia úloh Slovenskej Grantovej Agentúry a za jej finančnej pomoci v rámci projektu Vega 1/9132/02.

9P-22

TĚKAVÉ AROMATICKÉ SLOUČENINY SÝRA NIVA**EVA VÍTOVÁ^a, JANA ZEMANOVÁ^a,
ŠÁRKA BEZDĚKOVÁ^b, LIBOR BABÁK^a,
PAVEL BŘEZINA^c a KRISTÝNA JASCHKOVÁ^a**

^aFakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bPřibina spol. s r.o., Hesov 1, 582 22 Přibyslav, Česká republika, ^cVysoká vojenská škola pozemního vojska, 682 03 Vyškov, Česká republika
e-mail: evavitova@post.cz

Sýr Niva patří do skupiny měkkých sýrů s plísní v těstě a vyznačuje se na řezu typickým mramorovaným porostem modré nebo modrozelené plísně *Penicillium roqueforti*. Výroba těchto sýrů má v Evropě dlouhou historii a díky svým jedinečným organoleptickým vlastnostem jsou velmi oblíbené dosud. Vyrábí se pod různými názvy ve všech sýrařsky vyspělých zemích světa. Sýr Niva se vyrábí z pasterovaného kravského mléka, které musí odpovídat poměrně přísným kvalitativním ukazatelům (fyzikálním, chemickým a mikrobiologickým).

Z hlediska spotřebitele jsou u sýrů důležité především organoleptické vlastnosti, tedy chuť, vůně a konzistence. Plísňové sýry se vyznačují výraznou pikantní chutí a vůní, jejíž podstatu tvoří těkavé aromatické látky, což je z hlediska chemického složení poměrně pestrá skupina různých sloučenin a patří sem zejména uhlovodíky, aldehydy, ketony, alkoholy, mastné kyseliny, estery ap. Většina těchto sloučenin vzniká v sýrech během zrání. Zrání sýra je biochemický proces zahrnující rozklad mléčných bílkovin, tuku a laktosy. Také zastoupení solí podléhá určitým změnám. Zrání probíhá ve zracích za podmínek typických pro daný druh sýra (vhodná teplota, relativní vlhkost, výměna vzduchu).

Správný průběh zrání vede ke vzniku charakteristické chuti, vůně a konzistence daného typu sýra. Procesy spojené se zráním jsou vyvolány činností syřidlových enzymů a mikroorganismů, specifických pro každý druh sýra. Mikroorganismy se do mléka přidávají ve formě tzv. čistých mlékařských kultur. Jedná se o rozmnoženou populaci jednoho nebo více druhů mikroorganismů s konkrétním biochemickým účinkem. Nejčastěji jsou to bakterie rodu *Lactococcus*, *Lactobacillus* a *Leuconostoc*. U plísňových sýrů se na vzniku typické chuti a vůně svou lipolytickou a proteolytickou aktivitou výrazně podílí také použítá plíseň *Penicillium roqueforti*.

Cílem této práce bylo identifikovat některé sloučeniny, které se podílí na aromatu plísňového sýra Niva. Pro analýzu těkavých aromatických látek byla použita metoda mikroextrakce pevnou fází (solid-phase microextraction-SPME) s následnou analýzou plynovou chromatografií. SPME je poměrně nová extrakční technika, vhodná pro šetrnou extrakci těkavých látek z různých matric včetně potravin. Oproti klasickým extrakčním technikám nabízí celou řadu výhod: je jednoduchá, rychlá, levná a především nedochází k poškození sýra vlivem organického rozpouštědla ani vysokých teplot. Za dodržení konstantních podmínek vzorkování poskytuje dobře reprodukovatelné výsledky a je použitelná i pro případnou kvantifikaci.

9P-23
STUDIUM SMĚSNÉ TERMOFILNÍ POPULACE
KULTIVOVANÉ NA LAKTOSE

L. BABÁK^a, R. BURDYCHOVÁ^a, Š. BEZDĚKOVÁ^a,
M. RYCHTERA^b a E. VÍTOVÁ^a

^aÚstav potravinářské chemie a biochemické technologie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 61200 Brno, Česká republika, ^bÚstav kvasní chemie a biochemie, Fakulta potravinářské a biochemické technologie VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika
 e-mail: babak@fch.vutbr.cz, rychtera@vscht.cz

Teprve před několika roky se začal klást důraz na ekologickou šetrnost potravinářských výrob všeho druhu. Hlavním problémem bývá velké množství často velmi znečištěného odpadu, jehož likvidace je poměrně nákladná. Z technologického hlediska jde při zpracování odpadů především o odstranění, či o maximální snížení obsahu organických látek (vyjádřených jako CHSK, nebo BSK), dusíkatých látek a fosforu. Jednou z možností čištění odpadních vod z potravinářského průmyslu je využití termofilních bakteriálních populací.

Vlastní experiment spočíval v uskutečnění řady kultivací směsných termofilních kultur bakterií (*Bacillus*, *Thermus*) na umělém laktosovém médiu, které simuluje odpad z mlékárenského průmyslu. Kultivace byly prováděny na termostátované třepačce a vsádkově s využitím laboratorního fermentoru B. Braun o pracovním objemu 2 l. Reaktorový systém byl aerován, mechanicky promícháván, teplota byla 60 °C a pH bylo udržováno na hodnotě 6.5. Na třepačce byly testovány především vlivy fyzikálních i chemických činitelů na růst biomasy a odbourávání CHSK, ve fermentoru byly sledovány časové průběhy zmiňovaných parametrů.

9P-24
QUANTITATIVE ANALYSIS OF ACID TOLERANCE
CANDIDA MALTOSA YP1

DENISA LAUKOVÁ^{a*}, LUBOMÍR VALÍK^b,
FRIDRICH GÖRNER^a, and ŠTEFAN SCHMIDT^a

^aDepartment of Food Science and Technology FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Nutrition and Food Assessment FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
 e-mail: dlaukova@yahoo.com, valik@chtf.stuba.sk, sts Schmidt@chtf.stuba.sk

Yeast *Candida maltosa* Komagata, Nakase et Katsuya was isolated from the surface of spoiled fruit yoghurts. Identification of the strain YP1 was confirmed by Dr. Sláviková (2002).

In our study, we were focused on the determination of the effect of acidity on growth of *Candida maltosa*, strain YP1 in glucose solutions with yeast extract and lactic acid concentration ranged from 0.0; 0.3; 0.5; 0.68; 1.0; 1.3 to 1.6 % at temperatures of 8, 12, 16, and 25 °C.

Growth of the yeast was influenced mostly at lower temperatures 12 and 8 °C in the media mentioned above. A temporary slight decrease of cell numbers was observed during lag-time at those temperatures and higher lactic acid concentrations. After that period, our strain of *C. maltosa* YP1 was able to grow exponentially¹.

Growth parameters of yeast *C. maltosa* YP1 were mathematical linearised in relation to both of the factors, lactic acid concentration and temperature. Their effects on lag-phase ($\ln \lambda$) and specific growth rate of *C. maltosa* YP1 ($\ln \mu$) were consistent and highly significant as it is presented in the Table I. Lag-time of *C. maltosa* YP1 was prolonged with the increase of lactic acid concentration and shortened with increase of the temperature. Specific growth rate of *C. maltosa* YP1 was raised with the increase of temperature and lowered with the increase of lactic acid concentration.

The results found in this work are useful either in quantitative growth description of yeasts contaminating yoghurt products or in predictive approach applied in solving shelf-life of these products.

REFERENCE

1. Lauková D., Valík L., Görner F., Schmidt Š.: Bull. Food Res. 41, 131 (2002).

Table I Mathematical analysis of growth parameters of *C. maltosa* YP1 in dependence on lactic acid concentration and temperature

Temperature / °C	Lag-phase duration (h)		Specific growth rate (h ⁻¹) modelled	
	modelled as function of lactic acid concentration	R _λ ²	as function of lactic acid concentration	R _μ ²
8	$\ln \lambda = 1.2234.c + 3.8729$	0.9313	$\ln \mu = -0.6588.c - 3.3821$	0.9226
12	$\ln \lambda = 2.0421.c + 2.6678$	0.9573	$\ln \mu = -0.3028.c - 2.7361$	0.9304
16	$\ln \lambda = 1.8276.c + 2.2635$	0.9213	$\ln \mu = -0.5229.c - 2.0803$	0.9282
25	$\ln \lambda = 2.0731.c + 0.9882$	0.9704	$\ln \mu = -0.6169.c - 1.1383$	0.9532

9P-25
VÝVOJ METODY KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY
PRO ANALÝZU SÓJOVÝCH BÍLKOVIN
V POTRAVINÁCH

JANA ZEMANOVÁ^a, JITKA KUBEŠOVÁ^a,
KAREL KLEPÁRNÍK^b a MIROSLAV FIŠERA^a

^aÚstav potravinářské chemie a biotechnologií, Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika,

^bÚstav analytické chemie, Akademie věd ČR, Veveří 97, 611 42 Brno, Česká republika

e-mail: zemanova@fch.vutbr.cz

Sójová bílkovina je nejvíce využívaná rostlinná bílkovina. Jelikož se v rámci zdraví člověka doporučuje snížit podíl živočišných bílkovin v potravě, začínají se tyto bílkoviny nahrazovat rostlinnými bílkoviny, a to hlavně bílkoviny ze sóji. Sója obsahuje asi 40–50 % bílkovin. 80–90 % všech bílkovin obsažených v sóji tvoří zásobní bílkoviny. Jedná se o globuliny, které se sráží při pH 4.5–4.8. Patří sem zejména glycinin (40 %), β -conglycinin (28 %) a γ -conglycinin (3 %). Tyto globuliny jsou rozpustné v roztocích solí, ale obtížně rozpustné ve vodě.

Separace sójových bílkovin byla prováděna v kapiláře s lineárním polyakrylamidovým gelem, v přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS-CGE). Tento systém je založen na separaci podle velikosti. Lineární polyakrylamid (LPA) je běžně používaný pro SDS-CE. Má významnou absorbanci, ovlivňující lineární dynamický rozsah a detekční limit UV detektorů, které se často používají pro CE separace SDS-bílkovin. Tyto detektory ale nejsou příliš citlivé vzhledem k vysoké absorbanci některých polymerů. V porovnání s UV detekcí laserem indukovaná fluorescence (LIF) poskytuje nízké pozadí a vysokou detekční citlivost. Pro separaci bílkovin s LIF se musí bílkoviny označit vhodnou fluorescenční barvou, aby mohly být detekovány. Fluorescenční derivatizace poskytuje detekční limity v rozsahu 10^{-8} až $5 \cdot 10^{-10}$, což závisí na molekulové hmotnosti bílkovin. Na označení sójových bílkovin byla použita barva SYPRO Orange od Molecular Probes.

9P-26
OZAŘOVÁNÍ POTRAVIN A LEGISLATIVA V ČR

JAN BORNHORST

Artim, spol. s r.o., Radiová 1, 102 27 Praha, Česká republika
 e-mail: bornhorst@artim.cz

Ošetření potravin ozářením je metoda mikrobiální dekontaminace potravin, kterou v ČR provádí společnost Artim, spol. s r.o.. Pracoviště poskytující tuto službu musí splňovat a řídit se řadou legislativních opatření. Podle legislativy, platné v současné době, je v ČR možno ionizujícím zářením ošetřovat komodity vyjmenované v příloze 1 Vyhlášky 297/1997Sb. spolu s účelem ošetření povolenou dávkou. Ve skutečnosti jsou zatím ošetřovány tyto komodity: koření, sušené byliny a zelenina, sušené houby. Pro splnění všech legislativních nařízení, byl na pracovišti vybudován systém jakosti, založený na elektronické evidenci ošetřovaného materiálu. Tento

systémem zahrnuje dokumenty HACCP a Program zabezpečování jakosti (PZJ). Pro jeho zavedení bylo nutné vypracovat logiku a podpůrná zařízení pro evidenci a kontrolu materiálu. Pro tento účel byl vybrán systém s čárovými kódy.

9P-27
DISTILLER'S STILLAGE TREATMENT USING
MEMBRANE SEPARATION TECHNIQUES

ROMAN VLČEK, KATEŘINA LAPIŠOVÁ,
VĚRA HÁBOVÁ, MOJMÍR RYCHTERA,
and KAREL MELZUCH*

Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering,
 Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28
 Prague 6, Czech Republic

e-mail: karel.melzuch@vscht.cz

As the cost of wastewater disposal increases more emphasis is being placed upon the recovery and recycling of valuable chemicals contained within these streams. Membrane technology is a more recent development that can be used in conjunction with extraction solvents to extend the range of conditions under which such processes are available.

The separation of distillery grain stillage was carried out on the microfiltration and ultrafiltration ceramic three-channel membranes with pore diameter range from 1.4 μ m to 15 kDa. In separation sequence the ions were recovered from permeates by electro dialysis. The process was evaluated from the point of view of the mass balance and the dynamics (total separation time, the decline of the filtration effort made on the ceramic membranes, fouling effect, etc.). The mathematical model of separation steps was developed and confirmed with experimental results. It was used two-stage electro dialysis method for lactic acid recovery. In the first step lactate was concentrated with desalting electro dialysis. The second step was the electroconversion of sodium lactate to lactic acid by water-splitting electro dialysis. The lactic acid was recovered from model solutions and from fermentation broth.

9P-28
OBRAZOVÁ DATABÁZE POTRAVINÁŘSKÝCH
SUROVIN A VÝROBKŮ

JAN GRUS, FRANTIŠEK PUDIL,
TEREZA ŠIMEČKOVÁ, JIŘÍ DOBRÝ
a JANA DOSTÁLOVÁ

VŠCHT Praha, Ústav chemie a analýzy potravin, Technická 3
 Praha 6 – Dejvice, 166 28, Česká republika
 e-mail: grusj@vscht.cz

Práce využívá technologii firmy Microsoft, ASP.NET (Active Server Pages.NET) a databázového systému Microsoft Access XP, ke sběru dat síťovou technologií (internet a intranet v lokální počítačové síti). Cílem práce je vytvoření komplexního potravinářského informačního systému, určeného ke vkládání textových, numerických a obrazových dat a jejich

prohlížení pomocí internetového prohlížeče.

Byla vytvořena databáze exotického ovoce, ke které bylo naprogramováno vstupní a výstupní rozhraní (uživatelské API), a tak zpřístupněna k prohlížení a doplňování dalších vzorků potravin nebo potravinářských materiálů. Použitým vybavení je osobní počítač s procesorem AMD Athlon XP a nainstalovaným programovým vybavením Windows XP s .NET Framework a databázovým systémem Microsoft Access XP. Aktuální stav databáze je dostupný v intranetu VŠCHT Praha na adrese: <http://senxp.vscht.cz/exoty>. Tato aplikace je využívána pro pedagogické účely.

9P-29 VYUŽITÍ OBRAZOVÉ ANALÝZY PRO POPIS JEČMENŮ A SLADŮ

JIRÍ DOBRÝ, FRANTIŠEK PUDIL a JAN GRUS

*Ústav chemie a analýzy potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 3 Praha 6 – Dejvice, 166 28 Česká republika
e-mail: dobryj@vscht.cz*

Práce se zabývá možnostmi využití metody obrazové analýzy pro hodnocení sladů a sladovnických ječmenů. Metoda obrazové analýzy je založena na softwarovém hodnocení obrazů vzorků digitalizovaných za definovaných podmínek. Výstupy obrazové analýzy poskytují data pro statistické hodnocení získaných morfologických a barevných parametrů vzorků příp. obrazový materiál pro archivaci. Metoda je objektivizací lidského pozorování a zároveň představuje výhody v uchování a porovnání množství výsledků.

Metodou obrazové analýzy byly sledovány 4 odrůdy sladovnických ječmenů od 4 rúných šlechtitelských stanic v ČR (sklizeň 2002) a z nich vyrobené slady Plzeňského typu, vzorky byly poskytnuty společností Tcheconomalt. Cílem experimentu bylo nalezení podmínek metody obrazové analýzy pro maximální diferenciaci zmíněných odrůd na základě morfologických a barevných parametrů jednotlivých zrn a porovnání zrn ječmene a sladu.

Pro snímání byla využita televizní kamera Hitachi HV C20 (Hitachi, Japonsko) a osvětlovací zařízení Kaiser RB 5000DL (Kaiser, Německo). Obraz byl přenesen do počítače pomocí digitalizační karty Matrox Comet (Matrox, Canada) a zpracován s využitím obrazového analyzátoru LUCIA G 3.52a a LUCIA G 4.11 (Laboratory Imaging, s.r.o., Praha, Česká Republika). S využitím programu Statistica 6.0 (StatSoft, USA) a MS Excel XP byla provedena statistická hodnocení.

V závěrech jsou diskutována statistická porovnání vybraných morfologických (především plocha, délka, šířka, obvod a cirkularita zrn) a barevných parametrů (RGB složek digitálního obrazu). Hodnocení je zaměřeno na porovnání zmíněných parametrů mezi ječmeny a slady a to v závislosti na odrůdě i šlechtitelské stanici.

9P-30 ROZDÍLY V CHUTI ČAJOVÉHO NÁLEVU PŘI OSLAZENÍ CUKREM A NÁHRADNÍMI SLADIDLY

**PAVEL KOŠULIČ, JAN POKORNÝ
a ZDEŇKA PANOVSÁ**

*VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: pavel.kosulic@vscht.cz*

V dnešní době hrají náhradní sladidla velkou roli, používají se zejména v nápojovém průmyslu, kde se aplikují ať již ve směsi se sacharosou, či ve směsi více umělých sladidel. K jejich kladům lze přičíst mnohonásobně vyšší sladivost než u sacharosy, tím pádem nižší obsahy v nápojích, a s tím je spojen důležitý ekonomický aspekt jejich použití. Používání náhradních sladidel má také za následek snižování energetického příjmu a snižování příjmu sacharosy, čili další moderní trend v současné výživě. K jejich nevýhodám patří zejména jejich atypická příchut'. Také otázka jejich zdravotní nezávadnosti byla a stále je předmětem mnoha diskuzí. Práce byla zaměřena na dvě náhradní sladidla: aspartam, který je již delší dobu rozšířen a v nápojovém průmyslu hojně používán a v České republice nově povolený neotam (od konce roku 2002).

Jedním z nejrozšířenějších nápojů nejen u nás, ale po celém světě je čaj. V našich podmínkách je zvykem čaj ochucovat především cukrem. Čaj je jak z chemického tak i ze sensorického hlediska velmi složitý systém. Je v něm obsaženo několik set chemických sloučenin. Má svou charakteristickou chuť, pro kterou je vyhledáván a ceněn jako osvěžující nápoj.

Zkoumalo se, zda nebude jeho chuť negativně ovlivněna přidáním náhradních sladidel, a zda tedy nedojde ke ztrátě příznivých sensorických vlastností. Rovněž byl zkoumán účinek na několika černých čajích z různých oblastí světa. Čajové nálevy byly různé silné, konkrétně v koncentracích 1 g a 1.5 g čajových lístků na 100 ml vody.

Aspartam i neotam byly použity v různých koncentracích ve směsi spolu se sacharosou i ve směsi navzájem. Pomocí sensorického panelu byl porovnáván vždy jeden druh čaje různě oslazený a pořadovou zkouškou byla vyhodnocena celková příjemnost chuti a intenzita sladké, hořké a trpké chuti.

9P-31 SLADIDLA A JEJICH VLIV NA VNÍMÁNÍ CHUTI

**ALENA ŠEDIVÁ, ZDEŇKA PANOVSÁ
a MARKÉTA JEDELSKÁ**

*VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: sedivaa@vscht.cz*

Jedním ze současných problémů týkajících se výživy lidí je i vysoký příjem energie. Nadbytečné kalorie získáváme většinou nadměrným konzumem tuků a sacharidů.

Jedním z nejpoužívanějších sladidel je stále sacharosa. Sacharosa je disacharid, který sice dodává pokrmům a nápojům příjemnou chuť, ale také příliš mnoho energie, což může vést ke vzniku obezity. Dalším problémem konzumace nadměrného množství sacharosy může být zvýšená kazivost zubů, kterou trpí velká část našeho obyvatelstva, a také zhoršení průběhu

cukrovky. Z týchto a jistě i mnoha jiných důvodů jsou čím dál více žádané a i průmyslově využívány různé náhražky cukru. V poměrně nedávné době se na českém trhu objevilo nové nevyživové sladidlo neotam vyrobené společností NutraSweet. Jedná se o derivát aspartamu, jmenovitě o *N*-[*N*-(3,3-dimethylbutyl)-*L*- α -aspartyl]-*L* fenylalanin 1-metyl ester.

Toto sladidlo je 6000–10 000-krát sladší než sacharosa a 30–60-krát sladší než aspartam. Stabilita neotamu závisí na pH, vlhkosti a teplotě. Ve vodných roztocích (pH = 2–8) se neotame rozkládá deesterifikací (odštěpení metanolu) a již není sladký. Neotam na rozdíl od aspartamu nedegraduje na fenylalanin a netvoří cyklický dipeptid cyklo-(*L*-aspartyl-*L*-fenylalanin).

V literatuře se uvádí že neotam v podprahových dávkách mění nebo maskuje některé nežádoucí chutě (hořkou, trpkou, chladivou nebo pálivou) nebo může zvýrazňovat chutě některých jiných látek jako př. rostlinných extraktů, esenciálních olejů atd.

Na základě poznatků z literatury bylo provedeno sensorické testování dvousložkových modelových vzorků, a to jak vodných tak etanolových. Byl testován vliv různých sladidel na vnímání hořké (chinin) a kyselé (kyselina citronová) chuti.

Sacharosa měla nejsilnější maskovací účinky na hořkou chuť chininu, ale jen asi prvních 20 s., poté nastoupila sladká chuť aspartamu a potlačila hořkost prakticky stejně jako sacharosa. Nejmenší schopnost maskovat hořkou chuť měl v průběhu celého záznamu intenzity chuti neotam, což bylo nejspíš způsobeno výraznějšími pachutěmi tohoto sladidla, které mohly být vnímány jako hořké.

9P-32

VPLYV ORGANOMINERÁLNÝCH KVAPALNÝCH PŘÍPRAVKŮ NA TVORBU POLYAMÍNŮV V KLASOCH JAČMEŇA JARNÉHO (*HORDEUM VULGARE L.*) V STRESOVÝCH PODMIENKACH

**JANETTE MUSILOVÁ, JUDITA BYSTRICKÁ
a ALENA VOLLMANNOVÁ**

*Katedra chémie, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra, Slovenská republika
e-mail: Alena.Vollmannova@uniag.sk*

V príspevku prezentujeme výsledky stanovenia obsahu putrescínu, spermidínu a sperminu v klasoch jačmeňa jarného po aplikácii troch druhov organominerálnych kvapalných prípravkov: Avit 35 je organominerálny kvapalný prípravok s antistresovými účinkami, Humix Univerzál je lisové a pôdne kvapalné hnojivo, obsahujúce bioaktívne prírodné látky a Biostimul je koncentrovaný vodný roztok aminokyselín, prírodných rastových stimulátorov, vitamínov a základných, sekundárnych a stopových rastlinných živín. Odber vzoriek bezprostredne po intenzívnejších zrážkach (dve tretiny 30 – ročného priemeru za 6 dní, 7. júla 1998) a ich analýza, prezentuje stresový vplyv nadmerného zamokrenia pôdy a prevlhčenia rastlín v nežiadúcom období ich vývinu. Porovnávané sú hodnoty obsahov polyamínov namerané v tomto období s obsahmi polyamínov v ekvivalentnom období vývinu rastlín v r. 2001. Rastliny kontrolného variantu v r. 1998 reagovali intenzívnejším nárastom všetkých foriem polyamínov

(voľné i konjugované). Rozdiely sú v niektorých prípadoch viac ako stonásobné. Výnimkou je obsah voľného putrescínu, keď jeho obsah v r. 1998 bol nižší, než v r. 2001. Dôvodom je pravdepodobne jeho transformácia do konjugovaných rozpustných, či nerozpustných polyamínov. Obdobné správanie nastalo i vo variantoch ošetrených prípravkami Humix Univerzál a Biostimul, keď obsahy všetkých foriem putrescínu, spermidínu i sperminu boli vyššie v r. 1998 než v r. 2001. Variant ošetrený Avitom 35 naznačuje miernu odchýlku v obsahoch polyamínov v porovnaní s variantmi, kde bol aplikovaný Humix Univerzál a Biostimul, keď obsah voľného putrescínu a voľného sperminu bol v r. 1998 nižší než v r. 2001. Reakcia na stres sa prejavila i v pomere obsahu polyamínov vo vzorkách odobratých 1.7.1998 a následne 7. 7. 1998 – teda bezprostredne po intenzívnych zrážkach, ktoré mali odozvu vo zvýšení obsahu voľných i konjugovaných polyamínov kontrolnom variante (obsah voľného sperminu sa zvýšil 374-násobne). Rastliny ošetrené najmä Humixom Univerzál a Biostimul nereagovali takým výrazným zvýšením obsahu polyamínov (Humix Univerzál: 4.15 x zvýšený obsah voľného sperminu, Avit 35: 2,3 x zvýšený obsah voľného sperminu). Separácia benzoylovaných polyamínov sa uskutočnila metódou HPLC.

9P-33

LACTIC ACID FERMENTED VEGETABLE JUICES INOCULATED WITH *LACTOBACILLUS PLANTARUM* AND *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

EVA HYBENOVÁ and MARCELA MALOVÁ

*Department of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic
e-mail: hybenova@chtf.stuba.sk*

In recent years, considerable attention has been given again to the use of bioconserved vegetables in the pursuit of healthy nutrition for people. From this point of view, the production of vegetable juices prepared by lactic acid fermentation is very important. In vegetable juice production, it is possible to use either spontaneous fermentation or to induce fermentation by inoculation with previously selected and proved cultures of lactic acid bacteria. This work presents results of the observations of cabbage juice fermentation after inoculation with *Lactobacillus plantarum* 92H and *Saccharomyces cerevisiae*. D-glucose (1 % and 1.5 %, respectively) was added into juice. Juices were inoculated with *Lactobacillus plantarum* (10^6 cfu cm⁻³) and *Saccharomyces cerevisiae* (10^4 cfu cm⁻³). The samples were fermented for a period 7 days at 20 °C and they were analysed every day.

We aimed to observe the following indicators: pH-value, total acidity with regard to lactic acid, reducing sugars, nitrates, nitrites and ammonia. Sensory evaluation of vegetable juices was also performed. The results showed in both batches of vegetable juices a decrease in pH at all stages of the incubation (at the end of the fermentation below 4.0) and significant growth of total acidity (over 1 g 100 g⁻¹). The results showed drop of reducing sugars. The content of ammonia practically did not change during fermentation. Utilisation of nitrates by

microorganisms was also observed. The utilisation was at the end of fermentation in range 40–60 % to initial content. Together with the determination of nitrates, we observed the content of nitrites. It turned out that their initial and final concentrations were only trace amounts. The odour, taste and flavour of cabbage juices was evaluated by assessors. The juice with addition of 1.5 % D-glucose had evaluated a better taste.

9P-34

KRAJOVÉ ŠPECIALITY VO SVETLE POŽIADAVIEK EÚ

KAMIL CEJPEK a ZUZANA VAJCÍKOVÁ

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovenská republika

e-mail: cejpek@fjpv.umb.sk

Postavenie tzv. krajových špecialít v rámci potravinárskeho priemyslu na Slovensku bolo dlhodobo osobitné a z viacerých príčin aj kontroverzné. Potravinársky priemysel na Slovensku prešiel v nových spoločensko-ekonomických podmienkach veľmi zložitú etapu svojho rozvoja. Po vyše 40-ročnom procese postupnej koncentrácie rozhodujúcich produkčných a spracovateľských kapacít došlo v historicky krátkom čase ku transformácii, ktorá má pre potravinársky priemysel na Slovensku v tomto období jeho rozvoja predovšetkým negatívne dôsledky. Konceptia založená na sústreďovaní spracovateľských kapacít do centier krajov a okresov nebola vo

svojej podstate nereálna, mala zmysel tak ekonomický, ako i technologický.

Koncentrácia produkcie priniesla aj riziká spočívajúce v chýbajúcej konkurencii, vysokej pravdepodobnosti vyradenia významnej výrobnéj kapacity v prípade porúch strojných zariadení, či iných nepredvídaných okolností. Čiastočne bol narušený systém výroby krajových špecialít, ktoré mali na Slovensku už svoju dlhoročnú tradíciu. Politicko-spoločenské zmeny na začiatku 90-tich rokov so sebou priniesli aj atomizáciu rozhodujúcich potravinárskych odborov do menších výrobných kapacít na úrovni regiónov s cieľom skrátiť cestu suroviny na spracovanie od jej produkčného ku spracovateľskému miestu. Tak vzniklo v priebehu piatich rokov okolo 250 nových malých pekární, asi 50 spracovateľských minimliekárni, rovnaký počet bitúkov, aktivizovalo sa veľké množstvo výrobcov cestovín, vznikli ďalšie cukrárske a lahôdkárske výroby. Aj takto sa vytvorili nové podmienky pre rozvoj produkcie regionálnych špecialít, ako je typická slovenská bryndza, parené syry a kyslomliečne výrobky, rôzne druhy klobás, ale aj špeciálnych druhov chleba s rídkom varených zemiakov, kukuričnej a jačmennej múky, cukrárskych špecialít, trh vína obohatili o nové značkové produkty desiatky vinárov.

Základnou úlohou v oblasti produkcie potravín na Slovensku je v súčasnom období harmonizácia podmienok pre výrobu a distribúciu v súlade s požiadavkami bežnými v krajinách EÚ. Pôjde najmä o dodržanie základných pravidiel hygieny a sanitácie v celej škále činností, ktorých výsledkom budú bezpečné potraviny. K tomuto pozitívne prispieva už prijatá legislatíva a najmä dynamicky dopĺňaný Potravinový kódex SR.

10L-01 JADROVÉ TECHNOLOGIE A ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

VASIL KOPRDA

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: koprda@cht.f.stuba.sk*

Energiou sa človek významne oslobodzuje od závislosti na prírode. Energia patrí k základným potrebám človeka. Odvislý je od nej aj ekonomický rast a od spôsobu jej výroby aj zdravie človeka.

Ak budú pokračovať súčasné trendy vo využívaní energie, môže do roku 2020 vzrásť celosvetový dopyt až o 50 % a do roku 2050 sa môže zdvojnásobiť¹. Rast svetovej spotreby elektrickej energie, ktorá je podstatnou zložkou ekonomického rozvoja, bude ešte výraznejšia a do roku 2050 sa približne strojnásobi.

Fosílna palivá – uhlie, ropa a plyn – v súčasnosti pokrývajú viac ako 85 % svetovej spotreby energie a počas ďalších desaťročí budú naďalej dominovať. Očakáva sa, že celosvetové emisie oxidu uhličitého vzrastú z 21 miliárd ton v roku 1990 na 36 miliárd ton v roku 2020.

Aby sa dosiahlo skutočné znižovanie emisií oxidu uhličitého, bude treba prijať a realizovať viaceré opatrenia, ako sú úspory energie v rozvinutých krajinách, zvýšené využívanie zdrojov energie, ktoré nespália fosílna palivá, využívanie CO₂ ako recentnej uhlíkatej suroviny a vývoj technológií na likvidáciu CO₂. Pravdepodobne najdôležitejším faktorom je obmedzenie dopytu po energii v rozvinutých ekonomikách prostredníctvom zvýšenia energetickej účinnosti spotrebičov, úsporných opatrení a zmien v chovaní sa spotrebiteľov. Je tiež potrebné zvýšiť podiel energetických zdrojov neemitujúcich uhlík, vrátane obnoviteľných zdrojov a jadrovej energie.

Najvýznamnejším obnoviteľným zdrojom sú v súčasnosti hydroelektrárne, ktoré dodávajú asi 18 % elektrickej energie vo svete, ale perspektívy rozširovania výkonu vodných zdrojov sú obmedzené. Získavanie elektriny zo slnečného žiarenia a vetra nadobúda stále väčší význam, ale nedá sa očakávať, že by tieto zdroje prevzali pokrytie dopytu po základnom zaťažení, lebo sú nesústavné a neschopné hromadne skladovať elektrickú energiu.

Zdrojom energie s nepatrnými emisiami oxidu uhličitého je jadrová energetika. Po viac ako štyroch desaťročiach rozvoja teraz pokrýva asi 17 % svetovej spotreby elektriny. Ročne zabráni emisiam 2.3 miliardy ton CO₂ v porovnaní s uhlím.

Jadrová energetika má za sebou už viac ako 10 tisíc reaktorových rokov komerčnej prevádzky, pričom nebol pri prevádzke stratený ani jediný ľudský život, vynímajúc 32 preexponovaných požiarnikov pri černobyľskej nehode. Národné aktivity a medzinárodná spolupráca, osobitne prostredníctvom Dohovoru o jadrovej bezpečnosti MAAE, monitorujú bezpečnostnú situáciu a navrhujú ďalšie progresívne zlepšenia.

Jadrové odpady, ktoré vyvolávajú predstavu potenciálneho ohrozenia, sú dočasne skladované tak, aby nemohli spôsobiť žiadne ohrozenie ľudského zdravia. Pre trvalú likvidáciu

jadrových odpadov predstavuje vhodnú technológiu ich geologické uloženie. Vo svete sa začínajú budovať prvé trvalé úložiská jadrových odpadov (Loviisa-Okiluoto, Yucca Mountains). Významné kapacity výskumu a vývoja sa venujú hľadaniu spôsobov na znižovanie množstva a dlhodobej toxicity odpadov, ktoré majú byť natrvalo likvidované. Riešenie odpadov predstavuje nielen ich definitívne uloženie, ale aj transmutácia dlhodobých rádionuklidov fyzikálnou technológiou ADTT.

Jadrová energetika a osobitne vysokoteplotné reaktory predstavujú veľmi príťažlivý spôsob na produkciu veľkého množstva vodíka bez emisií uhlíka. Boli by lacnejšie než doterajšie zdroje výroby vodíka, navyše bezprostredne umožnia čiastočne zredukovať aj oxid uhličitý na oxid uhoľnatý, z ktorého možno vyrábať uhl'ovodíky, nielen ako palivá, ale aj plasty, organické medziprodukty, liečivá a pod.

Jadrová energetika je v mnohých krajinách ekonomicky konkurencieschopná iným zdrojom. Pre nové elektrárne sú rozhodujúcim faktorom investičné náklady, kým palivové a iné prevádzkové náklady sú pomerne malé. Vybudované jadrové elektrárne môžu vyrábať elektrinu za predvídateľné náklady takmer bez vplyvu fluktuácií cien paliva. Pre zníženie nákladov je podstatné, aby doba prevádzky reaktorov bola čo najdlhšia, pri neustálom zvyšovaní ich bezpečnosti.

Jadrová energia je trvalo udržateľnou energetickou alternatívou². Jej palivové zdroje je možné ľahko predĺžiť na stovky rokov s použitím už preukázanej „množivej“ technológie. Navyše je možné ako jadrové palivo používať aj tórium.

Pre Európu, ktorá dováža okolo 50 % energie a počas ďalších desaťročí bude dovážať ešte viac³, je jadrová energetika dôležitým stabilizačným faktorom pri obmedzovaní zraniteľnosti hospodárstva dovozmi a cenovými výkyvmi. To isté platí pre Slovensko, kde jadrové elektrárne vyrábajú dnes 55 % elektrickej energie.

Jadrová energetika je jedným z najvhodnejších zdrojov pre zabezpečovanie väčšieho množstva energie so súčasným znižovaním emisií uhlíka, a sme presvedčení, že bez nej nie sú možné v súčasných podmienkach iné vhodné komplexné riešenia. Predpokladáme, že veda dospeje k riešeniu výroby energie uvoľňujúcej sa pri zlučovaní jadier ľahkých prvkov. Zatiaľ však toto riešenie nie je k dispozícii a rozvoj výroby energie v jadrových elektrárnach je najvhodnejšou alternatívou. Vytvárajú sa preto nové typy reaktorov, vyznačujúce sa vyššou bezpečnosťou a lepšou ekonomikou. Dochádza k renesancii jadrovej energetiky.

Autor vyjadruje vďaka za finančnú podporu grantou VEGA č.2/2049/22.

LITERATÚRA

1. IEA, World Energy Outlook, December 2002.
2. *A fresh look at nuclear power.* EURATOM STC Report EUR 19786EN, 2001.
3. *International Energy Outlook 2003.* Energy Information Administration, US DOE.

Table I The lead intake of adults with mixed diet in Germany varying with time and sex ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dry matter)

n,n ⁵⁾	Year	WOMEN		MEN		p ²⁾	% ¹⁾
		s	x	x ⁴⁾	s ³⁾		
294, 294	(1992)	21	22	24	20	> 0.05	109
217, 217	(1996)	16	19	19	16	> 0.05	100
p 1992:1996		< 0.05		< 0.01			
1992 = 100 %		86		79			-

¹⁾ women = 100 %, men = x %; ²⁾ p = significance level of the t-test according to Student; ³⁾ s = standard deviation; ⁴⁾ x = arithmetic mean; ⁵⁾ n = number

Table II Lead balance of adults with mixed diet (n 147; 147)

Parameter	Women	Men	p	%
Intake, $\mu\text{g day}^{-1}$	20.0	22.7	> 0.05	114
Faeces, $\mu\text{g d}^{-1}$	13.7	12.5	> 0.05	91
Excretion				
Urine, $\mu\text{g d}^{-1}$	8.1	9.2	> 0.05	114
Faeces, %	63	58		
Urine, %	37	42		
Apparent absorption, %	32	45	-	
Balance				
$\mu\text{g d}^{-1}$	-1.8	+1.0		
%	-9.0	+4.4		

10L-02

LEAD IN THE FOOD CHAIN – LEAD INTAKE AND BALANCE OF MAN

M. ANKE, M. SEIFERT, and R. MÜLLER

*Institute of Nutrition and Environment, Friedrich Schiller University Jena, Am Steiger 12, 07 743 Jena, Germany
e-mail: carmengalambos@hotmail.com*

The world consumption of lead was 6.3 million tonnes in 1998. Emission of lead to the environment and in the food chain of animal and man have emanated from various sources. The principle objective of the study was the assessment of lead intake of man via food by means of the duplicate portion technique and the basket method.

The lead content was estimated by means of graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS 3030 HGA 400, AS 40 Perkin Elmer) with boric acid as modifier, and "ARC/CL HDP, Total Diet Reference Material". The investigations were carried out in 1466 samples of water and foodstuffs, 118 samples of animals, 1022 duplicates and 105 samples of urine, faeces and blood serum. For the examination of the lead intake of people with mixed diets, 10 test groups of at least 7 women and 7 men, were available, which collected exact daily duplicate portions of all foods and beverages, which they consumed on 7 consecutive days. The balance study was carried out with three populations. Following WHO recommendations, the lead intake of adults was calculated with the basket method.

The lead concentration of several species of plants or parts of plants in Germany without special pollution varied between 72 and 267 $\mu\text{g Pb kg}^{-1}$ dry matter in seeds of wheat and lettuce respectively. Invertebrates of the same regions accumulated between 650 $\mu\text{g Pb}$ (edible snail) and 7613 $\mu\text{g Pb kg}^{-1}$ dry matter (earth-worm). Mice, voles and shrews stored between 220 and 2370 $\mu\text{g Pb kg}^{-1}$ dry matter.

In foodstuffs, high concentrations of lead were found in vegetables and especially in mushrooms. Plant foodstuffs supply 60 % and 50 %, animal foodstuffs 26 and 29 %, and beverages 14 % and 21 % of the lead intake of German men and women, respectively.

The lead consumption of adults with mixed diet measured with the duplicate portion techniques amounts, after the reunification of Germany, to 22 to 24 $\mu\text{g day}^{-1}$ on a weekly average and decreased in the following four years by about 15 to 20 % (Table I). The measured lead intake in Germany is low and corresponds to less than 10 % of the provisional tolerable weekly intake value.

The calculation of the lead intake by means of the basket method overestimated the lead consumption by about 15 to 60 % (mean: 30 %). The calculation of the trace element intake is generally not acceptable.

Season (summer, winter), age, body weight and sex do not influence the lead intake.

The apparent absorption rate of lead was high (approximately 40 %), the balance was equalized (Table II). The danger of a nutritional lead loading of Central Europeans is very low in the new century.

10L-03 CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS IN RELATION TO SOIL HYGIENE

**JÁN TOMÁŠ, ALENA VOLLMANNOVÁ,
TOMÁŠ TÓTH, PETER LAZOR,
and JANETTE MUSILOVÁ**

*Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Science, Slovak Agricultural University, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovak Republic
e-mail: Jan.Tomas@uniag.sk*

Total content of Zn, Cu, Pb, and Cd in eight Slovakian soil subtypes as well as their determination after extraction in 2 mol dm⁻³ HNO₃, or extraction in 0.05 mol dm⁻³ EDTA or in 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂ are discussed. The reference values A-0.8 mg Cd kg⁻¹ and A₁-0.3 mg Cd kg⁻¹ are exceed in Haplic Chernozems, Stagnic Gleysols and Gleyic Fluvisols. The evaluation of the Cd content in the soil profile according to the results of determination in the pedological probe shows that there is an even distribution of Cd and other heavy metals and this situation eliminates the anthropogenic influences in the evaluated lowland regions of Slovakia. The load is estimated by the higher content of Cd, Cu, and Zn. The exceeding of the highest admissible Cu for the sanitation (500 mg kg⁻¹) of the total content of Cu is connected with immission of smelter plant Kovohuty Krompachy as well as the existence of the natural endogenic anomalies of Stredny Spiš and the traditional mining activity. It is valid for Cu and the high content of Zn as well as for the high exceeding of reference values A and A₁ which are determined for Cd. According to the above mentioned results we think that if we want to evaluate the highest admissible values of hazardous substances, it will be necessary to take into consideration the natural background influenced by mineralogical and texture properties of soils by drafting differentiated soil limits which can express the soil differences without geochemical extremes and soils with alkalic rocks as well as soils with acid rocks. The extractability for individual extractants is evident:

2 mol dm⁻³ HNO₃ : Cu > Cd > Pb > Zn > Cr; 0.05 mol dm⁻³ EDTA : Cu > Cd > Pb > Zn > Cr ; 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂ : Cd > Cu > Pb > Zn > Cr.

It is necessary to emphasise differences in solubility between the highly contaminated eutric Cambisols of Stredny Spiš and other analyzed soils. The different solubility is in extractants and heavy metals except for the solubility of Cr in 0.05 mol dm⁻³ EDTA and 0.01 mol dm⁻³ CaCl₂. It is probably connected with the high portion of heavy metals of immissional origin.

10L-04 THE AFFECTION OF INTAKE OF SOME MICRONUTRIENTS BY GRAIN OF BEAN GROWN ON EXTREMELY ACID SOIL

**ALENA VOLLMANNOVÁ^a, TOMÁŠ TÓTH^a,
JÁN TOMÁŠ^a, and KLAUDIA JOMOVÁ^b**

*^aDept. of Chemistry, Fac. of Biotechnology and Food Science, Slovak Agricultural University, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovak Republic, ^bDept. of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Constantine the Philosopher University, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovak Republic
e-mail: Alena.Vollmannova@uniag.sk*

The soil as a starting place for input of risk substances into a human food chain is continually monitored in our country. The danger of risk heavy metal input into the food chain is enhanced especially in acid soils. Stredny Spiš is one of 9 risk regions of the Slovakia with soils affected by acid pollutants and also by heavy metals. This contribution presents results from vegetation pot trial realised with using of extremely acid soil from this region. The determined Cu content in soil was about 27 % higher than the indication value (soil contamination was analytically confirmed) and Cr soil content was below the background value. The influence of minimalization methods (the increasing of soil sorption capacity by addition of zeolite – B variant and lignite – C variant) on contents of Cu and Cr in grain of bean was studied and compared with legislative limits given in Food-stuffs Codex of the Slovak Republic. The Cu contents were decreased in B and C variants (5 %, resp. 12 %) and were below the limit value in all variants. The Cr content was decreased in both of B and C variants too (18 %, resp. 14 %). Despite of this fact the determined Cr contents were still 1.3 resp. 1.35 times higher than the legislative given limit value. The obtained results show the necessity to monitor the contents of micronutrients whose can be toxic at their enhanced concentrations in plants in relationship to soil properties, heavy metal soil contents and the species of grown plant.

10L-05 POLYETHOXYLOVANÉ ALKYL FENOLY A JEJICH BIODEGRADABILITA

**HANA PTÁKOVÁ, VLADIMÍR SÝKORA
a PAVEL PITTEK**

*Ústav technologie vody a prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: hana.ptakova@vscht.cz*

Alkylnolpolyethoxyláty (APnEO) jsou typem neionogenních tenzidů, který nachází uplatnění v řadě průmyslových aplikací. APnEO se vyskytují zpravidla ve směsích s určitou distribucí polymerních homologů o různém počtu oxyethylenových skupin (EO) v molekule a izomerů s různě rozvětveným alkylovým řetězcem. Nejrozšířenější jsou nonylfenolpolyethoxyláty (NPnEO). Biodegradace NPnEO na ČOV je obvykle neúplná a vede k lipofilním metabolitům, které

jsou z hlediska toxicity, bioakumulace a biologické stability problematičtější než výchozí sloučeniny a představují riziko pro životní prostředí, do něhož vstupují převážně prostřednictvím odtoků z ČOV (cit.^{1,2}).

Vybrané adukty nonylfenolu byly podrobeny následujícím testům biologické rozložitelnosti: testu BSK dle ČSN ISO 10707 a Zahnovu-Wellensovu testu dle ČSN EN ISO 9888. Na základě testu BSK lze jako látky biologicky rozložitelné hodnotit NP10EO a NP15EO. Nízkoethoxylované NPnEO podléhaly pouze částečnému rozkladu, který je navíc podmíněn adaptací mikroorganismů. Zahnův-Wellensův test prokázal potenciální biodegradabilitu NP10EO a NP15EO.

Lze konstatovat, že s rostoucím počtem oxyethylenových jednotek v molekule roste tendence k biodegradaci NPnEO. Zatímco NP10EO a NP15EO podléhají rozkladu poměrně snadno a rychle, biologickou rezistenci NP1EO a NP2EO nelze uspokojivě překonat ani dlouhodobou adaptací mikroorganismů.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 203/03/1028.

LITERATURA

1. Ahel M., Hršák D., Giger W.: Environ. Contam. Toxicol. 26, 540 (1994).
2. Ahel M., Giger W., Koch M.: Wat. Res. 28, 1131 (1994).

10L-06

PERSPEKTIVY SPALOVÁNÍ KOMUNÁLNÍCH A NEBEZPEČNÝCH ODPADŮ V ČESKÉ REPUBLICE

JOSEF VEJVODA a PETR BURYAN

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, 166 28 Praha 6 Technická 5, Česká republika

e-mail: Josef.Vejvoda@vscht.cz, Petr.Buryan@vscht.cz

V souvislosti s přijetím do Evropské unie (EU) vzrostly požadavky jak na technickou úroveň, tak i na množství spalovaných odpadů. Evropská unie požaduje omezit ukládání biologicky rozložitelných komunálních odpadů (KO) na skládky o 65 % do roku 2016 v porovnání se stavem 1995 a současně zakazuje ukládat veškeré kapalné, hořlavé, výbušné a korozivní odpady na skládky. Směrnice 2000/76/EC o spalování a spoluspalování odpadů umožňuje jejich spalování odpadů při výrobě výrobků společně s palivy.

Spalování odpadů dosud kladlo mírnější požadavky na spalovny KO (směrnice 89/369/EEC) a přísnější na spalování nebezpečných odpadů (NO) (směrnice 94/67/EEC). Platnost těchto dvou směrnic končí pro stávající spalovny dnem 28. 12. 2005, kdy vstupuje v plnou účinnost směrnice 2000/76/EC o spalování a spoluspalování odpadů, která sjednocuje podmínky pro spalování jak KO, tak i NO.

Nový zákon o ovzduší 86/2002 Sb. požaduje, aby všechny stávající spalovny odpadů byly uvedeny do souladu s platnou legislativou unie do 1. 1. 2003. Protože stávající požadavky české legislativy na spalovny KO jsou v principu shodné

s platnou směrnicí 89/369/EEC, nové podmínky podle směrnice 2000/76/EC budou muset splňovat do 28. 12. 2005. Spalovny NO odpadů však vesměs nevyhovují směrnici 94/67/EC a pokud by měly být i nadále provozovány, musí vypracovat plán na snižování emisí s tím, že předepsané podmínky ochrany ovzduší musí splnit nejpozději do 31. 12. 2003. Nové spalovny musí plnit stanovené podmínky dnem uvedení do provozu.

V České republice jsou v současné době v provozu 3 spalovny komunálního odpadu (Praha, Brno, Bratislava) a cca 80 spaloven nebezpečného a ostatního odpadu. Splnění požadavků nové české legislativy požaduje pro spalovny NO přísnější emisní limity, automatické blokování přívodu odpadu do spalovacího zařízení, pokud nejsou dodrženy předepsané podmínky spalování, a pro spalovny NO o výkonu do 1 t h⁻¹ odpadu pak i doplnění emisního monitoringu o prach, SO₂, celkového organického uhlíku, HCl a později i o NO_x. Mimo to nutno splňovat emisní limity pro PCDD a PCDF.

Ve světle požadavků na omezení skládkování odpadů porostou nároky na spalování odpadů, resp., kde je to možné, i jejich kompostování. Provedené analýzy naznačují, že při plném využití stávajících kapacit spaloven KO bude nutno v letech 2010–2020 uvést do provozu další kapacity pro spalování cca 1.0–1.3 milionu tun KO (cca 10–13 spaloven à 100 kt ročně nebo menší počet větších kapacit) a postavit řadu nových kompostáren.

U spaloven NO, které dnes mají nedostatek odpadů v důsledku nízkých nákladů na skládkování, lze očekávat, že značné množství stávajících instalovaných kapacit zanikne, převážně z ekonomických důvodů. Je třeba počítat s tím, že značné množství spalitelných odpadů bude spáleno v cementárnách a hutích, kde nahrazují část potřebných nákladných paliv, čímž snižují náklady na provoz, zatím co spalovny musí pokrýt své náklady příjmem za spálený odpad.

10L-07

VÁPENNÝ HYDRÁT JAKO EKOLOGICKY VÝZNAMNÝ SORBENT

**TOMÁŠ SVĚRÁK^a, KAMIL WICHTERLE^b
a LENKA GACHOVÁ^a**

*^aVysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bVysoká škola báňská – Technická universita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika
e-mail: sverak@fch.vutbr.cz, kamil.wichterle@vsb.cz*

Využívání vápenného hydrátu k sorpčním účelům je v současnosti velmi častým způsobem použití tohoto materiálu a aplikace tohoto druhu začínají již převažovat nad aplikacemi klasického použití vápenného hydrátu ke stavebním účelům. Vápenný hydrát hraje dnes velmi významnou roli především v aplikacích kontroly znečištění ovzduší - používá se k odstraňování kyselých plynů, hlavně oxidu siřičitého (SO₂) a chlorovodíku (HCl) z kouřových plynů při použití at' již v mokřích, polosuchých nebo mokrosuchých technologiích. V přednášce bude přiblížen normotvorný proces posuzování kvality sorbetu na bázi vápenného hydrátu a ukázány některé výsledky, kterých bylo s tímto sorbetem dosaženo v polosuchých technologiích při provozních zkouškách odsířování kouřových plynů spalovacích kotlů střední velikosti.

10L-08
UNBURNED CARBON FROM CZECH COAL – FIRED
POWER STATIONS

LUCIE BARTOŇOVÁ and **ZDENĚK KLIKA**

*Technical University in Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33
 Ostrava-Poruba, Czech Republic
 e-mail: lucie.bartonova@vsb.cz*

The combustion performance and the level of unburned carbon in ash are important factors affecting the operation of coal-fired power stations. Thus, presence of unburned carbon in solid coal combustion products represents a loss of efficiency. In Czech Republic about 1.0–1.5 million tonnes of unburned carbon is produced annually during the coal combustion in both large power stations and in small local combustion facilities. This is the reason why unburned carbon is intensively studied. Another good reason why attention is paid to this material is the fact that mercury capture on fly ash (during the coal combustion) has been attributed to the very carbon contained in fly ash. Thus, the research is conducting also in the field of trace elements content in unburned carbon particles.

The objective of the contribution was the study of unburned carbon particles separated from bottom ash collected at two Czech power stations equipped with circulating fluidised bed during the combustion of bituminous coal and lignite at 40 % and 100 % boiler output. Unburned carbon content (in both the power stations) was around 1 %. At 40 % output the percentage of carbon in ash was lower than at 100 % output due to more effective burnout.

Prior to the comparison of the element content in unburned carbon and the parent coal, mass fractions of the elements were normalized to the same ash content in the samples. It was found that behaviour of the elements during the combustion showed a similar trend in both the power stations – a depletion of volatile elements (Hg, Br, Se, As, Cl, and S) in unburned carbon compared to coal was observed. The depletion was in both the plants more significant at 40 % boiler output when burnout of coal particles was more effective.

Laser ablation – ICP-MS method was used for the study of the elemental distribution within the unburned carbon grain (with thin light margin) separated from bottom ash. It was found a depletion of volatile elements (S, As, Ni, Hg, and Pb) in marginal parts of the particle, while Al was enriched there due to burnout of more volatile substances. Content of Cr, K, V, and Cu did not showed any change within this unburned carbon particle.

Authors would like to acknowledge Grant Agency of Czech Republic for funding for this work that has been provided by the project no. GA 101/03/1402.

10L-09
VÝROBA A SPALOVÁNÍ PALIVA NA BÁZI
ČERNOUHELNÝCH KALŮ

DANIEL TENKRÁT, ONDŘEJ PROKEŠ,
KAREL CIAHOTNÝ a VIKTOR TEKÁČ

*Fakulta technologické ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Ústav
 plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166
 28 Praha 6, Česká republika
 e-mail: daniel.tenktrat@vscht.cz*

Množství černouhelných kalů nacházejících se v kalových rybnících v celém ostravsko – karvinském regionu je odhadován na cca 10 až 15 mil. tun. Složení kalových rybníků je nerovnoměrné, neboť kromě surových černouhelných kalů z úpravárenských zařízení obsahují také fuguáty z odstředivek a elektrárenské popílky.

Po desetiletí byly kaly využívány v domácnostech ostravsko – karvinském regionu jako méně hodnotné palivo. Při jejich spalování vznikaly značné emise, především CO, SO₂ a organických látek. Proto bylo před lety přímé spalování černouhelných kalů zakázáno.

Producentům černého uhlí ukládají orgány ochrany životního prostředí povinnost ekologicky likvidovat produkované kalové vody (zavedení hyperbarické filtrace a uzavření kalového okruhu), resp. provést i sanaci stávajících kalových rybníků. Z tohoto důvodu se hledají další vhodné způsoby likvidace či využití kalů, které by byly ekonomicky přijatelné pro producenty kalů a zároveň šetrné k životnímu prostředí.

Cílem tohoto projektu bylo připravit palivo vykazující nízké hodnoty emisí, které by bylo vhodné pro spalování ve spalovacích zařízeních nízkého výkonu, tedy palivo určené především pro obyvatelstvo. První část projektu byla zaměřena na technologii přípravy pevného paliva ze surového kalu, nalezení vhodného pojiva a aditiva tak, aby nové palivo mělo vhodné mechanické vlastnosti. V druhé části projektu byly vyhodnocovány emisní charakteristiky nově připraveného paliva. Výsledky byly vyjádřeny jako emisní faktory a byly porovnány s ostatními, v praxi běžně používanými palivy.

10L-10
INFLUENCE OF Cu(II) COMPLEXES WITH
IMIDAZOLE LIGANDS ON ALGA *SCENEDESMUS*
***QUADRICAUDA* PHYSIOLOGY**

AGÁTA FARGAŠOVÁ^a, ANNA MAŠLEJOVÁ^b,
and IVETA ONDREJKOVIČOVÁ^b

*^aDepartment of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of
 Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava,
 Slovak Republic; ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty
 of Chemical and Food Technology, Slovak University of
 Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
 e-mail: fargasova@fns.uniba.sk, maslejov@chtf.stuba.sk,
 iondrejk@cvt.stuba.sk*

During the tests the chronic effects of Cu(NO₃)₂ and Cu(II) cyanato-complexes with biologically active heterocyclic

imidazole ligands expressed as inhibition of alga growth, chlorophyll *a* and *b* contents in alga *Scenedesmus quadricauda* have been studied. The accumulation of Cu in alga cells was also determined. The corresponding IC₅₀ values of Cu for growth inhibition varied in the range of 1.2–3.4 mg dm⁻³ and in the ranges of 2.4–5.8 mg dm⁻³ for Chl*a* and 1.7–7.0 mg dm⁻³ for Chl *b*. The inhibitory orders were: for alga growth and Chl*b* content: Cu(NO₃)₂ > Cu(NCO)₂(imidazole)₂ > Cu(NCO)₂(2-methylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂ (1,2-dimethylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂ (2-methylbenzimidazol)₂; for Chl*a* content: Cu(NO₃)₂ > Cu(NCO)₂(2-methylbenzimidazole)₂ > Cu(NCO)₂ (1,2-dimethylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂(2-methylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂(imidazole)₂. For copper accumulation from cultivation media with tested compounds (1.0 mg dm⁻³ medium) was after 15 days cultivation the following rank order arranged (from the highest to the lowest Cu amount accumulated): Cu(NCO)₂(imidazole)₂ = Cu(NO₃)₂ > Cu(NCO)₂ (2-methylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂(1,2-dimethylimidazole)₂ > Cu(NCO)₂(2-methylbenzimidazole)₂.

This study was supported by the Grants No. 1/0100/03, 1/9251/02, 1/9252/02 from the Scientific Grant Agency and COST Action 837.

10L-11 HOW SE INFLUENCES TOXICITY AND ACCUMULATION OF SOME HEAVY METALS (Cd, Zn, Cu, Pb) IN *SINAPIS ALBA* YOUNG SEEDLINGS

AGÁTA FARGAŠOVÁ

Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: fargasova@fns.uniba.sk

The aim of the study was to investigate how selenium influences toxicity of Cd, Zn, Cu, and Pb when metals are applied in pair combinations. As a model subject *Sinapis alba* L. seedlings were used. The phytotoxicity of single metals and their pairs was determined as root growth inhibition and chlorophyll *a*, *b*, and carotenoids production. The metal accumulation was determined using AAS methods.

The inhibitory effect of single metals on root prolongation of *S. alba* was expressed as IC₅₀ values and their 95% confidence intervals. On the basis of these values metals can be arranged in a rank order of inhibition as follows: Cu>Se>Cd>Zn>>Pb. When the photosynthetic pigments production was determined the lowest inhibitory effect on all pigment types had Se. The accumulated amount of metals from hydroponic solution into the roots and cotyledons decreased in the order Pb>Zn>Cd>Se>Cu.

When bilateral relations between Se and other metals tested were observed the following conclusions can be done: - for root growth inhibition: Se had indifferent effect to all other metals on root prolongation; - for photosynthetic pigments production: Se in all combinations indicated antagonistic effect to all metals tested and reduced their unfavourable effects on all pigments production; - for metal accumulation in the roots and cotyledons: Se stimulate only Cd accumulation in the roots,

while in cotyledons inhibited accumulation of Cd, Zn and Pb and has indifferent effect on Cu accumulation.

This fact indicates that Se generate some barriers for metal transfer from the roots to underground plant parts. Accumulation of Se in the roots was stimulated by Cd and Zn and weakly also by Pb and Cu.

This study was supported by the grant VEGA No. 1/0100/03 and COST Action 837.

10L-12 GRAVITAČNÉ PRAŠNÉ SPADY A ICH INTERAKCIE SO ŽIVOTNÝM PROSTREDIEM

ERIKA KRAKOVSKÁ a DAGMAR REMETEIOVÁ

^aTechnická univerzita, Katedra chémie Hutnickej fakulty, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: Erika.Krakovska@tuke.sk, remetei@tuke.sk

Prachové častice v ovzduší je možné z ekologického hľadiska rozdeliť na polietavý prach a gravitačný prašný spad. Polietavý prach je tvorený časticami s priemerom menším ako 1 μm. Jeho sedimentačná schopnosť je minimálna a doba zdržania sa v atmosfére je oveľa dlhšia ako u častíc gravitačného prašného spadu. Koncentrácia poletavého prachu vyjadrená v μg m⁻³ predstavuje úroveň znečistenia ovzdušia. Gravitačný prašný spad je tvorený časticami s priemerom väčším ako 10 μm, s vysokou sedimentačnou schopnosťou a krátkou dobou zdržania sa v ovzduší. Množstvo zosedimentovaného spadu vyjadrené v g m⁻² za 30 dní je hodnotiacim kritériom úrovne znečistenia pôd alebo rastlinných porastov.

Tuhé atmosférické častice majú rôzne chemické zloženie v závislosti od ich zdroja. V oblastiach s rozvinutou priemyselnou výrobou býva povrch prachových častíc často obohatený rôznymi formami toxických prvkov. Prachové častice po dopade na okolitú pôdu sa stávajú jej súčasťou a sú vystavené rovnakým podmienkam ako ostatné súčasti pôdy. Je možné predpokladať, že určitý podiel z celkového obsahu prvkov, ktorý je viazaný v pohyblivých formách, sa z prachových častíc môže dostávať do pôdy. Izoláciu takýchto foriem prvkov sa zaoberá frakcionačná analýza. Frakcionácia je proces klasifikácie analytu alebo skupiny analytov z celkovej vzorky podľa rozdielnych fyzikálnych (napr. veľkosť, rozpustnosť, morfológia) alebo chemických (napr. väzbovosť, reaktivita) vlastností¹.

Na izoláciu rôzne pohyblivých (mobilných aj mobilizovateľných) foriem prvkov vo frakcionačnej analýze pôd sú používané jedнокrokové aj viackrokové extrakčné postupy. Za predpokladu, že prachové častice sa stávajú súčasťou pôdneho systému je možné tieto postupy aplikovať aj na vzorky gravitačných prašných spadov. Z dôvodu rozdielnosti zloženia matrice spadov a pôd, pri frakcionácii spadov nie je však nutné aplikovať časovo a finančne náročnú viackrokovú extrakciu, ktorá je uzančným postupom užívaným na hodnotenie biopristupnosti prvkov.

Z hľadiska pohyblivosti v pôdnom systéme sú najnebezpečnejšie mobilné formy prvkov, t.j. vodorozpusťné a ionovymeniteľné, ktoré sú pohyblivé za normálnych pôdnych

podmienok. Vodorozpustné formy môžu dokonca priamo vstupovať do rastlín a nemusia byť zmyté do pôdy². Mobilizovateľný obsah prvkov, predstavuje potenciólnu zásobu prvkov, ktoré môžu byť mobilizované zmenou pôdno-ekologických podmienok³.

Činidlá používané na jednorázovú extrakciu je možné rozdeliť na základe ich extrakčného účinku do troch skupín. Najslabší extrakčný účinok má voda a roztoky solí (0.05–0.1 M CaCl₂, 0.1 M NaNO₃, 0.1 M Mg(NO₃)₂, 1 M NH₄NO₃...). Tieto činidlá sú používané na izoláciu mobilných foriem prvkov. Výraznejší extrakčný účinok majú extrakčné činidlá na báze organických komplexov (Na₂EDTA, DTPA, EDTA...) slúžiace na extrakciu mobilizovateľných foriem t.j. mobilných foriem a foriem prvkov organicky viazaných na uhlíkaty. Najsilnejšími extrakčnými činidlami sú anorganické kyseliny (HNO₃, HCl), ktoré umožňujú izoláciu tých foriem prvkov, ktoré môžu byť pohyblivé v prípade ekologickej havárie, teda maximálne potenciálne mobilizovateľný obsah prvkov.

Pôdy v oblastiach s rozvinutou priemyselnou výrobou sú zaťažené zvýšenou prašnosťou, čím sa zvyšuje aj riziko ich kontaminácie. Umiestnením odberového stanovišťa v blízkosti priemyselného podniku je možné dosiahnuť odber väčšieho množstva spadu reprezentujúceho priemyselné emisie. Lokalita Veľká Ida, kde sa takýto spad vzorkoval, sa nachádza v tesnej blízkosti hutníckeho kombinátu U.S.Steel a VSŽ. Za účelom získania väčšieho množstva vzorky bola vzorka spadu odobieraná do 12 štandardných sedimentačných litrových nádob, naplnených 250-timi ml destilovanej vody (v zimných mesiacoch bol pridaný aj alkohol) počas jedného roka v troj mesačných odberových termínoch. Po uplynutí doby expozície (90±2 dni) bol obsah nádob kvantitatívne spláchnutý destilovanou vodou do odvážených odparovacích Pt-misiek a na vodnom kúpeli odparený do sucha. Vzorka suchého spadu bola rozdelená na dve veľkostné frakcie suchým sitovaním na umelohmotných sítach, aby sa zamedzilo prípadnej

kontaminácii vzorky. V tabuľke 1 sú uvedené údaje o odobratej hmotnosti vzoriek spadu v roku 2002. Priemerná mesačná hodnota množstva zosediťovaného prachu v každom ročnom období prekračovala najvyššiu prípustnú koncentráciu (12.5 g m⁻² za 30 dní), čo predstavuje pre okolité poľnohospodársky využívané pôdy veľkú záťaž.

Pre výber vhodného extrakčného činidla je potrebné vedieť fázové zloženie matrice prachových častíc ako aj celkový obsah sledovaných prvkov v spade. Na zistenie fázového zloženia častíc boli aplikované tri metódy kvalitatívnej analytickej chémie - diferenčná termická analýza, röntgenová difrakčná fázová analýza a lokálna elektrónová mikroanalýza.

Diferenčnou termickou analýzou bola zistená prítomnosť uhlíkatého uhlíka v obidvoch veľkostných frakciách vzorky spadu zbieranej v letnom období. Röntgenová difrakčná analýza týchto vzoriek potvrdila prítomnosť uhlíkatých foriem a podala informácie o fázovom zložení matrice častíc. V obidvoch frakciách bola dostatočne potvrdená prítomnosť kalcitu (CaCO₃), kremeňa (SiO₂), hematitu (Fe₂O₃), almanditu (Fe₃Al₂(SiO₄)₃) a periklasu (MgO). Z prvkov predstavujúcich environmentálne riziko bola zistená prítomnosť otavitu (CdCO₃), malachitu (CuCO₃.Cu(OH)₂) a azuritu (Cu₃(OH)₂.(CO₃)₂). Prítomnosť niklu, kobaltu, zinku a horčíka vo forme uhlíkatých bola potvrdená len podmienene. Prítomnosť prvkov tvoriacich tieto zlúčeniny bola potvrdená aj lokálnou elektrónovou analýzou konkrétnych miest prachových častíc.

Celkový obsah sledovaných prvkov bol stanovený po totálnom rozklade metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s hydridovou generáciou (As, Sb) ako aj tepelno-oxidačnou generáciou a amalgamáciou (Hg) a ostatné prvky metódou atómovej emisnej spektroskopie s indukčne viazanou plazmou. Tabuľka 2 uvádza percentuálne zastúpenie matricových a tabuľka 3 vybraných rizikových prvkov v pôvodnej vzorke spadu ako aj v obidvoch veľkostných frakciách.

Tabuľka I Základné údaje o vzorkách gravitačného prašného spadu (2002, Veľká Ida)

Doba odberu	Odobraté množstvo / g	Priemerná mesačná hodnota / g m ⁻² za 30 dní	Podiel vo frakcii / %	
			d < 36 μm	d > 36 μm
2.11.01–4.2.02	6.16	27.58	50.43	49.67
4.2.02–4.5.02	9.25	43.73	51.94	48.06
4.5.02–2.8.02	14.26	65.23	42.09	57.91
2.8.02–5.11.02	13.04	58.37	52.73	47.77

Tabuľka II Percentuálny obsah matricových prvkov vo vzorke spadu (letné obdobie)

Prvok		Fe	Ca	Mg	Al	Mn
Pôvodná vzorka		17.08	16.61	3.57	1.40	0.82
d < 36 μm	hm %	19.69	14.31	3.30	1.50	0.74
d > 36 μm		13.31	17.35	3.49	1.31	0.81

Tabuľka III Percentuálny obsah vybraných rizikových prvkov vo vzorke spadu (letné obdobie)

Prvok		Pb	Cu	Hg	Cd	Sb	Ni	Co
Vzorka		0.018	0.0063	0.0021	0.0004	0.0006	<0.0005	<0.0005
d<36 μm	hm. %	0.0224	0.0089	0.0025	0.0006	0.0006	<0.0005	<0.0005
d>36 μm		0.0126	0.0056	0.0020	0.0004	0.00035	<0.0005	<0.0005

Na základe stanovených obsahov prvkov, fázového zloženia spadu a lokálnej mikroanalýzy, okrem vodorozpustných a ionovymeniteľných foriem prvkov v spadoch je možné predpokladať aj formy prvkov viazané na uhličitan, ktoré sú extrahovateľné do EDTA. To znamená, že rizikovými, t.j. mobilnými a mobilizovateľnými formami prvkov spadov, ktoré sa stávajú, resp. málo zmenených pôdných podmienok (pH) sa vylúhujú pôdnymi roztokmi sú tie, ktoré nie sú súčasťou silikátovo-hlinitanového matrixu. K prvkom tvoriacim tieto formy patrí najmä Cd, Cu a Zn.

Prezentovaná práca vznikla v dôsledku finančnej podpory VEGA MŠ SR a SAV, v rámci Grantovej úlohy 1/0386/03.

LITERATÚRA

1. Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielson L. G., Muntau H., van Leeuwen H. P., Lobiński R.: *Pure Appl. Chem.* 72 No. 8, 1456 (2000).
2. Berrow M. L., Burridge J. C.: *Uptake, Distribution, and Effect of Metal Compounds on Plants, Metals and Their Compounds in the Environment*. Ernest Merian, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991, s. 405.
3. Makovníková J.: *Distribúcia Cd, Pb, Cu a Zn v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín*. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava 2000, s. 35.
4. Krakovská E., Remeteiová D.: *Proc. of Conference „Modern Methods of Sample Preparation and Determination of Trace Elements“*. Poznan 2003, p. 55.

10L-13

INDOOR PARTICULATE MATTER MONITORING

ADRIANA EŠTOKOVÁ and NADEŽDA ŠTEVULOVÁ

*Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Technical University, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic
e-mail: Adriana.Estokova@tuke.sk, Nadezda.Stevulova@tuke.sk*

Particulate matter concentrations in indoor environment may be a significant factor in the total exposure of inhabitants. The particles cause the health negative effects, when they are inhaled and deposited in the respiratory tract¹. The indoor air quality is not sufficient² and one of the major sources of indoor air particulate pollution is the ambient air. Therefore we are studied the relationship between outdoor and indoor PM₁₀ concentration as an important factor to determine the actual dose of the general population. The indoor concentration values resulting from our monitoring vary from 17.4 µg m⁻³ to 194 µg m⁻³. It was found that the indoor aerosol particle concentrations achieved the higher values than outdoor particle concentrations and the indoor to outdoor PM₁₀ ratios were higher than 1.0. It is characteristic for buildings without a ventilation system or with an ineffective ventilation system and/or with dominant indoor sources.

The dust particles are dangerous not only because of their high concentrations in dependence on their particle size but also because of their nature. We were investigated the trace metals

content by using Atomic Absorption Spectrometry. The mass concentration levels of trace metals were evaluated by using ambient Slovak limits or WHO recommended values in ambient air. The high concentrations of cadmium, chromium and arsenic were found. Only 11 % of measurements of cadmium don't exceed the Slovak limit concentration for ambient air 0.01 µg m⁻³ (available to November 2002).

The authors are grateful to the Grant Agency of Slovak Republic (project No. 1/0352/03).

REFERENCES

1. Levy J. I., Hammit J. K., Spengler D.: *J. Environmental Health Perspectives*, Vol. 108, 2, 109 (2000).
2. Neupauerová A., Bálintová M.: *J. Život. Prostr.* Vol. 36, 3, 136 (2002).

10L-14

HODNOTENIE FLUKTUÁCIE MNOŽSTVA A ZLOŽENIA PRAŠNÉHO SPADU

LADISLAV LUX, KATARÍNA UHRINOVÁ, KAROL FLÓRIÁN, MIKULÁŠ MATHERNY a NATÁLIA PLIEŠOVSKÁ

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: ladislav.lux@tuke.sk*

Tuhé častice patria medzi významné polutanty v ovzduší. Podľa veľkosti tuhých častíc je možné hovoriť o gravitačnom prašnom spade (nad 10 µm), polietavom prachu (pod 1 µm). Častice, ktoré veľkosťou spadajú medzi 1 a 10 µm sa môžu podľa meteorologických podmienok zaradiť do jednej alebo druhej skupiny polutantov¹.

V období rokov 1996–2003 bolo merané množstvo prašného spadu a zloženie na dvoch vzorkovacích miestach – „v meste“ a „v prírode“. Na vzorkovanie bol použitý štandardný postup². Sledované prvky boli Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sn, Ti, V, Zn a z anionických prvkov vo vode rozpustné fluoridy. Údaje boli prepočítané na jednotky t km⁻² rok⁻¹ pre celkové množstvo prašného spadu a kg km⁻² rok⁻¹ pre jednotlivé prvky³. Bolo zistené, že množstvá prašného spadu sa pohybujú v intervale 70–80 t km⁻² rok⁻¹ pre vzorky mimo mesta a 200–1600 t km⁻² rok⁻¹ pre vzorky v meste.

Takto bolo získaných 13 datových súborov ktoré boli podrobené štatistickej analýze, pričom bolo potvrdené normálne rozdelenie dát. Odľahlé hodnoty boli zo súbou vyradené a takto očistené datové súbory boli ďalej spracované. Boli presledované krížové korelácie medzi jednotlivými datovými súborami. Boli vyhodnotené dlhodobé a krátkodobé trendy v nameraných dátach. Ukázalo sa, že existuje korelácia medzi množstvom celkového spadu a obsahom Fe v spade a to ako pre vzorky odoberané „v meste“ tak i v pre vzorky odoberané „v prírode“.

Autori ďakujú grantovej agentúre SR za podporu. Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/8082/01(VEGA) a APVT č. 20-002202. Autori ďakujú Prof. M. Melounovi (Technická

Univerzita Pardubice) za poskytnutie programu Q-Expert na testovanie.

LITERATÚRA

1. Malisa H., Robinson J. W.: *Analysis of Airborne Particles by Physical Methods*. CRC, Palm Beach 1979.
2. Flórián K., Matherny M., Ondášová M., Pliešovská N.: *Chem. Listy* 86, 617 (1992).
3. *Handbuchandbuch Reinhaltung der Luft*. VDI Kommission Reinhaltung der Luft. Blatt 2, Stuttgart 1972.

10L-15 INTEGROVANÁ PREVENČE V CHEMICKÉM PRŮMYSLU ČESKÉ REPUBLIKY

ZDENKA VDOVCOVÁ

Agentura integrovanej prevence – ČEÚ, Kodaňská 10, 100 10 Praha, Česká republika
e-mail: zdenka.vdovcova@ceu.cz

Harmonizace práva České republiky s EU přinesla nový přístup k zajištění integrované prevence v ČR. Od 1.1.2003 je účinný zákon 76/2002Sb. o IPPC včetně přílohy 1. V příloze 1 jsou vymezena zařízení, která k dalšímu provozu potřebují integrované povolení. Chemický průmysl je uveden v oddíle 4.1 až 4.6. bez stanovení minimální kapacity výroby. Výrobou je rozuměna výroba v průmyslovém měřítku pomocí chemických reakcí, fyzikálněchemických procesů a biologických procesů. V zákonu chybí definice pojmu výroba v průmyslovém měřítku.

Prostor na přípravu realizace zákona byl proti podmínkám v EU zkrácen z 27 měsíců na 11 měsíců. Další komplikací je čtyřletý rozdíl v účinnosti směrnice 96/61/ES v EU a zákona 78/2002 Sb. o IPPC bez vyjednání přechodného období. Zákon řeší integrované povolování starých zařízení, pro které jsou podmínky povolování shodné s EU, nových zařízení, kde lze plně uplatnit aplikaci BAT (nejlepších dostupných technik) a staronových zařízení, kterými řešíme čtyřletý rozdíl v účinnosti zákona o IPPC.

V rámci přípravy zajištění integrované prevence byly realizovány projekty Phare. Jejich cílem bylo vyškolení zaměstnance státní správy, agentury integrovanej prevence, MŽP ČR v uplatňování nejlepších dostupných technik (BAT) v povolovacím řízení. Původní představu, že budou zpracovány referenční dokumenty nejlepších dostupných technik (BREF) pro chemický průmysl do konce roku 2002 se nepodařilo zrealizovat. Problémem je hledání shody mezi jednotlivými státy EU, o tom které používané techniky jsou nejlepší dostupné. Ještě obtížněji se stanovují limity pro polutanty. Součástí projektu bylo i seznámení s povolováním zařízení pro chemickou výrobu v NSR. V praxi se ukázalo, že lze akceptovat pouze přístupy k řešení MŽP podpořilo přípravu pilotními projekty na simulaci povolovacího řízení. Většina projektů končila vyplněním žádosti podle návrhu vyhlášky. Cílem integrovaného přístupu je zjednodušení povolovacího řízení. Avšak při praktické realizaci integrované prevence nastaly situace, které nebyly předvídané. V současnosti se optimální způsob povolovacího řízení hledá.

10L-16 VPLYV MATRICE VZORKY A SPEKTROMETRICKEJ ANALÝZY NA STANOVENIE NEL

DAGMAR SAMEŠOVÁ^a a JURAJ LADOMERSKÝ^b

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bella, Tajovského 40, 874 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, ^bKatedra environmentálneho inžinierstva, FEE, TU Zvolen, Kolpašská 9B, 969 01 Banská Štiavnica, Slovenská republika

e-mail: samesova@fpv.umb.sk, ladomersky@fee.tuzvo.sk

V práci sme sa zamerali na problematiku analýzy nepolárnych extrahovateľných látok v odpadových vodách drevopriemyslu. Pre rutinné stanovenie ropných látok v odpadových aj povrchových vodách sa uplatňovala hlavne spektrometrická analýza v IČ a UV oblasti založená na extrakcii vhodným rozpúšťadlom a oddelení polárnych látok na sorbente. Uvedené metódy stotožnili pojem ropné látky s pojmom nepolárne extrahovateľné látky, čo často viedlo k chybnéj interpretácii výsledkov analýzy zvlášť u odpadových vôd s vysokým obsahom NEL biogénneho pôvodu.

Pre stanovenie vplyvu matrice a spektrálnej koncovky sme analyzovali NEL v odpadových vodách drevospracujúceho priemyslu s vysokým obsahom impregnačného oleja a močovinoformaldehydového (MF) lepidla. Z priebehu koncentrácie NEL pri rôznom obsahu MF lepidla vyplýva v IČ aj UV spektrometrie jednoznačná závislosť od dávky lepidla, pričom korelačný koeficient medzi IČ a UV metódou je vysoký – 98.7 %. Pri obsahu lepidla 0.1 % bolo nameraných len 25 % z pôvodnej koncentrácie, pri veľmi malej koncentrácii lepidla (0.001 %) sme stanovili 84.6 % pôvodnej hodnoty NEL. Zo spektrometrických IČ záznamov vyplýva, že najvyššie absorbancie boli namerané pre CH₂- pásy pri vlnočte 2925 cm⁻¹.

Vplyv rôznych rozpúšťadiel sme študovali vzhľadom na diskutovanú otázku používania freónov. Výsledky našich experimentov ukázali, že hexán a heptán spôsobujú len malé rozdiely v intenzite absorpcie UV žiarenia a pre tento prípad je možné trichlórtriflórétan nahradiť.

10L-17 MOŽNOSTI EXTRAKCIE POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLĚOVODÍKOV ZO VZORIEK VODY

VERONIKA VEJKOVÁ a FRANTIŠEK KAČÍK

Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: velkova@vsld.tuzvo.sk

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) sú rozsiahlou skupinou zlúčenín tvorených dvoma a viac kondenzovanými benzénovými jadrami. Ich výskyt v životnom prostredí sa sleduje kvôli silným toxickým účinkom na živé organizmy. Najčastejšie sa analyzuje 16 zlúčenín, ktoré sú zaradené do zoznamu prioritných polutantov podľa US EPA: naftalén, acenaftén, acenaftylén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén,

pyrén, benzo[a]antracén, chryzén, benzo[a]fluorantén, benzo[k]fluorantén, benzo[a]pyrén, dibenzo[a,h]antracén, benzo[g,h,i]perylén, indeno[1,2,3-cd]pyrén.

Do vodného prostredia vstupujú buď priamo (únikom z priemyselných prevádzok, splavovaním z dopravných komunikácií, pri haváriách a pod.), alebo sú vymývané z ostatných zložiek životného prostredia (z ovzdušia, z pôdy atď.).

Dôležitým krokom pri analýze vzoriek vody je izolácia PAH z odobratého materiálu. Najviac sa používa metóda extrakcie kvapalina-kvapalina (LLE). Využívajú sa rozpúšťadlá ťažšie ako voda (chloroform, dichlórmetán) alebo ľahšie ako voda (hexán, cyklohexán). Často sa extrakcia opakuje dva- až trikrát.

V súčasnosti sa do popredia dostáva metóda extrakcie na tuhej fáze (SPE). Vzorka vody (zvyčajne upravená oxidáciou) sa presáva extrakčnou kolónkou, kde sa PAH zachytia v náplni kolónky, ktorú najčastejšie tvorí silikagél s viazanými nepolárnymi reťazcami oktadecylu, oktylu alebo kyanopropylu.

Pri porovnaní výťažnosti uvádzaných extrakčných postupov sme zistili, že pri oboch metódach sa dosahujú výsledky približne rovnakej hodnoty. Mierne lepšie výsledky poskytla metóda LLE.

10L-18 MONITORING OF HEAVY METALS IN OUR WATERS

**GABRIELA HOLÉCZYOVÁ^a, ALEXANDER HUDÁK^b,
and KVETOSLAVA RIMÁROVÁ^a**

^aFaculty of Medicine P. J. Šafarik University, Department of Hygiene, Slovak Republic ^bPublic Health Institute, Ipeľská 1, 042 20 Košice, Slovak Republic
e-mail: holeczy@kosice.upjs.sk, rimarova@kosice.upjs.sk, hudak.alexander@pobox.sk

The monitoring of heavy metals in waters was aimed at As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, and Zn determination in drinking waters – individual and public wells, water reservoirs and river waters. ET AAS methods were used for Cd, Cr, Cu, Pb determination by using a tungsten atomiser and also by using a graphite furnace with Zeeman background correction. Arsenic was determined by a hydride generation AAS, Hg by Advanced Mercury Analyser, Zn by Polarography. The decreasing trend of Cd, Cr, Cu, Pb concentrations in the individual well water have been found in the past 10 years. Hg concentration levels are equal. The concentration of followed metal elements in the sources of drinking water (public supply and individual wells) are lower than maximum limit according to Slovak Standard Norm¹. With regard to river water only Zn concentration levels are higher than allowed limits².

REFERENCES

1. *Kvalita vody. Pitná voda.* (Water Quality. Drinking Water). STN 757111, Bratislava 1998.
2. Zbierka zákonov č. 242/21993, Príloha č. 3 Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 242/1993 Z. z.

10L-19 HODNOTENIE ACIDIFIKÁCIE PLIES MLYNICKEJ DOLINY VO VYSOKÝCH TATRÁCH

ZUZANA MELICHOVÁ a JAROSLAVA GANÁDIKOVÁ

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bella, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: melichov@fpv.umb.sk

V práci sú zhodnotené vybrané ukazovatele chemického zloženia kvality vôd niektorých plies v Mlynickej doline vo Vysokých Tatrách za uplynulé dva roky.

Dolina je približne 6 km dlhá, od ústia tesne nad Štrbským Plesom smeruje na severozápad pod Štrbský štít. Zo strán je lemovaná ramenom Furkotského štítu (Soliskovým hrebeňom) a ramenom Hlinskej veže (Hrebeňom báš). Všetky sledované plesá (Pleso nad Skokom, Volie plesko, Nižné Kozie pleso, Čapie pleso a Okružle pleso) sa nachádzajú v alpínskom vegetačnom stupni. Kvalitu vody vo vybraných plesách sme sledovali od júla do októbra rokov 2001 a 2002.

Boli sledované pH, merná vodivosť, $A_{254\text{ nm}}$, rozpustený kyslík, CHSK_{Mn} , Cl⁻, Ca, Mg, Mn (laboratórium Vodární a kanalizácií, OZ Poprad), alkalita, N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄⁺ (laboratórium katedry chémie). Namerané hodnoty boli porovnané s hodnotami zistenými v uplynulom období. Z výsledkov analýz vyplýva, že plesá tejto tatranskej doliny nie sú postihnuté acidifikáciou. Mierne je ohrozené Volie plesko.

Práca vznikla v spolupráci s chemickým laboratóriom VaK, OZ v Poprade.

Táto práca vznikla s podporou grantu č. 7/03-Ch FPPV UMB.

10L-20 VYBRANÉ TOXICKÉ LÁTKY – ICH ZDROJE, ANALÝZA A VPLYV NA ORGANIZMUS

FRANTIŠEK KAČÍK

Technická univerzita vo Zvolene, Katedra chémie a chemických technológií, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: kacik@vsld.tuzvo.sk

ÚVOD

Kvalitu životného prostredia výrazne znižujú rozličné toxické látky, ktoré sa do okolia dostávajú pri antropogénnej činnosti. S kvalitou životného prostredia je úzko späté aj zdravie človeka, bez ohľadu na to, či sa toxické látky nachádzajú vo vode, v pôde, vo vzduchu, v interiéroch budov a pod. Mnohé látky pôsobia na človeka dráždivo, niektoré majú karcinogénne, mutagénne alebo teratogénne účinky.

Cieľom príspevku je podať informáciu o zdrojoch vybraných druhov toxických látok (karbonylové zlúčeniny, prchavé organické látky, polycyklické aromatické uhľovodíky), o ich účinkoch na organizmus, o spôsoboch analýzy a nameraných hodnotách v zložkách životného prostredia.

ZDROJE, ÚČINKY A ANALÝZA KARBONYLOVÝCH ZLÚČENÍN

Karbonylové zlúčeniny vznikajú pri nedokonalom spaľovaní fosílnych palív a sú obsiahnuté aj vo výfukových plynoch, spodinách plynových pecí, kozubov i v tabakovom dyme. Z aldehydov a ketónov sa v ovzduší najčastejšie vyskytuje formaldehyd a acetón. Množstvo aldehydov a ketónov sa v ovzduší pochádzajúcich zo spaľovacích motorov je väčšie ako množstvo z komínov a elektrární. Omnoho väčšie koncentrácie formaldehydu môžu vzniknúť v interiéroch, kde sa uvoľňuje hlavne zo živcových lepidiel používaných v drevárskom priemysle. Analýza karbonylových zlúčenín je založená na ich reakcii s 2,4 - dinitrofenylhydrazínom pričom vznikajú hydrazóny príslušných karbonylových zlúčenín. Jednotlivé karbonylové zlúčeniny možno vo forme 2,4-dinitrofenylhydrazónov (2,4-DNPH) stanoviť pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC)¹⁻³.

Vo vzorkách ovzdušia boli identifikované a stanovené nasledovné karbonylové zlúčeniny: acetón ($70\text{--}180\ \mu\text{g m}^{-3}$), formaldehyd ($10\text{--}30\ \mu\text{g m}^{-3}$), acetaldehyd ($0.4\text{--}20\ \mu\text{g m}^{-3}$), propionaldehyd ($4\text{--}40\ \mu\text{g m}^{-3}$), krotónaldehyd ($1.5\text{--}10\ \mu\text{g m}^{-3}$), butyraldehyd ($0.2\text{--}6\ \mu\text{g m}^{-3}$), benzaldehyd ($1\text{--}8\ \mu\text{g m}^{-3}$), akroleín ($0\text{--}0.5\ \mu\text{g m}^{-3}$), *o*-tolylaldehyd ($0\text{--}1\ \mu\text{g m}^{-3}$), *m*-tolylaldehyd ($0\text{--}1\ \mu\text{g m}^{-3}$).

ZDROJE, ÚČINKY A ANALÝZA PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN

Prchavé organické látky (VOC) sa často používajú ako zložky farieb, lakov, riedidiel ap. pri finalizácii rôznych druhov povrchov (podlahy, nábytok, kovové výrobky...). Z chemického hľadiska ich možno rozdeliť na alifatické zlúčeniny (alkylalkoholy), estery kyseliny octovej a aromatické zlúčeniny (benzén a jeho deriváty, najmä izoméry xylénu). Tieto látky pôsobia toxicky najmä pri chronických expozíciách, kedy sa tieto látky v organizme kumulujú. Spôsobujú poškodenie sliznice, vnútorných orgánov, nervového systému; niektoré majú karcinogénne účinky.

Vzorky ovzdušia boli odobraté v uzavretých striekacích boxoch pri povrchovej úprave kovových dielcov v strojárskom podniku. Sledované látky sa zachytávali v odberových rúrkach ORBO 32, naplnených aktívnym uhlím, extrahovali sírouhľikom a analyzovali metódou kapilárnej plynovej chromatografie na kolóne DB-5 ($30\ \text{m} \times 0.322\ \text{mm}$)⁶⁻⁷. Vo vzorkách bolo stanovené nasledujúce VOC (mg m^{-3}): metylacetát ($0\text{--}0.46$), butanol ($0.13\text{--}0.87$), amylacetát ($0\text{--}0.23$), butylacetát ($0.25\text{--}8.92$), toluén ($0\text{--}0.08$), etylbenzén ($0.18\text{--}5.56$), *m*, *p*-xylén ($0.46\text{--}1.45$), *o*-xylén ($0.11\text{--}3.48$).

ZDROJE, ÚČINKY A ANALÝZA POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH UHLĽOVODÍKOV

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) vznikajú ako nežiadúci vedľajší produkt spaľovania fosílnych palív, predovšetkým uhlia a naftových produktov. V súčasnosti je známych niekoľko sto PAH, z nich niekoľko desiatok vykazuje karcinogénne alebo mutagénne účinky.

Najväčšie množstvo PAH sa dostáva do životného prostredia ako produkt spaľovania fosílnych palív. Sú viazané väčšinou na prachové a sadzové častice, pohybujú sa spolu s nimi a dostávajú sa do mnohých matric. Prach zo vzduchu sa

zráža predovšetkým dažďom a dostáva sa do vôd a pôdy⁸.

Z celkového množstva PAH sa sleduje len niekoľko – podľa predpisov platných v príslušnej krajine. V USA sa podľa noriem EPA-610 a EPA-550 stanovuje 16 vybraných látok z tejto skupiny, v Nemecku podľa normy DIN 38 409 len šesť. Na separáciu a detekciu sa používajú chromatografické metódy.

Vo vzorkách vody a sedimentov, ktoré boli odobraté na území mesta Zvolen v blízkosti drevospracujúceho podniku boli metódou HPLC zistené nasledovné polycyklické aromatické uhľovodíky: naftalén, acenaftén, fenantren, antracén, fluorantén, pyrén, benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, dibenzo(a,h)antracén, benzo(ghi)perylén⁹.

ZÁVER

V príspevku sú diskutované problémy znečistenia životného prostredia karbonylovými zlúčeninami, prchavými organickými látkami a polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi. Pozornosť je venovaná ich zdrojom a vplyvu na organizmus. Sú uvedené aj metódy analýzy vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou a kapilárnou plynovou chromatografiou. Prezentované sú niektoré výsledky reálnych environmentálnych vzoriek.

LITERATÚRA

1. Horbaj P.: In: *3rd International Symposium "Selected Processes at the Wood Processing"*. Technical University, Zvolen 2000, s. 265.
2. Lehotay J., Hromulaková K.: *J. Liq. Chromatogr.* 17(3), 579 (1994).
3. Kačík F., Baloghová D.: *Acta Facultatis Ecologiae* 15, 1996.
4. Kačík F., Kačíková D., Hroncová E.: *Acta Facultatis Ecologiae*, 241 (1999).
5. Hroncová E.: In: *Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie "Súčasný stav a perspektívy ekológie a environmentalistiky"*. Technická univerzita vo Zvolene, 2001, s. 199.
6. Veľková V., Kačík F., Kačíková D., Radičová S.: *Acta Facultatis Ecologiae*, 233 (1999).
7. Chábelová S., Veľková V.: *Acta Mechanica Slovaca* 3 (4), 377 (2000).
8. Horbaj P., Opáth R.: *Zborník z "Mezinárodní vědecké konference při příležitosti 50 let založení Fakulty strojní VŠB-TU Ostrava"*. Ostrava 2000, s. 123.
9. Veľková V.: In: *14th International Conference "Chromatographic methods and human health"*. *Proceedings*. Piešťany 2001, s. 38.

10L-21 TOXICITA SMĚSÍ

**MILON TICHÝ^a, MARIÁN RUCKI^a, ZDENĚK ROTH^a,
JOSEF REITMAJER^a a LADISLAV FELTL^b**

^aStátní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, Česká republika,

^bPřírodovědecká fakulta UK, Albertov 2030, 120 00 Praha 2, Česká republika

e-mail: mtichy@szu.cz, ruckim@yahoo.com,

josef.reitmajer@seznam.cz

Člověk i příroda jsou exponováni vesměs směsím chemikálií, velmi zřídka jen jednotlivým látkám. Jsou však studovány a testovány jednotlivé chemikálie – nebylo jiné možnosti. Testování směsí, přípravků bylo více méně nahodilé pro konkrétní potřeby hygieny, obchodu, průmyslu. Do dnešního dne bylo ale získáno již dostatečné údaje, aby bylo možné z nich čerpat obecnější informace. Existují i systematické pokusné studie, zejména v oblasti farmakologie a farmacie. V oblasti průmyslové a environmentální toxikologie jsou takové snahy v počátcích. Ty lze nalézt ve čtyřicátých letech minulého století. Nárůst zájmu nastal až v osmdesátých a zejména devadesátých letech. Farmakologové využívají grafický popis společného účinku dvou farmak pomocí isobogramů již od dvacátých let minulého století¹.

Pomocí zobecněných pravidel, algoritmů, hypotéz a modelů by bylo totiž možné spekulovat i o odhadu kombinovaného účinku více chemikálií. Nejzávažnější a neúčinnější technikou se zdá být analýza QSAR (z angl. Quantitative Structure – Activity Relationships) – kvantitativní vztahy mezi chemickou strukturou a biologickou účinností². Výhodou těchto technik je možnost využití počítačové techniky (pro odhad toxicity výpočtem je používán termín test *in silico*). Každou směs stejných dvou látek můžeme považovat za bod homogenní série, který má svoji účinnost (např. benzen s ethanolem v různých poměrech jejich binární směsi). Cílem pak je popsat vztah mezi velikostí účinku konkrétní směsi, složením směsi a fyzikálněchemickými (chemickými, fyzikálními) vlastnostmi složek směsi. Jak je známo z farmakologických studií účinky látek se nemusí jen sčítat v poměru jejich zastoupení ve směsi (účinky jsou aditivní), ale mohou (a často tak tomu je) se vzájemně ve velikosti účinku ovlivňovat (antagonismus, potenciace, synergismus, inhibice a další interakce závislé na poměru látek ve směsi). Tato skutečnost by se mohla významně negativně uplatnit při odhadu výpočtem rizika expozice chemikáliím v reálném životě, kdy je velikost účinku počítána jako součet příspěvků jednotlivých složek³.

Bylo navrženo grafické a následně matematické vyjádření vztahu mezi velikostí účinku (účinnosti) dvou látek ve směsi, a to jako závislost na molárním zlomku jedné ze složek (R_i) – R -výnos. Pro popis závislosti upravené ve formě R – výnosu doporučujeme použít polynom maximálně do pátého stupně – $BA_j = f(R_i^n)$, kde $n = 1-5$, i označuje chemikálii a j konkrétní směs. Dalším cílem je hledat takovou fyzikálněchemickou vlastnost látek ve směsi, která bude svou hodnotu měnit shodně se sledovaným biologickým účinkem. Pro tento účel jsem začali studovat rozdělovací koeficienty směsi mezi n -oktanol a vodu a mezi olej a vzduch (viz plakátové sdělení Josef Reitmajer a kol.). Tyto rozdělovací koeficienty jsou dnes široce využívané

k odhadům účinnosti chemikálií, zejména na složky životního prostředí (biokumulace, biodegradace, atd., o legálním využití technik QSAR pro odhad toxicity na úrovni testů *in vitro*, případně *in vivo* je v jednání na úrovni OECD a JRC EC). Pokusné údaje o akutní toxicitě LC50 získáváme rychlým laboratorním testem pomocí červů *Tubifex tubifex*³. Údajů jím lze získat dostatečné množství v rozumné době (samotné testování trvá 3 min.). Ukázky v tomto příspěvku budou ze studií směsí benzenu s ethanolem (inhibice), benzenu s anilinem (potenciace) a benzenu s nitrobenzenem (aditivita).

Tato práce vznikala za podpory grantů GAČR 203/00/1619, 305/03/1169, grantu MŽP ČR VaV/340/2/0, za podpory Státního zdravotního ústavu v Praze a Přírodovědecké fakulty UK v Praze.

LITERATURA

1. Tichý M., Cíkt M., Roth Z., Rucki M.: SAR QSAR Environ. Res. 9, 155 (1998).
2. Tichý M.: *Účinnost xenobiotik a chemická struktura*. Avicenum, Praha 1983.
3. Tichý M., Božek-Dohálský V., Rucki M., Reitmajer J., Feltl L.: Int. Arch. Occup. Environ. Health 75 (Suppl.), 135 (2002).

10L-22

ARZÉN A ANTIMÓN V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ OBCE ZLATÁ IDKA

**A. HUDÁK, Z. DIETZOVÁ, V. JALČOVIKOVÁ,
D. OLEJÁROVÁ, J. MAJOROŠ a P. VIDOVÁ**

Štátny zdravotný ústav Košice, Ipeľská 1, 042 20 Košice, Slovenská republika

e-mail: ocha-sim@szuke.sk

Pri vyhodnotení výsledkov monitoringu kvality pitnej vody v sieti hromadného zásobovania obyvateľstva, po uvedení do platnosti novelizovanej STN 757 111 „Pitná voda“ sa opakovane zistilo, že v obci Zlatá Idka v okrese Košice – okolie sa objavili nadlimitné koncentrácie As a Sb. Na základe uvedených zistení sa v rokoch 1999-2002 na ŠZÚ v Košiciach začal realizovať projekt „Odhad zdravotného rizika z arzénu a antimónu v životnom prostredí – Zlatá Idka“. Cieľom projektu, na ktorom sa podieľali jednotlivé odbory ŠZÚ a ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves, bolo sledovanie všetkých ciest vstupu As a Sb do ľudského organizmu a na základe zistených výsledkov zhodnotenie odhadu zdravotného rizika. Uskutočnila sa analýza vzoriek pitnej vody, pôdy, ovzdušia, zeleniny a biologického materiálu (moč, krv, vlny, nechty). Z výsledkov analýz vyplynuli nasledujúce zistenia:

- priemerná koncentrácia As a Sb v pitnej vode značne prekročovala stanovený limit, a to až 6 násobne u oboch sledovaných kovov;
- zistilo sa veľmi vysoké prekročenie limitných hodnôt sledovaných kovov vo všetkých vzorkách ornej pôdy (analýzu vykonal ŠGÚDŠ);
- nebolo zistené prekročenie limitov pre koncentráciu As a Sb vo voľnom ovzduší;

- v biologickom materiáli získanom náhodným výberom od 120 obyvateľov vo veku 10 až 90 rokov bolo zistené:
 - a) prekročenie koncentrácie As v krvi v 36 %, toxickú dávku dosiahlo 6 % vzoriek, prekročenie koncentrácie Sb v 10 % vzoriek;
 - b) prekročenie koncentrácie As v moči v 52 % vzoriek, 7 % dosiahlo toxickú dávku, Sb v 18 %, pričom toxická dávka bola prekročená v 15 % vzoriek;
 - c) prekročenie koncentrácie As vo vlasoch a nechtoch v takmer 100 % vzoriek.

Na základe získaných výsledkov sa uskutočnil výpočet odhadu rizika prírastku prípadov rakoviny a prírastku chronických ochorení z toxického účinku sledovaných kovov.

10L-23

TITAN - PRVEK SE ZAJÍMAVÝMI BIOLOGICKÝMI ÚČINKY

PAVEL TLUSTOŠ^a, MARTIN HRUBÝ^b, PETR CÍGLER^c
a STANISLAV KUŽEL^{d*}

^aČeská zemědělská univerzita v Praze, Katedra agrochemie a výživy rostlin, Kamýcká 129, 165 21 Praha-Suchbát, Česká republika, ^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6, Česká republika, ^cÚstav analytické chemie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^dKatedra obecné produkce rostlinné, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika
e-mail: tlustos@af.czu.cz; mhruby@centrum.cz; petr.cigler@vscht.cz, kuzel@zf.jcu.cz

Rostliny nezbytně potřebují přítomnost esenciálních prvků v prostředí pro svůj zdravý růst a vývoj. Pokud tyto prvky nejsou v prostředí přítomny nebo jsou přítomny v biologicky nedostupné formě, vzniká deficiencie se symptomy charakteristickými pro příslušný prvek. Kromě těchto prvků (C, H, N, O, P atd.) je několik chemických prvků, které nejsou esenciální (žádné symptomy deficiencie nebyly pozorovány v prostředí bez příslušného prvku), ale přesto aplikace jejich sloučenin má mnohdy výrazné benefiční účinky (např. Ti, La), jako je vyšší vzrůst, vyšší obsah esenciálních prvků a chlorofylů, nárůst aktivit některých enzymů, odolnosti proti stresu atd.¹. Jedním z těchto zajímavých prvků je titan (Ti) (cit.²). Ti je v přírodě velmi rozšířený prvek, je druhým nejrozšířenějším přechodným kovem v zemské kůře. Přestože typické obsahy v půdě jsou několik gramů titanu na kilogram půdy, naprostá většina titanu je v půdě ve formě ve vodě nerozpustných minerálů (rutil - TiO₂, illmenit - FeTiO₃), které jsou pro rostlinu špatně dostupné. Byla navržena hypotéza vysvětlující tyto účinky na základě hormone³ založené na interakci s esenciálními prvky⁴.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 521/02/1378 a grantu MŠMT, id. Kód: MŠM 122200002.

LITERATURA

1. Carvajal M., Alcaraz C. F.: J. Plant Nutr. 21 (4), 655

(1998).

2. Pais I.: J. Plant Nutr. 6, 3 (1983).
3. Hrubý M., Cígler P., Kužel S.: J. Plant Nutr. 25 (3), 577 (2002).
4. Kužel S., Hrubý M., Cígler P., Tlustoš P., Phu N. V.: Biol. Trace Elem. Res. 91 (2), 179 (2003).

10L-24

VÝSKYT KADMIA V KONZUMNÝCH ČASTIACH VYBRANÝCH DRUHOV ZELENINY

KLAUDIA JOMOVÁ^a, ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ^a,
ALENA VOLLMANNOVÁ^b a TOMÁŠ TÓTH^b

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika ^bKatedra chémie, FBP, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 74 Nitra, Slovenská republika
e-mail: kjomova@ukf.sk, Alena.Vollmannova@uniag.sk

Pôdy kontaminované ťažkými kovmi sú integrálnou súčasťou životného prostredia. Stávajú sa zdrojom vstupu ťažkých kovov do potravinového reťazca, čím vážne ohrozujú ľudské zdravie. Medzi rizikové ťažké kovy patrí aj kadmium. So zvyšujúcou kontamináciou poľnohospodárskych pôd kadmium stúpa jeho príjem do konzumných častí zeleniny¹. Niektoré rastliny kumulujú kadmium v častiach, ktoré neslúžia na výživu ľudí². Cieľom nášho výskumu bolo zistiť celkový obsah kadmia v konzumných častiach koreňovej a listovej zeleniny (mrkva, hlávkový šalát) a v semenách strukovinovej plodiny cícera. V nádobových pokusoch sme použili pôdu z regiónu Štiavnické pohoria lokality Preňčov, v ktorej sme stanovili pôdnu reakciu (pH/KCl = 5.3). Z hodnoty pH je zrejmé, že použitá pôda je kyslá. Obsah kadmia v tejto pôde stanovený vo výluhu 2 mol dm⁻³ HNO₃ metódou AAS bol 26 mg kg⁻¹, čím prevýšil indikačnú hodnotu pre asanáciu 1.3 - násobne vzhľadom k limitným hodnotám v pôde podľa Rozhodnutia MP SR č. 531/1994-540. Celkový obsah kadmia v konzumných častiach zeleniny bol stanovený metódou AAS a hodnoty boli porovnané s najvyšším prípustným množstvom (NPM) podľa Rozhodnutia MZ SR č.981/1996. V listoch šalátu bol obsah kadmia prekročený 9-násobne (NPM 0.2 mg kg⁻¹), v mrkve 9.5 - násobne (NPM 0.1 mg kg⁻¹) a v cíceri 12.1-násobne (NPM 0.1 mg kg⁻¹). Zo získaných výsledkov je zrejmé, že pôda zaťažená vysokou koncentráciou kadmia nie je vhodná na pestovanie zeleniny, nakoľko obsah kadmia vysoko prevýšil závažné limity a dopestovaná zelenina bola zdravotne závažná. Vysoké koncentrácie kadmia sa prejavili aj na redukcii rastu rastlín.

LITERATÚRA

1. Gzyl J.: Science of the Total Environment 96, 199 (1990).
2. Lahučký L.: Aktuálne problémy riešené v agrokomplexe, 44 (2000).

10L-25 OBSAH SELÉNU V PŠENICI VYPESTOVANEJ V OKRESE NOVÉ ZÁMKY

**ALŽBETA HEGEDÚSOVÁ^a, ONDREJ HEGEDÚŠ^b,
JURAJ GAŠPARÍK^b, KLAUDIA JOMOVÁ^a
a TIBOR GÁL^a**

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Konštantína Filozofa, Tr.A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika, ^bŠtátny zdravotný ústav, Slovenská 13, 940 30 Nové Zámky, Slovenská republika
e-mail: ahegedusova@fpv.ukf.sk, labodbor@zoznam.sk

Početné epidemiologické štúdie predpokladajú, že nízka hladina obsahu Se v krvi človeka môže súvisieť so zvýšeným rizikom vývoja nádorových a kardiovaskulárnych ochorení. Predpokladané mechanizmy účinku Se zahŕňajú stimuláciu imunitného systému, ovplyvnenie metabolizmu karcinogénov, ochranu pred poškodením kyslíkovými radikálmi, modifikáciu proteínov v organizme, ochranu metabolických enzýmov a priamu väzbu na DNA. Hlavným faktorom ovplyvňujúcim obsah Se v krvi a tkanivách človeka je konzumovaná strava. Do potravinového reťazca človeka sa zlúčeniny Se dostávajú po vertikálnej osi: pôda – rastlina – človek¹. Približne 99 % Se prijatého potravou pochádza z obilia, semien ďalších rastlín, rýb, mäsa a hydiny. Na Slovensku sa obilniny podieľajú 13.7 %-mi na percentuálnom zastúpení v dennom príjme Se občanov. Priemerná koncentrácia Se v obilninách (pšenica, jačmeň, raž) na Slovensku je 23.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (cit.²). V predkladanej práci sa na základe analýzy vzoriek pšenice, dopestovanej v okrese Nové Zámky, odobratej priamo pri žatve z 27 lokalít, hodnotil stav obsahu Se. Stanovenie Se sa robilo metódou AAS za použitia elektrotermickej atomizácie pár, po predchádzajúcej tlakovej mineralizácii vzoriek mokrou cestou. Priemerný obsah Se v pšenici vypestovanej v uvedenej lokalite bol 21.12 $\mu\text{g kg}^{-1}$, čo je nižšia hodnota ako priemerný obsah na Slovensku (28.9 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (cit.²). Množstvo Se v pšenici sa pohybovalo v rozmedzí 0–46 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Len v 8 lokalitách bol prekročený celoslovenský priemer, hlavne z okolia Štúrova a Šurian. Príkladom na riešenie problému deficitu Se v potrave môže byť Fínsko, kde pridávanie Se vo forme selenanu do hnojív prispelo k výraznému zvýšeniu jeho príjmu človekom.

LITERATÚRA

1. Koutník V.: *Výživa* 49, 72 (1994).
2. Kadřabová J., Mařarič A.: *Výživa a zdravie* 42, 50 (1997).

10L-26 VYUŽITIE METÓD HODNOTENIA RIZIKA CHEMICKÝCH LÁTOK V TOXIKOLÓGII A V OCHRANE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

JAROSLAV LEGÁTH

Univerzita veterinárskeho lekárstva v Košiciach, Ústav toxikológie, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: legath@uvm.sk

Životné prostredie, definované ako priestor so svojimi fyzikálnymi, chemickými a biotickými zložkami, s ktorými je v interakcii organizmus alebo spoločenstvo orgnizmov, je v postindustriálnom období resp. v období posledných troch desaťročí predmetom enormného záujmu. Je to predovšetkým z dôvodov vyššej kvality životného štýlu, ktorý úzko súvisí s takými atribútmi, ako sú zdravie, dlhovekosť, harmónia existencie človeka s prírodou, inak povedané vyváženosť ekosystémov.

Prirodzená rovnováha ekosystémov, tvorená po dlhé tisícročia v priebehu evolúcie, je ľahko narušiteľná rôznymi negatívnymi zásahmi tak z vnútra spomínaných systémov, ako i zvonku. Medzi negatívne faktory, ktoré v tejto oblasti v poslednom období dominujú, patrí okrem fyzickej likvidácie časti biotických zložiek, hlavne negatívny účinok chemických cudzorodých látok na biologické procesy alebo interakčné vzťahy v ekosystémoch. Definovanie týchto chemických faktorov, poznanie ich ciest šírenia, osudu v ekosystémoch, ich biologických účinkov, spôsobov biodegradácie a metabolizácie, teda charakterizácia ich rizika prináša možnosti riešenia tohoto problému.

Celý rad ľudských činností vedie k znečisťovaniu životného prostredia. Všeobecne je známe, že najväčšou mierou sa na tejto negatívnej činnosti podieľa priemysel, poľnohospodárska výroba, armáda a produkcia rôznych druhov odpadov.

Z hľadiska biologického účinku najmenej prebádané, a tým i najnebezpečnejšie sú chemické látky anorganického pôvodu. Tieto podliehajú rôznym premenám v procese ich cirkulovania v ekosystémoch, podliehajú viac či menej metabolizácii alebo svojou prítomnosťou v organizme priamo ovplyvňujú metabolické cesty (napr. PCB, HCH, DDT a iné perzistentné chemické látky).

Pri hodnotení, resp. charakterizácii rizika chemických látok pre zvieratá alebo človeka, vychádzame z troch základných hodnotiacich krokov :

1. Identifikácia chemickej látky
2. Hodnotenie vzťahu dávka - účinok
3. Hodnotené expozície
4. Charakteristika rizika

IDENTIFIKÁCIA CHEMICKEJ LÁTKY

Prvým krokom pri hodnotení rizika chemických látok je zber a vyhodnocovanie údajov o pôsobení študovanej látky na živé organizmy, zložky životného prostredia v rôznych podmienkach ich pôsobenia.

K tomuto cieľu sa využívajú dva základné metodické prístupy:

- Prvým z nich je zber údajov z existujúcich havarijných prípadov a situácií formou epidemiologických resp.

- epizootických štúdií prípadov pôsobenia chemických látok.
- Druhý metodický postup je zhromažďovanie údajov o chemických látkach na základe experimentálnych štúdií - pokusov vykonaných na jednotlivých vybraných druhoch zvierat alebo živočíchov. Patria sem okrem iného i štúdie účinkov chemických látok (liečiv a pesticídov) na cieľové organizmy. Pri hodnotení údajov o chemických látkach je možné využiť i matematické analýzy odhadu účinkov chemických látok na živé organizmy na základe ich chemickej štruktúry (QSAR).

HODNOTENIE VZŤAHU DÁVKA - ÚČINOK

Hodnotenie vzťahu dávky a účinku je ďalším krokom po identifikácii škodliviny k poznaniu rizika študovanej chemickej látky. Empirické poznanie dokázalo, že ak sa zvyšuje dávka, zvyšuje sa i toxická odozva chemickej látky (čo do závažnosti i čo do incidencie účinku). Tento vzťah je dobre zakotvený vo farmaceutickej a toxikologickej praxi. Nárastom koncentrácie chemickej látky spravidla narastá odozva. Ale odozva môže narastať i pri stálom prísune tej istej koncentrácie chemickej látky.

Pri vyhodnocovaní vzťahu dávka - účinok, musíme brať do úvahy vzťah medzi podanou dávkou a absorbovanou dávkou, resp. koncentráciou podanej látky v cieľovom orgáne. Tieto vzťahy sú predmetom celého radu experimentálnych prác.

Pri hodnotení otázky vzťahu dávky a účinku je tiež otvorený problém najcitlivejšieho druhu zvierat na testovanú látku, problém extrapolácie údajov zo zvierat na človeka a problém interpretácie vysokých dávok použitých v pokuse na podmienky nízkych dávok vyskytujúcich sa v životnom prostredí.

Exaktným výpočtom dennej tzv. neškodnej (prípustnej) dávky chemickej látky pre človeka resp. zvieratá – ADI sa zaoberá v súčasnej dobe celý rad odborníkov. Ideou tohoto výpočtu je určenie takej dennej dávky (limitu) tej ktorej chemickej škodliviny, ktorá by počas príjmu po dobu celého života nevyvolala žiadne patologické zmeny v organizme človeka alebo zvierat. Uvedená dávka sa musí evidentne pohybovať hlboko pod prahom jej biologického účinku.

HODNOTENIE EXPOZÍCIE

Hodnotenie expozície je určenie alebo odhad veľkosti, frekvencie, trvania a cesty expozície. Expozíciu môžeme definovať ako styk chemického, fyzikálneho alebo biologického činiteľa s vonkajším alebo vnútorným povrchom organizmu. Hodnotenie expozície vyjadruje numerický odhad expozície resp. dávky, ktoré je možné použiť pri charakterizácii rizika a jeho kvantifikácii voči ľudskému zdraviu.

CHARAKTERISTIKA RIZIKA

Účelom hodnotenia rizika chemických látok je vytvorenie vedeckého podkladu pre konečnú etapu nazývanú RIADENIE (Management). Cieľom tejto časti je nájsť optimálny spôsob, ako vyhodnotené riziká chemických látok znížiť na požadovanú spoločensky prijateľnú úroveň, prípadne ich na tejto úrovni udržať. Zníženie rizika je možné realizovať len ROZHODNUTÍM – konečným produktom hodnotenia rizika. Toto rozhodnutie je realizované na základe komplexných analýz rizika, kde do úvahy sa berú i otázky ekonomické, sociálne a v neposlednej miere i politické. Výsledkom celého tohto

procesu je návrh niekoľkých variantov riešení pre skutočne kvalifikované rozhodnutie. Príkladom toho môže byť registračný proces pesticídnych prípravkov v SR.

Táto práca vznikla v rámci činnosti Národného referenčného laboratória pre pesticídy Univerzity veterinárskeho lekárstva.

10L-27

GENOTOXICITA PESTICÍDOV A SPÔSOBY JEJ OVERENIA

K. ŠVIKOVÁ a J. DIANOVSKÝ

*Univerzita veterinárskeho lekárstva, Ústav genetiky, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: sivikova@uvm.sk*

Extenzívny rast poľnohospodárskej výroby je spojený s použitím hnojív a rôznych postrekov rastlín – herbicídov, insekticídov, fungicídov, atď., z ktorých mnohé sú známe svojimi genotoxickými účinkami. Genotoxické účinky patria k najväznejším z možných vedľajších účinkov chemických látok, ktoré pôsobia na organizmus. Ich dôsledkom môžu byť buď dedičné genetické ochorenia, nádorové ochorenia, reprodukčná dysfunkcia alebo vývinové chyby¹.

Možné účinky a molekulové dôsledky expozícií pesticídov na chovy hospodárskych zvierat sú málo známe. Rezídua pesticídov sa dokázali v surovom kravskom mlieku a v rôznych tkanivách domácich zvierat v maximálnej alebo vyššej hladine, ako je dovoľené medzinárodnou úrovňou tolerancie. Podľa práce 2 expozícia niektorých pesticídov znižuje sekréciu progesterónu v bovinných granulatóznych bunkách.

Pre hodnotenie genetického rizika, resp. profesionálneho rizika alebo pre ekologické a environmentálne monitorovanie sa používajú rôzne chemické alebo biologické ukazovatele. Z biologických biomarkerov majú v testoch genotoxicity nezastupiteľné miesto chromozómové aberácie, ktoré sa zisťujú v nádorových bunkách a tiež pri niektorých vývinových chybách nielen u ľudí, ale aj u zvierat³. Hodnotenie štruktúrových aberácií patrí medzi relatívne priame metódy, ktorými sa overuje mutagénny účinok chemických látok. Štruktúrová chromozómová aberácia je abnormálna forma chromozómu, ktorá vzniká paradoxne ako dôsledok účinku reparačných enzýmov v bunke. Uvažuje sa tiež, že vznik chromozómových aberácií môže súvisieť s funkciou telomér (repetitívnych sekvencií na koncoch eukaryotických chromozómov), t.j. s ich skrátením, inaktíviáciou, alebo ich vznik súvisí s aktivitou telomerázy⁴.

Z klasických biomarkerov pre hodnotenie genotoxicity chemických látok sa okrem chromozómových aberácií používajú aj ďalšie ukazovatele, najmä mikronukleové frekvencie a sesterské chromatidové výmeny. Mikrojadrá sa hodnotia v anafázických bunkách a vznikajú kondenzáciou fragmentov po zlomoch na chromozómoch (klastogénny účinok) alebo sa tvoria z celých chromozómov, ktoré sa pri putovaní do dcérskych buniek oneskorili (aneugénny účinok). Sesterské chromatidové výmeny sú výsledkom replikačných porúch. Môžu ich indukovať látky, ktoré sú schopné vytvárať adičné produkty naviazaním na bázy DNA, čím dôjde k zmene v párovaní báz (t.j. génové mutácie), ale aj látky, ktoré priamo

DNA nepoškodujú, no zasahujú do metabolizmu a reparačných procesov bunky. Pre viaceré chemické látky, vrátane pesticidov, je epigenetický mechanizmus pri indukcii chromozómových zmien charakteristický. Vyššiu senzitivitu tohto testovacieho systému dokumentujeme výsledkami z hodnotenia genotoxicity dvoch pesticidov (bifenox - herbicíd a chlorid uhličitý – pôvodne používaný ako insekticíd) v bovinných a ovčích lymfocytoch *in vitro*.

Indukované genetické poškodenia detegujú skoré účinky expozície. Poskytujú údaje o povahe genetických zmien - či je látka genotoxická sama o sebe alebo po metabolickej aktivácii.

Táto práca vznikla s podporou grantových projektov VEGA MŠ SR 1/8024/01 a 1/8022/01.

LITERATÚRA

1. Anwar W. A.: *Environ Health Perspect.* 105, Suppl. 4, 801 (1997).
2. Lioi M. B., Scarfi M. R., Santoro A., Barbieri R., Zeni O., Di Bernardino D., Ursini M. V.: *Mutat. Res.* 403, 13 (1998).
3. Natarajan A. T., Boei J. J. W. A., Darroudi F., Diemen P. C. M., Dulout F., Hande M. P., Ramalho A. T.: *Environ Health Perspect.* 104, Suppl. 3, 445 (1996).
4. Slijepcevic P.: *Exp. Cell Res.* 244, 268 (1998).

10L-28

SELEKTIVNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ TOXICKÝCH OXOANIONTŮ (As, Sb) POMOCÍ POLYMERNÍCH SORBENTŮ S PYROGALLOLOVÝMI A PYROKATECHOLOVÝMI FUNKČNÍMI SKUPINAMI

RICHARD BURDA^a, LUDĚK JELÍNEK^a, HELENA PARSCHOVÁ^a, PAVLA HOUSEROVÁ^a, ZDENĚK MATĚJKA^a, MARTIN HRUBÝ^b a MILAN BENEŠ^b

^aÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,

^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

e-mail: jelinekl@vscht.cz, mhruby@centrum.cz

Selektivní odstraňování toxických kovů ve formě oxoaniontů z vodných roztoků je mnohem složitější ve srovnání s odstraňováním toxických kovů, které se vyskytují ve formě kationtů. Pro odstraňování toxických kationtů je vyvinuta celá řada selektivních sorbentů, které jsou schopny zachycovat daný kationt i z velkého přebytku konkurenčních kationtů, pro oxoanionty je však výběr vhodného sorbetu značně omezen. Do určité míry lze využít anorganické materiály, např. pro sorpci arsenu je vhodný hydratovaný oxid hlinitý (alumina), ale jeho nevýhodou je špatná mechanická stabilita a obtížná regenerace. Další možností je využití tvorby stabilních diolových komplexů oxoaniontů s látkami obsahujícími více hydroxylových skupin, jako jsou například sacharidy¹.

Tato práce zkoumá možnosti použití syntetických polymerních sorbentů, které obsahují jako chelatační skupinu 1,2,3-benzotriol (pyrogallol, sorbent PG) a 1,2-benzendiol (pyrokatechol, sorbent PK) k výše uvedeným účelům. Tyto

ligandy byly imobilizovány dvojstupňovou syntézou (reakce polymeru s vodným methylaminem a následně imobilizace příslušného fenolu Mannichovou kondenzací pomocí formaldehydu na tento meziprodukt nesoucí sekundární aminoskupiny)² na polymerní makroporézní glycidyl methakrylát-co-ethylen dimethakrylátovou (60:40) matici a bylo provedeno porovnání sorpčních vlastností tohoto materiálu oproti sorbentům na bázi sacharidů (aminodeoxyalditoly na stejné matici).

Rovnovážnými pokusy byl sledován vliv pH a přítomnosti konkurenčních aniontů (síránů) na sorpci oxoaniontů As(V) a Sb(V) z pufrovaných vodných roztoků obsahujících 1 mg dm⁻³ As nebo Sb, 0,05 mol dm⁻³ pufru HEPES a 0-200 mg dm⁻³ síranů v demineralizované vodě. 15 ml roztoku bylo třepáno s 0,2 ml sorbentu 24 hodin, pak byl sorbent oddělen a byly změřeny rovnovážné koncentrace As a Sb metodou ICP-OES.

Oba sorbenty prokázaly dobrou schopnost zachycovat oxoanionty As. Pro sorpci As(V) na sorbentu PG je optimální pH 3,5 kdy se zachytí 85 % As, pro sorbent PK pak pH 5 kdy se zachytí 90 % As. Velikou výhodou těchto sorbentů je jen malý vliv přítomnosti síranů na sorpci As ve srovnání se sorbenty na bázi sacharidů.

Sorpce Sb(V) byla při pH < 5 na obou sorbentech v podstatě kvantitativní. Tyto sorbenty by mohly být vhodné pro odstranění Sb z kontaminovaných vod kde přípustné koncentrace Sb jsou mnohem nižší než v případě As. Tvorba stabilního komplexu Sb(V) s těmito sorbenty však neumožňuje jejich regeneraci pouhou změnou pH (roztokem hydroxidu) a pro jejich regeneraci je nutné využít např. komplexotvorné činidlo (roztok sulfidu sodného). Sorpce ostatních oxoaniontů je dále studována.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR č. 203/01/1310.

LITERATURA

1. Matějka Z., Parschová H., Ruzsová P., Jelínek L., Beneš M., Hrubý M.: *Proc. Am. Chem. Soc. 222nd Natl. Meeting, Symposium on Anion Separation.* IEC 38, Chicago 2001.
2. Hrubý M., Beneš M. J.: *Proceedings of the XLIV. Meeting of PTCEM and SITPCHEM,* Katowice 2001.

10L-29

SORPCE As(V) Z VODNÝCH SYSTÉMŮ HYDRATOVANÝM OXIDEM HLINITÝM

BARBORA DOUŠOVÁ, MARTINA URBANOVÁ, DAVID KOLOUŠEK a FRANTIŠEK KOVANDA

Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Barbora.Dousova@vscht.cz

Arsen patří vzhledem k negativnímu působení na životní prostředí mezi ekologicky významné a sledované prvky. V přírodních i odpadních vodách se vyskytuje ve formě toxických arseničnanů a arsenitanů nebo méně toxických organických sloučenin As.

Mezi nejvýznamnější metody odstranění As z toxických vodných systémů patří adsorpce arseničnanových iontů. Velmi

vhodnými anorganickými sorbenty selektivními pro arsen jsou sloučeniny na bázi hydratovaného oxidu hlinitého. Böhmit je krystalický γ -oxid hydroxid hlinitý (γ -AlO(OH)) s orthorombickou symetrií. Jednotlivé vrstvy jsou vzájemně propojeny vodíkovými můstky. Pro tuto práci byl jako sorbent použit hydratovaný oxid hlinitý - mineralogicky böhmit nebo pseudoböhmit (AlOOH) - připravený konverzí odpadního kamence amonno-hlinitého, který představuje levný, snadno dostupný a přitom kvalitní materiál.

Byla sledována sorpce As(V) z modelového roztoku o koncentraci AsO_4^{3-} asi $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na böhmit kalcinovaný při různých teplotách. Výsledky shrnuje tabulka I. Optimální sorpční vlastnosti prokazuje böhmit kalcinovaný při 500 °C (nejvyšší sorpční kapacita, největší specifický povrch a největší změna Gibbsovy energie). Těmto výsledkům odpovídá i kinetika sorpčního děje. U böhmitu kalcinovaného při 500 °C probíhá sorpce nejrychleji; po 8 hodinách je účinnost více než 95 %.

Tabulka I Vlastnosti böhmitu při různých kalcinačních teplotách

Teplota kalcinace / °C	$-ΔG / \text{kJ mol}^{-1}$	Spec. povrch/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$Q / \text{mmol g}^{-1}$
220	8.952	62.9	1.0879
500	11.175	135.4	1.3776
950	4.420	88.3	0.2835

$ΔG$ - změna Gibbsovy energie rovnovážného děje, Q - sorpční kapacita rovnovážného děje

10L-30

TECHNIKA DIFÚZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU (DGT) A MOŽNOSTI JEJÍHO VYUŽITÍ PŘI APLIKACI V PŘÍRODNÍCH SYSTÉMECH

VERONIKA SMETKOVÁ^a, HANA DOČEKALOVÁ^a
a BOHUMIL DOČEKAL^b

^aFakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bÚstav analytické chemie, Akademie věd ČR, Veveří 97, 611 42 Brno, Česká republika
e-mail: smetkova@fch.vutbr.cz

Obsah kovů v životním prostředí v důsledku rozvoje průmyslové činnosti neustále vzrůstá. Předkládaná práce pojednává o možnosti využití nové vzorkovací techniky – techniky difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT, Diffusive Gradient in Thin-films Technique) pro stanovení kovů. Technika umožňuje *in situ* měření koncentrace mobilních chemických forem iontů kovů ve vodách a hmotnostních toků iontů kovů v pórových vodách sedimentů a půd. Je založena na difúzi iontů a mobilních forem kovů polyakrylamidovým gelem známé tloušťky a jejich následné kumulaci na vhodném sorbentu (Na-Chelex 100). Množství vázaného kovu je stanoveno po jeho eluci kyselinami metodami atomové absorpční nebo emisní spektrometrie. Na základě Fickových difúzních zákonů je možno vyhodnotit střední koncentrace či hmotnostní toky kovů ve sledovaných systémech. Technika DGT byla nejprve studována v laboratorních podmínkách v míchaných roztocích, kdy byla ověřena platnost základních teoretických předpokladů jejího použití. Dále byla aplikována při stanovení chrómu, kadmia, mědi, niklu a olova v definovaných vzorcích půd. Podobně jako kořeny rostlin odčerpává DGT vzorkovací jednotka kovy z půdního roztoku. Tímto pasivním vzorkovacím přístupem je umožněno efektivní zhodnocení biodostupnosti sledovaných kovů.

Techniku je možno použít také pro stanovení labilních forem kovů ve vodách a hloubkových profilů iontů kovů v sedimentech

Práce vznikla za finanční podpory grantů MŠMT G4/1892/2002 a G4/912/2003.

10P-01 GREEN CHEMISTRY – ZELENÁ CHÉMIA, ÁNO ČI NIE?

VIKTOR MILATA^a a MILAN ZUBEK^b

^a*Katedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika,* ^b*Slovnaft VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava 23, Slovenská republika*
e-mail: vmilata@cvt.stuba.sk, milan.zubek@vurup.sk

Chémia zažíva ťažké časy. Zatiaľ čo spoločnosť pokračuje v požiadavkách na väčšie množstvá viac sofistikovaných chemických produktov, stretávame sa na druhej strane so zvýšeným stupňom nedôvery a strachu, hlavne so zreteľom na priemysel produkujúci tieto látky. Netreba zabúdať na to, že v dvadsiatom storočí vzrástla nielen populácia na svete z 1.6 na 6 miliónov, ale aj životné požiadavky o takmer 60 %. Chémia hrá a neustále bude zohrávať základnú úlohu v takmer každom aspekte modernej spoločnosti, tak ako rastú a budú rásť požiadavky na chemický priemysel aj v krajinách s enormnou populáciou: v Číne, Indii a rozvojových krajinách v snahe dosiahnuť úroveň západných krajín v starostlivosti o zdravie, potravu, príbytok, dopravu a spotrebný tovar.

Približne od roku 1970 začal byť zrejmy nárast počtu negatívnych a pokles počtu pozitívnych názorov na chémiu, pričom tento trend je umocňovaný aj náhodnými katastrofami. "Green Chemistry" je koncept, ktorý sa usiluje pomôcť chemikom zvýšiť environmentálnu produkciu, bezpečnosť chemických procesov a znížiť nebezpečenstvo pre ľudstvo a životné prostredie spôsobované chemickými produktmi. Dôležitá súčasť, akými sú ekonomika, minimalizácia odpadov, zníženie spotreby materiálov, energií, nebezpečenstva a hazardu patria k základom Green Chemistry. Projekt neustáleho avšak udržateľného rozvoja globálnej spoločnosti by nemal byť kompromisným k potrebám budúcej generácie a pokúsime sa poukázať na niektoré trendy v tejto oblasti.

Táto práca vznikla s podporou Slovenskej grantovej agentúry (1/9254/02 a 1/0058/03).

10P-02 COMMUNAL WASTE CARBONIZATION PRODUCT USED AS SOIL ADDITIVE FOR AGRICULTURAL PLANTS

**KATARÍNA SVETKOVÁ^a, MÁRIA HENSELOVÁ^b,
and AGÁTA FARGAŠOVÁ^c**

^a *Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic,* ^b*Department of Plant Physiology,* ^c*Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic*
e-mail: svetkova@chtf.stuba.sk, henselova@fns.uniba.sk, fargasova@fns.uniba.sk

Solid communal waste is a mixture of different waste

categories, and it is integrated among dangerous wastes. One of the new very perspective solution for communal waste liquidation can be carbonization. Samples of carbonization product from different categories of solid communal wastes (mainly of vegetal and animal origin) were analyzed by IR absorption spectrometry in form of KBr pellets. Because except carbon contains this product also mineral substances generating the rest of original composition the tests for application of carbonization product as additive to soil were done. Three soil types (locality of Tvrdošovce, peat-clay and clay soil) were used during the tests. The experiments were arranged as in the greenhouse as in the field conditions. The effect of additive was tested on corn (*Zea mays* L. cv. Torena), bean (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Unidor F₁) and tomato (*Solanum lycopersicum* L. cv. Tornado).

It can be concluded, that effect of additive on quantitative parameters (seed germination, wet and dry weight of plants, and crop) of tested plants depends on way of application, application dose, soil type and plant species. The negative effect of additive after its application in the soil as before sowing of seeds as after coming up of plants was not confirmed. Higher stimulatory effect on growth was observed after post-emergent application.

This study was supported by the grant VEGA No. 1/0100/03 and COST Action 837.

10P-03 PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF 4-CHLOROPHENOL WITH ·OH RADICALS GENERATED BY THIOPHENE OLIGOMERS INCORPORATED IN ZSM-5 ZEOLITE CHANNELS

**MILADA HUBINOVÁ^a, GABRIEL ČÍK^a,
and FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^b**

^a*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic* ^b*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic*
e-mail: cik@chtf.stuba.sk, sersen@fns.uniba.sk

Oxidative decomposition and transformation of organic substrates by oxygen using photocatalysts is one of the most frequently used methods for purification of waste waters. Among these methods photocatalytic reactions on semiconductor powders are of great interest because of a large variety of pollutants^{1,2}. During photocatalytic processes photoinduced electrons and holes can reduce and oxidize species adsorbed on semiconductor particles².

It has been reported that π -conjugated poly(arylene)s (organic semiconductors with $\lambda_{\max} > 400$ nm), exhibit photocatalytic reduction of water, ketones, and CO₂ in the presence triethylamine as a sacrificial electron donor³⁻⁵. As the first application of π -conjugated polymers for the degradation of water pollutants, photocatalytic degradation of four agrochemicals using poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) was investigated⁶. Since the poly(3-octylthiophene-2,5-diyl) film possesses a strong absorption band at $\lambda_{\max} = 504$ nm, it can be activated by visible light. By photooxidative oligomerization of

thiophene in Fe-ZSM-5 zeolite channels a photocatalyst with absorption of visible light ($\lambda_{\max} > 400$ nm) can be prepared, which can be used in decomposition of 4-chlorophenol (4CHLPHL) in a water environment. The results of the study of decomposition of 4CHLPHL are demonstrated. The work deals with the identification of reactive oxygen species (ROS), active in decomposition reactions. It can be assumed that the active species are $\cdot\text{OH}$ radicals, that were proved in the mixture of DMSO/water by the spin trapping method. By illuminating of 4CHLPHL with visible light three main products originated: phenol, hydroquinone and maleinic acid. Opening of the aromatic ring was confirmed by illuminating of phenol.

The work has been supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic (Grant no. 1/8109/01).

REFERENCES

1. Olins D. F., Al-Ekabi H. (Eds.): *Proc. 1st Int. Conference on TiO_2* . London, Ontario, Canada, November 8-13, 1992. Amsterdam-London-NewYork-Tokyo 1992.
2. Hofmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. F.: *Chem. Rev.* 95, 69 (1995).
3. Shibata T., Kabumoto A., Shiragami T., Ishitani O., Pac C., Yanagida S.: *J. Phys. Chem.* 94, 2068 (1990).
4. Matsuoka S., Kohzaki T., Nakamura A., Pac C., Yanagida S.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 580 (1991).
5. Yamamoto T., Yoneda Y., Maruyama T.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1652 (1992).
6. Hasegawa K., Weng C., Kotani T., Kanbara T., Kagaya S., Yamamoto T.: *J. Mater. Soc. Lett.* 18, 1091 (1999).

10P-04 THERMAL AND CALORIMETRIC ANALYSES OF BENTONITES

EVA HYNKOVÁ^a and GALINA SÁDOVSKÁ^b

^a*Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Centre of Experimental Geotechnics, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic* ^b*University of Pardubice, Faculty of Chemical-Technology, Department of Inorganic Technology, nam. Legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic*
e-mail: eva.hynkova@fsv.cvut.cz, galina.frankova@upce.cz

Bentonite is considered as the main structure material for engineering barrier isolation of waste in a deep repository of high radioactive waste.

Bentonites have high sorption properties not only from aspect of ionic exchange and also in case of water sorption. Sorption properties of some ions can be estimated from hydration. Soaking or hydration is an exothermic process, which is connected with release of the hydration heat and with potential gentle temperature rise in case of penetration water inside the repository. The hydration of bentonites was studied by an isoperibolic calorimetry at 25 °C. The hydration heats have value from 35–70 J g⁻¹ (over dried samples) and from 4–10 J g⁻¹ (samples with natural moisture content about 10 % (w/w)) in dependence on bentonite deposit.

Thermal analysis (TA) provides complementary information

about *a*) content of unbound water (endothermic effect below 300 °C) and bound water (endothermic effect without mass loss in range between 500–1000 °C) and *b*) carbonate decomposition. The endothermic effect which is not accompanied with any mass exchange at 450–750 °C then correspond to partial exchange of Al^{3+} in layer structure by Fe^{3+} originally stabilised in the layered structure. The temperature of this peak decreases with increasing Fe^{3+} concentration.

Dehydration heat, which release at loss of unbound water, is able to observe by difference scanning calorimetry (DSC) in temperature range 45–350 °C. These heats have value from 130 to 200 J g⁻¹ in dependence on bentonite deposit.

Research is supported by Grant Agency of Czech Rep. (104/01/D033, 103/02/0142).

10P-05 RESEARCH ON STRENGTH PARAMETERS OF BENTONITE

**ZUZANA ČECHOVÁ, IVETA KUDRNÁČOVÁ,
and EVA HYNKOVÁ**

Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Centre of Experimental Geotechnics, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic
e-mail: cechova@fsv.cvut.cz

Nuclear power plants all over the world produce very dangerous type of waste, which will be probably disposed underground. Special type of clay – bentonite is supposed to be used in deep underground repository for disposal of high radioactive waste. The repository as a very special engineering construction will be build as a multilayer barrier system. High radioactive waste is supposed to load all parts of the repository by temperature.

This paper deals with problems connected with changes of bentonite properties caused by its thermal loading. Changes depend on several factors as: water content of input material, time of thermal loading (samples were loaded by different temperature for 24 hours, 1 month, 3 months, 6 months), percentage of admixtures (sand, graphite) etc. Dependence of strength properties of material on thermal loading is the result of tests. Research is focused on bentonites from Czech localities.

Results of the research can be also practically used in the technology how to prepare bentonite blocks for the repository.

Research is supported by grants 103/02/0142 and 103/02/0143, Grant Agency of the Czech Republic.

10P-06 TESTOVÁNÍ MATERIÁLU NA BÁZI BENTONITU

IVETA KUDRNÁČOVÁ, EVA HYNKOVÁ
a ZUZANA ČECHOVÁ

Fakulta stavební, České vysoké učení technické, Centrum experimentální geotechniky, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika
e-mail: kudrnac@fsv.cvut.cz

V Centru experimentální geotechniky pokračuje výzkum materiálu na bázi bentonitu, který by měl být použit jako těsnící materiál v konstrukci geotechnické bariéry hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. Je testována směs mletého bentonitu s pískem a s grafitem. Od května 2002 jsou v provozu 2 fyzikální modely – model MOCK-UP-CZ, který simuluje poměry ve vlastním hlubinném úložišti radioaktivního odpadu a model prefabrikované stěny z bentonitových tvárnic, kde je zkoumán vliv cyklického působení teploty a vlhkosti na plochy nespojitosti. Podrobné informace o modelu MOCK-UP- CZ – o jeho konstrukci a probíhajících měřeních jsou k dispozici na webových stránkách <http://ceg.fsv.cvut.cz>.

Důležitou oblastí výzkumu je zkoumání korozních vlastností bentonitu pro různé druhy kovových materiálů. Výsledky budou použity při výběru materiálu, ze kterého bude vyroben kontejner pro uložení radioaktivního odpadu. V oblasti laboratorního testování materiálu jsou zjišťovány především hydrofyzikální a pevnostní vlastnosti bentonitových prefabrikátů v závislosti na době působení tepelného zatížení. Důvodem těchto zkoušek je předpoklad, že v konstrukci hlubinného úložiště radioaktivního odpadu bude těsnící materiál během prvních ca 10 let vystaven působení tepla, jehož zdrojem bude kontejner s radioaktivním odpadem. V současné době jsou již odzkoušeny vzorky zatížené teplotou po dobu 1, 3, 6 a 9 měsíců a lze konstatovat, že nebyl zjištěn pokles pevnosti (v prostém tlaku, v tahu za ohybu, ve stříhu a smykové pevnosti) pod hodnotu zjištěnou u vzorků nezatížených teplotou. Zkoušky jsou plánovány pro dobu zatížení teplotou až 30 měsíců.

Výzkum v CEG je podporován třemi granty Grantové agentury České republiky č. 103/02/0142 "Vliv dlouhodobého tepelného zatížení na pevnostní vlastnosti a korozní účinky bentonitů a jejich směsí", č. 103/02/0143 "MOCK-UP-CZ: fyzikální model multibariérového systému" a č. GP104/01/D033 "Chemie pórové vody českých bentonitů".

10P-07 TERMOFYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI BENTONITOVÝCH SMĚSÍ

RADEK VAŠÍČEK* a EVA HYNKOVÁ

Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební, České vysoké učení technické Praha 6, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika
e-mail: radek.vasicek@fsv.cvut.cz

Pro návrh těsnění hlubinného úložiště radioaktivního

odpadu jsou z geotechnického hlediska rozhodující následující vlastnosti - reologická stálost, schopnost samohojení, bobtnání a plasticita. Tyto parametry závisí na vlhkosti materiálu, a tedy nepřímo na teplotě. Změna teploty způsobí redistribuci vlhkosti. Pro omezení tohoto vlivu je žádoucí dostatečný odvod tepla od kanistru do okolí, toto zajistí dostatečná tepelná vodivost materiálu. Zvýšená teplota také může způsobit alteraci materiálu, a tím ovlivnění zmíněných vlastností.

Tepelná vodivost (λ), teplotní vodivost (a) a měrná tepelná kapacita (c) patří mezi základních termofyzikálních vlastností, tyto jsou závislé na vnějších podmínkách. Největší vliv na λ má objemová hmotnost a vlhkost, naopak minimální teplota.

Vzorky uvažovaného materiálu (bentonitu) byly měřeny přístroji ISOMET a THT-tester (přístroje pro přímé měření a , c a λ pomocí plošných a příložných sond). Měření je založeno na analýze průběhu tepelného impulsu do měřeného materiálu.

Součástí měření bylo zjišťování termofyzikálního chování směsi základního materiálu s pískem a grafitem. K použití těchto příměsí vede snaha o redukci bobtnacích tlaků a zvýšení tepelné vodivosti. Posuzovány byly závislosti λ na vysušené objemové hmotnosti (ρ_d) a vlhkosti (w).

Výsledkem jsou závislosti λ na objemové hmotnosti a λ na vlhkosti, vše pro směsi RMN (bentonit z lokality Rakle, jemně mletý, neaktivovaný bez přidání jakýchkoliv přísad) s křemičitým pískem (0, 10, 20 %) a směsí RMN +10 % písku s grafitem (0, 5, 10, 15, 20 %). Jsou vyjádřeny pomocí koeficientů rovnice závislosti a také graficky. Z grafů lze vyčíst výrazný vliv množství grafitu ve směsi na závislost tepelné vodivosti λ jak na objemové hmotnosti (zvýšení hodnot λ o cca 50 % na každých 5 % grafitu), tak na vlhkosti (zvýšení hodnot λ o cca 0.3 W mK⁻¹ na každých 5 % grafitu ve směsi). Vliv množství písku ve směsi také není zanedbatelný, a to zejména u závislosti λ na vlhkosti. Písek tuto závislost zvyšuje.

Výzkum je podporován Výzkumným záměrem č. 4, MSM 210000004.

10P-08 HNOJIVÁ NA BÁZE PŘÍRODNÝCH ZEOLITOV

SILVIA ČUVANOVÁ^a, MÁRIA REHÁKOVÁ^a,
ZLATICA GAVALOVÁ^b a JÁN RIMÁR^b

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta Univerzity P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika,
^bOdbor výskumu CHEMZA, a. s. Strážske, Priemyselná 720, 072 22 Strážske, Slovenská republika
e-mail: cuvanova@kosice.upjs.sk

Problematika využívania prírodných zeolitov v oblasti poľnohospodárstva vyplynula z neustále sa zvyšujúcich nárokov na ochranu životného prostredia a produkciu zdravotne nezávadných potravín. Prírodné zeolity vďaka svojej štruktúre a fyzikálno-chemickým vlastnostiam sú vhodnými nosičmi rôznych druhov hnojív. Ich využívanie je vhodné nielen z hľadiska uvoľňovania potrebných živín pre rast rastlín, ale aj z hľadiska sorpcie kovov a iných toxických látok z kontaminovaných pôd.

Využívanie hnojív na báze prírodných zeolitov má radu výhod: ide o hnojivo pripravené na báze netoxického,

přirodného materiálu, ľahko aplikovatelné na začiatku vegetačného obdobia, výhodné aj z ekologického hľadiska, pretože nedochádza k znehodnocovaniu pôdy, spodných a povrchových vôd. Živiny sú uvoľňované postupne, nielen v prvom roku vegetačného obdobia, ale aj v druhom roku, prípadne ďalšom.

V tejto etape je naše štúdium zamerané predovšetkým na využitie zeolitického hnojiva, ale aj samotného prírodného zeolitu typu klinoptilolitu na blokovanie príjmu reziduí ťažkých kovov a iných toxických látok z kontaminovaných pôd priemyselných oblastí. Na toto štúdium je využité zeolitické hnojivo ZEOMIX NPK, ktoré bolo vyvinuté pracovníkmi výskumu CHEMKA, a. s. Strážske, v súčasnosti CHEMZA, a. s. Strážske. ZEOMIX NPK je viaczložkové ekologické hnojivo¹ na zeolitickom nosiči v granulovanej forme s podielom klinoptilolitu 20–40 %.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/8049/01.

LITERATÚRA

1. Rimár J.: *Agrochémia* 4, 14 (1998).

10P-09

JÍLOVCE CYPRISOVÉHO SOUVRSTVÍ – EKOLOGICKÉ APLIKACE

JAN MARŠÁK a PETR BURYAN

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Praha 6, 166 28, Česká republika
e-mail: marsakj@vscht.cz, buryanp@vscht.cz*

V České republice se jíly třetihorního původu, tzv. jílovce cyprisoového souvrství, nacházejí především v nadloží hnědouhelných slojí Sokolovské a Chebské páneve. Patří mezi tzv. expandující suroviny, které výpalem zvětšují svůj objem. Výsledný produkt výpalu - lehký granulát (Liapor) - nachází řadu uplatnění v různých oblastech lidské činnosti, především ve stavebnictví, v ekologii, při sanaci a rekultivaci pozemků, v odpadovém a vodním hospodářství.

Samotné jílovce cyprisoového souvrství lze využít jako materiál pro aplikace v životním prostředí. Mladší polyminerální jílovce se průmyslově používají v ekologii jako výborný sorbent iontů těžkých kovů, ropných látek a PCB. Klíčový význam mají při sanaci a rekultivaci pozemků, protože dodávají substrátům organominerální sorpční komplex. Svrchní zvětralá část polyminerálních jílovců (spolu s kvartérními sprašovými hlínami a ostřivem) se těží pro přípravu minerálních těsnících vrstev v odpadovém a vodním hospodářství. Bentoniticky zvětralé tufy (spodní miocén – chatt) se využívají ve velkém objemu pro těsnění skládek a pro lesnickou i vodní rekultivaci.

Využití výsledného produktu výpalu jílovců cyprisoového souvrství (Liaporu) je poměrně široké. Základní aplikací je volně sypaný Liapor pro výplňové a izolační zásypy a podkladní vrstvy. Velkou skupinou aplikací jsou lehké betony, které se používají pro monolitické vrstvy a konstrukce, pro výrobu dílců, nebo pro vibrolisovací výrobu tvarovek. Objevují

se nové aplikace Liaporu, jako filtrační zásypy, výplně absorpčních zón atd.

Expandované materiály se v oblastech ochrany životního prostředí používají v odvětví čištění odpadních vod a odpadních plynů. Expandované jíly jsou v tomto oboru využívány jako nosiče bakterií nebo přímo jako filtry pro čištění odpadních vod, kde je využíváno jejich porézní struktury. Nevýhodou je, že se při výpalu v rotační peci vytváří slinutá nebo pouze mírně pórovitá skořápka, která ztěžuje průchodnost zrna. Tato nevýhoda se odstraňuje drcením materiálu, kdy je pórovité jádro zrna materiálu obnaženo a je možné využít systému porů.

Výzkum je podporován grantem Grantové agentury ČR č. 105/02/0278/A.

10P-10

ADAPTABILITA AKTIVOVANÉHO KALU PRO BIODEGRADACI POLYVINYLALKOHOLU

MARKÉTA JULINOVÁ, JAN RŮŽIČKA a JAROMÍR HOFFMANN

*Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologie, Katedra environmentální technologie a chemie, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, Česká republika
e-mail: julinova@ft.utb.cz*

S běžnou neadaptovanou čistírenskou kulturou se komerční polyvinylalkohol (PVA) rozkládá cca s 12 denní lagovou fází po dobu přibližně 17 dnů. Pokud je využito na PVA adaptované čistírenské mikrobiální kultury je lagová fáze zkrácena na max. 20 hod a úplný rozklad nastává do 200 hod. V reálných podmínkách (čistírna odpadních vod) však dochází k neustálým koncentračním výkyvům. Aktivita na PVA adaptovaného aktivovaného kalu byla proto sledována v různých časových intervalech od ukončení adaptace. Testy byly prováděny za aerobních podmínek ve vodném prostředí. V předběžném testu bylo pro inokulaci použito mikrobiální konsorcium z PVA degradujících bakterií. V hlavním testu simulujícím reálné podmínky bylo nahrazeno mikrobiální konsorcium na PVA adaptovanou směsnou mikrobiální čistírenskou kulturou (aktivovaný kal z ČOV). Průběh biodegradace byl hodnocen na základě úbytku substrátu z kultivačního prostředí (jako TOC) a biologické spotřeby kyslíku (BOD). Z výsledků předběžného testu vyplynulo, že PVA degradující bakterie si schopnost okamžitého rozkladu PVA (bez lagu) ponechávají po dobu minimálně 7 dnů „hladovění“, t.j. od posledního přidavku substrátu. Na základě těchto poznatků byl proveden test simulující reálné podmínky. Při zpracování výsledků byla aplikována rovnice kinetiky prvního řádu. Bylo zjištěno, že lagové fáze 15 ± 1.6 hod i rychlostní konstanty jednotlivých rozkladů $k = 0.011 \pm 0.0006 \text{ h}^{-1}$ jsou velmi blízké. Z toho lze říci, že adaptovaný aktivovaný kal je schopen rozkládat PVA účinně a rychle ještě po 14 denní absenci tohoto substrátu.

Tato práce vznikla za podpory Výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, No. MSM 281100002.

10P-11
CHEMICKÁ SPECIACE A ACIDIFIKACE
PYROMETALURGICKÝCH ODPADŮ Z VÝROBY
OLOVA

PETRA RACKOVÁ, HANA KULVEITOVÁ
a LENKA ČERNOTOVÁ

VŠB-TU Ostrava, 17.listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Cílem této práce byla charakterizace dvou metalurgických odpadů – kamínku a strusky na základě stanovení kyselinové neutralizační kapacity (ANC) v kyselině dusičné a provedení chemické speciace olova.

Speciace olova byla provedena postupným loužením vzorků v pěti krocích v různých činidlech včetně vody¹. V případě kamínku se tento kov z 93 % vyluhoval do roztoku v 1 M octanu sodném (pH = 5), zatímco ve vodě a ve vylouženém zbytku se olovo téměř nevyskytovalo. Ve strusce (téměř desetinasobně nižší obsah Pb než u kamínku) se olovo vyluhovalo ze 77 % do octanu sodného a 17 % se vyloužilo do 0.25 M roztoku hydroxylaminu-hydrochloridu v kyselině octové. Ve strusce zůstalo 4 % olova vázáno v matici jako nerozpustné křemičitany, což je biologicky nedostupná forma. Z výsledků chemické speciace vyplývá, že veškeré olovo z kamínku je biologicky dostupné.

Pro oba vzorky byly připraveny výluhy v 0.1 M roztoku kyseliny dusičné o různých objemech přidané kyseliny. U všech připravených výluhů bylo zjištěno pH a koncentrace vyloužených prvků, které by mohly průběh ANC křivek ovlivnit. Z porovnání průběhů ANC křivek pro oba vzorky vyplývá rozdíl v jejich chování. V případě kamínku dochází ke vzniku dvou pufracích rovnováh. Nejprve se ustavuje pufracní rovnováha olova, vápníku a barya v oblasti pH = 7 a poté se začíná rozpouštět železo a ustavuje se pufracní rovnováha železa (pH = 4). Struska je charakterizována pouze jednou pufracní rovnováhou, přičemž se již mírným okyselením rozpouští železo spolu s vápníkem a baryem podobným mechanismem jako v případě kamínku.

Podle vyhlášky č. 383/2001 Sb.² jsou oba zkoumané odpady hodnoceny na základě vodných výluhů jako neškodné, avšak již při mírné acidifikaci bude kamínek vzhledem k vysokému obsahu olova a jeho biodostupnosti vykazovat potenciální ekotoxicitu.

Tato práce je součástí grantového projektu GAČR 106/03/0521.

LITERATURA

1. Kulveitová H.: *Chemická speciace zinku, kadmia a olova a jejich vyluhování z tuhých metalurgických emisí*. Disertační práce. FMMI–VŠB-TU, Ostrava 1999.
2. Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 383/2001 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady.

10P-12
KOMPLEXNÉ VYUŽITIE ZBEROVÉHO PAPIERA
V PODMIENKACH SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ANTON GEFFERT a JARMILA GEFFERTOVÁ

Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
e-mail: geffert@vsl.d.tuzvo.sk

Využitie zberového papiera recykláciou sekundárnych vlákien je celosvetový trend, pretože sa tým šetrí drevná surovina, znižuje sa špecifická spotreba energií a vody na jednotku výroby papiera a zároveň sa prispieva k ochrane životného prostredia.

Výskyt zberového papiera, jeho kvalita a množstvo kolíše v časových intervaloch, v ročných obdobiach, v regionálnych pomeroch. Je závislý od výrobných pomeroch v papierenskom priemysle tej ktorej krajiny.

V praxi je nemožné využiť všetok odpadový papier. Keby sme však využili iba 60 % toho použitého papiera, ktorý dnes končí v odpadoch, získali by sme cca 140 tis. t/rok cennej druhotnej suroviny. Dnes máme v slovenskom celulózovo-papierenskom priemysle kapacity pripravené spracovať viac ako 350 tisíc ton zberového papiera za rok, najmä v lokalitách Štúrovo, Žilina, Harmanec a Ružomberok. Tieto kapacity je možné ďalej zvyšovať s relatívne nižšími investičnými nákladmi. Dnešné domáce zdroje zberového papiera pokrývajú naše kapacity iba cca 40 %. Zbytok skutočných zdrojov odhadzujeme do kontajnerov, nákladne ich sústreďujeme a ukladáme na skládkach odpadov.

Recyklácia sekundárnych vlákien v papierenskom priemysle je len jedna stránka riešenia danej problematiky. Zároveň sa treba zamyslieť aj nad ekonomickým a ekologickým využitím odpadu (papierenského kalu) obsahujúceho nulové vlákna a anorganický podiel, vznikajúceho pri separácii sekundárnych vlákien a ktorý tvorí približne 1/3 recyklovaného starého papiera.

Možností, ako sa efektívne vysporiadať s tuhým odpadom (papierenským kalom) je niekoľko: stavebníctvo, poľnohospodárstvo, drevospracujúci priemysel, chemický priemysel, energetika. Určitá malá nerecyklovateľná časť odpadov (drôty, sponky, syntetické pasky, fólie a i.) sa bude musieť aj naďalej skládkovať.

V priamej väzbe na výskyt zberového papiera aj výber možností vysporiadania sa s papierenským kalom, resp. ich kombinácia, musí zohľadňovať konkrétne špecifiká každej krajiny.

10P-13**MOŽNOSTI APLIKÁCIE PRÍRODNÉHO ZEOLITU – KLINOPTILOLITU NA ADSORPCIU TOXICKÝCH ZLOŽIEK VÝFUKOVÝCH PLYNOV****IVETA PANDOVÁ^a, TAŤÁNA GONDOVÁ^b, SOŇA TKÁČIKOVÁ^c a PETER ORAVEC^a**

^aKatedra manžmentu a environmentalistiky FVT TU so sídlom v Prešove, Slovenská republika, ^bÚstav chemických vied, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, PF UPJŠ, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^cŠtátny veterinárny ústav, Hlinkova 1/B, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: pandova.iveta@fvt.sk, gondova@kosice.upjs.sk

Zeolity sú prírodné horniny alebo syntetické látky s kryštalickou štruktúrou, chemicky definované ako hydratované hlinito-kremičitany alkalických kovov a kovov alkalických zemín, ktoré vystupujú ako silne polárne sorbenty¹. Z doposiaľ známych prírodných zeolitových minerálov však len niektoré sú prakticky využiteľné. Napr. klinoptilolit, ktorý sa nachádza na východnom Slovensku v okolí obce Nižný Hrabovec.

V štruktúre zeolitov sú prítomné póry, ktorých počet ovplyvňuje adsorpčnú schopnosť. Adsorpciu možno ovplyvniť aj zmenou chemického zloženia, vďaka iónovo-výmenným vlastnostiam tohto minerálu. Ovplyníť ju možno aj tepelnou aktiváciou, čiže dehydratáciou. Pracovisko Technickej univerzity v Košiciach sa dlhšiu dobu zaoberá štúdiom vlastností a využitím prírodného zeolitu na adsorpciu toxických zložiek výfukových plynov.

Cieľom práce bolo sledovať ovplyvnenie sorbčnej schopnosti klinoptilolitu po jeho chemickej úprave a následnej kontaminácii výfukovými plynmi. Analýza kontaminovaných zeolitov bola zameraná na potvrdenie prítomnosti polycyklických aromatických uhlíkovodíkov. Tieto, známe svojimi karcinogénnymi vlastnosťami, sú súčasťou výfukových plynov spaľovacích motorov. Podľa literatúry^{2,3} sa zeolity úspešne využívajú na odstránenie uhlíkovodíkov z výfukových plynov počas studeného štartu motora v čase, keď klasický katalyzátor ešte nie je termicky aktivovaný. V tejto fáze je obsah uhlíkovodíkov vo výfukových plynoch značne vysoký.

Na analýzu polycyklických aromatických uhlíkovodíkov v extrakte kontaminovaného zeolitu boli použité separačné metódy - kapilárna plynová chromatografia s plameňovo-ionizačným detektorom a vysokoúčinná kvapalinová chromatografia s fluorescenčnou detekciou.

Ďalšie štúdium bude zamerané na zlepšenie sorbčných vlastností klinoptilolitu rôznymi chemickými úpravami, resp. jeho modifikáciou.

Táto práca vznikla s podporou grantu 1/8007/01.

LITERATÚRA

1. Čeliščev N. F., Berenštein B. G., Volodin B. F.: *Ceolity-novyy tip mineral'novo syrja*. Nedra. Moskva 1987.
2. European Patent Office: EP 0 773 057 A1, 7.11.1996.
3. United States Patent: US 006024781A, 15.2.2000.

10P-14**PYROLYSIS AND OXIDATION PROCESSES DURING CO AND CO₂ GENERATION IN CIGARETTE MAINSTREAM SMOKE – PROBLEM ANALYSIS BASED ON SIMPLE PHYSICO-CHEMICAL MEASUREMENTS****MACIEJ LUKASZ GONIEWICZ and JAN CZOGALA**

Department of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Silesia, Jagiellonska St. 4, 41-200 Sosnowiec, Poland
e-mail: maciejgo@polbox.com

Carbon monoxide CO is one of the most important toxic constituents of cigarette mainstream smoke. Both CO and CO₂ are generated during combustion and thermal decomposition of organic substances present in tobacco. Mean levels of these gases depend mainly to factors that have influence on oxygen O₂ delivery to burning cone.

The aim of this work was to assessing participation of pyrolysis and oxidation processes in generation of CO and CO₂ during cigarette smoking. Mainstream smoke MS generation method and single-puff sample collecting procedure were developed. Also analytical method for measuring O₂, CO and CO₂ levels and temperature of burning cone were elaborated. Cigarettes were smoked in self-made smoking machine in standard conditions (puff volume 35ml, duration of puff 2sec, intervals between puffs 60 sec). Oxygen was measured by adsorption gas chromatography with molecular sieve Carbosive II. Temperature of burning cone was measured with thermocouple placed inside burning cigarette in state measuring points.

Following results were observed: 1. increasing concentration of CO in successive samples of cigarette smoke, 2. decreasing concentration of CO₂ in first phase of smoking and increasing in next phases, 3. very high maximum of O₂ concentration and minimum of temperature in second phase. Presented results allows to conclude that during cigarette smoking both pyrolysis and oxidation processes getting more intensive, but in successive phases of cigarette smoking pyrolysis process progress its superiority over oxidation. Because presented measurements shown high differentiation, which is associated with character of smoking process, presented results have only semi-quantitative character.

10P-15**STAV IMISIÍ OXIDOV DUSÍKA A OXIDU SIRIČITÉHO V OBLASTI ŠALE****MELÁNIA FESZTEROVÁ^a, ONDREJ BARÁTH^a a FERENC KILÁR^b**

^aKatedra chémie, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, Slovenská republika

^bCentrálne výskumné laboratórium., Univerzita v Pécsi, Szigeti út 12., 7643 Pécs, Maďarsko
e-mail: mfeszterova@ukf.sk

Na znečisťovaní životného prostredia sa vo veľkej miere

podieľa vypúšťanie plyných exhalátov z priemyselných podnikov, prudký rozvoj automobilovej dopravy, výroba elektrickej energie a mnohé iné druhy ľudskej činnosti.

V tejto práci predkladáme výsledky sledovania stavu znečistenia ovzdušia oxidmi dusíka a oxidom siričitým v rokoch 1999-2002. Databázu tvoria denné údaje získané z troch stanovišť: Trnovec nad Váhom, Duslo, a. s. Šaľa a Šaľa – Veča. Pri porovnaní priemerných koncentrácií oxidov dusíka v jednotlivých rokoch na sledovaných stanovištiach sa pozoruje mierne rastúci trend. Priemerná koncentrácia oxidov dusíka počas celého sledovaného obdobia na stanovišti Trnovec nad Váhom predstavovala $14.17 \mu\text{g m}^{-3}$, na stanovišti Duslo, a. s. Šaľa $17.23 \mu\text{g m}^{-3}$ a Šaľa - Veča $17.80 \mu\text{g m}^{-3}$. Hodnoty priemernej mesačnej koncentrácie oxidov dusíka na jednotlivých stanovištiach sa pohybovali od $3.49 \mu\text{g m}^{-3}$ do $43.29 \mu\text{g m}^{-3}$. V jesennom a zimnom období boli namerané vyššie hodnoty priemernej koncentrácie oxidov dusíka v dôsledku vykurovacieho obdobia.

Počas meraní koncentrácie oxidu siričitého na stanovišti Trnovec nad Váhom, v jednotlivých rokoch boli zaznamenané priemerné ročné hodnoty od $1.13 \mu\text{g m}^{-3}$ do $12.62 \mu\text{g m}^{-3}$. Na stanovišti Duslo, a. s. Šaľa nadobúdala priemerná ročná koncentrácia SO_2 hodnotu od 1.52 do $5.60 \mu\text{g m}^{-3}$. Získané údaje boli analyzované fotometrickou metódou.

10P-16

PROBLEMATIKA KONSTRUKCE DYNAMICKÝCH ODBĚROVÝCH SOUSTAV PRO VZORKOVÁNÍ OVZDUŠÍ POMOCÍ SPME

**KAMIL KOLÁŘ, MIROSLAV CIGANEK
a RICHARD BONDY**

*Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
e-mail: kolar@fch.vutbr.cz*

Při vzorkování ovzduší pomocí mikroextrakce na pevné fázi (SPME) je doposud méně používanou variantou odběru jeho dynamické uspořádání. Jeho výhody oproti statickému způsobu vzorkování jsou přitom nesporné a popsány^{1,2}. Konstrukce dynamických odběrových soustav se liší uložením vláknů v axiální^{3,4} nebo radialní^{1,5-7} poloze oproti proudící plyné fázi, dále rovnovážnými podmínkami při vzorkování, použitou SPME fází a způsobem kalibrace¹⁻⁹. V této studii byla použita dvě zařízení pro dynamický odběr extrakcí v rovnovážných a nerovnovážných podmínkách^{8,9} pro polymerní SPME fáze s absorpčním a adsorpčním mechanismem extrakce. Byl navržen způsob kalibrace použitím difúzní techniky přípravu plyných standardů^{10,11} s přihlédnutím ke komplikovanosti sorpčních procesů při vzorkování adsorptivních molekul typu polycyklických aromatických uhlovodíků. Tyto analyty byly také vzorkovány v reálných vzorcích venkovního ovzduší. Všechny experimenty byly vyhodnoceny metodou GC-MS.

LITERATURA

1. Martos P. A., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 69, 206 (1997).
2. Tuduri L., Desauziers V., Fanlo J. L.: J. Chromatogr. A

963, 49 (2002).

3. Bartelt R. J., Zilkowski B. W.: Anal. Chem. 71, 92 (1999).
4. Bartelt R. J., Zilkowski B. W.: Anal. Chem. 72, 3949 (2000).
5. Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B., Namiesnik J.: Talanta 44, 1543 (1997).
6. Namiesnik J., Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B.: Analis 26, 170 (1998).
7. Eisert R., Pawliszyn J., Barinshteyn G., Chambers D.: Anal. Commun. 35, 187 (1998).
8. Koziel J., Jia M. Y., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 72, 5178 (2000).
9. Augusto F., Koziel J., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 73, 481 (2001).
10. Gautrois M., Koppmann R.: J. Chromatogr. A 848, 239 (1999).
11. Namiesnik J., Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B.: Chem. Anal. 44, 201 (1999).

10P-17

VLIV HYDROGENUHLIČITANOVÝCH A DUSIČNANOVÝCH IONTŮ NA RADIAČNÍ DECHLORACI CHLORIDU UHLIČITÉHO VE VODNÝCH ROZTOCÍCH

**VILIAM MÚČKA, MILAN POSPÍŠIL
a ROSTISLAV SILBER**

*Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika
e-mail: viliam.mucka@fffi.cvut.cz*

Radiačně chemická dechlorace chlorovaných uhlovodíků v povrchových či odpadních vodách představuje jednu z alternativních metod čištění užitkových vod^{1, 2}. V těchto vodách se často vyskytují hydrogenuhličitánové nebo dusičnanové ionty. Proto účelem této práce bylo vyšetřit jejich vliv na průběh radiační dechlorace chloridu uhličitého. Vodný roztok chloridu uhličitého ($10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) byl ozařován v zatavených ampulích zářením gama ^{60}Co dávkami 0–5 kGy v přítomnosti daného modifikátoru (0–100 mg dm^{-3}). Některé vzorky byly připraveny ve vodě předem probubláné dusíkem nebo oxidem dusným. Ozářené vzorky byly analyzovány plynovým chromatografem a vzniklé chloridy byly stanoveny elektrochemicky.

Chromatografickou analýzou byly prokázány základní charakteristiky radiačního procesu, které jsou v zásadě shodné s radiační dechlorací chloroformu². Pokud s rostoucí koncentrací hydrogenuhličitánových iontů klesá stupeň dechlorace pouze mírně, v přítomnosti dusičnanových iontů je tento pokles výrazný. Totéž platí o hodnotách $G(\text{Cl}^-)$. Negativní účinek na dechloraci má také oxid dusný. Chloridové ionty neovlivňují mechanismus radiační dechlorace. Z výše uvedených důvodů lze soudit na redukční mechanismus dechlorace chloridu uhličitého, podobně, jak tomu bylo u dechlorace chloroformu³.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/1442.

LITERATURA

1. Cooper W. J., Cadavid E. M., Niekelsen M. G., Lin K. L., Kurucz Ch. N., Waite T. D.: *J. Am. Water Assoc.* 85, 106 (1993).
2. Múčka V., Poláková D., Pospíšil M., Silber R.: *Chem. listy* 96, 516 (2002).
3. Mucka V., Polakova D., Pospisil M., Silber R.: *Radiat. Phys. Chem.*, v tisku.

10P-18

VYUŽITÍ RADIAČNÍ TECHNIKY K ODSTRAŇOVÁNÍ OLOVA Z VODNÝCH ROZTOKŮ

MILAN POSPÍŠIL, VILIAM MÚČKA, PAVLA HEJNOVÁ, JIŘÍ DOLANSKÝ a ROSTISLAV SILBER

ČVUT, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika
e-mail: milan.pospisil@fffi.cvut.cz

Z hlediska ochrany životního prostředí patří mezi nejnebezpečnější kontaminanty těžké toxické kovy, které se nacházejí v různých koncentracích zejména v průmyslových, někdy i komunálních odpadních vodách. K jejich likvidaci lze úspěšně využít ionizujícího záření, jako alternativní metodu k ekonomicky poměrně náročným konvenčním postupům chemickým. Problematice radiační redukce iontů Pb^{2+} ve vodných roztocích bylo věnováno několik prací zaměřených na studium kinetiky elementárních reakcí¹, nebo na hledání optimálních podmínek procesu, včetně separace finální metalické formy².

Účelem této práce bylo podrobněji prostudovat vliv různých scavengerů OH radikálů, pH roztoku, výchozí koncentrace (c_0), aplikované dávky a dávkové rychlosti na účinnost radiační redukce iontů Pb^{2+} (c_0 v intervalu 20–200 mg dm^{-3}) ve vodných roztocích nasycených vzduchem, nebo deaerovaných různými plyny. Vzorky byly ozařovány jednak gama zářením ^{60}Co zdroje, jednak urychlenými elektrony (4.5 MeV) dávkovými rychlostmi 18 Gy h^{-1} a 0.5–1.5 Gy s^{-1} pro elektrony. Bylo prokázáno, že na rozdíl od scavengerů na bázi různých alkoholů, lze za přítomnosti mravenčanu alkalického kovu při pH 5–6 totálně zredukovat ionty Pb^{2+} ($c_0 = 100$ mg dm^{-3}) již při dávce 2.5 kGy a radiační efekt charakterizovaný výtěžkem G(- Pb^{2+}) lze dále zvýšit až o 80 % nasycením roztoku N_2O . V mechanismu postupné redukce lze tedy předpokládat další elementární procesy.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/02/1442.

LITERATURA

1. Suchov N. L., Eršov B. G.: *Chim. Vys. Energij* 16, 511 (1982).
2. Chaychian M. *et al.*: *Rad. Phys. Chem.* 53, 145 (1998).

10P-19

VLIV DÁVKOVÉ RYCHLOSTI A KONCENTRACE SLOŽEK NA ÚČINNOST RADIAČNÍ DECHLORACE 1,2-DICHLORETÁNU VE VODĚ

ROSTISLAV SILBER^{a*}, VILIAM MÚČKA^a, MILAN POSPÍŠIL^a a VLADIMÍR KLISKÝ^b

^aČVUT, FJFI, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika,

^bPolovodiče a. s., Novodvorská 1768, 142 21 Praha 4, Česká republika

e-mail: Rostislav.Silber@fffi.cvut.cz,

Radiační čištění vod kontaminovaných chlorovanými organickými látkami je v případě ozařování zářením gama limitováno nízkou dávkovou rychlostí, v případě urychlených elektronů nízkou penetrační schopností. Účinnost dechlorace pak může být v praxi ovlivněna dávkovou rychlostí ozařování, kterou je proces realizován¹. Dalším faktorem je vliv příměsí přítomných v ozařovaných systémech². V neposlední řadě je proběh dechlorace ovlivněn přítomností kyslíku ve vodě.

Účelem této práce bylo sledovat vliv dávkové rychlosti (ozařování zdrojem záření gama ^{60}Co - dávková rychlost 0.2 Gy min^{-1} a lineárním urychlovačem elektronů - výkon 1 kW, celková dávková rychlost cca 1000 Gy s^{-1}), dávky (0-20 kGy) a počáteční koncentrace (10^{-4} – 10^{-3} mol dm^{-3}) na degradaci 1,2-dichloreťanu (DCE) ve vodě a dále vyšetřit vliv přítomnosti iontů NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (koncentrace 10^{-3} a 10^{-4} mol dm^{-3}) na průběh dechlorace DCE urychlenými elektrony.

Vzorky vody o požadovaném složení o objemu 10 ml byly vloženy do skleněných ampulí, zataveny a ozařeny. Obsah DCE v ozařovaných vzorcích byl stanoven GC, průběh dechlorace byl sledován elektrochemickým stanovením koncentrace iontů Cl^- .

Bylo prokázáno, že ozařování systému urychlenými elektrony vede asi k dvojnásobnému snížení účinnosti procesu dechlorace ve srovnání se zářením gama. Přítomnost sledovaných iontů o koncentraci 10^{-3} mol dm^{-3} se projeví inhibičně a to v klesajícím pořadí SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- . Vliv koncentrace iontů 10^{-4} mol dm^{-3} se na účinnosti dechlorace prakticky neprojevuje.

Získané výsledky budou sloužit jako výchozí informace pro sledování dechlorace DCE ve vodě v poloprovodní průtokové aparatuře³.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/1442.

LITERATURA

1. Gehringer P., Eschweiler H.: *Radiat. Phys. Chem.* 65, 379 (2002).
2. Bettoli M. G. *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.* 52, 327 (1998).
3. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Kliský V., Bartoniček B.: *Radiat. Phys. Chem.* 55, 93 (1999).

10P-20**STANOVENÍ PRODUKTŮ OXYETHYLENACE METHYLESTERŮ A ETHYLESTERŮ PARCIÁLNĚ HYDROGENOVANÝCH KARBOXYLOVÝCH KYSELIN VE VODNÝCH ROZTOCÍCH****KAREL KOMÁREK^a, MARCELA SOVÁKOVÁ^a, JAN ŠMIDRKAL^b a VLADIMÍR FILIP^b**

^aKatedra analytické chemie, Fakulta chemicko technologická, Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bÚstav technologie mléka a tuků, Fakulta potravinářské a biochemické technologie Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: karel.komarek@upce.cz

Pomocí metody CTAS byla ověřena možnost stanovení produktů oxyethylenace methylesterů a ethylesterů parciálně hydrogenovaných karboxylových kyselin, připravených z řepkového oleje, ve vodných roztocích. Tyto produkty představují nejnovější typ neionických tenzidů, připravovaných pro zavádění do praxe, které jsou získávány z obnovitelných zdrojů surovin rostlinného původu¹.

V práci byl k izolaci a zakoncentrování studovaných látek využit uzanční postup a aparatura, uvedená ve vyhlášce MŽP č. 299/1998 Sb., v příloze č. 2, v části XIII. Pro srovnání výtěžnosti extrakce byl každý z produktů oxyethylenace methylesterů a ethylesterů připravených z řepkového oleje extrahován 2x. Avšak vzhledem k nižší výtěžnosti byla prováděna extrakce ještě 3x až 5x. Vícenásobná extrakce vedla ke zvýšení výtěžnosti. Optimální počet extrakcí je však limitován časem, neboť jednorázová extrakce se všemi pomocnými kroky vyžaduje dobu min. 25 min.

Byla studována výtěžnost jednotlivých tříd aduktů z modelových vodných roztoků v závislosti na stupni oxyethylenace. Stanovení celkového množství izolovaných aduktů bylo prováděno metodou, uvedenou v standardech USA, jako např. CTAS se spektrofotometrickou koncovkou.

LITERATURA

1. Šmidrkal J., Filip V., Admanová M., Jarošová K., Hanek R.: *XXXIV. Seminár o tenzidoch a detergentoch. Zborník prednášok*. Bojnice 2000.

10P-21**SANACE KONTAMINOVANÉ VODY****IVAN MAŠEK, KAMILA ŠPAČKOVÁ a MARTA LEVÍČKOVÁ**

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, masek@fch.vutbr.cz

Je popsána příprava elektrolyticky upraveného roztoku chloridu sodného a jeho využití k rozkladu a odstraňování vybraných organofosforových sloučenin – paraoxonu, fenitrothionu a (4-nitrofenyl)-difenylfosfátu). Nejdříve byla

připravena elektrolyticky upravená voda v závislosti na vstupním napětí a vstupní koncentraci chloridu sodného. Takto upravená voda byla charakterizována v průběhu elektrolyzy, měřeno pH, vodivost a teplota. Po elektrolyze byl stanoven obsah aktivního chlóru (jodometrická metoda), chloridy (izotachoforéza), neutralizační kapacita upravené vody. Byla ověřena hydrolyza při různém pH a pro různé koncentrace OCl^- . Rovněž byl sledován vliv dalších iontů na hydrolyzu (Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-). U sledovaných reakcí byly stanoveny rychlostní konstanty 1. řádu. Při studiu hydrolyz byla použita spektrofotometrie, stanovení *o*-nitrofenolu ve viditelné oblasti (měřena absorbance při vlnové délce $\lambda = 405$ nm). Byl pozorován účinek elektrolyzy na *Escherichia coli* (dále jen *E. coli*).

Obsah aktivního chlóru byl vyšší v zásaditém roztoku OCl^- . V průběhu třiceti dnů byly sledovány změny pH a vodivosti u vzorků po elektrolyze. Vodivost klesala, ale u nižšího vstupního napětí nebyl pokles výrazný, největší pokles byl u 0.1 M NaCl a to jen na počátku. U zkoumaných vzorků se pH neměnilo. Hydrolyza uvedených organofosforových látek probíhala v alkalickém prostředí dobře a se zvyšujícím pH se zrychlovala (vyšší hodnota rychlostní konstanty). V kyselé oblasti hydrolyza neprobíhala. Přítomnost Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- a ClO_4^- neměla vliv na hydrolyzu, pouze u paraoxonu měly na hydrolyzu malý vliv ClO_3^- ionty. Dále byla sledována hydrolyza těchto látek s různými koncentracemi ClO^- , kde posun absorbance byl způsoben absorbcí ClO^- iontů, ale na výpočet kinetiky 1. řádu to nemělo vliv.

Z vypočítaných rychlostních konstant pro různé pH a různé koncentrace ClO^- byly stanoveny právě rychlostní konstanty. Bylo provedeno porovnání s dostupnými literárními údaji.

10P-22**SELEKTIVNÍ SORPCE OXOANIONTŮ POMOCÍ KOMPOZITNÍCH SORBENTŮ HYDRATOVANÝCH OXIDŮ CERU A ZIRKONIA****EVA MIŠTOVÁ^a, HELENA PARŠCHOVÁ^a, MARTINA TELECKÁ^a, ZDENĚK MATĚJKA^a a FRANTIŠEK ŠEBESTA^b**

^aÚstav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 6, 166 28 Praha, Česká republika,

^bFJFI, ČVUT Praha, Česká republika

e-mail: mistovae@vscht.cz

Zdroje pitné vody jsou stále častěji kontaminovány látkami, která mají nepříznivé účinky na živé organismy. Mezi znečišťující látky patří také oxoanionty kovů, jako jsou As, Mo, V, W, Sb a Se. Pro jejich odstraňování je vhodné použít selektivní postupy, neboť doprovodné ionty (např.: sírany a chloridy) není obvykle žádoucí odstranit. Standardní silné bazické anxy ale potřebnou selektivitu vůči oxoaniontům nevykazují.

Oxoanionty mohou vytvářet koordinační sloučeniny při vhodně zvolených podmínkách (především hodnota pH roztoku) s vhodně prostorově uspořádanými hydroxy skupinami za tvorby jednojaderných nebo vícejaderných komplexů. Těchto vlastností se dá využít pro selektivní odstraňování oxoaniontů kovů pomocí sorbentů obsahující hydroxy skupiny.

Pro rovnovážné i kolonové dynamické experimenty byly použity kompozitní sorbenty:

- a) $\text{CeO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}/\text{XAD-7}$
- b) $\text{ZrO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}/\text{PAN}$

Bylo zjištěno, že oba tyto sorbenty jsou velmi účinné pro odstraňování Se(IV), pro odstraňování Se(VI) je sorpce méně účinná, přesto možná. Možnost a účinnost sorpce dalších oxoaniontů, jako As, Sb a jiných se dále laboratorně zjišťuje.

10P-23 MIKROVLNNÁ SEMI-MIKROMETODA STANOVENÍ CHSK_{Cr}^{MW}

JOSEF HOUSER

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Ústav technologie životního prostředí a chemie, Náměstí T. G. M. 275, 762 72 Zlín, Česká republika
e-mail: Houser@FT.UTB.CZ

První zprávu o použití mikrovlnné metody stanovení CHSK_{Cr} publikoval Jardim¹. Místo klasického dvouhodinového ohřevu použil mikrovlnného záření o 350 W s dobou expozice 7 minut. Práce dalších autorů²⁻⁴ se liší použitým výkonem (180–1000W), dobou expozice (2–30 minut), účinností oxidace a interferencí chloridů.

V této práci je použit kombinovaný mikrovlnný program (0.5 minutová expozice s výkonem 1000 W s následnou expozicí 10.0 minut při výkonu 250 W). Složení reakční směsi bylo totožné s uzanční ČSN metodou v obou případech bylo použit volumetrické koncovky stanovení.

Autoredukce dichromanu byla prakticky stejná jako při uzanční metodě. Hodnoty CHSK/TSK standardů (hydrogen ftalan draselný, kys. šťavelová, kys. glutamová, glukosa, dodecylsulfát) jsou srovnatelné u obou metod, CHSK_{Cr}^{MW}/CHSK v rozsahu (98.9–101.7 %), jakož i interference chloridů.

Pro porovnání obou metod byla provedena korelace hodnot výsledků analýz reálných vzorků vod (přítok a odtok z biologické čistírny), kde bylo dosaženo nižších i vyšších hodnot CHSK a standardů. Směrnice přímky byla 0.9819 a korelační koeficient 0.9980, což svědčí o velmi dobré shodě obou metod a jejich zastupitelnosti.

Práce byla financována z prostředku výzkumného záměru MSM 281100002.

LITERATURA

1. Jardim W., Rohwedder J. J. R.: Wat. Res. 23, 1069 (1989).
2. Houser J., Kristáková J.: Chemické listy 91, 377 (1997).
3. Cuesta A., Todolí J. L., Mora J., Canals A.: Anal. Chim. Acta 372, 399 (1998).
4. Chen S-C., Tzeng J-H., Tien Y., Wu L-F.: Analytica Sciences 17, 551 (2001).

10P-24

ANALÝZA REZIDUÍ NONYLFENOLŮ VE VODNÍM PROSTŘEDÍ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE PO JEJICH PŘEDCHOZÍ EXTRAKCI

KAREL KOMÁREK^a, TOMÁŠ HUBKA^a,
PAVEL PITTER^b, VLADIMÍR SÝKORA^b,
MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ^c a IVO ŠAFAŘÍK^c

^aKatedra analytické chemie, Fakulta chemicko technologická, Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bÚstav technologie vody a prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^cÚstav ekologie krajiny, AV ČR, 370 05 České Budějovice, Česká republika
e-mail: karel.komarek@upce.cz

Byla studována možnost stanovení reziduí alkylfenolů ve vodě, které se používají jako výchozí surovina pro výrobu neionických tenzidů. Tyto alkylfenoly také vznikají při biologickém rozkladu alkylpolyethylenglykoletherových neionických tenzidů ve vodním prostředí.

V práci je pozornost zaměřena na stanovení reziduí nonylfenolů. Nejdostupnější formou nonylfenolu je jeho technická směs, což je v podstatě směs C₉-polyalkylizomerů. Čistý 4-nonylfenol, který by byl ideální surovinou pro výrobu poměrně dobře odbouratelných alkylpolyethylenglykoletherových tenzidů, je poměrně nákladnou surovinou. Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem a dále k tomu, že některé C₉-polyalkylfenoly jsou obtížně biologicky odbouratelné a navíc jsou i toxické, bylo naším úkolem vypracovat jednoduchý způsob jejich izolace z vodního prostředí. K tomuto účelu byla použita jednoduchá rozpouštědlová extrakce a o něco náročnější tzv. magnetická extrakce tuhou fází (MSPE) (cit.¹), za použití modifikovaného aktivního uhlí jako sorbentu. Výtěžnosti extrakce čistého 4-nonylfenolu byly přibližně stejné jako výtěžnosti technické směsi nonylfenolů. Výtěžnosti při použití MSPE se studovaným sorbentem byly daleko nižší.

Obsah 4-nonylfenolu a technické směsi nonylfenolů v extraktech byl stanovován pomocí kapilární plynové chromatografie. Popsaný postup stanovení byl použit ke stanovení reziduí alkylfenolů v reakčních směsích po testování biologické rozložitelnosti.

Práce je součástí řešení projektů č. 203/03/1028 a 203/03/1070, podporovaných GA ČR.

LITERATURA

1. Šafaříková M., Šafařík I.: J. Magn. Magn. Mater. 94, 108 (1999).

10P-25 PREKONCENTRACE STOPOVÝCH PRVKŮ NA SORBENTECH SILIKAGELU A XAD

PETRA VRÁNSKÁ a **LUMÍR SOMMER**

*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí,
Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno,
Česká republika
e-mail: vranska@fch.vutbr.cz*

Stopové prvky se nacházejí nejen ve vodách, ale i v půdách, kde se mohou vyskytovat ve vyšších koncentracích a důsledkem toho mohou mít negativní vliv na lidské zdraví. Proto má velký význam studium a výzkum v oblasti multikomponentní sorpce na pevných sorbentech (SPE), např. pomocí skupiny organických činidel (thiokarbamáty, heterocyklická azobarviva). Po zkoncentrování jsou kovy stanovovány metodou ICP-AES. Pro sorpci byl používán hydrofobní sorbent Amberlit XAD-2 a sorbent silica SeparonTM SGX C-18. Při zkoncentrování standardních vzorků stopových prvků (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn) bylo použito různých postupů. Jako nejúčinnější se ukázalo smíchání standardu s kationaktivním tenzidem Septonex® (1-carbathoxypentadecyltrimethylammonium bromid) a heterocyklickým azobarvivem PAR (4-(2-pyridyl-azo)-resorcinolem) a také postup bez použití tenzidu. Poté bylo provedeno zkoncentrování pomocí sorpce na sorbentu při pH 3, 6 a 9. Poté následovala desorpce příslušným elučním činidlem pro daný sorbent. Pro SeparonTM SGX C-18 byl použit 96 % etanol a 0.1 M, pro HNO₃ v poměru 1:1, pro Amberlit XAD-2 byl použit aceton a 1 M HNO₃ opět v poměru 1:1. Koncentrace hledaných stopových prvků ve vzniklém eluátu byly stanovovány i s kalibračními závislostmi metodou ICP-AES v axiálním uspořádání. Účinnost sorpce uvedených prvků závisel na mnoha faktorech: aktivace sorbentu, pH, přítomnosti redukovačů a přítomnosti tlumičů. Nejlepších návratností mezi 95 a 105 % bylo dosaženo při pH 9, kdy nebyl přidáván do roztoku Septonex® a to pro všechny dané prvky. Naopak nejmenší návratnosti dávalo prostředí pH 3. Při pH 6 byly výtěžky okolo 100 % pro prvky Co, Cu, Fe, Ni a V.

Tato metoda najde uplatnění u vzorků v oblasti životního prostředí, zejména bude využita pro stanovení malých množství přechodných prvků ve vodách.

10P-26 STABILITA KOMPLEXŮ KOVŮ S CHELATAČNÍM IONTOMĚNÍCEM

MARTIN PAIDAR^a, **KAREL BOUZEK^a**
a **LUDEK JELINEK^b**

*^aÚstav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,*

*^bÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: paidarm@vscht.cz,*

S rostoucími požadavky na nezávadnost odpadních vod je často nutné selektivně odstranit těžké kovy z prostředí s řádově vyšší koncentrací ostatních iontů. Chelatační iontoměniče

(ionexy) představují efektivní nástroj pro odstraňování stopových množství těžkých kovů z odpadních vod¹. Funkce chelatačního ionexu je založena na vyšší stabilitě komplexu vytvořeného mezi aktivními skupinami iontoměniče a kovy v porovnání se stabilitou původního aniontového komplexu kovu v roztoku. Stabilita komplexu jednotlivých kovů je výrazně závislá na pH prostředí. Změnou provozního pH ionexu je možné ovlivnit selektivitu zachycování jednotlivých kovů². V rámci této práce byl použit slabě bázičkový ionex s tetraethylen-penthaminovými funkčními skupinami Purolite A 832. Byla studována závislost stability komplexu Cu(II) a Fe(III) na pH roztoku. Cílem práce bylo nalézt vhodné pracovní pH, kdy je množství zachycených iontů Cu(II) v poměru k ostatním kovům a kapacitě ionexu nejvýhodnější. Během vsádkových rovnovážných experimentů docházelo při postupném snižování pH k protonizaci jednotlivých aminových skupin, což je spojeno s poklesem kapacity ionexu, využitelné k zachycení iontů kovu. Vzhledem k tomu, že stabilita komplexu ionexu s Cu(II) je vyšší než s Fe(III) dochází tímto způsobem ke zvýšení selektivity. Dále byly provedeny dynamické kolonové experimenty. Před vlastní sorpcí je však nutné upravit pH ionexu neboť díky velké kapacitě (2.3 mol dm⁻³) alkalizuje pH zpracovávaného roztoku. To může vést až k precipitaci v roztoku obsažených kovů. Při pH zpracovávaného roztoku nižším než 2 je již zachytávána prakticky pouze Cu(II). Kapacita ionexu však za těchto podmínek činí méně než 5 % původní hodnoty. Zjištěné poznatky umožňují navrhnout optimální provozní podmínky použitého ionexu při odstraňování iontů Cu(II) z roztoků obsahujících přebytek iontů Fe(III).

Tato práce vznikla s podporou grantu MSM223100001, MŠMT ČR.

LITERATURA

1. Helfferich F.: *Ion Exchange*. Dower Science Books, UK 1995.
2. Paidar M., Bouzek K.: *54. Sjezd chemických společností*, Brno 2002.

10P-27 PRECONCENTRATION OF MOLYBDENUM ON MODIFIED SILICA AND ITS DETERMINATION BY ICP OES

K. MARTYNKOVÁ, **R. KOMENDOVÁ**, and **L. SOMMER**

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech republic*

The retention efficiency of molybdenum on modified silica sorbents (Separon SGX C18 and Separon SGX RPS) and on silica based anion-exchanger (Separon SGX AX) as molybdate was studied. For Separon SGX C18 and Separon SGX RPS the formation of ion associate of molybdate with cationic surfactants carbethoxypentadecyltrimethylammonium bromide (Septonex), dodecylbenzylammonium bromide (Ajatin), tetradecylbenzyltrimethylammonium chloride (Zephyramin) and benzyltrimethylhexadecylammonium chloride and the ion

interaction were assumed during the sorption process. The retention on silica based anion-exchanger Separon SGX AX was carried out in the form of *a*) an anionic complex with ascorbic acid and ammonium citrate or *b*) simple molybdate anion in acid medium. Samples solutions containing molybdenum and organic agent were pumped through the activated microcolumn and the eluate with various organic solvents and nitric acid was partly evaporated under an infra-red lamp and the resulting aqueous solutions analyzed with ICP-OES. The optimization of retention conditions (influences of pH range, sample volume, molybdenum concentration, surfactant and complexing agent concentrations, flow rate and the presence of interfering ions) as well as the final ICP-OES procedure were tested. Recovery values for the preconcentration of 1–20 µg Mo from 50–250 ml sample solutions were 100±3 % for optimal conditions. The procedure was applied for the determination of molybdenum in mineral, tap and river waters.

10P-28 ZMĚNY ROZDĚLOVACÍCH KOEFICIENTŮ SE ZMĚNOU SLOŽENÍ SMĚSI BENZEN – ETHANOL

**JOSEF REITMAJER^a, MARÍAN RUCKI^b,
MILOŇ TICHÝ^b a LADISLAV FELTL^a**

^aPřirodovědecká fakulta UK, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, Česká republika, ^bStátní zdravotní ústav Praha, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, Česká republika
e-mail: josef.reitmajer@seznam.cz

Tato práce porovnává rozdělení směsi benzen-ethanol ve dvou systémech – oktanol/voda (K_{ow}) a vodný roztok směsi/plynná fáze nad roztokem ($K_{(g/l)}$).

V pracovním a životním prostředí člověka se samostatná látka vyskytuje spíše ojediněle, většinou jde o směs dvou a více chemikálií. Současné působení dvou či více látek však může změnit účinek každé chemikálie kvalitativně i kvantitativně. Jsou hledány fyzikálně-chemické vlastnosti, které by mohly být využity k odhadu těchto změn.

Rozdělovací koeficient mezi *n*-oktanol a vodu (K_{ow}) se v posledních letech stal využívaným parametrem ve studiích o osudu organických látek v životním prostředí a při odhadech toxické účinnosti chemikálií. Bylo nalezeno, že souvisí s rozpustností ve vodě, adsorpčním koeficientem půdy a sedimentů, nebo je využíván k odhadu biokoncentračních faktorů ve vodní biosféře. Z důvodu zvýšeného používání K_{ow} pro odhad výše zmíněných parametrů, je rozdělovací koeficient K_{ow} uveden i v seznamu parametrů pro bezpečnostní listy.

Nelineární chování plynů v reálných podmínkách je známo již dlouhou dobu. Odchytky od ideálního chování plynů ve směsích závisí na složení této směsi.

Pro oba systémy byla studována závislost rozdělovacích koeficientů jednotlivých látek ve směsi na složení binární směsi benzen – ethanol. Byly stanoveny rozdělovací koeficienty benzenu a ethanolu pro různý molární poměr složek ve směsi a pro různé celkové koncentrace složek ve směsi.

Z uvedených výsledků je možné učinit závěr, že hodnoty K_{ow} i $K_{(g/l)}$ benzenu se pro určité poměry a i celkové koncentrace složek statisticky významně liší od hodnot pro čistou látku. To bylo nalezeno i pro $K_{(g/l)}$ ethanolu. Pro K_{ow} je nutná další studie.

Je naděje, že by se nalezené odchytky mohly být použity pro odhad změn akutního toxického účinku směsi benzen-ethanol.

10P-29 DEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE BY BACTERIAL CELLS IMMOBILIZED IN ALGINATE BEADS

**J. RŮŽIČKA^a, M. NĚMEC^b, M. STAŇKOVÁ^a,
and M. DVORÁČKOVÁ^a**

^aTomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, TGM 275, 762 72 Zlín, Czech Republic, ^bMasaryk University in Brno, Faculty of Science, Tvrdeho 14, Brno, Czech Republic
e-mail: ruzickaj@ft.utb.cz

Action of phenol utilizing bacteria consists in their ability to produce phenol-hydroxylase, which can transform trichloroethylene (TCE) to TCE-epoxide, hydrolysing spontaneously to organic acids, chlorides and carbon monoxide¹.

Culture *Comamonas testosteroni* RF2 producing necessary catabolic enzyme was used in this work. Basal procedure consisted in its cultivation on citrate and phenol, cells harvesting and washing and encapsulation of the resting cells into alginate beads. The finding of suitable condition for TCE degradation by immobilized cells, limitation of transformation capacity drop caused by time delay in procedure and comparison of the degradation abilities of native and immobilized cells were the main aims of the study. A great deal of the work was directed to basal procedure modifications to ensure full utilization of the resting cells after their cultivation and enzyme induction. Owing to the time consumption of immobilization (approx. 2 h) the transformation capacities of the encapsulated cells were moderately decreased and so two ways to overcome this phenomenon were tested. The first one consisted in an addition of the low inducer dosage (phenol 10 mg dm⁻³) to washed cells before encapsulation and shortening of the gel beads stabilization to 30 minutes was principle of the second. The both modes were successful; inducer addition increased transformation capacity by 26 % and shortening of the gel stabilization by 29 %. Gel stability was not impaired by the modifications; cells releasing from the beads acquired 0.01 % during 24 h TCE-degradation. Immobilized cells reached 80–90 % of the transformation capacities of native cells.

Research Aim of Ministry of Education, Youth and Sports of Czech republic No. 281100002 supported the study.

REFERENCE

1. Ishida H., Nakamura K.: J. Biosci. Bioeng. 89, 438 (2000).

10P-30
SURFACE PAINTCOAT OF BUILDING
CONSTRUCTIONS – POSSIBLE SOURCE
OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCS)

MAGDALÉNA BÁLINTOVÁ^a
and ALEXANDER HUDÁK^b

^aTechnical University of Košice, Faculty of Civil Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic, ^bState Institute of Health Košice, Department of Chemical Analysis, Ipeľská 1, 042 20 Košice, Slovak Republic
 e-mail: Magdalena.Balintova@tuke.sk, sasahudak@tuke.sk

The main sources affecting the chemical composition of indoor air are outdoor air, material emissions, human activities, including cleaning and maintenance¹. VOCs are considered as a measure of indoor air quality because of their wide number of health and environmental effects². Volatile organic compounds can be categorised as a diffusion control type and an emission control type. The compounds of the former type include formaldehyde, styrene, *etc.*, which are unreactants and additives in the materials. The ones the later include toluene, benzene, xylene, *etc.* from solvents of paint and binder.

The influence of various type of water borne paints and paints based on organic solvents on emission of VOCs were investigated in this work. Air was sampled after the interior finishing of each process of the painting (wood panelling, windows and wall). Chemical compounds as benzene, toluene, xylene, *etc.* were determined and concentration expressed as TVOC (Total volatile organic compounds) varied from 0.14 to 1.97 mg m⁻³. It was found that the good indoor air quality was obtained within 14 days when TVOC concentration was decreased under 50 µg m⁻³ (WHO recommended hygienic limit for TVOC – 200 µg m⁻³).

The authors are grateful the Slovak Grant Agency for Science (Project No.1/0352/03).

REFERENCES

1. Številová N., Eštoková A.: Chem. listy. 55, 509 (2002).
2. Številová N., Neupauerová A.: Ochrana ovzduší 3-4, 38 (2002).

10P-31
INFLUENCE OF FLOORING CONSTRUCTION TYPE
AND THE WALKAWAY LAYER MATERIAL
ON INDOOR AIR QUALITY

ANDREA NEUPAUEROVÁ

Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty, Department of Environmental Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic
 e-mail: Andrea.Neupauerova@tuke.sk

Many new and some well-established building materials can contribute VOCs to the air inside buildings at levels which can have an adverse impact on the inhabitants. For example volatile

organic compounds as formaldehyde, toluene, benzene, *n*-decane, xylenes, 4-phenylcyclohexane, isoalkanes *etc.* are emitted of flooring constructions.

The influence of floor construction type and walkway layer floor material (wood and laminate) on formaldehyde emission to indoor environment was studied in selected rooms with various types of floors. The following types of floor were observed: wooden (mosaic parquets, board floor, herring - bone parquet floor) and lamellar (laminated floors with and without use of glue).

The maximal occurrence of formaldehyde was noted in room with laminate floor without use the glue (187 µg m⁻³) and the least concentration was measured in the case of wooden mosaic parquets (36 µg m⁻³). More than half of measured concentration values exceeds the highest allowed formaldehyde concentration (60 µg m⁻³).

Based on the received results, the release of formaldehyde was proved from both the wooden and lamellar floor types. The formaldehyde source is mainly glue based on the phenol-formaldehyde used as fitting material in lamellar floor segments production as well as at their ending connection.

The authors is grateful the Slovak Grant Agency for Science (Project No. 1/0352/03).

10P-32
STUDY OF SILVER PHOTOREDUCTION
IN PRESENCE OF SODIUM THIOSULFATE

PETRA MOŽIŠKOVÁ, JIŘÍ ZITA,
and MICHAL VESELÝ

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
 e-mail: petra.moziskova@post.cz, zita@fch.vutbr.cz

There is today a growing interest in developing new and efficient cleaning technologies for environmental protection and remediation. Silver, as many others metals pollute water in very low concentrations, especially in waste waters from photographic and jewellery processes and heterogenous photocatalysis is one of the possibilities how to remove them. The photocatalysis is defined as a catalytic reaction involving light absorption by a catalyst or by a substrate¹.

As a catalyst we used titanium dioxide. TiO₂ thin films exhibit high stability in aqueous solutions, no photocorrosion under band gap illumination and exceptional surface properties².

In our work we have studied the reaction rate of silver reduction in presence of sodium thiosulfate with different concentrations. We have studied not only reduction rate of silver ions but also the oxidation rate of sodium thiosulfate.

To determine the amount of silver ions we have used spectrophotometric method based on silver sulphide creation, and iodometric titration for the sodium thiosulfat concentration decay has been used.

In waste waters after photographic processes the concentration of sodium thioslphate is about 250 g dm⁻³ and we have used this concentration as highest. We have found, that with increasing sodium thiosulfate concentration the silver reduction rate is lower. But the difference between reaction

rates is minimal, so the heterogenous photocatalysis seems to be a promising method for silver and other metals removal.

REFERENCES

1. Tennakone K., Wijayantha K. G. U.: *J. of Photoch. and Photobiol. A: Chem.* 113, 89 (1998).
2. Herrmann J.-M., Tahiri H., Ati-Ichou Z., Fernández A.: *Applied Catalyst B: Environmental* 13, 219 (1997).

10P-33**PHOTODEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DICHLOROMETHANE AND ISOCTANE SOLUTION****O. CVRČKOVÁ^a and M. CIGÁNEK^b**

^aBrno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 602 00 Brno, Czech republic, ^bVeterinary Research Institute, Hudcova 70, 62132 Brno, Czech Republic

The photostability of selected two, three and four ring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the presence of organic solvents has been investigated under common daily conditions and accelerated by UV irradiation. Kinetics of degradation, degradation mechanisms and the most abundant degradation products of eight PAHs (naphthalene, anthracene, phenanthrene, pyrene, biphenyl, chrysene, benz[a]anthracene and benz[b]anthracene) were investigated in isooctane and dichloromethane. These compounds were exposed to solar radiation during 160 days. Degradation rates of tested PAHs ranged from 0.57 to 8 903 days in isooctane and from 0.5 to 4 252 days in dichloromethane, respectively. Following degradation kinetic PAHs were distributed to three groups: first (benz[b]anthracene, benz[a]anthracene and anthracene) was decomposed very fast, second (phenanthrene, chrysene and pyrene) which was degraded slower than first one and third (naphthalene, biphenyl) with slowest decay and no detected degradation products. Consequently the UV experiments were performed with biphenyl, naphthalene and pyrene in isooctane and in dichloromethane. The most frequent photoproducts were quinones, benzoic acid and its esters, carbonyl and carboxyl compounds and hydroxyl compounds like alcohols. Chlorinated compounds like PCBs were identified in dichloromethane in the case of biphenyl. Based on photodegradation kinetics and on GC-MS data the formation mechanisms of photoproducts were proposed.

10P-34**PLANT GROWTH REGULATING EFFECTS OF PHOTODEGRADATION PRODUCTS OF N-BENZYL-BENZOTHAZOL-2-ONE****KATARÍNA KRÁĽOVÁ and ANTON GÁPLOVSKÝ**

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 842 15 Bratislava, Slovak Republic e-mail: kralova@fns.uniba.sk; gaplovsky@fns.uniba.sk

This study was aimed to investigate the effects of N-benzylbenzothiazol-2-one (BBTO) and its photodegradation products on growth of two model plants: mustard and maize. The irradiation was carried out with a 250 W mercury lamp and the reaction was monitored by ITP, UV/VIS spectra and GC. Duration of irradiation of BBTO in CCl₄ was 1.0, 2.5, 4.0, 5.5, and 7.5 h. During photolysis of BBTO destruction of CCl₄ occurred and in the reaction mixtures following compounds were determined: Cl₂, C₂Cl₆, CHCl₃, CH₂Cl₂, and some benzothiazole derivatives.

The effect of BBTO and its degradation products on the growth of mustard was investigated in the concentration range 1.5–300 mg dm⁻³. It was found that the studied compounds inhibited the growth of mustard roots. The determined IC₅₀ values varied in the range 92.8–194.3 mg dm⁻³. After 7.5 h of irradiation the inhibitory activity of the photodegradation products showed a significant decrease.

The maize plants were hydroponically cultivated for 7 d in Knop nutrient solution under controlled conditions. The concentration of applied compounds varied in the range 0.15–15.1 mg dm⁻³. The photodegradation products of BTO stimulated the growth of primary root, their stimulation effects on the shoot length as well as on the increase of root and shoot dry mass were lower. These results supported our previous findings concerning plant-growth regulating effects of many benzothiazole derivatives.

This study was supported by grant No. 1/0089/03 of Slovak Grant Agency VEGA.

10P-35**EFFECT OF ORGANOSELENIUM COMPOUNDS ON HIGHER PLANTS****KATARINA KRÁĽOVÁ^a, MARGITA LÁCOVÁ^b, and ELENA MASAROVÍČOVÁ^c**

^aInstitute of Chemistry, ^bDepartment of Organic Chemistry and ^cDepartment of Plant Physiology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, 842 15 Bratislava, Slovak Republic e-mail: kralova@fns.uniba.sk

The effects of organoselenium compounds (OSeC) (benzoselenazol-2-ylsulfanyl)acetic acid (I), benzoselenazol-2-thiol (II), 2-(2,4-dinitrophenylsulfanyl)benzoselenazole (III), (phenylselenanyl)acetic acid (IV), 2-(phenylselenanyl)-3-(4-nitrophenyl)propane acid (V), (4-bromophenylselenanyl)acetic acid (VI) and 2-(4-bromophenylselenanyl)-3(4-nitrophenyl)prop-

2-enic acid (VII) on inhibition of photosynthetic electron transport (PET) in spinach chloroplasts and inhibition on growth of *Sinapis alba* L. and *Zea mays* L. were studied. The toxic effects of the investigated OSeC were compared with those of SeO₂. In comparison with SeO₂, PET inhibition by the studied OSeC was significantly higher: the IC₅₀ values for the OSeC varied in the range of 0.804 to 2.615 mmol dm⁻³, IC₅₀ value for SeO₂ was 34.1 mmol dm⁻³. The IC₅₀ values of organoselenium compounds determined for inhibition of mustard root growth varied in the range from 0.035 to 0.780 mmol dm⁻³. The IC₅₀ value for SeO₂ was 0.079 mmol dm⁻³. Compounds II, III and VI inhibited production parameters (length of shoot and primary root, cumulative root and shoot length, shoot and root dry mass). The most inhibited parameters were cumulative root length and leaf dry mass. The shoot length was more inhibited than the primary root length. The toxicity of the compounds decreased in the order following VI>III>SeO₂>II.

This study was supported by grant No. 1/0089/03 and 1/0100/03 of Slovak Grant Agency VEGA.

10P-36

POROVNÁNÍ ZPŮSOBU ÚČINKU POLYGALAKTURONAZY Z *ASPERGILLUS SPECIES* NA ROZPUSTNOU NEROZPUSTNOU FORMU Kyseliny pektové

**JIŘINA OMELKOVÁ^a, IVAN ŠIMKOVIC^b,
JANA SVOBODOVÁ^a a LUCIE JANČEKOVÁ^a**

^aÚstav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova č.118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bChemický ústav, SAV, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: omelkova@fch.vutbr.cz

Rostliny jsou v průběhu svého života vystavovány velmi proměnlivým podmínkám vnějšího prostředí. Za jeden z významných zdrojů stresu rostlin jsou považovány patogenní mikroorganizmy, které způsobují kolonizaci hostitelských pletiv s následnou destrukcí. Buněčná stěna rostlinných pletiv je tvořena hustým extracelulárním komplexem biopolymerů, především celulózy, hemicelulózy, pektinu a proteinů. Na degradaci skeletotvorných pektinových látek se podílí polygalakturonaza, která je považována za velmi významný virulentní faktor plísní. Přírodním substrátem pektolytických enzymů je pektin a kyselina pektová. V práci jsme se zabývali studiem způsobu účinku polygalakturonazy na modifikovanou kyselinu pektovou. Kyselina pektová byla upravena na nerozpustnou formu síťováním pomocí 1,3-bis(3-chlor-2-hydroxypropyl)imidazol hydrogen sulfátu (BCHIHS) v přítomnosti NaOH a H₂O. Sada takto připravených modifikovaných biopolymerů s různým obsahem dusíku byla využita pro stanovení kinetických konstant, které byly porovnány s hodnotami naměřenými pro rozpustnou formu kyseliny pektové. Získané kinetické konstanty jak pro nerozpustnou formu tak i rozpustnou formu biopolymeru se vzájemně řádově nelišily. Specifická aktivita byla závislá na obsahu dusíku v modifikovaném polymeru. Její hodnota se

zvýšujícím se obsahem dusíku nejprve vzrůstala po hodnotu $N = 7.3 \%$, další zvýšení obsahu dusíku však mělo za následek pokles specifické aktivity. U vybraných modifikovaných forem kyseliny pektové byl sledován způsob účinku polygalakturonazy, přičemž jako převládající degradační produkt v průběhu enzymové reakce vznikala D-galaktopyranuronová kyselina. Při degradaci rozpustné formy kyseliny pektové polygalakturonazou vznikají kyseliny s vyšším stupněm DP a kyselina D-galaktopyranuronová není převládajícím produktem.

10P-37

ALKALICKÁ HYDROLÝZA BÍLKOVIN NEROZPUSTNÉHO PODÍLU PO ENZYMOVÉ HYDROLÝZE POSTRUŽIN

**M. DVOŘÁČKOVÁ, F. HRUŠKA, J. KUPEC
a J. HRNČÍŘÍK**

Ústav technologie životního prostředí a chemie, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, Česká republika
e-mail: Dvorackova@ft.utb.cz

V koželužské výrobě po činění kůží solemi chromu vznikají kolagenní odpady ve formě tzv. postružin. Jednou z možností zhodnocení tohoto odpadu je jeho enzymová hydrolýza, kdy dochází k rozkladu odpadu na bílkovinnou a anorganickou složku, které je nutno před jejich potenciálním dalším využitím oddělit. Směs chromité sloučeniny (hydratovaný oxid chromitý) znečištěný bílkovinnou vznikající předcházející hydrolýzou se nazývá chromitý kalový koláč.

K tomuto účelu bylo navrženo laboratorní tlakové zařízení, na kterém je možné simulovat některé parametry hydrolýzy bez přístupu kyslíku (teplota, tlak, koncentrace louhu draselného), aby bylo možno posoudit a navrhnout vhodné podmínky, za kterých dochází k již přijatelné destrukci a tím i snadnějšímu dodatečnému odstranění bílkovinného podílu. Bilancí úbytku louhu (retitrace HCl) byla posuzována účinnost hydrolytického pochodu, na jehož kvalitě pak závisejí i vlastnosti takto změněné bílkoviny, kterou lze pak efektivněji ze směsi s anorganickou složkou odstranit. Práce prokázala, že účinnost deproteinace je úměrná pH a teplotě, při které probíhá hydrolýza (např. při 116 °C s použitím 10 % KOH bylo dosaženo 94.7 % odstranění proteinu z pevného podílu převedením do kapalné fáze). Kinetika hydrolýzy poměrně dobře odpovídá II. řádu s efektivní hodnotou rychlostní konstanty $k = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a aktivační energií $E_a = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$. Při daných podmínkách zároveň nedochází k oxidaci trojmocného chromu. Tímto způsobem lze docílit převedení nerozpustného bílkovinného podílu do kapalné fáze a využít ho jako hnojivo. Zbytek obsahující zakoncentrovaný chrom je možné dále využít jako zdroj trojmocného chromu např. v metalurgii.

Tato práce vznikla za podpory Výzkumných záměrů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, No. MSM 281 100002 a MSM 26500014.

10P-38
STANOVENÍ OBSAHU NĚKTERÝCH KOVŮ
V ROSTLINNÝCH MATERIÁLECH METODOU
ROZPOUŠTĚCÍ CHRONOPOTENCIOMETRIE

JAROSLAV REJNEK

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika
e-mail: rejnekj@pf.ujep.cz

Určení obsahu kadmia, olova, mědi a zinku v biologických materiálech představuje typický problém ultrastopové analýzy se všemi těžkostmi z toho vyplývajícími. Pro jejich stanovení lze využít optických, ale i elektroanalytických metod. Cílem této práce bylo optimalizovat podmínky měření těchto kovů v rostlinných materiálech rozpouštěcí chronopotenciometrií. S teoretickými základy a využitím této metody se čtenář může seznámit v řadě publikací¹⁻³.

Pro mineralizaci certifikovaného referenčního rostlinného materiálu NIST 1515 (listy jabloně) byla použita metoda na suché cestě. Spálení bylo provedeno v automatickém mineralizátoru Dry Mineralizer Apion. Po spálení byl popel v kyvetách rozpuštěn v koncentrované kyselině chlorovodíkové čistoty superpure tak, aby celková koncentrace HCl byla 0.1 mol dm⁻³. Pro měření bylo připraveno 5 paralelních mineralizátů, u každého z nich bylo provedeno 10 stanovení. Měření obsahu Cd, Pb, Zn a Cu bylo prováděno průtokovou rozpouštěcí chronopotenciometrií na přístroji EcaFlow 120 GLP s uhlíkovou elektrodou E-56 LMF. Analýza byla prováděna v režimu se standardními přídávky. Byl sledován vliv kyseliny dusičné a pH. Výsledky měření sledovaných kovů jsou v dobré shodě s hodnotami certifikovanými.

Tato práce vznikla s podporou grantu FRVŠ 1408/2002 a výzkumného záměru 134300002.

LITERATURA

1. Kissinger P. T.; Heineman W. R.: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong 1996.
2. Beinrohr E., Dzurov J., Annus J., Broekaert J. A. C.: *Fres. J. Anal. Chem* 362, 201 (1998).
3. Beinrohr E., Cakrt M., Dzurov J., Kottas P., Kozaková E.: *Fres. J. Anal. Chem.* 356, 253 (1996).

10P-39
VPLYV EKOLOGICKÉHO PESTICIDU
S KOMBINOVANÝMI ÚČINKAMI NA PESTOVANIE
PARADAJOK V DOMÁCIH PODMIENKACH

ADAM KOŠTURIÁK a TATIANA JAKČIOVÁ

Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: kostur@kosice.upjs.sk

Najrozličnejší škodcovia rastlinného a živočíšneho pôvodu sústavne poškodzujú kultúry rastlín, zásoby poľnohospodárskych produktov a pod. Látky používané proti

týmto nežiadúcim vplyvom sú všeobecne nazývané pesticídy, rozdeľované podľa ich špecifického pôsobenia do ďalších skupín (napr. fungicídy, herbicídy, insekticídy)¹. Tie, ktoré sa používajú proti hubovitým a plesňovitým chorobám, sa nazývajú fungicídy. Sú to zvyčajne látky anorganickej a organickej povahy, veľmi toxické k cicavcom a teda aj k človeku alebo k takým druhom hmyzu, ktorý je priam žiaduci, ako sú napr. včely. Preto ich toxicitu je potrebné obmedziť na minimum, či už hľadaním nových, menej toxických látok alebo látok použiteľných v nižších koncentráciách, ako sa používajú doteraz známe prípravky. V súčasnosti je snaha o vývoj pesticídnych prípravkov s kombinovanými účinkami. Preto bol vyvinutý ekologický prípravok, ktorý dostal pracovný názov UNIVERZOL. Jeho základnými zložkami sú tymol (3-hydroxy-4-izopropyltoluén), resp. karvakrol (2-hydroxy-4-izopropyltoluén), niektoré deriváty trifenylmetánových farbív, vybrané tenzidy a komplexné zlúčeniny medi alebo zinku^{2,3}.

Cieľom práce bolo objektívne dokumentovať, že pri rozumnom používaní UNIVERZOLU, aj pri menej priaznivých podmienkach pestovania je možné dosiahnuť dobré výsledky pri pestovaní takých náročných kultúr, ako sú paradajky. Predstavujú nielen veľmi atraktívne poľnohospodárske kultúry, ktoré sú veľmi náročné na pôdne a klimatické podmienky, ale sú aj veľmi náchylné na hubovité ochorenia a plesne (pleseň zemiaková).

Vplyv ekologického pesticídneho prípravku UNIVERZOL s fungicídnymi a rastovostimulačnými vlastnosťami sa testoval porovnávacou metódou, ktorá spočívala v tom, že jedna časť vonkajšieho záhona paradajok sa chemicky ošetrovala bežne dostupnými komerčnými prípravkami (Kuprikol 50, Novozír, Karathane) a ďalšia časť sa ošetrovala prípravkom UNIVERZOL. Má tieto výhody: - používa sa v extrémne nízkych koncentráciách, - nie je toxický k cicavcom ani včelám, - zvyšuje rodivosť a predlžuje vegetačné obdobie paradajok, - pôsobí proti prezrievaniu plodov, - vhodne sa dopĺňa s inými komerčnými fungicídmí⁴.

LITERATÚRA

1. Cremlýn R.: *Pesticídy*. SNTL – Nakladateľství technické literatúry, Praha 1985. (preklad z anglického jazyka)
2. Košturiak A., Hončariv R., Košturiaková E.: *ČS pat. č. 278 559, 1994.*
3. Košturiak A., Hončariv R., Košturiaková E.: *SK pat. č. 277 835, 1995.*
4. Jakčiová T.: *Diplomová práca*. PF UPJŠ, Košice 2003.

10P-40
CHARACTERIZATION AND APPLICATION
OF SACCHAROMYCES CEREVISIAE CELLS
MODIFIED WITH MAGNETIC FLUID

**M. ŠAFAŘÍKOVÁ^a, L. PTÁČKOVÁ^a, I. ŠAFAŘÍK^a,
 L. P. SILVA^b, A. P. C. LEMOS^b, Z. G. M. LACAVA^b,
 R. B. AZEVEDO^b, and P. C. MORAIS^c**

^aLaboratory of Biochemistry and Microbiology, Institute of Landscape Ecology, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Czech Republic, ^bUniversidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Genética e Morfologia, 70910-900, Brasília-DF, Brazil, ^cUniversidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970, Brasília-DF, Brazil
 e-mail: mirkasaf@uek.cas.cz; safarik@uek.cas.cz

Magnetic adsorbents can be used for the separation of various types of compounds both from solutions and suspensions. *Saccharomyces cerevisiae* cells interact with water based magnetic fluids (MF), leading to the formation of magnetically labeled cells which could be easily separated using a magnetic separator. This material is a promising adsorbent for various xenobiotics present in water.

To study the adsorption properties of magnetically modified cells, triphenylmethane and heteropolyaromatic dyes were used as model compounds. Adsorption isotherms followed the Langmuir adsorption pattern. The best adsorption was exhibited by the yeast cells at first magnetically modified with perchloric acid stabilized MF and then heated. Aniline blue exhibited the highest maximum adsorption capacity (430 mg per g of dried adsorbent).

Six procedures have been used to study the process of magnetic modification of yeast cells. Only actively growing cells are able to uptake MF; TEM analysis showed particles in periplasmic space, and some particles within the cytoplasm of the cells, despite the presence of some aggregated particles on their surface. In case non-growing cells were magnetically modified, SEM and TEM analysis showed that most MF were attached to the surface of the cells, and just a few were found inside them.

This work was supported by the projects No. OC 523.80 (Ministry of Education) and S6087204 (Grant Agency of the Czech Academy of Sciences).

10P-41
THE EFFECT OF DICHLOFLUANID ON THE
ACTIVITIES OF LDH IN VITRO

**IRENA ŠUTIÁKOVÁ^a, NATÁLIA KOVALKOVIČOVÁ^b,
 JAROSLAV LEGÁTH^b, VÁCLAV ŠUTIÁK^b,
 MÁRIA KRAJNÍČÁKOVÁ^a,
 and SLÁVKA MARŠÁLKOVÁ^a**

^aResearch Institute of Veterinary Medicine of the UVM, Hlinkova 1/A, 040 01 Košice, Slovak Republic, ^bUniversity of Veterinary Medicine, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovak Republic
 e-mail: sutiakova@yuvvm.sk

Various approaches are used to identify hazards of pesticides in living organisms. The living systems (e.g. cultured cells etc.) can be used for the evaluation of pesticide effects on vertebrate health¹. Lactate dehydrogenase (LDH) can be utilised as a suitable indicator of cell membrane damage by exposed to xenobiotics². The present study investigated the effect of dichlofluanid in the blood cell cultures of sheep. The tested dichlofluanid (Supelco U.S.A., purity 98 %) was dissolved in DMSO (Lachema, Brno). 0.4 ml of whole blood were cultured in 7.0 ml of medium – Serumfree-chromosome medium Panserin 1 (MDC; PAN Systems GmbH, Biotechnologische Produkte, Germany) to which 100 IU cm⁻³ penicilin G, 100 µg cm⁻³ streptomycin, PHA-P (Sigma, St. Louis, USA), and 7.5 % NaCO₃ were added. The total culturing time took 72 h at 37.5 °C. LDH enzyme activity was measured using colorimetric test (Imuna[®], SR). Isoenzymes LDH were separated electrophoretically according to Dietz and Lubrano³. A parallel examination was carried out for each animal and sample. The results obtained were evaluated using Sigma Stat[®] software, t-test. *In vitro* observation of the effect of dichlofluanid (48 h treatment time) in the blood of sheep were carried out at concentrations of 1.10⁻³, 1.10⁻⁴, 1.10⁻⁵, and 1.10⁻⁶ mol dm⁻³. Total LDH activity in the supernatant was found to significantly increased (P = < 0.001) after the application of dichlofluanid at a concentration of 1.10⁻³, 1.10⁻⁴ and 1.10⁻⁵ mol dm⁻³ (except one of donor). However on the basis on the statistical results no significant differences could be stated between lactatedehydrogenase isoenzymes activity in the supernatant of experimental and control culture medium. One of the advantages of LDH activity determination in the supernatant of cell cultures is the fact that the examination reveals changes in cell viability and not in cell metabolism¹.

REFERENCES

1. Camatini M. *et al.*: Int. J. Environ. Anal. Chem. 65, 153 (1996).
2. Baghi D. *et al.*: Toxicology 1044, 129 (1995).
3. Dietz A. A., Lubrano T.: Analyt. Biochem. 20, 246 (1967).

Table I Activities of LDH in blood plasma of lambs exposed to chlorine

Groups of animals	Statistical values	Blood plasma					
		Total activity $\mu\text{kat dm}^{-3}$	Isoenzymes LDH %				
			LDH1	LDH2	LDH3	LDH4	LDH5
Control group	Mean	4.33	71.8	12.8	7.6	3.1	5.0
	\pm S	1.03	13.7	4.8	2.3	1.1	2.3
	n	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Experimental group	Mean	7.73 ⁺⁺⁺	67.5	6.7 ⁺⁺	10.3	0.3	15.7 ⁺
	\pm S	1.65	18.2	2.6	8.9	0.3	15.1
	n	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

⁺P < 0.05; ⁺⁺P < 0.02; ⁺⁺⁺P < 0.01;

10P-42**THE EFFECT OF CHLORINE ON THE ACTIVITIES OF LACTATE DEHYDROGENASE IN PLASMA OF LAMBS**

**IRENA ŠUTIÁKOVÁ^a, VÁCLAV ŠUTIÁK^b,
MÁRIA KRAJNÍČÁKOVÁ^a, SVETLANA RIMKOVÁ^a,
and JÁN BULECA^b**

^aResearch Institute of Veterinary Medicine of the UVM, Hlinkova 1/A, 040 01 Košice, Slovak Republic, ^bUniversity of Veterinary Medicine, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovak Republic
e-mail: sutiakova@uvvm.sk

Chlorine is frequently used as a disinfectant of drinking water. Some studies pointed to possible associations between the production of halogenated by-products and some health problems of mammals^{1,4}. Lactate dehydrogenase (LDH) is a cytosol biomarker enzyme, which occurs in isoenzyme forms and can be utilised as indicator of organ damages^{2,5}. The aim of our study was investigation the effect of acute exposure of high doses of chlorine (Savo-Super disinfectant, 1.8 mg of hypochlorite Na/cm³) in drinking water on the activities of LDH and its isoenzymes in blood plasma of lambs. The total LDH activities (Seva Imuna LDH test[®]) and LDH isoenzymes (Dietz and Lubrano)³ has been measured and evaluated (Sigma stat t-test), see Table I.

REFERENCES

- Boarman G. A. *et al.*: Environ. Health Perspect. 107, Suppl. 207 (1999).
- Kopperschläger G., Kirchberger J.: J. Chromatog. B 684, 25 (1996).
- Dietz A. A., Lubrano T.: Anal. Biochem. 20, 246 (1967).
- Nieuwenhuijsen H. J. *et al.*: Occup. Environ. Med. 57, 73 (2000).
- Ribeiro S. *et al.*: Ecotox. Environ. Safe 44, 287 (1999).

10P-43**IMUNOTOXICKÝ A GENOTOXICKÝ POTENCIÁL FUNGICÍDU DICHLOFLUANIDU V PERIFÉRYCH LEUKOCYTOCH OVIEC *IN VITRO***

**NATÁLIA KOVALKOVIČOVÁ^a, JURAJ PISTL^b,
IRENA ŠUTIÁKOVÁ^c, JAROSLAV LEGÁTH^a,
VANDA HOLOVSKÁ^b a JAROSLAV NOVOTNÝ^d**

^aÚstav toxikológie, ^bÚstav mikrobiológie a imunológie, ^cVýskumný ústav veterinárnej medicíny, ^dII. Interná klinika, Univerzita veterinárskeho lekárstva, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: kovalkovicova@uvvm.sk

Imunotoxický a genotoxický potenciál fungicídu dichlofluanidu bol hodnotený u oviec plemena Merino v podmienkach *in vitro*. Dichlofluanid bol v jednotlivých koncentráciách (1.10^{-1} - 1.10^{-8} mol dm⁻³) rozpustený v dimetylsulfoxide (konečná koncentrácia pesticídu a DMSO v kultivačnom médiu bola 1 %).

Iodo-nitro-tetrazolium reduktázovým testom (INT) bolo preukázané signifikantné zníženie indexu metabolickej aktivity fagocytujúcich buniek izolovaných z periférnej krvi oviec pri koncentráciách 1.10^{-1} mol dm⁻³ ($p < 0.001$) a 1.10^{-2} - 1.10^{-3} mol dm⁻³ ($p < 0.05$). Imunotoxický účinok, spôsobený signifikantným znížením aktivácie lymfocytov mitogénom v leukocytovom migračno-inhibičnom teste (LMIA), bol zaznamenaný u pesticídu pri koncentráciách 1.10^{-2} ($p < 0.001$) a 1.10^{-3} mol dm⁻³ ($p < 0.05$). Po expozícii lymfocytov periférnej krvi oviec v podmienkach *in vitro* fungicídom dichlofluanidom nebol preukázaný genotoxický účinok. Pri žiadnej z testovaných koncentrácií (1.10^{-1} ; 1.10^{-5} a 1.10^{-6} mol dm⁻³) nebola frekvencia chromozómových aberácií signifikantne odlišná od kontroly (4.5 %; 1.75 % a 1.5 % oproti 1.5 % v DMSO kontrole, $p < 0.05$). Frekvencia mikrojadier nebola signifikantne zvýšená v žiadnej z exponovaných kultúr v porovnaní s kontrolou. Pri koncentracii 1.10^{-4} - 1.10^{-6} mol dm⁻³ bol počet mikrojadier/1000 buniek v porovnaní s kontrolou (11.75±6.65) nasledovný: 17.5±13.66; 12.25±6.55; 16.00±7.35. Mitotický index bol signifikantne znížený pri koncentráciách 1.10^{-4} mol dm⁻³

($p < 0.001$); 1.10^{-5} mol dm⁻³ ($p < 0.01$).

Táto práca vznikla s podporou Grantu VEGA MŠ SR č. 1/8115/01.

10P-44

AKUTNÍ TOXICITA BINÁRNÍ SMĚSI TESTOVANÁ NA ČERVECH A NA POTKANĚCH

MILON TICHÝ^a, ALŽBĚTA DYNTEROVÁ^b, ROSTISLAV ČIHÁK^b a IVETA HANZLÍKOVÁ^a

^aStátní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, Česká republika ^bVýzkumný ústav organických syntéz, a.s., Centrum ekologie, toxikologie a analytiky, Toxikologické oddělení, 53218 Pardubice-Rybitví, Česká republika
e-mail: mtichy@szu.cz, rostislav.cihak@vuosas.cz

Akutní toxicita byla testována rychlým laboratorním testem jako EC50 pro zástavu pohybu červů *Tubifex tubifex* (3 minuty) a jako LD50 po orálním podání potkanům podle pravidel metody OECD č. 401, Acute Oral Toxicity, 1987 měřené v podmínkách SLP (laboratoře i zvěřinec, 14 dní). Účelem bylo porovnání reakce, akutní toxicity, dvou podstatně rozdílných testovaných objektů po různém typu expozice na účinek směsi chemikálií. U směsi benzenu s ethanolem, benzenu s anilinem a nitrobenzenu s benzenem bylo sledováno, zda účinky složek směsi se ve směsi sčítají, potencují nebo inhibují. Bylo nalezeno, že, pokud dochází k interakci, projeví se to u obou objektů: v případě směsi benzenu s ethanolem inhibice, benzenu s anilinem potenciace, v případě benzenu s nitrobenzenem se účinnosti sčítají.

Byla testována korelace LD50 (potkan, orálně) s rozdělovacím koeficientem chemikálií mezi *n*-oktanolem a vodu.

Výsledky těchto studií podporují možnost využití integrované alternativní metody testování akutní toxicity, testu na červech a fyzikálněchemických vlastností chemikálií, rozdělovací koeficienty, i pro odhad akutní toxicity na obratlovcích. A to výpočtem. Za druhé, že interakce mezi účinky při společném působení dvou chemikálií mohou být kvalitativně podobné. To bude testováno s dalšími směsmi a biologickými objekty.

Hledá se tak cesta, jak rychleji nalézt údaje podle zákonů potřebné např. i pro kategorizaci a kvalifikaci chemikálií pro odhad zdravotního i environmentálního rizika, což pouze experimentální cestou není nikde na světě zvládnutelné.

10P-45

BIOCHEMICAL AND NEUROCHEMICAL CHANGES IN RAT OFFSPRING AFTER PRENATAL PHENYTOIN ADMINISTRATION

JANA NAVAROVÁ^a, EDUARD UJHÁZY^a, MICHAL DUBOVICKÝ^a, PAVEL BLAŽÍČEK^b, and LADISLAV ŠOLTĚS^a

^aInstitute of Experimental Pharmacology, Slovak Academy of Sciences, Slovak Republic, ^bHospital of Ministry of Defense, Bratislava, Slovak Republic
e-mail: Jana.Navarova@savba.sk

Phenytoin (PHT) is a widely prescribed antiepileptic drug. Recent theory suggests that PHT teratogenicity is mainly initiated by adverse pharmacological action on the embryonic heart at a sensitive stage, resulting in embryonic hypoxia/ischaemia and it may be triggered also via reactive intermediates of PHT and production of reactive oxygen species. In the present study the model of PHT induced chronic intrauterine hypoxia was applied in nulliparous Wistar/DV rats. Females were treated with 150 mg kg⁻¹ PHT orally from day 7–18 of gestation. The effects were evaluated on their reproductive outcome (litter characteristics and offspring mortality), development and behaviour (somatic growth and maturation, neuromotor and reflex development activity and emotional reactivity, learning and memory process) observed until adulthood. In biochemical quantification of oxidative stress we used the activity of the lysosomal enzyme *N*-acetyl- β -D-glucosaminidase (NAGA) and the level of glutathione (GSH) in brain, lungs and liver in 1-day-old pups. Dopamine (DA) levels in rat brain regions (striatum, cortex, hypothalamus, and hippocampus) were determined by HPLC method in 100-day-old animals. The results indicated that prenatal PHT administration resulted in marked increase in offspring mortality, reduction in litter weight compared to age-matched controls, persisting up to day 21 post partum, and abnormal, spontaneous circling behaviour. PHT induced significant decrease in GSH level in brain and lungs and GSH increase in liver. The activity of NAGA in brain and liver increased while the activity of NAGA in lungs remained unchanged. Significant decrease of DA was determined in cortex and hypothalamus of females. In both sexes the DA levels in striatum were higher compared, yet the differences were significant in PHT males only. The results suggest that the PHT model may be considered to be relevant in investigating functional, structural, biochemical and neurochemical changes in the rat offspring. In further studies we intend to study the effects of combined PHT and antioxidant administration.

Supported by Grant VEGA 2/2053/22.

10P-46
KONCENTRÁCIA MIKROELEMENTOV V SÉRE
DOJNÍC V PRIEMYSELNE EXPONOVANÝCH
OBLASTIACH

MÁRIA HIŠČÁKOVÁ, MÁRIA JESENSKÁ,
JAROSLAV NOVOTNÝ, JANA KONVIČNÁ
a GABRIEL KOVÁČ

Univerzita veterinárskeho lekárstva, II. Interná klinika,
Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: maruska55@pobox.sk

Dostatočný prívod mikroelementov v podmienkach veľkochovov a zvlášť pri priemyselných formách chovu dojníc nadobúda na dôležitosť, pretože priamo ovplyvňuje plnoproductné zdravie zvierat. Je preto dôležité predchádzať poruchám zdravia a produkcie z hľadiska mikroelementovej výživy. Nedostatok výskytu mikroelementov je celosvetovým problémom a je popísaný mnohými autormi. U nás medzi oblasti s predpokladanou kontamináciou medi a zinku prichádza do úvahy oblasť stredného Spiša.

V práci sme sledovali vplyv prostredia z priemyselne exponovaných oblastí na koncentráciu medi, železa a zinku v sére dojníc, ktoré sme mali rozdelené do dvoch skupín. I. skupina - vysokoteľné ($n=45$), II. skupina - otelené ($n=47$). Sérové hladiny medi, železa a zinku sme stanovili po deproteinácii na AAS Analyst 100 a to atomizáciou v plameni. Ak porovnáваме skupinu vysokoteľných a otelených dojníc, tu nezaznamenávame rozdiely v koncentracii týchto mikroelementov a to ani z vplyvu vonkajších ekologických podmienok a ani z hľadiska produkčného a reprodukčného. Z uvedených hodnôt vyplýva, že aj napriek tomu dojnice pochádzajúce z priemyselne exponovaných oblastí sú dôkazom toho, že koncentrácia týchto mikroelementov je nedostatková u obidvoch sledovaných skupín.

Naše poznatky môžeme zhodnotiť, že v rámci Východoslovenského regiónu vyskytuje sa nedostatok medi a železa podľa ich sérových hladín vo väčšine sledovaných vzoriek. Pri zinku frekvencia nedostatku je vyššia a je možný predpoklad, že kumulácia týchto prvkov sa odráža v parenchymatóznych orgánoch. Poznanie a využitie interakčných vzťahov medzi prvkami umožňuje aj riešenie problematiky toxického vplyvu niektorých ekologicky významných prvkov (kadmium, arzén a olovo) na zdravie zvierat a človeka.

10P-47
PRIEMYSELNE EXPONOVANÉ OBLASTI –
KONCENTRÁCIA MAKROELEMENTOV
V KRMIVÁCH A KRVNOM SÉRE DOJNÍC

MÁRIA JESENSKÁ, MÁRIA HIŠČÁKOVÁ,
JAROSLAV NOVOTNÝ, JANA KONVIČNÁ
a GABRIEL KOVÁČ

Univerzita veterinárskeho lekárstva, II. Interná klinika,
Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
e-mail: maruska55@pobox.sk

Na Slovensku evidujeme niekoľko nadmerne znečistených

oblastí, medzi ktoré patrí aj územie stredného Gemera. Na lokalitách postihnutých priemyselnými imisiami je efektívnosť chovu prežúvavcov negatívne ovplyvnená zhoršenou kvalitou krmovín a priamymi negatívnymi účinkami na zdravotný stav, úžitkovosť a kvalitu ich produktov. Pri procese intenzifikácie poľnohospodárskej výroby vznikajú nové ekologické podmienky, ktoré kladú mimoriadne nároky na metabolické a adaptačné schopnosti hospodárskych zvierat.

V práci sme analyzovali 4 druhy krmív (seno lúčne $n = 20$, senáž trávna $n = 10$, siláž kukuričná $n = 10$, šrot jačmenný $n = 15$) so zameraním na obsah makroelementov – Ca, Mg, P, Na, K z priemyselne exponovaných oblastí. Zároveň sú uvedené aj koncentrácie makroelementov v krvnom sére dojníc z tých istých oblastí. Testácia bola vykonaná u 84 klinicky zdravých dojníc, ktoré boli rozdelené do dvoch skupín. I. skupina ($n = 41$) - dojnice pred otelením, II. skupina ($n = 43$) – dojnice 2-3 týždne po otelení. Výsledky hodnotenia makrominérneho profilu v krmivách poukazujú na to, že obsah makroelementov v krmivách je dostatočný. U sledovaných dojníc možno poukazať na výskyt karencii Ca, Mg a P v období po pôrode – nástup laktácie. Výsledky hodnotenia makrominérneho profilu v krmivách poukazujú na to, že obsah makroelementov v krmivách je dostatočný aj napriek tomu, že sú z priemyselne exponovaných oblastí. Najmenej významné zmeny v smere odchýlok od referenčných hodnôt boli zaznamenané pri Na a K. Výsledky potvrdzujú aj u zdanelivo zdravých zvierat vyšší výskyt karencii a porúch metabolitov hlavne Ca, P a Mg, čo je zrejme následok nesprávneho zloženia krmnej dávky.

10P-48
DETECTION AND DETERMINATION OF ENZYME
INHIBITORS WITH MAGNETICALLY MODIFIED
ENZYMES

I. ŠAFARÍK^a, L. PTÁČKOVÁ^a, M. ŠAFARÍKOVÁ^a,
M. KÖNERACKÁ^b, M. TIMKO^b, and P. KOPČANSKÝ^b

^aLaboratory of Biochemistry and Microbiology, Institute of Landscape Ecology, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Czech Republic, ^bDepartment of Magnetism, Institute of Experimental Physics of the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovak Republic
e-mail: safarik@uek.cas.cz; ptackova@uek.cas.cz;
mirkasaf@uek.cas.cz, konerack@saske.sk;
timko@saske.sk; kopcan@saske.sk

Enzymes are used to monitor the presence of inhibitory compounds in various matrices. For example, acetylcholinesterase is inhibited by organophosphate and carbamate insecticides. Detection and determination of enzyme inhibitors is complicated in colored samples or suspensions. In this case immobilization of enzymes on magnetic supports is advantageous. After interaction of the inhibitors with the immobilized enzyme the magnetic particles can be magnetically captured, the excess of contaminating compounds and particles can be washed out and subsequently the remaining enzyme activity can be determined using the standard procedure. In order to evaluate the proposed procedure, trypsin immobilized on fine magnetite particles was used as a biologically active target structure. The decrease of trypsin activity by the tested

inhibitors was evaluated. Inorganic trypsin inhibitors (silver and lead ions), organic dyes (safranin, thionin), bacitracin and 4-aminobenzamidine were used as model inhibitors. Almost complete trypsin inhibition was achieved with Ag^+ ions at 0.1 M while Pb^{2+} ions at 0.1 M caused 86 % inhibition. On the other hand, almost no trypsin inhibition was observed for the

concentrations of both ions below 10^{-6} M. The dependence exhibits a course, which is typical for similar type of assays. Also selected organic compounds can inhibit trypsin activity in the same way.

This work was supported by the projects No. LST.CLG.977500 (NATO) and 100 (Program of the Czech-Slovak cooperation).

11L-01 ELECTROCHEMISTRY AT THREE - PHASE JUNCTIONS

F. SCHOLZ

*Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institute für Chemie und Biochemie Soldmannstraße 23, 17489 Greifswald, Germany
e-mail: fscholz@uni-greifswald.de, www.scholz-group.de.vu*

Three-phase junctions are the most important feature of electrodes on the surface of which solid microparticles or microdroplets of water immiscible liquids are immobilized. The electrochemistry of these microparticles and microdroplets is characterized by a simultaneous electron and ion transfer. The attachment of solid particles to the electrode surface gives access to important information on the solid particles, ranging from qualitative and quantitative analytical information to thermodynamic and kinetic data^{1,2}. In case of immobilized microdroplets it is possible to determine standard Gibbs energies of ion transfer between immiscible liquids³, including water |*n*-octanol⁴, and even water| chiral liquid (*e.g.* menthol)⁵. The technique is applicable to determine the lipophilicity of peptide anions^{6,7} and expands the range of accessible ions considerably⁸.

REFERENCES

1. Scholz F., Meyer B.: in *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*. (A. J. Bard, I. Rubinstein, Edts., Vol. 20, Marcel Dekker, Inc., New York 1998, p. 1.
2. Grygar T., Marken F., Schröder U., Scholz F.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 67, 163 (2002).
3. Scholz F., Komorsky - Lovrić S., Lovrić M.: *Electrochem. Comm.* 2, 112 (2000).
4. Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F.: *Electrochem. Comm.* 4, 277 (2002).
5. Scholz F., Gulaboski R., Mirčeski V., Langer P.: *Electrochem. Commun.* 4, 659 (2002).
6. Gulaboski R., Mirčeski V., Scholz F.: *Amino Acids* 24, 149 (2003).
7. Gulaboski R., Scholz F.: *J. Phys. Chem. B* 107, 5650 (2003).
8. Gulaboski R., Riedl K., Scholz F.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1284 (2003).

11L-02 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ GENOTOXICKÝCH LÁTEK

**JIRÍ BAREK, KAREL ČÍŽEK, JAN FISCHER
a JIRÍ ZIMA**

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika
e-mail: barek@natur.cuni.cz*

Genotoxické látky mohou i ve stopových množstvích

nastartovat různé formy zhoubného bujení. Proto roste poptávka po co nejcitlivějších metodách použitelných k jejich stanovení v nejrůznějších biologických i environmentálních matricích. Mezi metody, které splňují tyto náročné požadavky, se s úspěchem zařadily i moderní elektrochemické metody¹. Tato skutečnost bude demonstrována na příkladu genotoxických nitroderivátů naftalenu a fluoranthenu, pro které byly nalezeny podmínky umožňující stanovení jejich nanomolárních koncentrací pomocí diferenční pulsní voltametrie či adsorpční rozpouštěcí voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě. Selektivitu těchto mimořádně citlivých metod lze zvýšit jejich kombinací s předběžnou separací pomocí kapalinové chromatografie či extrakce na tuhou fázi.

Dále bude diskutováno využití netoxických tuhých amalgamových elektrod ke stanovení těchto látek a to i ve spojení s jejich předběžnou separací pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie a budou uvedeny příklady využití uhlíkových pastových elektrod, diamantových filmových elektrod a platinových mikrocylindrických elektrod ke stanovení submikromolárních koncentrací genotoxických aminoderivátů naftalenu pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s elektrochemickou detekcí.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/03/0182) a MŠMT ČR (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 369, 556 (2001).

11L-03 PRESENT STATE OF ELECTROCHEMICAL DETECTION IN CAPILLARY ELECTROPHORESIS

**FRANTIŠEK OPEKAR, IVAN JELÍNEK,
and KAREL ŠTULÍK**

*Department of Analytical Chemistry, Charles University, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, Czech Republic
e-mail: stulik@natur.cuni.cz*

Electrochemical detection is attractive for certain applications of capillary electrophoresis, as it promises a high sensitivity, reliability and simple preparation of detector cells of extremely small volumes; however, its use is impaired by the interference of intense electric fields placed over the separation capillary¹. The present lecture briefly discusses the approaches taken to overcome this problem and then gives a few examples of recent solutions, for amperometric detection², low-frequency conductometry^{3,4} and high-frequency impedance measurements^{5,6}.

REFERENCES

1. Štulík K.: *Electroanalysis* 11, 1001 (1999).
2. Tao Li, Coufal P., Opekar F., Štulík K., Erkang Wang: *Anal.Chim.Acta* 360, 53 (1998).
3. Müller D., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis*

8, 722 (1996).

4. Tůma P., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Electroanalysis* 11, 1022 (1999).
5. Chvojka T., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Anal.Chim.Acta* 433, 13 (2001).
6. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 3718 (2002).

11L-04**ELEKTROANALÝZA S UHLÍKOVÝMI PASTOVÝMI ELEKTRODAMI; SOUČASNÝ STAV A NĚKTERÉ TRENDY****IVAN ŠVANCARA, RADOVAN METELKA, PETR KOTZIAN a KAREL VYTRÁS**

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Ivan.Svancara@upce.cz

Od objevu uhlíkové pastové elektrody (CPE) uplynulo již více než čtyřicet let. Dnes již patří uhlíková pasta ke klasickým elektrodoým materiálům pro laboratorní zhotovování senzorů nejrůznějších konstrukcí a typů. Než si takovou pozici uhlíkové pasty vydobily, prošly směsí uhlíkového prášku a vhodného kapalného pojiva zajímavým a inspirujícím vývojem. S odstupem času lze konstatovat, že málokterý obor dokládá vitalitu a perspektivy elektrochemických měření názorněji, než právě elektroanalýza s CPE.

To dokládá i první část tohoto příspěvku, která přináší souhrnný pohled na obor za celou dobu jeho existence. Problematiku CPE v celé její šíři dokumentují bilančně koncipované přehledy, včetně vymezení současných trendů a kompletního výčtu dosavadních aplikací elektrod na bázi uhlíkové pasty ke stanovení anorganických iontů či molekul, organických látek a biologicky důležitých sloučenin.

V druhé části je pak věnována pozornost vybraným aktuálním tématům elektroanalýzy s CPE, jimiž se v současnosti zabývá pracoviště autorského kolektivu. Jmenovitě jde o aplikace CPE s vyloučeným povlakem bismutu v elektrochemické stripping analýze těžkých kovů nebo studium amperometrických biosenzorů na bázi uhlíkové pasty modifikovaných oxidem manganičitým pro detekci některých biologicky aktivních látek.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (VZ 253100002) a Grantové agentury České republiky (projekt č. 203/01/1609).

11L-05**ELEKTROCHEMICKÁ ANALÝZA TRADIČNÍCH UMĚLECKÝCH PIGMENTŮ A BARVIV****TOMÁŠ GRYGAR^a, JANKA HRADILOVÁ^b, ŠTĚPÁNKA KUČKOVÁ^c, DAVID HRADIL^a a PETR BEZDIČKA^a**

^aÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, Česká republika, ^bAkademie výtvarných umění v Praze, U Akademie 4, 170 22 Praha 7, Česká republika, ^cPřírodovědecká fakulta UK, Albertov 6, 120 00 Praha 2, Česká republika
e-mail: grygar@iic.cas.cz

Analýza uměleckých pigmentů i barevných vrstev obrazů a polychromií má několik zvláštností, které komplikují použití "ideálních" analytických metod. Vzorky barevných vrstev jsou obvykle menší než 1 mm nebo 1 mg, jsou složeny z několika složek (barviva, pigmenty, minerální složky, pojiva), a často mají velmi pestrú stratigrafii. Vlastní pigmenty jsou nerozpustné tuhé fáze, barviva jsou vesměs sorbována na anorganickém substrátu nebo velmi špatně rozpustná. Anorganické pigmenty bývají identifikovány nedestruktivně optickou mikroskopií kombinovanou s fluorescencí excitovanou UV zářením, výjimečně i prvkovou analýzou (EDX, XRF). K analýze organických pigmentů se sice doporučuje použití IČ nebo Ramanovy mikrospektroskopie, ty jsou ale využívány ještě méně, jednak pro jejich nákladnost, jednak proto, že pro restaurátora či kunsthistorika nebývá výsledek objektivního materiálového průzkumu srozumitelný. Prášková elektrochemická analýza umožňuje překonat problém nerozpustnosti pigmentů a barviv, částečně i problém malého dostupného množství vzorku, a současně má malé ekonomické požadavky. V posledních letech byly otestovány analytické postupy pro minerální (anorganické) pigmenty¹ a vyvíjejí se postupy pro organické pigmenty a barviva. Naše práce se zabývá vývojem elektrochemické analýzy železitých okrů a organických pigmentů.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT ČR (grant LN00A028).

LITERATURA

1. Doménech-Carbó M. T., Casas-Catalan M. J., Doménech-Carbó A., Mateo-Castro R., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F.: *Fresen. J. Anal. Chem.* 369, 571 (2001).

11L-06**STANOVENIE DUSIČNANOV A DUSITANOV VEĎEA SEBA V PROSTREDÍ KATIÓNOV AI(III)****KVETA MARKUŠOVÁ^a a MILAN FEDURCO^b**

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^bManteia S. A., 1267 Coinsins, Suisse
e-mail: markusk@kosice.upjs.sk, milan.fedurco@manteia.com

Elektrochemická redukcia dusičnanov a dusitanov je ovplyvnená jednak druhom pracovnej elektródy, jednak zložením základného elektrolytu. Kým redukcia dusitanov v

kyslom prostredí na ortuťovej elektróde prebieha bez problémov, redukciu dusičnanov je možné pozorovať iba v prostredí viacmocných katiónov, napr. skupiny lantanu¹ (ďalej Ln³⁺). V prípade ortuťovej elektródy v prostredí Ln³⁺ nie je možné redukciu uvedených aniónov potenciálne odlišiť², zatiaľ čo na striebornej elektróde sa redukujú postupne (dusitan o takmer 400 mV negatívnejšie ako dusičnan)³.

V prostredí katiónov Al³⁺ (anión chloristan), ktoré výrazne hydrolyzujú, na ortuťovej elektróde pozorujeme redukciu oboch aniónov v opačnom poradí : potenciál DP píku pre dusitan ~ -0.8 V vs. Ag/AgCl, pre dusičnan ~ -1.1 V vs. Ag/AgCl. Ortuťovú elektródu je potrebné in situ modifikovať programovaným potenciálom pred každým záznamom.

DPV záznam umožňuje stanoviť dusitany aj dusičnany vedľa seba v jedinom experimente (aj pri koncentráciách nižších, ako je norma pre pitnú vodu).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/9038/02.

LITERATÚRA

1. Tokuoaka M., Ruzicka J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 6, 339 (1934).
2. Markušová K.: Anal. Chim. Acta 221, 131 (1989).
3. Fedurco M., Kedzierzawski P., Augustynski J.: J. Electrochem. Soc. 146, 2569 (1999).

11L-07

SLEDOVANIE REAKTIVITY Fe PRÁŠKU REAKCIOU S NITROBENZÉNOM

**MÁRIA HEŽELOVÁ^a, DANIELA KLADEKOVÁ^b
a LADISLAV LUX^a**

*^aTechnická Univerzita, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika, ^bÚstav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54, Košice, Slovenská republika
e-mail: Maria.Hezelova@tuke.sk*

Východiskovým materiálom pre potreby práškovej metalurgie je železný prášok. Reakcie tohto prášku s aromatickými nitrozlučeninami, ale i s chlórovanými organickými zlúčeninami predstavujú v posledných rokoch jednu z najnovších technológií na redukčnú deštrukciu nebezpečných organických zlúčenín^{1,2}. Značná pozornosť sa venuje Fe⁰ ako reaktívnemu materiálu kvôli jeho efektívnosti pri redukcii organických kontaminantov i relatívne nízkej cene a neškodnosti vzhľadom k životnému prostrediu³. Jednou z možností skúmania reaktivity Fe prášku je sledovať jeho reakciu s nitrobenzénom. Je snahou získať široké spektrum informácií o vzťahu reaktivita-povrchová štruktúra (aktívne centrá) Fe prášku. Boli získané závislosti odpovedajúce miere reaktivity Fe prášku pre rôzne zrnitostné frakcie vyjadrené percentom zreagovaného nitrobenzenu v danom čase reakcie. Pre vyjadrenie kinetiky reakcie nitrobenzén-Fe sa aplikovala kinetická rovnica prvého poriadku. Vypočítané hodnoty rýchlostných konštánt narastali so znižujúcou sa zrnitostnou frakciou Fe prášku.

Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/8082/01(VEGA), 1/9038/02(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

1. Agrawal A., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. 30, 153 (1996).
2. Clayton J. C., Rao P. S. C., Annable M. D.: Journal of Hazardous Materials B 96, 65 (2003).
3. Lavine B. K., Auslander G., Ritter J.: Microchem. Jour. 70, 69 (2001).

11L-08

PRIETOKOVÁ COULOMETRIA S VYUŽITÍM PÓROVITÝCH ELEKTRÓD

ERNEST BEINROHR^a a JÁN DZUROV^b

*^aKatedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bIstran, s.r.o., Mickiewiczova 4, 811 07 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: beinrohr@chtf.stuba.sk, istran@istran.sk*

Prietoková coulometria sa v posledných rokoch osvedčila nielen ako pomerne nová technika na vedecké bádanie, ale aj ako metóda na rutinné stanovenie veľkého počtu látok v rôznych typoch vzoriek. Princíp metódy a technická realizácia boli sice už dávno známe, ale rozšíreniu metódy bránila mylná predstava o vhodnosti coulometrie len na meranie hlavných zložiek vo vzorkách. Hoci meranie elektrického náboja prejdeho počas elektrochemickej konverzie látky na rozhraní elektródy a roztoku predurčuje vzhľadom na vysokú hodnotu Faradayovej konštanty (*F*) vysokú citlivosť merania, použila sa táto technika len sporadicky a prakticky len v špecializovaných laboratóriách. Meranie elektrického náboja je v súčasnosti jednoduchou technickou úlohou, navyše nie je problém merať veľmi malé náboje veľkosti μC a nC , čomu odpovedajú látkové množstvá rádovo $nmol$ a $pmol$. Z toho vyplýva, že coulometria v princípe umožňuje meranie aj extrémne nízkych koncentrácií. Signál pozadia možno znížiť na minimum vhodným elektródovým materiálom a optimálnymi podmienkami merania. V praxi sa osvedčili pórovité elektródové materiály na báze sklovitého uhlíka s vhodnou úpravou povrchu elektródy¹. Ako merací princíp pri použití pórovitých elektród je najvhodnejšia galvanostatická chronopotenciometria v coulometrickom prevedení. Citlivosť merania možno výrazne zvýšiť predchádzajúcim nahromadením analytu na povrchu pórovitej elektródy

LITERATÚRA

1. Beinrohr E., Németh M., Tschopel P., Tolg G.: Fresenius J. Anal. Chem. 343, 566 (1992).

11L-09
SINGLE-USE DNA BIOSENSORS FOR THE STUDY
AND DETERMINATION OF ANTIOXIDANTS
AND SPECIES BINDING TO DNA

J. LABUDA^a, M. BUČKOVÁ^a, A. FERANCOVÁ^a,
E. KORGOVÁ^a, M. VANÍČKOVÁ^a, and I. ŠTEPÁNEK^b

^a*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bFACH, Za potokom 1, 080 60 Prešov, Slovak Republic*
e-mail: labuda@chtf.stuba.sk, mylab@zoznam.sk

With respect to ageing processes and cancer diseases, DNA host-guest interactions are widely studied using various analytical and bioanalytical techniques. DNA has also found its place among typical biocomponents of the biosensors with various signal transducers including voltammetric electrodes. DNA-based biosensors with the DNA layer confined to the electrode surface represent powerful tools for the determination of DNA sequence, damage to DNA, the investigation of host-guest interactions between DNA and small molecules such as drugs and other chemicals as well as for the determination of trace analytes capable of accumulation within dsDNA. DNA modified hanging mercury drop electrode, mercury film electrode as well as solid electrodes have been widely used for the detection of subtle DNA damage and DNA strand breaks.

The aim of our work is the development of simple (single-use) electrochemical biosensors based on chemical interactions of the surface bound DNA. Screen-printed electrodes based on a carbon paste with the surface modified by double stranded (ds) DNA have been prepared and applied to the study and detection of various antioxidants and prooxidants as well as drugs and chemicals that bind to DNA.

The screen-printed three-electrode assembly (Fig. 1) includes a working electrode (SPE, 25 mm² geometric surface area) together with a silver/silver chloride reference electrode (Ag/AgCl/SPE with the potential of 0.284 V vs conventional Ag/AgCl/3 mol dm⁻³ KCl electrode) and a counter electrode. A working electrode without any electrochemical preconditioning was chemically modified in laboratory by covering with 5 µl of 5 mg cm⁻³ DNA stock solution and leaving the electrode to dry overnight. After 2 min. pretreatment in blank solution before use, the final dsDNA layer fixed by adsorption is rather stable and can be exploited analytically with sufficient repeatability (RSD of 12 %, n = 15).

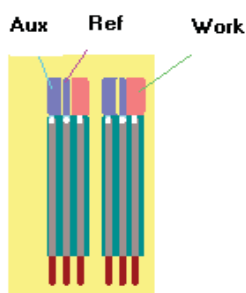


Fig. 1. Screen-printed three-electrode assembly

Simple procedure for the detection of a deep DNA degradation by reactive oxygen species as well as DNA protection has been developed. The detection scheme is based on the quantification of the surface attached dsDNA using the [Co(phen)₃]³⁺ complex as a DNA redox marker. It binds to dsDNA by the intercalation as well as electrostatic interaction with the negatively charged DNA backbone. The marker peak current I₀ decreases to the value I with the loss of DNA from the biosensor at a deep DNA degradation during the sensor incubation in a cleavage mixture. This decrease is lower in the presence of antioxidants. In other words, a relative marker signal I/I₀ is used to reflect the portion of DNA that survives an incubation of the biosensor in a mixture of cleavage agent and antioxidant. Experimental conditions for the detection of antioxidants can be tuned up according to the concentration levels of the active substances to be evaluated.

The procedure was applied to the estimation of antioxidant activity of yeast polysaccharides¹, phenolic acids² and plant extracts^{2,3} and tea. Conventional methods as the Rancimat and 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical method were exploited for the validation³. Generally, the detection principle and the detection window of an analytical technique used define the results based on chemical reactivity (e.g. speciation of metals). The antioxidant activity is also such a parameter. It should be defined operationally regarding the procedure used. The study has confirmed such operational character of the antioxidant activity data. Different activity of the plant extracts under study is evidently given by their different chemical composition and different reactivity of their components towards detection systems used. Moreover, each of compounds involved may be present together with its precursor(s) and reaction product(s). Thus, the mode of action may be varied and could involve multiple mechanisms of actions, depending on the type and source of the material used. For these reasons, methods such as simple spectrophotometric determination of polyphenols as active dietary antioxidants are not sufficient for the evaluation of the plant extracts.

Behavior of flavonoids as natural phytochemicals towards DNA depends on their concentration, the presence of oxygen, metal catalyst and temperature⁴. They do not accumulate at the surface attached DNA. As strong reducing agents, flavonoids cause DNA oxidative damage in aerobic conditions. For some of flavonoids as the components of the DNA cleavage mixture, a typical antioxidant activity was observed that increases with the concentration of flavonoid reaching a maximum where prooxidative behavior becomes of importance⁵. Other natural antioxidants such as α-tocopherol and β-carotene exhibit similar properties.

Binding of biologically active but electrochemically inactive quinazoline derivatives to DNA was investigated using a competition with the DNA redox marker [Co(phen)₃]³⁺. The association of quinazolines with DNA is significantly forced by the potential value. Trace determination of quinazolines at DNA/SPE was described using differential pulse voltammetry as well as constant current chronopotentiometry based on guanine signal⁶.

The chiral derivatives of phenylcarbamic acid such as piperidinoethylester of 2-heptyloxyphenylcarbamic acid (Heptacaine), 2-(diethylamino)-1-methylester of 2-heptyloxyphenylcarbamic acid (Carbisocaine) and pyrrolidinocyclohexylester of 3-pentyloxyphenylcarbamic acid (Pentacaine) act as local anaesthetics. Significant, however,

reversible association of these compounds with dsDNA at the DNA/SPE sensor was found, particularly in weak acidic and neutral solution where the protonated forms of the drug molecules bind electrostatically to the negatively charged DNA backbone⁷. The DNA structure is not changed at the electrostatic accumulation of the drugs and the drug signal is not affected by the DNA base signal using the baseline correction.

The anaesthetic drugs are electroactive within the range of 0.4 to 1.0 V vs Ag/AgCl-SPE due to their oxidation localized at nitrogen atom of the ester substituent. The procedure for the differential pulse voltammetric determination of local anaesthetics such as Pentacaine, Carbisocaine and Heptacaine accumulated at DNA/SPE has been developed⁸. The detection limits obtained after 120 s drug preconcentration from 0.01 mol dm⁻³ phosphate buffer solution pH 6.96 are 0.02 µmol dm⁻³ (Pentacaine) and 0.03 µmol dm⁻³ (Carbisocaine and Heptacaine). The method was applied to the determination of Carbisocaine in spiked serum where serum proteins were eliminated first using the acetonitrile addition and back extraction. It allows to use the described procedure for the determination of drug in serum at the concentration level below 1 µg cm⁻³ as well as for the investigation of drug degradation kinetics.

This work was supported by the Grant Agency VEGA of the Slovak Republic (Grant No. 1/9253/02).

REFERENCES

1. Bučková M., Labuda J., Šandula J., Križková L., Štěpánek I., Ďuračková Z.: *Talanta* 56, 939 (2002).
2. Labuda J., Bučková M., Heilerová E., Čaniová-Žiaková A., Brandšteterová E., Mattusch J., Wennrich R.: *Sensors* 2, 1 (2002).
3. Heilerová E., Bučková M., Tarapčík P., Šilhár S., Labuda J.: *Czech. J. Food Chem. Sci.* 21, 78 (2003).
4. Korbut O., Bučková M., Labuda J., Gründler P.: *Sensors* 3, 1 (2003).
5. Labuda J., Bučková M., Heilerová E., Šilhár S., Štěpánek I.: *Anal. Bioanal. Chem.* 376, 168 (2003).
6. Labuda J., Bučková M., Jantová S., Štěpánek I., Surugi I., Danielsson B., Mascini M.: *Fres. J. Anal. Chem.* 367, 364 (2000).
7. Vaníčková M., Labuda J., Lehota J., Čižmárik J.: *Pharmazie*, in press.
8. Vaníčková M., Jakubková E., Bučková M., Čižmárik J., Labuda J.: *Electroanalysis*, in press.

11L-10

METABOLISMUS VZNIKU KYSELINY THIODIGLYKOLOVÉ V LIDSKÉM ORGANISMU

TOMÁŠ NAVRÁTIL^{a*},
 ZDEŇKA ŠENHOLDOVÁ-DLASKOVÁ^b,
 ZDEŇKA FENCLOVÁ^b, TOMÁŠ PŘISTOUPIL
 a KAMILA PŘISTOUPILOVÁ^c

^aÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, ^bKlinika nemocí z povolání 1. Lékařská fakulta UK, Toxikologická laboratoř, Na Bojišti 1, 128 00 Praha 2, Česká republika, ^cNa Hřebenkách 19, Praha 5, Česká republika
 e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz

Koncentrace kyseliny thiodiglykolové (TDGA) se zvyšuje v moči osob po jejich intoxikaci halogenovanými dvouuhlíkovými zbytky, např. vinylchloridu monoméru (VCM). Toxický účinek plynného VCM se může projevit při akutní i chronické expozici.

Měřením vzorků získaných od neexponovaných osob bylo zjištěno, že vzrůst koncentrace TDGA v moči je ovlivňován zdravotním stavem sledované osoby (alergií, požitím většího množství cibule, tvrdého alkoholu, drog a vitamínu B₁₂ apod.). Množství vylučované TDGA do moče podléhá dennímu rytmu. Nejvyšší koncentrace TDGA je v ranní moči, během dne klesá, někdy až na nulovou hodnotu večer. Pro objasnění uvedených jevů bylo navrženo metabolické schéma, na jehož podkladě se vysvětluje možný vznik a význam stanovení TDGA v lidském organismu¹. Předpokládá se, že zdrojem TDGA je glycin; v první části své metabolické dráhy přechází za spotřeby O₂, H⁺ iontů a ztráty NH₄⁺ na glykolát. Ten, po vazbě s –SH skupinou cysteinu či glutathionu, již sleduje stejnou dráhu jako halogenovaný dvouuhlíkový zbytek u intoxikovaných osob po výměně halogenu za –SH skupinu².

Experimenty ukazují, že zvýšení koncentrace TDGA v moči lze docílit zásahem do rovnováhy metabolických drah, které jsou podle uvedeného schématu ovládané dvěma vitamíny: kyselinou listovou a B₁₂.

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ a výzkumným záměrům MSM č. 111100001 a č. 111100005.

LITERATURA

1. Šenholdová-Dlasková Z., Navrátil T., Přistoupil T., Přistoupilová K.: *Moderní Elektrochemické metody XXIII. Sborník*. Jetřichovice 2003, s. 44.
2. Dlasková Z., Navrátil T., Heyrovský M., Pelclová D., Novotný L.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 164 (2003).

11L-11 POUŽITÍ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODY S VYLEŠTĚNÝM POVRCHEM PRO STANOVENÍ PURINOVÝCH BÁZÍ DNA

RENÁTA FADRŇÁ a BOGDAN YOSYPCHUK

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR,
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
e-mail: Fadrna@jh-inst.cas.cz

Stanovení adeninu a guaninu je důležité z hlediska sledování poškození a změn ve struktuře DNA. Nejčastěji jako součást senzoru DNA je používána visící rtuťová kapková elektroda (HMDE) (cit.¹). Přestože má vynikající elektrochemické vlastnosti (vysoká citlivost, snadná a dobrá reprodukovatelnost povrchu, vysoké vodíkové přepětí atd.), není dostatečně mechanicky odolná a obsahuje kapalnou rtuť. Proto se hledají možnosti, jak tuto elektrodu nahradit. Vhodnou alternativou se jeví právě pevné amalgámové elektrody², které se svými vlastnostmi nejvíce blíží HMDE. Zatím byly s úspěchem vyzkoušeny rtuťí modifikované amalgámové elektrody a to stříbrná (m-AgSAE) (cit.³) a měděná (m-CuSAE) (cit.^{3,4}). Tyto elektrody jsou mechanicky odolnější než HMDE, ale obsahují kapalnou rtuť, což v některých případech není žádoucí. Použití stříbrné pevné amalgámové elektrody s vyleštěným povrchem (p-AgSAE) pro stanovení adeninu a guaninu je tedy další alternativou k již zmíněným elektrodám. Tato elektroda má elektrochemické vlastnosti blízké HMDE a na rozdíl od ostatních pevných elektrod má i vysoké vodíkové přepětí. Je mechanicky odolná a neobsahuje žádnou kapalnou rtuť. Povrch elektrody je třeba jednou týdně přeštit. Jinak je regenerace zajištěna elektrochemicky. Důležitá je zejména vysoká citlivost elektrody na přítomnost purinových bází. Např. mez detekce pro adenin v základním elektrolytu 0.005 M NaOH s obsahem 0.4 ppm Cu²⁺ při $E_{ac} = -300$ mV a $t_{ac} = 300$ s je $9.45 \cdot 10^{-10}$ mol dm⁻³ (RSD = 1.38 %, $n = 11$).

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

1. Paleček E., Billova S., Havran L., Kizek R., Mičulková A., Jelen F.: *Talanta* 56, 919 (2002).
2. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
3. Yosypchuk B., Heyrovský M., Paleček E., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1488 (2002).
4. Jelen F., Yosypchuk B., Kouřilová A., Novotný L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 74, 4788 (2002).

11L-12 ELEKTROCHEMIE VYBRANÝCH DERIVÁTŮ CHINOXALIN-2-ONU

**MILAN ZIMPL^a, TOMÁŠ NAVRÁTIL^b,
MILAN KOTOUČEK^a, PETR BARTÁK^a
a PETR ZUMAN^c**

^aKatedra analytické chemie Univerzity Palackého, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika, ^bÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, ^cDepartment of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, NY, 13699-5810, USA
e-mail: milan.zimpl@email.cz, Navratil@jh-inst.cas.cz, zumanp@clarkson.edu

Při léčbě závažných onemocnění (např. rakovina, virové či bakteriální onemocnění) je důležitým úkolem léčiva zasáhnout cílovou buňku tak, aby došlo k jejímu zničení. Cílem výzkumů je proto příprava nových léčiv, která jsou schopna zasahovat do základních funkcí nukleových kyselin jako je transkripce, replikace či rekombinace a také inhibice některých enzymů, porušení buněčné stěny či syntézy proteinů. Tyto a další podobné vlastnosti jsou očekávány u derivátů 3-substituovaných chinoxalin-2-onů. Cílem této práce je objasnit mechanismus elektrochemického chování na rtuťi u vybraných tří derivátů: 3-methylchinoxalin-2-on, 3,6,7-trimethylchinoxalin-2-on, 7-amino-3-methylchinoxalin-2-on. Chování těchto látek na elektrodách může svým dílem přispět k popisu dějů probíhajících v živých organismech.

V příspěvku budou prezentovány výsledky získané z vyhodnocení měření získaných tast polarografií, diferenčně pulsní voltametrií (DPV), stejnosměrnou (DC) voltametrií (na rtuťové tužkové minielektrodě), eliminační voltametrií s lineárním scanem (EVLS), coulometrických s velkoplošnou rtuťovou elektrodou s identifikací produktů plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Na jejich základě bylo navrženo předpokládané redukční schéma pro všechny tři studované deriváty 3-substituovaných chinoxalin-2-onů v širokém rozmezí hodnot pH.

Autoři děkují grantu FRVŠ číslo 1250/2002 a výzkumnému závěru MSM 153100013 a reg. č. 101/02/U111/CZ za finanční podporu projektu.

11L-13 SKÚMANIE LIPIDOVEJ DVOJVRSTVY NA TUHOM POVRCHU ELEKTROCHEMICKÝM ANALYZÁTOROM

MICHAL LEGIŇ, GALINA LAPUTKOVÁ a JÁN SABO

Ústav lekárskej biofyziky, Lekárska fakulta UPJŠ, Tr. SNP 1,
040 66 Košice, Slovenská republika
e-mail: leginm@central.medic.upjs.sk,
laputk@central.medic.upjs.sk, grosiar@central.medic.upjs.sk

Umelé lipidové dvojvrstvy sa široko využívajú ako modelové systémy pri štúdiu biologických membrán. Membrány na tuhom povrchu v našom laboratóriu pripravujeme

technikou, ktorú vyvinul Tien a bola už popísaná¹. Elektrochemický analyzátor, ktorý používame² umožňuje o.i. aplikovať impedančnú spektroskopiu a nájsť vhodnú ekvivalentnú elektrickú schému rozhrania. Možnosti cyklickej voltametrie sme rozšírili následovne: Zo závislosti prúdu od napätia pri konštantnej rýchlosti posunu potenciálu je odvodená závislosť prúdu od času $I = I(t)$. Pomocou rovnice a grafu tejto závislosti vieme určiť parametre elektrického modelu membrány R_M , C_M , R_S , kde R_M a C_M sú paralelne pripojené odpor a kapacita membrány a R_S je sériovo pripojený odpor medzi membránou a elektródami. Funkčnosť tohto postupu sme overili na modelovom obvode zostavenom z pevných prvkov R_1, C, R_2 .

Táto práca vznikla s podporou grantu IG4 č. 26 LF UPJŠ.

LITERATÚRA

1. Sabo J., Ottová A., Laputková G., Legiň M., Vojčíková L., Tien H. T.: *Thin Solid Films* 306, 112 (1997).
2. Legiň M., Sabo J., Horovčák E., Laputková G., Vojčíková L.: *XVIIth Int. Symp. Bioelectrochem. Bioenerg. Book of Abstracts*. Bratislava 2001, str.78.

11L-14

UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODY V ANALÝZE BIOLOGICKY AKTIVNÍCH ORGANICKÝCH SLOUČENÍN

JIŘÍ ZIMA, JITKA DVOŘÁKOVÁ a JIŘÍ BAREK

UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika
e-mail: Zima@natur.cuni.cz

Uhlíkové pastové elektrody (CPE) nacházejí využití v analýze důležitých biologicky aktivních organických sloučenin, mezi které patří léčiva, barviva, pesticidy, aminokyseliny, amino- a hydroxyderiváty polycyklických aromatických uhlovodíků a mnohé další sloučeniny¹. CPE lze použít jak ve formě nemodifikované, tak i ve formě různým způsobem modifikované kdy cílem chemické či biologické modifikace složení pasty je zvýšení selektivity nebo citlivosti stanovení. V tomto příspěvku budou po přehledné informaci o možnostech a omezeních CPE v této oblasti prezentovány i nejnovější výsledky stanovení 1-naftylaminu pomocí diferenční pulsní voltametrie a adsorpční rozpouštěcí voltametrie na nemodifikované a dimethyl- β -cyklodextrinem modifikované uhlíkové pastové elektrody. U posledně jmenované techniky bylo na modifikované uhlíkové pastové elektrodě při 180 sekundách akumulace analytu dosaženo meze stanovitelnosti $8.6 \cdot 10^{-8}$ mol dm⁻³. Vypracovaná metoda byla ověřena na stanovení 1-naftylaminu po jeho předběžné extrakci ze vzorků pitné vody směsí cyklohexan-diisopropylether (9:1) nebo dichlormethanem. Při užití uhlíkové pastové elektrody pro HPLC detekci 1-naftylaminu bylo dosaženo meze detekce 4.10^{-7} mol dm⁻³.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/01/1609) a MŠMT ČR (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Švancara I., Vytřas K., Barek J., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 311 (2001).

11L-15

UŽITÍ STŘÍBRNÝCH KOMPOZITNÍCH ELEKTROD S RŮZNÝM SLOŽENÍM PRO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 2-NITRONAFTALENU

SVĚTLANA ŠEBKOVÁ^a, TOMÁŠ NAVRÁTIL^a a MILOSLAV KOPANICA^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, ^bUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha, Česká republika
e-mail: Sebкова@jh-inst.cas.cz

Pro velké množství látek je rtuťová elektroda s dokonale obnovovaným povrchem nevhodnější. Naproti tomu přísné ekologické a bezpečnostní předpisy zaváděné nejen ve světě, ale i v České republice, ale i řada obecně oblíbených předsudků, však zakazují nebo podstatným způsobem komplikují používání rtuťových elektrod. Proto se objevují tendence nahradit rtuť jinými elektrodovými materiály^{1,2}. Užití kompozitních elektrod ve voltametii nebylo v minulosti příliš rozšířené, ale vzhledem k výše zmíněným důvodům získávají kompozitní elektrody čím dál více na významu. Jsou složeny alespoň z jednoho vodiče (stříbro, zlato a pod.) a alespoň z jednoho izolátoru (polyetylen, polyakrylát a pod.)³⁻⁵. Tato práce byla zaměřena na srovnání stříbrných kompozitních elektrod s různým množstvím stříbra (10, 15, 20 % Ag). Voltametrická měření byla prováděna metodou stejnosměrné voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV). Vzhledem ke snadné redukci nitrolátek byl 2-nitronaftalen (běžně stanovovaný na rtuťových elektrodách)⁶ vybrán jako vhodná modelová látka.

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

1. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
2. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
3. Tallman D. E., Petersen S. L.: *Electroanalysis* 2, 499 (1990).
4. Navrátil T., Kopanica M.: *Chem. Listy* 96, 111 (2002).
5. Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
6. Pecková K., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 95, 709 (2001).

11L-16 VÝHLEDY PRO OBNOVOVANÉ RTUŤOVÉ ELEKTRODY V ELEKTRODOVÉ KINETICE

MICHAEL HEYROVSKÝ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
e-mail: heyrovsk@jh-inst.cas.cz

Elektrochemie prodělává během 81 let od vzniku polarografie stálý vývoj, který je v posledních letech, zásluhou zavedení počítačové techniky a rozvoje materiálové vědy, zvláště pronikavý. Polarografie se stala úzkým oborem, malou částí rozsáhlé voltametrie, kde ovládly pole elektrody nejrůznějšího druhu. Teoretické problémy se řeší bez inspirace experimentálním výzkumem především počítačovým modelováním a simulací, pro jednotlivé elektroanalytické problémy jsou zaváděny specifické elektrody „šité na míru“. Rtuť jako elektrodový materiál se běžně nepoužívá, jednak proto, „že se na ní už všechno udělalo“, pak že je „nepraktická“, a, hlavně v poslední době, že je to „nebezpečný jed“. V některých aplikacích jsou rtuťové elektrody s výhodou nahrazovány elektrodami z pevných kovových amalgám, které se rtuťovým v určitých směrech blíží.

A přece, rtuťová kapková elektroda, kapající i visící, pro své mnohé zásadní výhody zůstává i dnes pro elektrochemii zdrojem dosud nevyužitých možností. Nehledě na její nepřekonatelnou reprodukovatelnost je to především její absolutně čistý, homogenní a isotropní povrch, který představuje ideální objekt pro základní studia elektrochemických procesů, ve kterých interakce reaktantů s povrchem hraje důležitou roli. Mezi nejvýznamnější práce současné elektrochemie patří výzkumy s monokrystalickými elektrodami, avšak ani nejčistší monokrystalické plochy nemohou být prosty povrchových defektů, takže povrchové atomy pevných elektrod, na rozdíl od kapalné rtuťi, nejsou nikdy fyzikálně a tím také elektrochemicky stejnocenné.

V průběhu dvacátého století bylo uveřejněno velké množství prací, týkajících se adsorpce na rtuťových elektrodách; při širokém obsahu pojmu adsorpce však přesto chybí jednotící pohled na nejrůznější druhy interakcí látek s ideálním kovovým povrchem, jakým je povrch kapalné rtuťi - od chemisorpce přes fyzikální adsorpci po pouhý dotek.

V elektrodových procesech hraje nepochybně důležitou úlohu i pouhý krátký fyzický dotek s elektrodou elementární částice látky v určité orientaci, případně spojený se sdílením elektronu, ve spektroskopii známý jako „contact charge transfer“, který se v elektrochemii obvykle jako adsorpce neuvažuje. S tím souvisí základní pojem „doba záchytu“, známý z fyziky povrchů, v elektrochemii zatím nepoužívaný.

Důkladná znalost všech druhů interakce látek s elektrodou je nutným základem k systematickému studiu kinetiky elektrodových procesů jichž se účastní heterogenní chemické reakce. Předmětem elektrodové kinetiky byl zatím hlavně přenos elektronů, případně spojený s předřazenou, souběžnou nebo následnou homogenní chemickou reakcí. Tato oblast byla důkladně propracována, experimentálně i teoreticky. Obdobný přístup je nyní na čase systematicky rozvinout pro přenos elektronů za spoluúčasti heterogenních chemických procesů, t.j. pro děje, které jsou v elektrochemii nepochybně nejčastější.

Patří sem, mimo jiné, elektrodové reakce biologicky aktivních makromolekul, které se zpravidla na rtuťi adsorbují. Teoretické řešení kinetiky těchto systémů je zvláště obtížné tím, že je při tom nutno počítat se zásadním vlivem elektrodové dvojvrstvy, v jejíž oblasti reakce probíhají. V úvodní fázi takového přístupu sehrají obnovitelné rtuťové elektrody vzhledem ke svým jedinečným povrchovým vlastnostem nutně zcela zásadní úlohu. Pro tento směr výzkumu mají obnovované rtuťové elektrody další významnou výhodu v tom, že dovolují vedle přesných elektrochemických měření provádět také citlivá měření povrchového napětí.

Jinou otevřenou oblastí pro využití obnovovaných rtuťových elektrod je komplexní tematika studia vylučování kovů na rtuťi, při níž je elektrochemická polarizace spojena s mikroskopickým pozorováním rtuťové kapky a snímáním jejího obrazu. Zde se naskytá možnost experimentálně sledovat přenos elektronů z elektrody na kationty kovů v roztoku tunelováním, a jeho závislost na potenciálu elektrody.

I když v praktických aplikacích obnovitelné rtuťové elektrody jsou a budou nahrazovány elektrodami z jiných materiálů, svými četnými výhodnými vlastnostmi se již zařadily do trvalého arzenálu osvědčených nástrojů pro přesná fyzikálně-chemická měření.

11L-17 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA : NOVÉ MODELŮ, NOVÉ METODY

OLDŘICH FISCHER a EVA FISCHEROVÁ

Břenkova 25, 613 00 Brno, Česká republika
e-mail: eva.fischerova@quick.cz

V posledních letech jsme svědky pronikání nových metod do teoretické i experimentální elektrochemie: jsou to hlavně kvantová chemie¹, simulace pomocí molekulové dynamiky, např.² a speciální metody spektroskopické. V prvním období představ o dvojvrstvě byla pozornost věnována iontové části dvojvrstvy a vliv specifik kovové části byl zanedbáván.

V současné době na iontovou část dvojvrstvy jsou postupně aplikovány podstatné výdobytky teorie roztoků elektrolytů. Nové modely dvojvrstvy jsou obohaceny o poznatky vlastností kovové části dvojvrstvy. Vedou k objasnění závislosti potenciálu nulového náboje na složení kovové části dvojvrstvy (gelový model)^{3,4}.

Největší počet současných publikací je věnován spektrálním metodám^{5,6} umožňujícím zkoumání samotné dvojvrstvy bez rušivých vlivů roztoku a pevné fáze. (Jde o aplikaci nelineární optiky).

LITERATURA

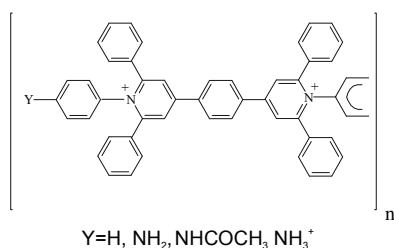
1. Newton M. D.: Chem. Rev. 91, 767 (1991).
2. Lyubartsev A. P., Laasonen K., Laaksonen A.: J. Chem. Phys. 7, 114 (2001).
3. Schmickler W.: Chem. Rev. 3177, 96 (1996).
4. Guidelli R., Schmickler W.: Electrochim. Acta 45, 2317 (2000).
5. Eisenhal K. B.: Chem. Rev. 96, 1343 (1996).
6. Brooksby P. A., Fawcett W. R.: Electrochim. Acta 48, 807 (2003).

11L-18 ELECTROCHEMISTRY OF MOLECULAR WIRES CONTAINING REPETITIVE *BIS*-(4-PYRIDINIUM) 1,4- BENZENE UNITS

LUBOMÍR POSPÍŠIL^a, JAN FIEDLER^a,
MAGDALÉNA HRŮMADOVÁ^a, JAROSLAV PECKA^b
a MICHAL VALÁŠEK^b

^aJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Czech Republic, ^bDepartment of Organic Chemistry, Charles University, Albertov 2030, Prague, Czech Republic

Design of long molecules, which function as electron-conducting wires, is one of principal tasks in molecular electronics. Wire molecules have to interact with metallic surface and transfer electrons to a distant redox center. The electron transport along wires should not be complicated by bond breaking, dimerization or other processes. The electron uptake by a molecule will form reactive radical(s) prone to all kinds of chemical reactions. Recently we synthesized molecular wires constructed by repetition of a basic structure, *bis*-(4-pyridinium)-1,4-benzene. Molecular wires having two to ten positive charges were prepared and purified. We characterized redox properties, their change with the stepwise prolongation of the wire structure and the extent of communication between multiple redox centers. Unexpected effects were found already for the first homologue of this series. This communication will present the change of redox potentials with prolongation of wires, the detection of a short living intermediate by voltammetry at scan rates of the order of kV s^{-1} and complementary spectroelectrochemical and impedance measurements.



This work was supported by USARO (DAAD-190110521), GAČR (203/01/0644, 203/02/P082, 203/03/0821) and MŠMT (COST OC.D15.10).

11L-19 AN ELECTROCHEMICAL APPROACH TO INVESTIGATION OF MOLECULES BEARING TWO REDOX ACTIVE CENTRES

JIŘÍ LUDVÍK

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic
e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz

Mutual electronic interaction of two (or more) redox active groupings within one molecule is an important phenomenon characterizing extent of electron delocalisation between the concerned groups. Electrochemistry is one of the most useful experimental approaches to such investigations. Molecules with two redox active centers represent fundamental units for organized nanostructures and supramolecular devices.

The interaction can be of various extents depending on the groups themselves and on the spacer between the centers. Recently, several types of such "bitopic" molecules were electrochemically investigated in our laboratory in order to explain their redox properties.

Bis-1,1'-pyridinium dications are molecules with two identical reducible centres (pyridinium cation) linked by saturated or phenylene bridges¹. In the case of hybrid phosphinoferrrocene ligands, the interaction is so strong, that an intramolecular electron transfer is observed and the phosphine grouping is oxidised only through the Fe(III)/Fe(II) redox system². On the other hand, the heterocyclic 1,2,4-triazin-5-ones³ exhibit no interaction between the two azomethine bonds and the recent extensive study of a series of linear azines confirm the hypothesis that the N-N bond has a single character preventing the electron delocalisation.

This work was supported by the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (project No. A4040304) and by the Grant Agency of the Czech Republic (projects No. 203/02/0983 and 203/01/1097).

REFERENCES

1. Volke J., Urban J., Volkeova V.: *Electrochim. Acta* 39, 2049 (1994).
2. Podlaha J., Stepnicka P., Ludvik J., Cisarova I.: *Organometallics* 15, 543 (1996).
3. Ludvik J., Riedl F., Liska F., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 457, 177 (1998).

11L-20 ZOBECNĚNÝ PRINCIP ELIMINAČNÍ VOLTAMETRIE

LIBUŠE TRNKOVÁ

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
e-mail: libuse@chemi.muni.cz

Eliminační voltametrie s lineárně se měnícím napětím

(EVLS - Elimination Voltammetry with Linear Scan), teoreticky navrhovaná O. Dračkou¹, využívá pro eliminaci vybraných dílčích proudů jejich rozdílných závislostí na rychlosti polarizace. Celkové proudy měřené v CV nebo v LSV při různých polarizacích elektrody se eliminační procedurou převádějí na proudovou funkci, která je schopna některé dílčí proudy eliminovat, jiné zachovávat¹⁻⁴. Eliminační procedura vychází z jednoduchého principu, který může být z hlediska polarizace elektrody zobecněn. Zobecnění bylo ukázáno na příkladu eliminační funkce, která je, z hlediska rozlišení signálů a zvýšení jejich citlivosti, nejpoužívanější. Simultánně eliminuje kapacitní a kinetický proud a zachovává proud difúzní³⁻⁷. Pro různě volené poměry polarizačních rychlostí byly vypočteny koeficienty lineárních rovnic této eliminace. Experimentální verifikace byla dokumentována na případě reverzibilního a ireverzibilního systému. Při velmi nízkých rychlostech polarizace rtuťové kapkové elektrody bylo možné z eliminovaných křivek pozorovat vliv sférické difúze. Z hlediska velikostí koeficientů v lineární kombinaci příslušné eliminační rovnice a chyby těchto koeficientů je diskutována volba intervalu volených polarizačních rychlostí⁸.

Tato práce vznikla s podporou grantů GA ČR 203/02/0422 a GA AV A 1163201.

LITERATURA

1. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 402, 19 (1996).
2. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 413, 123 (1996).
3. Trnková L., Chem. Listy 95, 518 (2001).
4. Trnková L., Friml J., Dračka O.: Bioelectrochem. 54, 131 (2001).
5. Trnkova L., Talanta 56, 887 (2002).
6. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: Electroanalysis 12, 905 (2000).
7. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: Bioelectrochem. 55, 131 (2002).
8. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. (odesláno do tisku).

11L-21 ELIMINAČNÍ VOLTAMETRIE S LINEÁRNÍM SCANEM JAKO VHODNÝ NÁSTROJ PRO SLEDOVÁNÍ INTERAKCE POŠKOZENÉ DNA S KOMPLEXY OSMIA

TOMÁŠ NAVRÁTIL a **BOGDAN YOSYPCHUK**

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

Sledování poškození deoxyribonukleové kyseliny (DNA) patří mezi jeden z neaktuálnějších úkolů biochemie. Komplexy oxidu osmičelého Os(L) (kde L značí terciární amin), se ukázaly jako velmi efektivní značkovače struktury a elektrochemické aktivity nukleových kyselin¹. Množství Os(L) vázaného na DNA může být určeno např. adsorptivní přenosovou rozpouštěcí diferencí pulzní voltametří (AdTSDPV) s detekčním limitem v řádu $\mu\text{g dm}^{-3}$. Výhodně se jeví především

použití elektrod amalgamových² (např. meniskové stříbrné pevné amalgamové m-AgSAE), které v sobě kombinují výhody jak rtuťových tak pevných elektrod.

Voltametrický signál odpovídá katalytickému proudu vylučování vodíku. Může podávat informace o kvantitě komplexu Os(py), ovšem o probíhajících dějích se lze touto cestou dozvědět poměrně málo. K těmto účelům je však velmi vhodné použít eliminační voltametrii s lineárním scanem (EVLS) (cit.³). Z podrobného rozboru vyplývá, že děje odehrávající se na povrchu jak rtuťové či m-AgSAE jsou komplikovanější a jsou ovlivněny řadou faktorů.

Z celé sady eliminačních rovnic byly použity dvě skupiny rovnic⁴, a to: rovnice eliminující 2 proudy a ponechávající 1 proud ze 3 do výpočtu zahrnutých (např. ponechán I_d ze signálu složeného ze I_d , I_c a I_k) a rovnice eliminující 3 proudy a ponechávající 1 proud ze 4 do výpočtu zahrnutých (např. ponechán I_d ze signálu složeného ze I_d , I_c , I_k a I_{ir}).

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

1. Paleček E., v knize: *Encyclopedia of Analytical Science*. (Ed. Alan Townshend), Academic Press, London 1995, Vol. 6, str. 3600.
2. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
3. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: *Electroanalysis* 12, 905 (2000).
4. Sander S., Navrátil T., Novotný L.: *Electroanalysis*, v tisku 2003.

11L-22 MORFOLOGIE POLYPYRROLOVÉHO FILMU A JEHO PERMEABILITA PRO VODÍK V ZÁVISLOSTI NA TYPY INKORPOROVANÉHO NUKLEOFILU

PETR HOLZHAUSER^a, **ZUZANA CÍLOVÁ**^b
a **KAREL BOUZEK**^a

*^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5,
166 28 Praha 6, Česká republika, ^bÚstav skla a keramiky,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: holzhauser@volny.cz*

Vodivé polymery byly navrženy jako alternativní materiály pro celou řadu praktických aplikací. Patří mezi ně mimo jiné membránové palivové články typu Proton Exchange Membrane (PEMFC). Mezi hlavní problémy PEMFC patří nízký stupeň využití katalyzátoru (obvykle na bázi platinových kovů) a jeho malá odolnost vůči katalytické otravě. Jako možné řešení bylo navrženo použití kompozitní elektrody, kdy budou nanočástice elektrokatalyzátoru zakotveny v matici vodivého polymeru. Jedním z perspektivních materiálů se jeví být polypyrrol (PPy). Je to dáno jeho relativně vysokou chemickou stabilitou a jednoduchou a reprodukovatelnou syntézou. Pro uvedené využití PPy je však třeba v případě vodíkového článku zajistit jeho dostatečnou permeabilitu jak pro reagující vodík, tak pro vznikající protony. Důležitými faktory zůstávají i mechanické vlastnosti a morfologie filmu.

Studium morfolgie filmů a stanovení jejich tloušťek bylo v této práci provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a pro stanovení permeabilit byla zvolena metoda limitních proudů na rotační diskové elektrodě (RDE). Tato metoda poskytuje hodnotu celkové permeability studovaného materiálu pro H_2/H^+ s jednoduchou instrumentací při vysoké přesnosti a reprodukovatelnosti výsledků.

Potenciostatickou oxidací pyrrolu ve vodném roztoku byly v přítomnosti vybraných aniontů připraveny vzorky PPy filmů. Jako podklad byla použita platinová RDE. Byla provedena Kouteckého-Levičova analýza oxidace vodíku na takto připravené elektrodě v 0.5 M H_2SO_4 nasycené vodíkem. Jak bylo zjištěno, důležitou roli jak v morfologii, tak permeabilitě PPy filmu hraje protiiont přítomný v objemu filmu, především pak jeho velikost a lipofilita. V případě iontové výměny však nelze zanedbat ani vliv výměny protiiontu zabudovaného do filmu v průběhu syntézy za ionty přítomné v objemu použitého elektrolytu. Tato teorie byla ověřena pomocí elektrochemických krystalových nanovah (EQCN).

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 104/02/0664.

11L-23

ELECTROCHEMISTRY AT SINGLE CRYSTAL METAL ELECTRODES

W. RONALD FAWCETT, MAGDALENA HROMADOVÁ, VLADIMÍR KOMANICKÝ, and MARTIN MUZIKA

Department of Chemistry, University of California, Davis, CA 95616, USA

e-mail: fawcett@indigo.ucdavis.edu, wrfawcett@indigo.ucdavis.edu

In recent work from this laboratory^{1,2}, it was shown that kinetic data of high quality may be obtained at single crystal gold electrodes. By changing the crystallographic orientation of the exposed surface facet, and thus, the potential of zero charge (*pzc*), one is able to examine double layer effects for highly charged reactants such as $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ over a wide potential range. Analysis of kinetic data for these systems at Au(111), Au(100), Au(110) and Au(210) electrodes showed that the double layer effect could be explained by the Frumkin model if it was assumed that the reacting species transported through the double layer at potentials positive of the *pzc* is the ion pair with a net charge of 2+.

In order to extend these studies to fast electron transfer reactions such as the reduction of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, it is necessary to work with ultramicroelectrodes (*ume*'s). For this reason, a technique for fabricating gold single crystal *ume*'s (*scume*'s) was developed^{3,4}. Crystals of micron dimensions with (111) and (100) facets were grown electrochemically in a sodium silicate gel. A selected crystal with an effective diameter less than 25 μm was attached to a gold microwire and sealed in inert epoxy so that only the desired facet was exposed to the test solution when the system was used as an *ume*. The resulting *scume*'s were tested electrochemically and shown to have the same oxidation pattern at potentials positive of the double layer region as electrodes of macro dimensions. In addition their surfaces were examined using atomic force microscopy and

compared with the surfaces of the corresponding macro electrodes which are prepared by mechanical polishing followed by flame annealing. Our experiments have shown that the *scume*'s have surface properties which are superior to electrodes of macro dimensions.

Au *scume*'s with (111) and (100) orientations are currently being used to study the kinetics of the $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ system in aqueous perchloric acid solutions. Although the reaction is very fast, it is strongly influenced by the double layer because it occurs at potentials positive of the *pzc*. By using single crystal electrodes the double layer effect is reproducible and may be studied in detail for the first time.

Scume's represent a major breakthrough in surface electrochemistry and provide important opportunities for examining fundamental double layer effects on simple electron transfer reactions.

Valuable cooperation between this laboratory and electrochemistry groups at Masaryk University in Brno and Šafarik University in Košice was important in this research program. We are also grateful to the National Science Foundation in Washington, DC for financial support through grants CHE 9729314 and CHE 0133758.

REFERENCES

1. Hromadova M., Fawcett W. R.: J. Phys. Chem. A *104*, 4356 (2000).
2. Hromadova M., Fawcett W. R.: J. Phys. Chem. A *105*, (2001) 104.
3. Komanicky V., Fawcett W. R.: Angew. Chem. Int. Ed. *40*, 563 (2001).
4. Komanicky V., Fawcett W. R.: Electrochim. Acta, in press.

11L-24

SONOELEKTROCHEMIE - MECHANISMY PŮSOBENÍ ULTRAZVUKU NA ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY, JEJICH ODLIŠENÍ A VOLBA VHODNÉHO EXPERIMENTÁLNÍHO USPOŘÁDÁNÍ

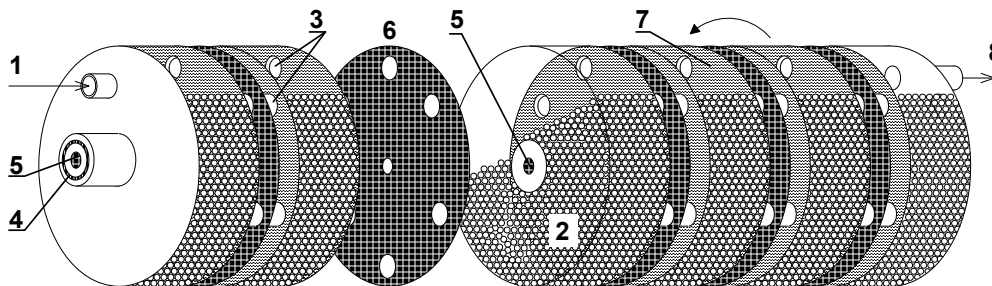
JIRÍ KLÍMA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AVČR, Dolejškova 3, 192 23 Praha 8, Česká Republika

e-mail: klima@jh-inst.cas.cz

Působení ultrazvuku na elektrochemické procesy může probíhat několika mechanismy. Radiační tlak způsobený absorpcí ultrazvuku může vést k akustickému proudění (acoustic streaming), interakce kavitujících bublin vede k turbulentnímu míchání roztoku, oscilace (mikro)bublin u povrchu pevné fáze (povrch elektrody) působí intenzivní proudění roztoku v jeho okolí (mikrostreaming), kavitáční kolaps mikrobubliny u povrchu elektrody vede ke vzniku mikroskopických stříků (microjets) kapaliny, které mohou nejen transportovat roztok k povrchu, ale i aktivovat (čistit) tento povrch, případně až způsobit jeho mechanickou destrukci. Ultrazvuk tak může *a)* - ovlivnit přenos hmoty k a od pevného povrchu elektrody (snížit tloušťku difuzní vrstvy) a *b)* - aktivovat povrch elektrody odstraněním pasivačních vrstev a/nebo vytvářením nového povrchu.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č.203/97/0866.



Obrázek Schématický náčrt vnitřní konstrukce cely: 1 - nátok roztoku, 2 - trojrozměrná elektroda, 3 - kanálky mezi jednotlivými elektrodami, 4 - přívaděč proudu k elektrodě, 5 - přívaděč proudu k protielektrodě, 6 - protielektroda, 7 - separátor a 8 - odtok roztoku.

11L-25 MATEMATICKÁ SIMULACE KASKÁDY TROJROZMĚRNÝCH ROTUJÍCÍCH KATOD PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD

K. BOUZEK^a a H. BERGMANN^b

^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bAnhalt University of Applied Sciences, Bernburger Str. 55, 063 66 Köthen, SRN
e-mail: bouzekk@vscht.cz, bergman@et.hs-anhalt.de

Kaskáda rotujících trojrozměrných anod představuje nový typ elektrochemického zařízení vhodného pro zpracování technologických a odpadních vod. Pro toto zařízení jsou typické: velký povrch elektrody, vysoký časoprostorový výtěžek a jednoduchá obsluha. Těchto vlastností bylo dosaženo kaskádovým uspořádáním trojrozměrných elektrod, jejich rotací a automatickou výměnou částic mezi jednotlivými elektrodami prostřednictvím kanálků spojujících jednotlivé elektrody. Uspořádání toho typu cely je schématicky ukázáno na obrázku. Byly vyvinuty dva typy matematických modelů tohoto zařízení lišící se především svou komplexností a použitými numerickými metodami. V průběhu přednášky budou tyto modely porovnány. Bude diskutována použitelnost těchto typů modelů pro vyhodnocení vlivu konstrukčních a operačních parametrů této cely na její výkonnost. Tyto modely umožňují optimalizovat konstrukci cely s ohledem na plánovanou aplikaci.

Tato práce vznikla s podporou Výzkumného záměru MŠMT ČR číslo MSM 223100001.

11L-26 SYNTÉZA POLYPYRROLOVÉHO FILMU NA PERFLUOROVANÉ SULFONOVANÉ MEMBRÁNĚ TYPU NAFION A JEHO CHARAKTERIZACE

SABINA MORAVCOVÁ a KAREL BOUZEK

Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: moravcos@vscht.cz

Vodivé polymery (CP) jsou v posledním desetiletí

intenzivně studovány s ohledem na jejich možné využití v palivových článcích typu PEM (Proton Exchange Membrane). Předpokládá se především jejich využití jako nosiče katalyzátoru. Pozornost se dosud soustředila především na studium elektrokatalytické aktivity kompozitů na bázi CP a platiny¹. Aby však bylo možno zkonstruovat funkční palivový článek, je zapotřebí vyvinout spolehlivou metodu jeho nanesení přímo na povrch iontově selektivní membrány. Tento problém se dosud nepodařilo uspokojivě vyřešit. Cílem této práce bylo připravit odpovídající kompozit typu CP-PEM-CP a následně jej charakterizovat.

Jako PEM byla použita membrána Nafion 117, která představuje materiál dosud nejrozšířenější při výrobě tohoto typu palivového článku. V rámci této studie byla sledována možnost syntézy polypyrrolového filmu přímo na povrchu membrány s možností eventuálního elektrochemického dosyntetizování filmu požadované tloušťky. Připravené kompozity byly charakterizovány jak pomocí klasických elektrochemických technik, tak s využitím elektronové mikroskopie, UV-VIS a FTIR spektroskopie. Jak bylo zjištěno, vykazují polypyrrolové filmy dobrou adhezí k povrchu membrány, mechanickou a chemickou stabilitu a elektrochemickou aktivitu. Vyvinutá metoda syntézy polypyrrolového filmu na povrchu membrány představuje dobrý základ pro další výzkum v oblasti přípravy „Membrane Electrode Assembly“ již modifikované vhodným katalyzátorem.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 104/02/0664.

LITERATURA

1. Bouzek K., Mangold K.-M., Jüttner K.: *Electrochim. Acta* 46, 661 (2000).

LL-27 KINETIKA VYLUČOVÁNÍ PLATINY NA POLYPYRROLOVÉM FILMU

MARTIN PAIDAR a KAREL BOUZEK

Ústav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: paidarm@vscht.cz

Stabilita platinového katalyzátoru a jeho odolnost vůči

katalytickým jedům představuje v současné době jeden z klíčových problémů nízkoteplotních palivových článků typu PEM. Jako alternativní nosič katalyzátoru je v poslední době intenzivně studován polypyrrol (PPy)¹. Relativně malé množství Pt vyloučené na vodivém polymeru vykazuje stejnou nebo vyšší katalytickou aktivitu než čistá Pt². Jak však bylo prokázáno, katalytická aktivita je silně závislá na způsobu nanášení Pt na nosič¹. Tato práce se zabývá studiem kinetiky elektrochemického vylučování Pt na PPy filmu. Množství vyloučené Pt bylo sledováno pomocí elektrochemických nanovah s křemenným krystalem (EQCN). PPy film byl připravován galvanostatickým vylučováním z roztoku 0.1 M pyrrolu a 0.05 M Na₂SO₄ při proudové hustotě 2.5 mA cm⁻² po dobu 100 s. Vylučování Pt bylo prováděno potenciostaticky v rozmezí -0.3 až 0.3 V vs. SCE z roztoku 0.1 M H₂SO₄, 25 mM H₂PtCl₆. Ve stejném roztoku a potenciálovém rozmezí byla prováděna také cyklovoltametrická měření. Během potenciostatického vylučování docházelo k lineárnímu nárůstu množství vyloučené Pt. S klesajícím potenciálem se rychlost vylučování Pt zvyšovala. Kinetika vylučování Pt je na potenciálu silně závislá, neboť proudová účinnost je v oblasti příliš katodických potenciálů snížena parazitní reakcí – vývojem H₂. Na druhou stranu v případě příliš anodických potenciálů může proudovou účinnost děje snižovat částečná redukce na ionty [PtCl₄]²⁻ a jejich následná difúze do roztoku. Jak ukázala cyklovoltametrická měření v přítomnosti [PtCl₆]²⁻ iontů nedocházelo k výrazným změnám v průběhu proudové závislosti. Pouze v oblasti -0.2 V byl patrný katodický proudový pík. Tomuto píku odpovídá výrazný nárůst hmotnosti Pt.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/02/0664.

LITERATURA

1. Bouzek K., Mangold K.-M., Jüttner K.: *J. Appl. Electrochem.* 31, 501 (2001).
2. Croissant M. J., Napporn T., Leger J.-M., Lamy C.: *Electrochim. Acta* 43, 2447 (1998).

11L-28

PREDIKTIVNÍ ADSORPČNÍ KATODICKÁ STRIPPING DIFERENČNÍ PULSNÍ VOLTAMETRIE Cr(III)

JOSEF HOUSER a JAN HRDLIČKA

*Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Ústav technologie životního prostředí a chemie, Náměstí T. G. M. 275, 762 72 Zlín, Česká republika
e-mail: Houser@FT.UTB.CZ*

Často používanou metodou pro stanovení nízkých koncentrací chromu je AdCSDPV s kyselinou diethylenetriaminpentaacetovou (pH = 6.1–6.2) za přítomnosti dusičnanových iontů¹⁻⁵. Závislost výšky píku na době akumulace vykazuje u Cr(VI), při delších dobách akumulace, výrazná maxima. U Cr(III) nebyla tato maxima nalezena. Cr(III) poskytuje nižší výsledky nežli Cr(VI), což bývá často interpretováno jako ztráty chromu při úpravě vzorku¹⁻². Voltametricky aktivní Cr(III) – DTPA komplex není v roztoku stabilní a přechází v neaktivní formu³⁻⁵. Závislost výšky píku na

reakční době vykazuje charakter kinetiky 1. řádu. ($R = 0.991-0.999$). Extrapolací do nulového reakčního času byla získána hodnota výšky píku odpovídající nulovému času, tady pouze aktivní formě komplexu. Z takto získaných hodnot byla sestavená nelineární kalibrační závislost. Pokud byla reakční směs krátce zahřátá k varu, nebyl přítomný komplexně vázaný Cr(III), na rozdíl od metody AAS, detekován.

Príspevek vznikl za finanční podpory projektu MŠMT ČR, No. MSM 281100002.

LITERATURA

1. Golimowski J., Valenta P., Nürnberg W. H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322, 315 (1985).
2. Odvětvovalá technická norma vodního hospodářství TNV 75 7389 (2000).
3. Sander S., Navrátil T., Bašová P., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1133 (2002).
4. Houser J., Julinová M.: *Moderní elektrochemické metody XXII. Sborník*. Cikháj 2002, str. 41.
5. Houser J.: *Moderní polarografické/voltametrické metody analýzy vod a vodných roztoků*. Sborník. Praha 2002, s. 81.

11L-29

VOLTAMETRICKÁ STUDIE ELEKTROKATALYTICKÉ AKTIVITY CÍNOVÝCH SLITIN MĚDI PRO REDUKCI NO₃⁻ VE SLABĚ ZÁSADITÝCH ROZTOCÍCH

ZUZANA MÁCOVÁ a KAREL BOUZEK*

**Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha 6, Česká republika
e-mail: bouzekk@vscht.cz*

Předcházející studie elektrokatalytické aktivity různých elektrodových materiálů pro redukci NO₃⁻ ve slabě zásaditých roztocích používaných k regeneraci silně zásaditých ionexů ukázaly, že elektrokatalyticky neaktivnější z testovaných materiálů je měď. Její polarizační křivka se vyznačuje dvěma překrývajícími se proudovými píky, které odpovídají redukci NO₃⁻. Pomocí rotační prstencové diskové elektrody (RRDE) a vsádkové elektrolýzy byl první pík identifikován jako redukce NO₃⁻ na NO₂⁻ a druhý pík jako následná redukce NO₂⁻ na NH₃. V případě NH₃ se z hlediska praktického využití redukce NO₃⁻ při čištění pitné vody jedná o nežádoucí produkt. V předkládané práci byly na základě ref. 1 a 2 studovány cínové slitiny Cu. Použita byla cyklická voltametrie na RRDE. Cílem bylo určení vlivu složení katody na její elektrokatalytickou aktivitu a selektivitu vzhledem k redukci NO₃⁻. Potenciálové rozmezí redukce na bronz je podobné jako pro Cu, počet pozorovaných katodických proudových píků je však pro bronz vyšší. Důvodem je výraznější potenciálová separace jednotlivých kroků redukčního mechanismu. Proudová odezva na prstencové elektrodě indikuje reakční mechanismus, který je alespoň v prvním kroku podobný Cu elektrodě. Z Kouteckého-Levičovy analýzy vyplývá, že elektrokatalytická aktivita Cu dosáhla maxima s přídavkem 10 % Sn a to trojnásobku původní hodnoty pro Cu. Další nárůst obsahu Sn ve slitině vedl k prudkému

poklesu aktivity a při obsahu 30 % Sn již k redukcii NO_3^- vůbec nedocházelo.

Tato práce vznikla s podporou Výzkumného záměru MŠMT ČR číslo MSM 223100001.

LITERATURA

1. Shimazu K., Kawaguchi T.: J. Electroanal. Chem. 529, 20 (2002).
2. Shimazu K., Goto R., Tada K.: Chemistry Letters 2, 204 (2002).

11L-30

SLEDOVANIE PRENOSU NÁBOJA V HETEROGÉNNOM SYSTÉME POMOCOU IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE

MIROSLAV GÁL, JÁN HÍVEŠ a MICHAELA BENOVÁ

*Katedra anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: fedor_mirgal@hotmail.com*

V elektródach s fluidným lôžkom (FBE)^{1,2}, ktoré predstavujú heterogénny systém skladajúcich sa z dvoch navzájom sa prelínajúcich fáz je prenos náboja komplikovaný hydrodynamickými podmienkami v systéme. Boli navrhnuté štyri základné modely prenosu náboja v FBE v závislosti od vplyvu prítomných práškových častíc: jednoduchá iónová vodivosť, vodivosť spojením na krátko, zrážkový mechanizmus a vodivostný mechanizmus³. V praxi sa najčastejšie stretávame s kombináciou týchto mechanizmov³.

Keďže FBE predstavuje dynamický systém, bola na sledovanie prenosu náboja zvolená elektrochemická impedančná spektroskopía (EIS), pomocou ktorej sme experimentálne zisťovali podiel práškových Fe, Cu, Al_2O_3 častíc na prenos náboja vo fluidnom lôžku v závislosti od hustoty suspenzie, veľkosti častíc a zloženia elektrolytu. Ako elektrolyt boli použité roztoky NiSO_4 , Na_2SO_4 , resp. CuSO_4 . Pri všetkých elektrolytoch môžeme pozorovať zmeny na impedančnom zázname po pridaní kovových častíc do elektrolytu: so vzrastom počtu vodivých častíc v lôžku sa zvyšuje vodivosť systému, rastie kapacita dvojvrstvy elektródy, vo vysokofrekvenčnej oblasti sa objavuje nový oblúk. V prípade nevodivých častíc sa znižuje vodivosť systému a neobjavuje sa nový oblúk. Teda vodivé častice sa aktívne podieľajú na prenose náboja v lôžku zrážkami navzájom a zrážkami s privádzačom prúdu alebo pomocou reťazcov či agregátov, ktoré v lôžku na krátky okamih vytvoria. Nevodivé častice tvoria prekážku iónovej vodivosti, ktorá sa "znižuje" so vzrastom ich počtu.

LITERATÚRA

1. Sabacky B. J., Evans J. W.: Metall. Trans. 8 B, 5 (1977).
2. Gabrielli C. et al.: J. Appl. Electrochem. 22, 801 (1992).
3. Gál M. et al.: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1515 (2000).

11L-31

ANÓDOVÉ ROZPÚŠŤANIE PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLOV - SKÚMANIE MECHANIZMU ROZPÚŠŤANIA Fe PRÁŠKU

LUBOMÍR PIKNA a LADISLAV LUX

Katedra chémie Hutníckej fakulty TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

e-mail: Lubomir.Pikna@tuke.sk

Elektrochemické metódy (voltampérometria imobilizovaných mikročastíc) sa používajú na kvalitatívnu alebo kvantitatívnu analýzu tuhých látok, môžu nám poskytnúť informácie o zložení práškových zmesí, minerálov a zliatin, ako aj o štruktúre niektorých tuhých zlúčenín¹. Elektrochemické metódy tiež umožňujú jednoduché, rýchle a kontinuálne sledovanie kinetiky rozpúšťania, a teda reaktivity tuhej fázy. Mnohokrát možno na práškových materiáloch pozorovať vlastnosti zlúčenín, ktoré sa pri skúmaní kompaktných materiálov neprejavili. Medzi hlavné výhody voltampérometrie imobilizovaných mikročastíc patrí najmä to, že na analýzu sa spotrebuje minimálne množstvo vzorky.

Mechanizmus rozpúšťania práškového železa sa sledoval v 6-tich elektrolytoch, ktoré tvoril octanový tlmivý roztok s prídavkom chloridových iónov o rôznych koncentráciách. V dôsledku pasivačného účinku octanových iónov v roztoku bez prídavku chloridov, pozorujeme na chronopotenciometrickom (CHP) zázname jeden prechodový čas a na voltampérometrickom (VA) zázname jeden pík. Pridaním chloridových iónov do elektrolytu a zvyšovaním ich koncentrácie pozorujeme na CHP záznamoch postupné znižovanie pasivačného účinku octanových iónov v dôsledku depasivačných účinkov chloridov. Pri elektrolyte s najvyššou koncentráciou chloridov pozorujeme na CHP záznamoch dva prechodové časy, ktoré s najväčšou pravdepodobnosťou prislúchajú postupnej oxidácii $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^I \rightarrow \text{Fe}^{II}$, podľa postupného mechanizmu navrhnutého pre kompaktné železo^{2,3}.

Autori ďakujú grantovej agentúre SR za podporu. Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/8082/01(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

1. Komorsky-Lovrič Š., Mirčeski V., Scholz F.: Microchim. Acta 132, 67 (1999).
2. Barcia O. E., Mattos O. R.: Electrochimica Acta 35, 1003 (1990).
3. Barcia O. E., Mattos O. R.: Electrochimica Acta 35, 1601 (1990).

11L-32 ŠTÚDIUM BEZPRÚDOVÉHO VYLUČOVANIA MEDI NA ČASTICIACH PRÁŠKOVÉHO ŽELEZA

**ANDREA TUROŇOVÁ, MIRIAM GÁLOVÁ
a MATILDA GERNÁTOVÁ**

*Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: aturon@kosice.upjs.sk*

Proces elektrolytického vylučovania značne elektropozitívneho kovu často sprevádza aj bezprúdové vylučovanie, ktoré je veľmi ťažko ovládateľné. Známe sú dva typy bezprúdového vylučovania, kde nie je nutné dodanie elektrickej energie. V prvom type bezprúdového vylučovania sú elektróny poskytované substrátom, ktorý vystupuje ako donor elektrónov. V druhom type bezprúdového vylučovania sú elektróny dodávané redukčným činidlom, ktoré sa nachádza v roztoku. V našom prípade, samovoľné vylučovanie povlaku medi z roztoku CuSO_4 na železný prášok prebieha v systéme, kde sa častice Fe dostávajú do dispergovaného stavu pomocou intenzívneho miešania. Prebehnú dve čiastkové reakcie, pri ktorých sa Fe zo substrátu rozpúšťa do roztoku a poskytuje tak elektróny nevyhnutné na redukciu Cu.

Tento samovoľný dej závisí od doby trvania, pričom na začiatku procesu beží daná reakcia veľmi rýchlo. Po uplynutí určitého času bezprúdového vylučovania za daných podmienok, sa už Fe do roztoku nerozpúšťa a je možné vypočítať látkovú bilanciu procesu na základe látkových množstiev vylúčenej medi a rozpusteného železa. Na bezprúdové vylučovanie medi vplyva niekoľko parametrov: množstvo železného prášku, ktorý sa v roztoku elektrolytu pri procese nachádza, veľkosť železných práškových častíc a dôležitá sa ukázala koncentrácia citronanu sodného v roztoku elektrolytu, ktorý sa používa ako komplexotvorné činidlo.

Táto práca je podporovaná grantom č. 1/9038/02 Grantovej agentúry VEGA MŠ Slovenskej republiky.

11L-33 ELEKTROLYTICKÁ ÚPRAVA CELULÁRNYCH ŠTRUKTÚR BINÁRNYM POVLAKOM Ni – Cu

MAGDALÉNA ŠUPICOVÁ a RENÁTA ORIŇÁKOVÁ

*Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: magdas@pobox.sk, orinako@kosice.upjs.sk*

Duté kovové častice predstavujú v práškovej metalurgii výhodný materiál pre produkciu ľahkých poréznych materiálov. Záujem o tzv. "kovové peny" stále rastie v dôsledku ich zaujímavých, ale hlavne výhodných vlastností akými sú: nízka hustota, mechanická pevnosť, korózná odolnosť, dobrá vodivosť, akustická izolácia, schopnosť absorbovať energiu atď.

Mnohé práce boli venované nájdeniu komerčne výhodného spôsobu prípravy poréznych materiálov, ktoré by splnili náročné požiadavky dnešného sveta. Jedným z mnohých

možných spôsobov výroby Fe-Ni-Cu celulárneho materiálu v práškovej metalurgii je tepelné spracovanie. Základným materiálom sú duté guľovité Fe častice.

Príspevok sa zaoberá elektrolytickým pokovovaním prášku Ni-Cu povlakom a závislosťou množstiev vylúčených kovov od použitej prúdovej hustoty. V experimentoch boli použité dve frakcie Fe prášku: 0.6–0.7 mm a 0.7–0.8 mm. Následne bol vypočítaný približný povrch guľovitých častíc a stanovila sa hustota vzoriek tvaru valca tepelne spracovaných pri rôznych teplotách. Nakoniec boli vypočítané účinnosti všetkých redukčných procesov.

Kvalita a štruktúra vzniknutého povlaku bola sledovaná pomocou elektrónového mikroskopu a EDAX analýzy.

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre MŠSR a SAV VEGA za finančnú podporu v rámci projektu 1/9038/02.

11L-34 VPLYV ZLOŽENIA A pH ELEKTROLYTU NA MECHANIZMUS ELEKTROCHEMICKEJ OXIDÁCIE Fe PRÁŠKU

MAROŠ HALAMA a MIRIAM GÁLOVÁ

*Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01, Košice, Slovenská republika
e-mail: maroshalama@yahoo.com*

Anodická oxidácia práškového železa bola už skúmaná, ale je len málo informácií o tomto procese. Práve voltampérometria imobilizovaných mikročastíc (VIM) v kombinácii s rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) umožnila bližšie skúmať priebeh a stav oxidácie. Vo všetkých meraniach bol použitý 0.5 M octanový tlmivý roztok o pH 4.0 až 6.0 ako základný elektrolyt. Pri štúdiu vplyvu chloridov na rozpúšťanie práškového železa sa pridával roztok KCl o koncentracii 0.01 M; 0.1 M a 1 M. Uskutočnili sa aj merania s tuhou železnou elektródou ako pracovnou elektródou na pozorovanie agresivnosti elektrolytov. Pri tuhej elektróde prúd neklesne úplne na nulu, pretože množstvo reaktantu je prakticky neobmedzené, ale pasivácia nastáva. U práškov pokles prúdu nastane aj v dôsledku rozpustenia reaktanta – Fe prášku z elektródy. Merania s koncentraciou 350 ppm Cl^- nemali badaateľný vplyv na rozpúšťanie práškového železa. Nad touto koncentraciou Cl^- dochádza nielen ku zrýchleniu samotného rozpúšťania prášku, ale aj k zmene mechanizmu v procese rozpúšťania: okrem základného piku rozpúšťania Fe sa objavuje aj ďalší pík, ktorý bezprostredne súvisí s prítomnosťou chloridov a narastá s rastúcim pH a veľkosťou častíc prášku.

U chloridových médií tiež dochádza k pasivácii povrchu železného prášku ešte pred tým, ako začnú chloridy atakovať pasivačnú vrstvu. Z mikrosnímkov možno usudzovať o trvalej pasivácii Fe prášku a z DCV záznamov na zodpovednosť chloridových iónov za nestabilitu oxidickej prípadne oxidohydroxidickej vrstvičky na pasivovanom povrchu. Zmena mechanizmu rozpúšťania sa vysvetľuje reaktivitou chloridových iónov. Tie môžu ľahko zaujať miesto OH^- iónov alebo H_2O v pasívnej vrstve oxidohydroxidov, pretože chloridový ión je silnejšou lewisovskou zásadou ako OH^- alebo H_2O .

Výsledkom uskutočnených meraní je navrhnutý

mechanizmus anodickej oxidácie Fe v prostredí samotného octanového pufru ako aj po prídavku Cl⁻ iónov.

Podakovanie patrí Grantovej Agentúre SR za finančnú podporu pri riešení projektu č. 1/9038/02.

11L-35

VPLYV HYDRODYNAMICKÝCH PODMIENOK NA PROCES VYLUČOVANIA BINÁRNEHO POVLAKU Ni – Co NA ČASTICE Fe PRÁŠKU

**ROLAND ROZÍK, RENÁTA ORIŇÁKOVÁ
a MAGDALÉNA ŠUPICOVÁ**

*Ústav chemických vied, Katedra fyzikálnej a analytickej chémie,
Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice,
Slovenská republika
e-mail : rozikr@yahoo.com*

Medzi účinné metódy ochrany kovov voči korózii patrí elektrolytické pokovovanie. V súčasnosti sa pokovujú častice Fe prášku dvoj či viac zložkovým povlakom. Z takto pokovených častíc sa v práškovej metalurgii zhotovujú vysoko

homogénne materiály. Binárny povlak Ni – Co okrem toho, že zvyšuje odolnosť výsledného materiálu voči korózii otvára ďalšie možnosti ich aplikácie kvôli zaujímavým magnetickým a mechanickým vlastnostiam. Na výsledné vlastnosti povlaku Ni-Co vo veľkej miere vplyvajú podmienky elektrolýzy, preto hrá dôležitú úlohu ich optimalizácia.

Elektrolytické vylučovanie dvojzložkového povlaku Ni-Co na častice práškoveho Fe bolo realizované vo fluidnom lôžku a študoval sa vplyv hydrodynamických podmienok na proces vylučovania. Fluidne lôžko sa realizovalo v elektrolytickej nádobke s katódovým a anódovým priestorom, v ktorom sa častice udržiavali vo vznose neustálym miešaním elektrolytu. Táto práca je zameraná na objasnenie vplyvu rýchlosti miešania a hustoty suspenzie na proces vylučovania povlaku. Pri optimálnej rýchlosti miešania (600 ot min⁻¹) sa častice dostávajú do vznosu a aktívne sa zúčastňujú elektródového procesu. Za optimálnu hustotu suspenzie $((1-\varepsilon)10^3 = 12.5)$ sa považuje také množstvo častíc v nezmenenom objeme elektrolytu, pri ktorom dochádza k rovnomernému pokrytiu častíc dostatočným množstvom povlaku konštantného zloženia.

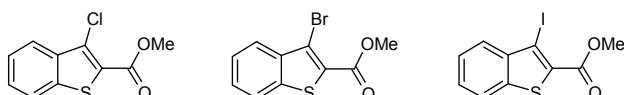
Táto práca vznikla s podporou grantu č. 1/9038/02.

11P-01 SELECTIVE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF SUBSTITUTED BENZOTHIOPHENES

MICHAL REJŇÁK^{a,b}, JIŘÍ KLÍMA^a, JIŘÍ SVOBODA^b,
and JIŘÍ LUDVÍK^{a*}

^aJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic, ^bDepartment of Organic Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz, Jiri.Svoboda@vscht.cz

Substituted benzothiophenes are promising precursors for liquid crystals. Three 3-halogeno-derivatives were synthesized and were investigated electrochemically.



The electroreduction was investigated in non-aqueous dimethylformamide (DMF) on platinum as well as mercury electrodes by polarography, cyclic voltammetry, voltammetry on rotating disk electrode and sono voltammetry. The first two-electron reduction process is irreversible and corresponds to the splitting off the halogenide and to immediate secondary reduction of the formad neutral radical. After protonation the dehalogenated derivative is obtained.

Its further reduction proceeds at -1.9 V (vs. SCE) is fully reversible and the relatively stable anion radical is formed.

The preparative electrolysis on mercury pool electrode or platinum foil electrode yields selectively the reduced – dehalogenated species. The expected one-electron dimeration was not observed even under sonication. On the other hand, the sonication is necessary for electrolysis on the platinum electrode, since during reduction the adsorbed molecules form an insulating film on the electrode blocking further electrolytic process. The sonication is able to clean continually the electrode surface.

The intermediates and products were followed in situ electrochemically, by UV/VIS spectrometry and by HPLC.

This work is supported by GACR No. 203/01/1097.

11P-02 THE USE OF ELECTROCHEMICAL LIMITING CURRENTS IN DETERMINATION OF VISCOSITY IN MIXTURES OF WATER WITH SOME ORGANIC CO-SOLVENTS

DAN ROZBROJ^a, LAUREN CAMAIONE^b,
PETR ZUMAN^b, and JIŘÍ LUDVÍK^{a*}

^aJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Science, Dolejškova 3, Prague 8, Czech Republic, ^bDepartment of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5810, USA
e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz, zumanp@clarkson.edu

Limiting diffusion-controlled currents are a linear function of the square root of the diffusion coefficient. The latter, according to Stokes-Einstein equation is directly proportional to the reciprocal value of the relative viscosity. Therefore limiting currents are indirectly proportional to the square root of relative viscosity:

$$i_d = k \cdot \eta_{rel}^{-1/2}$$

When limiting currents obtained in mixtures of water with varying amount (usually 0–50 % v/v) of a miscible organic solvent should be compared, the effect of changing viscosity has to be taken into account. However, the data in the literature are inconsistent or missing.

It has been proved that values of relative viscosity η_{rel} can be determined from ratios of limiting diffusion controlled currents recorded in pure aqueous solutions to those obtained in mixture with water-soluble organic co-solvents. Limiting currents of Cd^{2+} ions and of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone proved to yield most reliable result. The viscosity of mixtures water-isopropanol, water-ethanol, water-DMF and water-acetonitrile were determined and tabulated.

The presented electrochemical approach can be thus recommended as a simple and reliable procedure for measurements of viscosities of any other solvent mixtures fulfilling the conditions for electrochemical experiments. For the electrochemical use, the advantage is that the measurements proceed under the same conditions as the original investigation to be corrected.

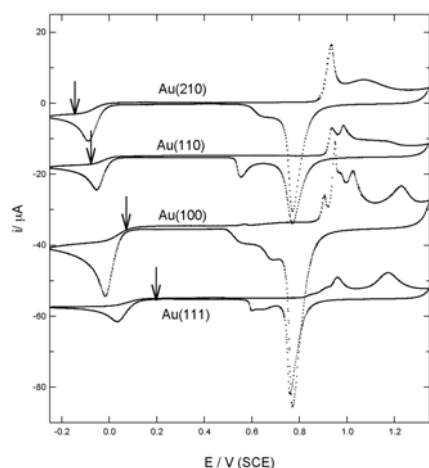
This work was supported by the GA AVČR (project No. A4040304).

11P-03

DOUBLE-LAYER EFFECTS AT SINGLE CRYSTAL GOLD ELECTRODES; THE REDUCTION KINETICS OF FLUOROPENTAMMINOCOBALT(III) CATION IN AQUEOUS SOLUTIONS**MAGDALÉNA HRMADOVÁ^a**
and W. RONALD FAWCETT^{b*}^a*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Czech Republic,* ^b*Department of Chemistry, UC Davis, California 95616, USA*
e-mail: hromadom@jh-inst.cas.cz, fawcett@indigo.ucdavis.edu

The effect of the double-layer on the reduction kinetics of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ cation was studied at single crystal gold substrate. The figure shows an irreversible one-electron reduction wave of 5×10^{-4} M $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ cation in 0.01 M HClO_4 at four single crystal gold electrodes: Au(210), Au(110), Au(100) and Au(111). The three reduction curves are for better visualization shifted downward as follows: at Au(110) by -15 , at Au(100) by -35 , at Au(111) by -55 μA . Arrows indicate the position of the potential of zero charge. The electron-transfer rate constants increase in the order $\text{Au}(210) < \text{Au}(110) < \text{Au}(100) < \text{Au}(111)$ at constant electrode potential. The value of the experimental transfer coefficient (α_{ex}) also depends on the crystallographic orientation of the gold substrate and in general decreases with increasing concentration of the supporting electrolyte. The observed changes are smaller than those observed previously for the reduction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cation. The analysis within the framework of the classical theory of electric double-layer leads to the conclusion that two types of reactant contribute to the observed reduction current, free $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ cation and its associate with perchlorate anion. These two parallel reduction processes are characterized by a single apparent transfer coefficient of 0.73 ± 0.06 .

This work was supported by a grant from the National Science Foundation (CHE-9729314). M. Hromadova would like to acknowledge also support from Grant Agency of the Czech Republic (GACR 203/02/P082).



REFERENCE

- Hromadová M., Fawcett W. R.: *J. Phys. Chem. A* 104, 4356 (2000).

11P-04

STUDIUM ELEKTROKATALYTICKÉ AKTIVITY PALLADIOVÉ ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ MĚDÍ VZHLEDEM K REDUKCI DUSIČNANŮ**ZUZANA MÁCOVÁ a KAREL BOUZEK***^a*Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha 6, Česká republika*
e-mail: bouzekk@vscht.cz

Předkládaná práce se věnuje vlivu pH roztoku elektrolytu na katodickou redukci dusičnanů na měděné a palladiové elektrodě a na palladiové elektrodě modifikované monoatomární vrstvou mědi (Pd/Cu). Poslední jmenovaná elektroda byla připravena metodou podpotenciálového vylučování z deaerovaného kyselého roztoku síranu měďnatého. Studovány byly slabě zásadité roztoky s NaHCO_3 a silně kyselé roztoky s NaHSO_4 jako nosným elektrolytem.

Ke studiu redukce dusičnanů byla použita metoda cyklické voltametrie (CV) na rotační diskové elektrodě s prstencem. Vzhledem k tomu, že proudovou odezvu odpovídající vlastní studované reakci překrývá na většině polarizačních křivek vývoj vodíku, je zapotřebí použít tzv. rozdílové křivky (t.j. polarizační křivky s odečteným pozadím). Provedené experimenty potvrdily, že měděná katoda vykazuje v obou elektrolytech poměrně vysokou elektrokatalytickou aktivitu a redukci dusičnanů odpovídají na polarizační křivce dva souhrnné kroky. Oproti tomu na palladiové elektrodě nedocházelo k redukci dusičnanů. Významná elektrokatalytická aktivita byla pozorována pouze pro redukci dusitanů. Pd/Cu elektroda vykazovala ve slabě zásaditém prostředí ve srovnání s čistou měděnou katodou téměř dvojnásobnou elektrokatalytickou aktivitu. Zároveň lze podle tvaru CV křivek usuzovat na změnu mechanismu ve srovnání s měděnou katodou. Toto chování lze vysvětlit pomocí tzv. bifunkční katalýzy – měď zajišťuje redukci dusičnanových iontů na dusitanové, na redukci dusitanů na konečný produkt se pak již podílí rovněž palladium. V kyselém prostředí dochází k inhibici vývoje vodíku v katodické potenciálové oblasti vlivem adsorbovaných meziproductů redukce dusičnanu. Signál prstencové elektrody potvrzuje přítomnost dusitanu jako jednoho z meziproductů redukce.

Tato práce vznikla s podporou Výzkumného záměru MŠMT ČR číslo MSM 223100001.

11P-05
STUDIE POTENCIÁLOVĚ KONTROLOVANÉ VÝMĚNY
IONTŮ V POLYPYRROLOVÝCH FILMECH

PETR HOLZHAUSER a KAREL BOUZEK

*Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5,
 166 28 Praha 6, Česká republika
 e-mail: holzhauser@volny.cz*

Polymery vykazující elektronovou vodivost (CP) se díky širokému spektru svého potenciálního uplatnění dostaly v posledních dvou desetiletích do centra pozornosti celé řady výzkumných pracovišť. Typickým představitelem CP je polypyrrol, který lze připravit jak chemickou, tak elektrochemickou oxidací pyrrolu. V obou případech vzniká polymer jako polykation s delokalizovanými náboji, které jsou příčinou jeho elektrické vodivosti. Tento delokalizovaný náboj je z důvodu zachování elektroneutrálnosti kompenzován anionty (tzv. protiionty) přítomnými v objemu polymeru. Typ a zastoupení protiiontů závisí na složení roztoku a podmínkách při syntéze. Při elektrochemické polarizaci CP filmu dochází ke změně velikosti dislokovaného náboje polymerních řetězců a k výměně iontů s okolním roztokem. Studie tohoto děje představuje hlavní cíl této práce.

Pro studium iontové výměny byly použity elektrochemické krystalové nanováhy (EQCN). Tento přístroj využívá toho, že rezonanční frekvence výbrusu krystalu křemene je v určitém rozmezí lineárně závislá na jeho hmotnosti. Pokud je výbrus jednou stranou ponořen do elektrolytu, může být tenká kovová vrstva napařená na jeho povrchu využita jako pracovní elektroda. To umožní sledovat bezprostředně změny hmotnosti filmu způsobené výměnou iontů s elektrolytem v závislosti na jeho polarizaci.

V průběhu provedených experimentů bylo potvrzeno, že kompenzace náboje během redukce PPy řetězců může probíhat dvěma mechanismy: *i)* vypuzením protiiontů z filmu do elektrolytu, nebo *ii)* transportem kationtů z elektrolytu do objemu filmu. Byly studovány PPy filmy dopované různými typy protiiontů. Vzorky byly polarizovány v různých elektrolytech, byly sledovány změny hmotnosti filmů v závislosti na mezích a rychlosti změny potenciálu.

Rozsah, jakým se jednotlivé mechanismy podílejí na celkové kompenzaci náboje, závisí na mnoha parametrech jako je velikost, mobilita a míra zakotvení protiiontů v PPy filmu a také na dostupnosti a vlastnostech iontů přítomných v elektrolytu. Změna hmotnosti filmu je však nejen funkcí velikosti a náboje zúčastněných iontů, ale rovněž jejich hydratačních čísel, neboť během polarizace dochází mezi filmem a elektrolytem též k transportu rozpouštědla.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 104/02/0664.

11P-06
PERMEABILITA KOMPOZITU NAFION /
POLYPYRROL PRO PYRROL

SABINA MORAVCOVÁ^a, KAREL BOUZEK^a
a ZUZANA CÍLOVÁ^b

*^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5,
 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bÚstav skla a keramiky,
 VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
 e-mail: moravcos@vscht.cz*

Chemická oxidace monomeru difundujícího polymerní membránou tvořící tzv. pevný elektrolyt představuje podle současného stavu znalostí nevhodnější způsob přípravy kompozitu membrána/vodivý polymer. Takto připravený kompozit vykazuje dostatečnou mechanickou stabilitu a elektrochemickou aktivitu. Pro přípravu základní části nízkoteplotního palivového článku typu PEM (Proton Exchange Membrane) tzv. „Membrane Electrode Assembly“ (MEA) je nezbytné připravit tuto polymerní vrstvu na obou stranách PEM. Jak bylo zjištěno v průběhu předchozích experimentů, krokem řídicím kinetiku růstu filmu vodivého polymeru je transport monomeru přes kompozit.

této studii byla jako PEM použita membrána Nafion 117. Byla experimentálně stanovena permeabilita pro pyrrol (Py) čisté membrány Nafion a membrány pokryté filmem polypyrrolu (PPy) o různé tloušťce. Z těchto experimentů vyplynulo, že vznikající film PPy vykazuje permeabilitu o 3 řády nižší než čistý Nafion. To se projevuje výrazným zpomalením rychlosti růstu filmu s trváním syntézy. Významnější je však skutečnost, že nanosená vrstva PPy významně omezuje možnost přípravy obdobného filmu na opačné straně PEM. Na základě provedených experimentů byly vypočteny hodnoty difúzních koeficientů pyrrolu v membráně Nafion 117 a vrstvě PPy. Tyto údaje umožňují odhadnout doby syntézy potřebné k přípravě PPy filmu o požadované tloušťce a představují tak nesporný přínos k praktické realizaci laboratorního palivového článku na bázi kompozitu PPy-PEM-PPy.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 104/02/0664.

11P-07
ŠTÚDIUM KINETIKY DEGRADÁCIE NITROBENZÉNU
PRE STANOVENIE REAKTIVITY PARTIKULÁRNYCH
ČASTÍC Fe

DANIELA KLADEKOVÁ^a, MÁRIA HEŽELOVÁ^b
a LADISLAV LUX^b

*^aÚstav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova
 11, 041 54, Košice, Slovenská republika, ^bTechnická Univerzita,
 Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice,
 Slovenská republika
 e-mail : kladek@kosice.upjs.sk*

V súčasnosti je známych viac metód pre posúdenie reaktivity povrchu partikulárnych častíc Fe (cit.¹⁻³). Naším špecifikom je zavedenie charakterizácie reaktivity na základe

štúdiá kinetiky degradácie nitrobenzénu (NB) v reakcii s práškovým Fe (cit.⁴). Reakcia medzi NB a práškovým Fe bola monitorovaná voltampérometricky v prostredí octanového tlmivého roztoku pri konštantnej teplote a za konštantného miešania sústavy.

Preskúmali sa tri zrnitostné frakcie práškového Fe s rôznym merným povrchom, ktoré boli aktivované a pasivované rovnakým režimom. Navyše sa pozornosť zamerala aj na vplyv pH prostredia na kinetiku študovanej reakcie.

Na základe analýzy odpovedajúcich kriviek konverzie možno predpokladať, že rýchlosť redukcie NB, t.j. reaktivity Fe prášku, sa mení nielen s veľkosťou merného povrchu práškového materiálu, ale závisí aj od stavu povrchu partikulárnych častíc a pH prostredia.

Táto práca vznikla s podporou grantu GA SR, č. GÚ: 1/8082/01(VEGA), 1/9038/02(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

1. Grygar T. : J. Electroanal. Chem. 405, 117 (1996).
2. Gálová M. a kol. : Chem. Papers 51, 5 (1997).
3. Gálová M. a kol. : J. Solid State Electrochem. 3, 288 (1999).
4. Agrawal A., Tratnyek P. G.: Environ. Sci.Technol. 30, 153 (1996).

11P-08

REAKCIE ZLÚČENÍN SÍRY PRI ELEKTROLYTICKEJ VÝROBE HLINÍKA

MARTA AMBROVÁ a JANA GABČOVÁ*

Katedra anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: gabcova@chtf.stuba.sk

Hliník patrí medzi najpoužívanejšie kovy na svete. Výborné mechanické, tepelné, elektrické a protikorózne vlastnosti predurčujú jeho použitie ako konštrukčného materiálu v mnohých odvetviach priemyslu.

V súčasnosti sa hliník vyrába elektrolýzou oxidu hlinitého rozpusteného v roztavenom kryolite. Napriek mnohým zásadným zlepšeniam pôvodného Hallovo-Héroultovho procesu ostáva celý rad problémov, spojených s nízkym energetickým výťažkom, kontamináciou hliníka nečistotami a tvorbou plyných produktov prispievajúcich ku skleníkovému efektu. Prítomnosť nečistôt rôznym spôsobom ovplyvňuje proces elektrolýzy hliníka. Jednou z nečistôt v elektrolýtickom procese výroby hliníka je sira.

Táto práca sa zaoberá správaním sa zlúčenín síry v priebehu elektrolýtickej výroby hliníka. To zahŕňa skúmanie chemických reakcií síranov s hliníkom a uhlíkom v kryolitových taveninách, chemické stanovenie ich produktov v zatuhnutom elektrolyte a hlavne elektrochemické štúdium mechanizmu a kinetiky redukcie síranových iónov hliníkom, resp. uhlíkom metódami cyklickej voltametrie.

Elektrochemické merania sa realizovali pomocou prístroja

AUTOLAB (Holandsko). Použilo sa trojelektrodové zapojenie. Ako pracovný téglík bol použitý grafit, platina a spekaný oxid hlinitý. Materiál pracovnej elektródy (Cu, Mo, W, Pt, vysoko čistý grafit) bol testovaný v systéme fluorid sodný – síran sodný. Ďalšie merania sa realizovali v systémoch kryolit – síran sodný, resp. kryolit – síran sodný – oxid hlinitý. Referenčná elektróda bola najčastejšie z toho istého materiálu ako pracovná elektróda. Protielektrodou bol spravidla grafitový téglík. Vplyv síranu sodného sa sledoval postupným pridávaním definovaného množstva síranu do sústavy. Po každom prídavku sa namerali cyklické voltamogramy v stanovenom rozsahu polarizačných potenciálov.

Táto práca vznikla s podporou grantu Slovenskej grantovej agentúry VEGA 1/9426/02.

11P-09

CHARAKTERIZACE Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ A Ru/TiO₂ MATERIÁLŮ A JEJICH VLASTNOSTI PŘI KATODICKÉM VYLUČOVÁNÍ VODÍKU

IVO PASEKA

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, Česká republika

Keramické vodivé oxidy se již dlouho používají jako elektrodové materiály v elektrochemickém průmyslu. I pro reakci vylučování vodíku (HER) se studují možnosti použití katod z RuO₂. Z termodynamického hlediska by však tyto katody měly být nestabilní a redukovat se na kovové ruthenium. Z dosud publikovaných prací však vyplývá, že k tomu nedochází. Charakteristickým rysem RuO₂ elektrod je, že jejich aktivita se s časem mění a při vylučování vodíku na nich se jejich aktivita zpravidla zvyšuje.

V této práci byly studovány oxidické a kovové elektrody na bázi ruthenia s rozvinutým povrchem pro reakci vylučování vodíku v 1N H₂SO₄ při pokojové teplotě. Studie ukázala, že aktivita oxidických Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ elektrod se po zatížení nejprve výrazně zvyšuje, ale po dlouhodobějším zatížení (70 – 100 hodinách) se aktivita opět snižuje. Naproti tomu aktivita kovových rutheniových elektrod je zpočátku velmi vysoká (aktivita vyjádřená proudovou hustotou při přepětí 0.2 V byla $j_{-0,2V} > 1 \text{ A cm}^{-2}$ při faktoru drsnosti elektrod $f \approx 60 - 140$), ale s dobou zatížení elektrod významně klesá.

Pro objasnění tohoto chování byly měřeny voltametrické křivky elektrod v oblasti potenciálů 0.05 – 0.7 V a 0.4 – 1.05 V. Elektrody před voltametrií byly po různou dobu katodicky zatížené. Z tvaru voltametrických křivek vyplynulo, že během vylučování vodíku postupně dochází k absorpci vodíku do objemu materiálu a to jak do kovového ruthenia tak do Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Ze srovnání chování Ru a Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ elektrod při vylučování vodíku a při voltametrii vyplynulo, že zvýšení aktivity Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ elektrod při vylučování vodíku je způsobeno hlavně parciální redukcí původního oxidu a naopak opětovný pokles aktivity těchto elektrod při dlouhodobém vylučování vodíku je způsoben absorpcí vodíku do objemu elektrod. V případě kovových Ru elektrod snížení jejich aktivity v průběhu vylučování vodíku je způsobeno absorpcí vodíku do ruthenia. Odstraněním vodíku absorbovaného v obou typech elektrod, např. anodickou oxidací, lze opět výrazně zvýšit aktivitu elektrod.

11P-10
PODIEL PRÁŠKOVÝCH Fe ČASTÍC NA PRENOSE
NÁBOJA V SYSTÉME Fe ČASTICE – ELEKTROLYTY

MIROSLAV GÁL^a, MIRIAM GÁLOVÁ^b
a ERIKA JANKAJOVÁ^b

^a *Katedra anorganickej technológie, FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika,* ^b *Ústav chemických vied PF UPJŠ, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika*
e-mail: fedor_mirgal@hotmail.com

Elektrody s fluidným lôžkom (FBE) (cit.¹⁻²) predstavujú heterogénny systém skladajúcich sa z dvoch navzájom sa prelínajúcich fáz – časticovej a elektrolytickej. Sledovali sme vplyv Fe častíc na prenos náboja v suspenzii Fe častice – roztok Na₂SO₄, resp. NiSO₄ pomocou konduktometrických resp. impedančných meraní. Záznamy elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) týchto elektrolytov sa kvalitatívne odlišujú; v prvom z nich pri daných experimentálnych podmienkach neprebíha žiadna elektrochemická reakcia, v druhom prebieha vylučovanie Ni – to indikuje oblúk prislúchajúci tomuto vylučovaniu. Po pridaní prášku do roztoku elektrolytov sa kvalitatívne mení tvar oboch záznamov. Na impedančnom zázname pozorujeme v prípade oboch elektrolytov objavenie sa oblúku vo vysokofrekvenčnej oblasti, čo poukazuje na zrážky častíc v roztoku. U elektrolytu NiSO₄ sa na impedančnom zázname so zvyšujúcim množstvom prášku viac mení oblúk v nízkofrekvenčnej oblasti čo signalizuje, že aj častice sa stávajú elektródou a tak sa podieľajú na prenose náboja. Na konduktometrickom zázname suspenzie roztok Na₂SO₄ – Fe prášok pozorujeme inhibičný vplyv Fe častíc na prenos náboja, ktorý so vzrastom hustoty suspenzie speje k limite, čo svedčí o podiele častíc práškového Fe na prenose náboja. Konduktometrický záznam suspenzie roztok NiSO₄ – Fe prášok odhaľuje, že v prípade existencie reakcie vylučovania Ni sa s časom mení systém: častice pri veľkej hustote suspenzie tvoria zhľuky a tie sa potom zapájajú do prenosu náboja v systéme.

Autori ďakujú Grantovej agentúre SR za finančnú podporu projektu 1/9038/02.

LITERATÚRA

- Gabrielli C. *et al.*: J. Appl. Electrochem. 22, 801 (1992).
- Gál M. *et al.*: Collect. Czech. Chem. Commun. 65, 1515 (2000).

11P-11
ŠTÚDIUM MECHANIZMU VYLUČOVANIA
BINÁRNEHO POVLAKU Ni-Co

RENÁTA ORIŇÁKOVÁ* a ROLAND ROZÍK

Ústav chémie – FACH, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: orinako@kosice.upjs.sk

Elektrolytické pokovovanie je častým spôsobom úpravy povrchov. Tenké jednozložkové povlaky kovov alebo zliatin

alebo viacvrstvové povlaky sa produkujú s cieľom zlepšiť vlastnosti základného materiálu.

Odolnosť voči korózii a zaujímavé mechanické a magnetické vlastnosti binárnych zliatin Ni-Co umožňujú ich široké využitie v priemysle. Na štruktúru, zloženie a vlastnosti elektrolyticky pripravených povlakov významne vplývajú podmienky ich vzniku, kinetika a mechanizmus elektródovej reakcie.

V tomto príspevku bol študovaný proces vylučovania binárneho povlaku Ni-Co na parafinom impregnovanej grafitovej elektróde pomocou cyklickej voltampérometrie.

Sledoval sa vplyv teploty a pH na priebeh elektródového deja. Bolo potvrdené, že elektródová reakcia prebieha podľa mechanizmu navrhnutého Bockrisom a boli vypočítané hlavné kinetické parametre elektródového procesu vylučovania binárneho povlaku Ni-Co.

Práca bola finančne podporená GA SR, VEGA, č. projektu 1/9038/02.

11P-12
VPLYV STAVU POVRCHU A VEĽKOSTI
MIKROČASTÍC Fe PRÁŠKU NA PROCES
ANODICKÉHO ROZPÚŠŤANIA

MAROŠ HALAMA a MIRIAM GÁLOVÁ

Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01, Košice, Slovenská Republika
email: maroshalama@yahoo.com

Elektrochemické správanie sa práškového železa závisí od viacerých faktorov. Jedným z hlavných, čo sa týka charakteristiky samotného prášku, je jeho geometria (veľkosť frakcie, tvar). Nemenej dôležitým je aj stav povrchu (počet aktívnych centier, pórozita, prítomnosť defektov, naadsorbované plyny). Na povrchu prášku môžeme zvýšiť počet aktívnych centier chemickou alebo mechanickou aktiváciou, pasiváciou či dokonca cieľenou pasiváciou. Prášok má aj svoju históriu, ktorú nadobúda už v procese výroby.

Veľkosť frakcie Fe prášku ovplyvňuje priebeh voltampérometrických záznamov v tom zmysle, že maximum prúdu píku u väčších frakcií doznieva pri pozitívnejšom potenciáli. Bol sledovaný vplyv stavu povrchu u neaktivovaného Fe prášku, aktivovaného v 10 % vodnom roztoku KI, cieľene pasivovaného 2 hodiny pri 127°C a „drasticky“ pasivovaného po dobu 3 hodín pri 180°C. Rôzny stav povrchu poskytuje rôzny voltampérometrický záznam. Neaktivovaný prášok má menej aktívnych centier, a preto vykazuje menšie prúdy. Keďže z termodynamického hľadiska zníženie korózneho potenciálu odráža nestabilitu pasívneho filmu, cieľená pasivácia pri 180°C nepomohla zamedzeniu korózie, pretože predúprava v procese aktivácie sa uskutočnila vo vlhkej atmosfére za prístupu vzduchu a mala za následok tvorbu povrchovej hrdze na železe. Pasiváciou pri teplote 127°C sa dosiahla dôkladná pasivácia povrchu, ktorá najlepšie odolávala korózii a bola aj najstabilnejšia. Z tvaru kriviek sa dá predpokladať podobný mechanizmus u všetkých predupravených práškov v procese jeho rozpúšťania v 0.5 M octanovom pufrí o pH = 5.5.

Podakovanie patrí Grantovej Agentúre SR za finančnú podporu pri riešení projektu č. 1/9038/02.

11P-13

VPLYV VEĽKOSTI ČASTÍC A PRÚDOVEJ HUSTOTY NA ÚČINNOSŤ VYLUČOVANIA BINÁRNEHO POVLAKU Ni - Co NA DISPERGOVANÝ PRÁŠKOVÝ MATERIÁL

VERONIKA BARINKOVÁ, RENÁTA ORIŇÁKOVÁ a MAGDALÉNA ŠUPICOVÁ

*Ústav chémie – FACH, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
e-mail: vbarinkova@pobox.sk*

Elektrolytická úprava povrchov kovov sa stala bežnou súčasťou rôznych technologických postupov s cieľom zvýšiť ich odolnosť voči opotrebovaniu a korózii. Takto upravený materiál má široké uplatnenie v rôznych odvetviach priemyslu, ako napr. v práškovej metalurgii a elektrochemickom priemysle.

Elektrolytické pokovovanie práškových materiálov je výhodné realizovať v elektrolyzéri s fluidným lôžkom. Ide o dej, pri ktorom sa sleduje elektrolytické vylučovanie kovu na prášku, prebiehajúce v elektrolyzéri s oddeleným katódovým priestorom, do ktorého sa nasype prášok a intenzívnym miešaním sa udržiava vo vznose. Získaný povlak je kvalitný, rovnomerný a vedie k homogénemu rozloženiu povlaku v konečnom produkte.

V našej problematike sa zameriavame na elektrolytické vylučovanie dvojzložkového povlaku Ni-Co na práškové častice železa. Nikel, kobalt a ich zliatiny sú dôležité pre technický priemysel v mnohých aplikáciách pre ich výhodné vlastnosti. Sú magnetické, tepelne vodivé, odolné voči opotrebovaniu, a majú elektrokatalytické vlastnosti.

Dôležité faktory, ktoré ovplyvňujú pomer elektrolyticky vylúčených kovov sú prúdová hustota, veľkosť stredného priemeru zrna, hustota suspenzie a rýchlosť miešania elektrolytu.

V tomto príspevku bol študovaný vplyv prúdovej hustoty a veľkosť zrna na účinnosť elektrolytického pokovovania práškového materiálu.

Táto práca vznikla s podporou grantu GASR, VEGA, č. projektu 1/9038/02.

11P-14

ELEKTRODA NA BÁZI KOMPOZITNÍHO SKELNÉHO UHLÍKU

LADISLAV NOVOTNÝ^a a FRANTIŠEK KOLÁŘ^b

*^aÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, ^bÚstav struktury a mechaniky hornin AV ČR, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8, Česká republika
e-mail: novotny@jh-inst.cas.cz, kolar@irms.cas.cz*

Rozvoj elektrod predstavuje nedílnou súčasťou výskumu a vývoje elektrochemickej instrumentácie. Elektrody na bázi skelného uhlíku („glassy carbon“ GC) patrí vo voltometrii medzi široce využívané typy pevných čidel. Hojně jsou například užívány při studiu elektrochemického chování bioaktivních látek.

V rámci hľadání nových materiálov pro nové typy elektrod byly (v souladu s čs. pat. PV 2003-1347) učiněny pokusy o přípravu kompozitních materiálů, obsahujících skelný uhlík se zabudovanými jinými složkami ve zvoleném poměru. Příkladem je kompozit typu skelného uhlíku obsahující křemík, popř. i jiné prvky. Ke zhotovení tohoto kompozitního skelného uhlíku („composite glassy carbon“ CGC) byla použita upravená technologie (postup) podobná té, kterou je zhotovován GC. Na rozdíl od „GC-technologie“ byla v tomto případě jako vstupní materiál použita viskózní směs pryskyřice a vhodného derivátu silanu, smíšených v různých váhových poměrech silanu k pryskyřici od 1 : 10 do 10 : 1. Po chemickém a tepelném vytvrzení směsi byla v nastaveném režimu prováděna v inertní atmosféře, po desítky hodin a až do teplot okolo 1000 °C její pomalá karbonizace. Cílem bylo mj. nalezení podmínek pro vznik elektricky vodivého, neporušeného a relativně homogenního produktu. To zatím nastalo při obsahu SiOC-fáze do 31 % (Si do 15 %) a volného C cca 69 %. Podle dalších, zatím předběžných, výsledků jsou však reálné i podstatně vyšší obsahy SiOC, resp. Si. Popsané produkty CGS ve formě tyčinek resp. válečků se vzhledově podobaly produktům GC. V daných případech se přítomná elektrická vodivost cca 18 mm dlouhých tyčinek průměru cca 2.5 mm pohybovala kus od kusu mezi 100 a 300 Ω. Bylo možno zabudovat je do těla elektrody, nakontaktovat přívody a vyleštit jejich diskovitý průřez. Proudové pozadí i rozsah pracovních potenciálů byly vyhovující. GC či CGC umožňují tak zabudování kovů a jiných aktivních (katalyticky či jinak účinných) popř. naopak inaktivních komponent, povrchové úpravy, leptání, atd.

**11P-15
POLAROGRAFICKÉ A VOLTAMETRICKÉ
STANOVENÍ SUBMIKROMOLÁRNÍCH
KONCENTRACÍ 3-NITROFLUORANTHENU**

KAREL ČÍŽEK, JIŘÍ BAREK a JIŘÍ ZIMA

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43
Praha 2, Česká republika
e-mail: Barek@natur.cuni.cz*

V současné době roste poptávka po co nejméně citlivějších metodách stanovení nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků, které patří mezi environmentálně významné chemické karcinogeny, pro jejichž stanovení jsou vhodné moderní polarografické a voltametrické metody^{1,2}. V rámci systematického studia elektrochemických metod stanovení látek tohoto typu byly vypracovány metody stanovení submikromolárních koncentrací 3-nitrofluoranthenu pomocí diferenční pulsní polarografie na klasické rtuťové kapkové elektrodě, diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě a adsorpční rozpouštěcí voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě, přičemž u posledně jmenované techniky bylo dosaženo meze stanovitelnosti $5 \cdot 10^{-9}$ mol dm⁻³. Nově vypracované metody byly aplikovány na stanovení 3-nitrofluoranthenu v pitné vodě pomocí diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě po předběžné separaci a prekoncentraci analytu pomocí extrakce hexanem s mezí stanovitelnosti $5 \cdot 10^{-9}$ mol dm⁻³.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/03/0182) a MŠMT ČR (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Electroanalysis* 13, 799 (2001).
2. Barek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 369, 556 (2001).

**11P-16
POLAROGRAFICKÉ A VOLTAMETRICKÉ
STANOVENÍ HERBICIDU DINOCAPI**

JAN FISCHER^a, JIŘÍ BAREK^a a FRANTIŠEK VLASÁK^b

*^aUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické
chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika,
^bMasarykova střední škola chemická, Křemencova 14, 110 00
Praha 1, Česká republika
e-mail: jfischer@natur.cuni.cz, barek@natur.cuni.cz*

Stanovení stopových množství chemických přípravků na ochranu rostlin se stává jedním z významných úkolů moderní analytické chemie. Jedním z těchto přípravků je Dinocap působící jako herbicidní prostředek proti padlí¹. Dinocap je směsí dvou izomerů (2-isooktyl- 4,6-dinitrofenyl-krotonátu a 4-isooktyl-2,6-dinitrofenyl-krotonátu). Přítomnost snadno

redukovatelných nitroskupin na aromatickém jádře činí tuto látku vhodnou pro polarografické a voltametrické stanovení na rtuťových elektrodách.

Na základě sledování vlivu pH na polohu a výšku píků bylo nalezeno optimální prostředí pro stanovení Dinocapu pomocí tast polarografie, diferenční pulsní polarografie na klasické rtuťové kapkové elektrodě a diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě. Za takto nalezených optimálních podmínek byly změřeny kalibrační závislosti v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³ a ověřena použitelnost nově vypracovaných metod pro stanovení submikromolárních koncentrací této látky.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (grant 203/03/0182).

LITERATURA

1. Kolektiv autorů SRS: *Seznam registrovaných přípravků ochrany rostlin 2000*. Státní rostlinolékařská správa, Praha 2000.

**11P-17
POLAROGRAFICKÉ A VOLTAMETRICKÉ
STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ
1- A 2-NITRONAFTALENU**

KAROLINA PECKOVÁ, JIŘÍ BAREK a JIŘÍ ZIMA

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43
Praha 2, Česká republika
e-mail: barek@natur.cuni.cz*

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) patří k významným polutantům životního prostředí¹. Zvýšená pozornost je jim věnována zejména díky jejich karcinogenním účinkům. Nitrované deriváty naftalenu jsou typickými reprezentanty NPAH, jejichž toxicita je závislá na poloze a počtu nitroskupin². Elektrochemicky snadno redukovatelná nitroskupina zároveň umožňuje využít ke stanovení těchto látek moderní elektroanalytické metody. V předkládaném příspěvku bude tato skutečnost demonstrována na příkladu 1- a 2- nitronaftalenu (1-NN, 2-NN). K jejich stanovení bylo použito metody DC tast polarografie a diferenční pulsní polarografie na rtuťové kapkové elektrodě a diferenční pulsní voltametrie a adsorpční rozpouštěcí voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě. Vedle rtuti jakožto nejrozšířenějšího elektrodového materiálu byla použita i netradiční stříbrná amalgamová elektroda. Nově vyvinuté metody byly dále použity v kombinaci s předběžnou separací pomocí kapalinové extrakce či extrakce tuhou fází ke stanovení studovaných látek v modelových vzorcích pitné (mez stanovitelnosti $2 \cdot 10^{-10}$ M (1-NN) či $3 \cdot 10^{-10}$ M (2-NN)) a říční vody (mez stanovitelnosti $2 \cdot 10^{-9}$ M (1-NN), $3 \cdot 10^{-9}$ M (2-NN)).

Tento výzkum byl finančně podporován Fondem Rozvoje Vysokých Škol (projekt FRVŠ 2793/2003).

LITERATURA

1. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Muck A., Zima J.: Chem. Listy 90, 805 (1996).
2. Iwata N., Fukuhara K., Suzuki K., Miyata N., Takawashi A.: Chem. Biol. Interact. 85, 187 (1992).

11P-18

**HPLC STANOVENÍ NITROVANÝCH
POLYCYKlickÝCH AROMATICKÝCH
UHLOVODÍKŮ**

**JIRÍ ZIMA, JIRÍ BŘICHÁČ, JANA KREJČOVÁ
a JIRÍ BAREK**

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43
Praha 2, Česká republika
e-mail: Zima@natur.cuni.cz*

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) jsou látky, jejichž výskyt v okolním prostředí lze přičinně spojovat se zvýšeným výskytem rakoviny¹. K jejich stanovení ve složitých environmentálních matricích se používají převážně metody separační. Mezi nimi hraje důležitou roli i HPLC. Vzhledem k nízkým koncentracím NPAH v životním prostředí je třeba využít co nejcitlivějších detekčních principů. V této práci bylo ke stanovení NPAH využito jejich předběžné redukce citrátovým komplexem trojmocného titanu na odpovídající aminoderiváty, které byly následně stanoveny pomocí fluorescenční a elektrochemické detekce. V příspěvku budou prezentovány výsledky stanovení 1-nitropyrenu, 2-nitrofluorenu, 6-nitrochrysenu a 4-nitrobifenyly po jejich redukcí na odpovídající aminoderiváty. Pro fluorescenční detekci byla nejnižší dosažená mez detekce $3.2 \cdot 10^{-8}$ mol dm⁻³ pro 2-nitrofluoren (pro stanovení vzniklého 2-aminofluorenu) a pro elektrochemickou detekci bylo dosaženo meze detekce $3.0 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³ pro 4-nitrobifenyl (pro stanovení vzniklého 4-aminobifenyly). Vypracovaná metoda byla ověřena na stanovení 1-nitropyrenu po redukcí na 1-aminopyren v reálných vzorcích pitné a vltavské vody a ve vzorku sněhu z okraje frekventované silnice.

Tento výzkum byl finančně podporován Fondem rozvoje vysokých škol (projekt G4č. 2834G4/2003) a MŠMT ČR (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Barek J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 30, 37 (2000).

11P-19

**MERCURY FILM ELECTRODE PLATED ON CARBON
PASTE ELECTRODE MODIFIED
WITH MONTMORILLONITE**

PETR KULA and ZUZANA NAVRÁTILOVÁ

*Institute of Geonics, Academy of Sciences of Czech Republic,
Ostrava, Studentská 1768, 708 00 Ostrava, Czech Republic
e-mail: navr@ugn.cas.cz*

Clay minerals represent the suitable electrode modifiers due to their ion-exchange, sorption and size exclusion properties¹. The work deals with possibility to use these properties in connection with subsequent electrochemical detection controlled by mercury film on the electrode surface.

Carbon paste electrode modified with montmorillonite has served as an electrode substrate for electrodeposition of mercury film. A preliminary electrodeposition of mercury on the electrode surface was performed to prepare mercury film electrode. As mercury in the form of Hg²⁺ is not sorbed by montmorillonite², a formation of mercury droplets on the carbon components of the paste was supposed.

The obtained electrode was used for anodic stripping voltammetry of metals. An open-circuit sorption with subsequent anodic stripping voltammetry exhibited an increase of the current responses of metals. Besides the enhanced sensitivity more perfect separation of the current responses during the simultaneous stripping of metals is expected to be achieved by means of the electrode.

REFERENCES

1. Navrátilová Z., Kula P.: Electroanalysis 2003, in print.
2. Navrátilová Z., Kula P.: J. Solid State Electrochem. 4, 342, 2000.

11P-20

**VERIFIKÁCIA TEÓRIE ELIMINAČNEJ
VOLTAMPÉROMETRIE NA TUHEJ GRAFITOVEJ
ELEKTRODE**

**RENÁTA ORIŇÁKOVÁ^{a*}, LIBUŠE TRNKOVÁ^b,
MAGDALÉNA ŠUPICOVÁ^a a MIRIAM GÁLOVÁ^a**

*^aÚstav chémie – FACH, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika, ^bKatedra
fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta
Masarykovej univerzity, Kotlářska 2, 601 77 Brno, Česká
republika*

e-mail: orinako@kosice.upjs.sk

Eliminačná voltampérometria (Elimination Voltammetry with Linear Scan – EVLS) je dynamická elektrochemická metóda, založená na originálnom princípe eliminácie prúdov rôzneho charakteru. Umožňuje eliminovať akýkoľvek vybraný prúd a dokonca aj niekoľko vybraných prúdov súčasne.

Podstata eliminácie spočíva v tom, že výsledný prúd, zložený z parciálnych prúdov, je možné pomocou špecifického postupu previesť na prúdovú eliminačnú funkciu, ktorá

požadované čiastkové prúdy eliminuje a iné zachováva.

Doterajšie experimenty EVLS boli realizované na ortuťovej elektróde. V tomto príspevku bola eliminačná voltampérometria prvýkrát aplikovaná na tuhú grafitovú elektródu. Študovalo sa elektrolytické vylučovanie tenkého kovového povlaku Ni, Co a Ni - Co zo siranových elektrolytov na parafínom impregnovanej grafitovej elektróde. Eliminačné metódy poskytujú ďalšie informácie o danom elektródovom deji a umožňujú odhalenie niektorých procesov, ktoré sa neprejavujú pri použití cyklickej voltampérometrie, ako napríklad adsorpcia medziproduktov a vedľajších produktov elektródovej reakcie a povrchové reakcie. Veľkou výhodou EVLS je odhalenie minoritného procesu v majoritnom procese. Typickým príkladom je eliminácia konkurenčného redukčného procesu vodíkových iónov (eliminácia kinetického prúdu). Aplikácia rôznych typov eliminácie na jeden študovaný systém môže pomôcť pri riešení sporných otázok, aký proces na elektróde v danej oblasti prebieha.

Práca bola finančne podporená GA SR, VEGA, č. projektu 1/9038/02.

11P-21

STANOVENIE FARBIVA DIDC VOLTAMPÉROMETRICKÝMI METÓDAMI

MARCEL MICHLOVIČ

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzsova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
e-mail: marcelm@pobox.sk

Spektrum organických látok, ktoré sú v súčasnosti bežne dostupné sa rozširuje, a pritom vzrastá nielen ich koncentrácia, ale aj škodlivosť súvisiaca s ich použitím. K týmto látkam patria niektoré farbivá, ktoré sa využívajú v jednotlivých odvetviach priemyslu. Pri analýze takýchto materiálov sa často využívajú elektrochemické metódy.

Elektrochemické merania uskutočnené DP a DC voltampérometriou na stacionárnej ortuťovej kvapkovej elektróde a DP voltampérometriou na kvapkajúcej ortuťovej elektróde v trojelektrodovom zapojení poskytli pri stanovení 1,1',3,3',3'-hexamethylindodicarbocyanine iodidu (ďalej DIDC) dobre vyhodnocovateľné piky. DC voltampérometria sa neosvedčila, lebo poskytovala nereprodukovateľné piky. Voltampérometrický obraz DIDC je komplikovaný silnou adsorpciou samotného farbiva aj produktov jeho elektrochemickej redukcie. Potenciál elektrochemickej redukcie DIDC v závislosti od pH prostredia poskytuje jeden lineárny úsek, čo možno vysvetliť v súlade s mechanizmom elektroredukcie tak, že protonizácia $-C=C-$ väzby prebieha rovnako dobre v kyslom aj v zásaditom prostredí. Závislosť prúdu píku od doby nahromaďovania DIDC je lineárna, ale od hodnoty 90s sa objavuje ešte jedna vlna. Závislosť prúdu píku od koncentrácie DIDC je lineárna v intervale $4-100 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} u DPV metódy na stacionárnej ortuťovej kvapkovej elektróde a $8-200 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} u DPV na kvapkajúcej ortuťovej elektróde. Za lineárnym úsekom pri vyšších hodnotách koncentrácie DIDC v roztoku dosahuje prúd píku limitnú hodnotu. Tento jav je zrejme spôsobený pasiváciou

pracovnej elektródy samotným farbivom, ako aj produktmi elektródovej reakcie.

Táto práca vznikla s podporou grantu č. 1/9038/02.

11P-22

DNA-BIOSENZORY - APLIKÁCIA PRI ŠTÚDIU A STANOVENÍ LOKÁLNYCH ANESTETÍK

M. VANÍČKOVÁ^a, M. PONICKÁ^a, J. LABUDA^a,
J. LEHOTAY^a a J. ČIŽMÁRIK^b

^aKatedra analytickej chémie, Fakulta chemických a potravinárskych technológií STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: mava@chtf.stuba.sk

DNA biosenzor (označovaný v ďalšom ako DNA/SPE), realizovaný ako uhlíková pastová elektróda s povrchom modifikovaným vrstvou dsDNA, využíva interakciu immobilizovanej DNA s biologicky aktívnymi látkami, prítomnými v roztoku a je vhodný pre sledovanie väzby liečiv na DNA ako aj ich detekcie v kvapalných vzorkách.

Lokálne anestetiká na báze derivátov kyseliny fenylnkarbámovej, pentakain, heptakain a karbisokain ako aj potenciálne chirálne anestetiká (polohové izoméry 1-metyl-2-piperidinoesteru kyselín 2-,3-,4-alkoxyfenyl-karbámových), sú prítomné v tlmivých roztokoch v rozsahu pH 4.8 až 7.0 v protonizovanej forme. Zistila sa reverzibilná elektrostatická interakcia týchto látok s negatívne nabitými zvyškami kyseliny fosforečnej v helixe DNA (cit.¹).

Všetky študované liečivá poskytujú anodický pík v rozmedzí od 400 po 1000 mV zodpovedajúci ich oxidácii lokalizovanej na atóme dusíka esterového substituenta. Hodnoty E_p závisia od štruktúry anestetika, a to hlavne od umiestnenia alkoxykupiny, menej od jej dĺžky.

Submikromolárne koncentrácie lokálnych anestetik možno stanoviť aplikáciou pracovného postupu s výmenou roztoku: a) 60 s akumulácia liečiva na DNA/SPE, b) oplach a prenos DNA/SPE do čistého základného elektrolytu, c) záznamom DP voltampérogramu².

Stanovenie cca 1 μg liečiva v 1 ml séra je možné po odstránení proteínov vyzrážaním acetonitrilom a spätnej extrakcii do vodného roztoku. Týmto postupom bolo možné tiež sledovať enzymatickú degradáciu liečiva počas viachodinovej inkubácie pri 37 °C v modelových vzorkách ľudského a zajačieho séra.

LITERATÚRA

1. Vaníčková M., Labuda J., Lehotay J., Čižmárik J.: Pharmazie, v tlači.
2. Vaníčková M., Jakubková E., Bučková M., Čižmárik J., Labuda J.: Electroanalysis, v tlači.

**11P-23
ELIMINAČNÍ VOLTAMETRIE OLIGONUKLEOTIDŮ****LIBUŠE TRNKOVÁ a IRENA POSTBIEGLOVÁ***Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kottlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika**e-mail: libuse@chemi.muni.cz*

Eliminační voltametrie s lineární polarizací elektrody (Elimination Voltammetry with Linear Scan - EVLS)^{1,2} zaručuje v případě adsorbované elektroaktivní částice podstatné zvýšení EVLS signálu než by tomu bylo v případě částice, která se k povrchu elektrody dostává pouze difúzí³. Simultánní eliminace proudu kinetického a kapacitního se zachováním proudu difúzního poskytuje EVLS specifický signál ve tvaru pík-protipík, kterým lze lépe kvalitativně i kvantitativně posoudit elektrodový proces⁴⁻⁷.

V práci byly pomocí této voltametrické metody studovány homo- a hetero-oligodeoxynukleotidy (ODNs), včetně hetero-ODNs v podobě vlásenek (hairpins). Kromě redukčních signálů adeninu a cytosinu byly sledovány oxidační píky guaninu. Potenciály redukčních voltametrických píků adeninu a cytosinu v ODNs jsou velmi blízké (~ 30 mV) a žádná voltametrická metoda (LSV, CV, SWV, DPV) je není schopna rozlišit. Eliminační voltametrie ve spojení s adsorptivní technikou (Adsorptive stripping - AdS) tohoto rozlišení byla schopna⁸. Různé experimentální podmínky ukázaly, že největší vliv na separaci adeninových a cytosinových signálů má pH roztoku, koncentrace, struktura, adsorpce ODNs a sekvence nukleových bází v nich. Spojením eliminace a adsorpce (AdS EVLS) je vytvářen nový a perspektivní elektrochemický nástroj vhodný nejen pro elektroanalytické stanovení oligonukleotidů, ale i pro sledování jejich strukturních a hybridizačních změn.

Tato práce vznikla s podporou grantů GA ČR 203/02/0422 a GA AVA 1163201.

LITERATURA

1. Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 402, 19 (1996).
2. Trnková L., Dračka O.: J. Electroanal. Chem. 413, 123 (1996).
3. Trnková L., Friml J., Dračka O.: Bioelectrochem. 54, 131 (2001).
4. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: Electroanalysis 12, 905 (2000).
5. Trnková L., Chem. Listy 95, 518 (2001).
6. Trnková L., Kizek R., Dračka O.: Bioelectrochem. 55, 131

(2002).

7. Trnkova L., Talanta 56, 887 (2002).

8. Trnková L., Jelen F., Postbieglová I.: Electroanalysis 2-226 (accepted).

**11P-24
NIEKTORÉ ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI
LIPIDOVÝCH DVOJVRSTVOVÝCH MEMBRÁN
NA TUHOM POVRCHU****GALINA LAPUTKOVÁ, MICHAL LEGIŇ a JÁN SABO***Ústav lekárskej biofyziky, Lekárska fakulta UPJŠ, Tr. SNP 1, 040 11 Košice, Slovenská Republika**e-mail: laputk@central.medic.upjs.sk,**leginm@central.medic.upjs.sk, grosiar@central.medic.upjs.sk*

Cieľom práce bolo pripraviť a preskúmať fyzikálno-chemické vlastnosti lipidových dvojvrstvových membrán na tuhom povrchu (s-BLM), ktoré by vyhovovali kritériu jednoduchosti prípravy, reprodukovateľnosti, stability bez následnej degradácie lipidovej dvojvrstvy a mali by dostatočné izolačné vlastnosti bez pórov a defektov, ktoré by mohli vytvoriť prednostné dráhy pre transfer elektrónov a iónov cez membránu. S-BLM s vysokým elektrickým odporom pripravené metódou Tiena a Salamona¹ boli vylúčené na hrote čerstvo odrezanej platinovej elektrody pokrytej vrstvou teflónu. Samoorganizovanie sa lipidových molekúl do usporiadanej štruktúry bolo monitorované zaznamenávaním zmien celkovej impedancie študovaného elektrochemického systému v čase. Kvalita pokrytia platiny membránou bola skúmaná cyklickou voltametrou v prítomnosti $K_3Fe(CN)_6$. Elektrické vlastnosti membránového systému vytvoreného na podložke boli ďalej študované impedančnou spektroskopiou v širokom frekvenčnom intervale (100 mHz–100 kHz). Na vyhodnotenie a analýzu získaných výsledkov bol navrhnutý model elektrického obvodu, ktorý zohľadňuje odchýlky impedančnej odozvy membrány na tuhom povrchu od ideálnych RC prvkov.

Táto práca vznikla vďaka príspevku z Interného grantu 4 /č.26 Lekárskej fakulty UPJŠ v Košiciach.

LITERATÚRA

1. Tien H. T., Salamon Z.: Bioelektroch. Bioener. 22, 211 (1989).

12L-01 NEW DEVELOPMENTS IN BOND-VALENCE SUM MODEL OF SOLIDS

FEDOR VALACH

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Department of Chemical Physics, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: valach@chelin.chf.stuba.sk*

The bond-valence (BV) method is a structural model originally developed for inorganic compounds. For a purely ionic model the quantity of bond valence as the function of internuclear distance can be derived using Born-Landé type of interaction potential^{1,2}. Such bond valence functions were used for testing of crystal structures reliability and evaluation of atomic valences in the structures of Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (cit.³). Within the last decade BV method was focused on immediate vicinity of the metal atom. BV model was transformed to bond valence sum (BVS) model. The empirical research on large number of crystal structures⁴ and quantum mechanical calculations⁵ show for atomic valence (V) and bond valence quantity (s) following limitations: *i*) the bond valence is unique function of internuclear distance (r), *ii*) V is to the number of metallic valence electrons sharing the bonds with ligands so close as possible, *iii*) the bond valence sum rule (Pauling's second rule⁶) for the metallic central atoms bonded to the ligand atoms with the bonds with strong covalency is not violated.

Based on minimization of metal-ligand stabilisation energy calculated by MO method a new formula for bond valence function was derived². The parameters of this function were fitted for transition metal-ligand atom (M-L) bonds. The data of Cambridge Structural Database System (CSDS) (cit.⁷) and ICSD were used. Based on the developed bond valence functions [$s(r)$] a mutual dependence between the bond length in metal coordination sphere with chromophores CuO₆, CuN₆, CuO₄N₂, Cu N₂O₂O₂ and ZnO₄N₂ has been calculated and compared with the experimental structural correlations. Concept of semicoordinative M-L bonding was introduced as intermediate bonding with greater ionic contribution to bond valence than orbital contribution.

Strong asymmetric chelate and monodentate bonding of 2-Cl-6-F-benzoato ligand in *trans*-[Cu(2-Cl-6-F-C₆H₃COO)₂(pyridine)₂] (*I*) and *trans*-[Cu(2-Cl-6-F-C₆H₃COO)₂(nicotinamide)₂] (*II*) complexes are consistent with developed BVS model. The crystal structures of both compounds^{8,9} consist of discrete centrosymmetrical complex units. Almost *trans*-square copper atom coordination created by two carboxylic O atoms of two 2-chloro-2-fluorobenzoates and two N atoms of neutral ligands [Cu-O and Cu-N bonds are 1.961(2) (twice) and 2.015(2) (twice) Å long] is in complex *I* completed by two remaining carboxylic O atoms to hexacoordination [Cu-O bond lengths are 2.780(2) (twice) Å long]. Predicted lengths of axial Cu-O bonds by BVS model containing ionic and covalent contributions are 2.76(1) (twice) Å. Axial Cu...O distances of complex *II* are 3.141(3) Å long and consistent with nonbonding contacts estimated by BVS model. Nonbonding character of Cu(II)...Cu(II) contacts in 42 binuclear carboxylic complexes with known crystal structures and 9 binuclear Cu(II) propionates are consistent with BVS model^{10,11}.

This study was created with the support by grant 1/0056/03 of the Slovak Grant Agency of Science VEGA.

REFERENCES

1. Brown I. D., Shanon R.: *Acta Cryst. A* 29, 266 (1973).
2. F. Valach F.: *Polyhedron* 18, 699 (1999).
3. Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Fachinformationszentrum FIZ. Karlsruhe, Germany, 1997.
4. Brese N. E., O'Keefe M.: *Acta Cryst. B* 47, 192 (1991).
5. Gopinathan M. S., Jug K.: *Theor. Chim. Acta* 63, 497 (1983).
6. Pauling L.: *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 542 (1947).
7. Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1990.
8. Valach F., Saunders A., Cowley A., Watkin D. J.: *Z. Kristallogr.* (2003), in press.
9. Hoang N. N., Valach F., Dunaj-Jurčo M.: *Acta Cryst. C* 51, 1095 (1995).
10. Valach F., Tokarčík M., Maris T., Watkin D. J., Prout C. K.: *Z. Kristallogr.* 215, 56 (2000).
11. Valach F., Tokarčík M., Maris T., Watkin D. J., Prout C. K.: *J. Organomet. Chem.* 622, 166 (2001).

12L-02 MODULAR MODELS OF GLASS MELTING AS A TOOL OF PROCESS IMPROVEMENT

LUBOMÍR NĚMEC

*Laboratory of Inorganic Materials, Joint Workplace of the Institute of Inorganic Chemistry ASCR and the Institute of Glass Technology, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic
e-mail: Lubomir.Nemec@vscht.cz*

In a simplified form, glass melting may be understood as a complex of processes: heating with reactions, dissolution and bubble removing. The melting efficiency of the process is defined by technological parameters as is specific energy consumption, pull rate and size of a melting space, and glass quality (homogeneity).

The current mathematical models describe the process as a whole, however, their predictions are usually ambiguous due to complex temperature and flow conditions inside of the melting space. The idea offers therefore to construct and apply partial simplified models of single homogeneization phenomena, working frequently under simplified conditions, with the aim to find optimum conditions and process arrangement. The idea of simplified models is supported by the analysis of the melting process realized in an idealized melting space and with use of laboratory particle dissolution and bubble removing data. The results of this analysis lead to the main conclusion that the optimum dissolution and refining conditions are partially different and should be realized separately. To the idea of separated melting spaces corresponds the conception of modular models of the melting process. The paper deals with applications of modular models of particle dissolution kinetics, oxidation-reduction component distribution and bubble kinetics as a tool of novel melting approaches.

The appropriate models are composed according to the

purpose of examination and may solve both complex and partial melting or vitrification problems. The mentioned modular models involve models of particle kinetics (simplified and complete), melt kinetics (quiescent melt, ideal mixing, piston flow, 3D flowing under real conditions) and particle, as well as reaction component distribution models (solid particle, bubble and oxidation reduction component distribution in the melting space). Every optimization task involves definition of the main goal of activity, the selection and composing the appropriate theoretical model and definition of necessary experimental measurements. In this paper, three partial melting problems are solved by using described procedure:

1. Formation and settling of spinel crystals in a vitrification facility of high level radioactive waste was studied. The model of crystal formation, dissolution or growth and settling was constructed in an ideally mixed vitrification space. The input data were obtained from laboratory melts. The parametric study involving the impact of the initial crystal size and concentration, glass temperature and liquidus temperature and pull rate of the space was undertaken with the aim to restrict the crystal settling in lower parts of the melter. The initial crystal size appeared the most important factor. The comparison with results of the 3D model has shown that the melter behaved as a series of short-term piston flow and ideal mixer.
2. Mechanism and optimum redox conditions of glass melting and refining by combination of sulphate and reducing agent were elucidated. The thermodynamic model involved the simultaneous equilibrium of sulphur and reducing agent reaction in the melt. The appropriate thermodynamic data were measured using soda-lime-silica glass, as well as necessary bubble kinetic data. The comparison of model results and experimental observations of bubble kinetics lead to the conclusion that glass was gradually saturated and supersaturated by sulphur dioxide in the whole melting interval when applying the combination of sulphate and reducing agent, the saturation being a function of amount of released sulphur dioxide during early stages of melting. Contrary to application of the pure sulphate, glass refining proceeded even at lower and medium temperatures and glass was intensively homogenized during early stages. Using the model, an optimum time-temperature regime of the melting and refining process may be estimated.
3. Application of controlled glass stirring in a melting channel with dissolving particles was attempted. The results of laboratory sand particle dissolution experiments were applied to find the influence of glass stirring on the mass transfer coefficient of particle dissolution. The results were used in the particle dissolution model and in the melting channel with controlled melt stirring, *i.e.* provided by a series of ideal mixers.

The results of particle kinetics were applied to determine the pull rate and specific energy consumption of the stirred dissolution space as a part of the advanced modular melting facility. The chance of space combination with the refining space working under reduced pressure was discussed.

The main aim of modular model applications is to open way to new industrial glass melting facilities.

12L-03

THE EFFECT OF ATOMIC PARAMETERS AND BONDING INTERACTIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BOROPHOSPHATE GLASSES

LADISLAV KOUDELKA and PETR MOSNER

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 532 10 Pardubice, Czech Republic

e-mail: ladislav.koudelka@upce.cz

Borophosphate glasses of the systems $xM_2O-(50-x)PbO-yB_2O_3-(50-y)P_2O_5$ ($M = Na, Li, K$) were prepared and studied in 3 compositional series with $y = 0, 10, \text{ and } 20 \text{ mol } \% B_2O_3$. With increasing M_2O content in the glasses their density decreases and the molar volume at K-Pb glasses increases by $\sim 25 \text{ mol } \%$ and at Na-Pb glasses by $5-6 \text{ } \%$, whereas in the Li-Pb glasses decreases by $\sim 9 \text{ } \%$. These changes are ascribed to changes in the number and size of cations and changes in the glass structure. The glass transformation temperature at K-Pb glasses decreases with increasing M_2O content, but at Na-Pb and Li-Pb glasses it reveals a minimum at $\sim 30 \text{ mol } \% M_2O$ reflecting changes in the bond strength of the glass structural network. The chemical durability of the mixed glasses slightly decreases in the region up to $20-30 \text{ mol } \% M_2O$, but at the glasses with $30-50 \text{ mol } \% M_2O$ steeply decreases, which can be ascribed to an increase in the prevailing ionic interactions of cations in alkali-rich glasses and changes in the structural network.

For the borophosphate glasses of the series $xM_2O-(50-x)PbO-10B_2O_3-40P_2O_5$ and $xM_2O-(50-x)PbO-20B_2O_3-30P_2O_5$ were measured ^{31}P and ^{11}B MAS NMR spectra. From the ^{31}P MAS NMR spectra it was possible to evaluate the changes in the number of Q^n units, where n denotes the number of bridging oxygens in PO_4 units. According to the ^{11}B MAS NMR boron atoms form only BO_4 units in the glasses with $10 \text{ mol } \% B_2O_3$, but in the glass series with $20 \text{ mol } \% B_2O_3$ a small portion of boron atoms forms also BO_3 structural units. Raman and infrared spectra of the mixed borophosphate glasses reflect changes in the number of Q^n structural units. The assignment of observed vibrational bands to characteristic vibrations of basic structural units is discussed as well as the effect of the ionic field strength on the frequencies of vibrational bands.

The authors are grateful for the financial support from the research project No. 253100001 of the Ministry of Education of Czech Republic.

12L-04
VPLYV RÔZNYCH FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH
FAKTOROV NA ZVETRÁVANIE KRYŠTÁLEOVÉHO
SKLA

MARIÁN REBROŠ^a, MIROSLAV JAMNICKÝ^a,
IGOR PIJÁK^a, JÁN LOKAJ^b
a MAGDALÉNA KADLEČÍKOVÁ^c

^aKatedra keramiky, skla a cementu, FCHPT STU, ^bCentrálne laboratórium, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^cKatedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechniky a informatiky STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
 e-mail: mrebroš@chtf.stuba.sk

Skúmalo sa pôsobenie okolitej atmosféry na povrch skla (zvetrávanie) pri rôznych experimentálnych podmienkach. Použili sa komerčne vyrobené kalichy z bárnateho a olovnatého kryštálu. Študoval sa vplyv viacerých faktorov (relatívna vlhkosť atmosféry, jej zloženie a teplota). Miera poškodenia povrchu skla sa určovala pomocou optickej mikroskopie a rastrovacej elektrónovej mikroskopie (REM). Zloženie a štruktúra väčších, obyčajne kryštalických produktov zvetrávania, sa určili pomocou röntgenovej mikroanalýzy (EDS), Ramanovej mikroskopie a pri niektorých vzorkách aj pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy (XRDA).

Zistilo sa, že so vzrastom relatívnej vlhkosti sa zväčšuje porušenie povrchu skla, ale kvalitatívne zloženie produktov zvetrávania sa nemení. Vplyv zloženia atmosféry sa skúmal v troch rôznych sústavách (v normálnej atmosfére a v atmosférach so zvýšeným obsahom CO₂ alebo SO₂). V atmosférach so zvýšeným obsahom uvedených oxidov sa vždy pozorovalo výraznejšie poškodenie povrchu skla a súčasne aj tvorba kvalitatívne odlišných produktov zvetrávania. Jednoznačne sa tiež potvrdil vplyv teploty na zvetrávací proces. So zvyšovaním teploty sa zväčšovalo množstvo kryštalických produktov zvetrávania, ale aj celkové porušenie povrchu skla. Ešte výraznejšie dôsledky zvetrávania sa zistili pri pokusoch s cyklicky sa meniacou teplotou (20 °C až 60 °C). EDS analýzou produktov zvetrávania sa vo všeobecnosti zistil zvýšený obsah draslíka, sodíka, síry a v niektorých prípadoch aj

vápnika, bária, olova alebo hliníka v porovnaní s obsahom týchto zložiek v pôvodných vzorkách. Pomocou Ramanovej spektroskopie a XRDA sa jednoznačne identifikovali viaceré produkty zvetrávania, ako sú napríklad Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄·2H₂O, 3PbO·PbSO₄·xH₂O, BaSO₄, CaCO₃, PbCO₃, K₂CO₃, K₂Pb(SO₄)₂ (Palmierite) a K₃Na(SO₄)₂ (Aphthitalite).

12L-05
VYUŽITÍ RTUŤOVÉ POROZIMETRIE KE STUDIU
TEXTURNÍCH ZMĚN PEVNÉ FÁZE V PRŮBĚHU
HETEROGENNÍ NEKATALYZOVANÉ REAKCE

IVONA SEDLÁŘOVÁ, JAN VÍDENSKÝ a PETR PLÁT

Ústav anorganické technologie, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika
 e-mail: Ivona.Sedlarova@vscht.cz
 Jan.Vidensky@vscht.cz, Petr.Plat@vscht.cz

Metoda rtuťové porozimetrie je využívaná k charakterizaci struktury pevných látok, např. katalyzátorů, sorbentů nebo stavebních materiálů. V předkládané práci byly pomocí uvedené metody sledovány změny struktury pevné fáze způsobené chemickou reakcí. Získané údaje byly následně využity při studiu kinetiky heterogenních nekatalyzovaných reakcí. Jejich kvantitativní popis v systému pevná fáze – tekutina vychází ze struktury, tvaru a velikosti částic pevné fáze před, během a po reakci, přičemž důležitým parametrem je znalost podílu vnějšího a vnitřního povrchu pevné fáze, na kterém dochází k chemické reakci.

Měření byla provedena na přístroji PoreSizer 9320 od U. S. firmy Micromeritics v oblasti makropórů a mezopórů s tlakem do 200 MPa, t.j. přibližně pro poloměry pórů od 10.10⁻⁶ do 3.10⁻⁹ m. Vzrůst porozity byl zjištěn při rozpouštění apatitů kyselinou dusičnou. Opačný trend provází reakci sulfanu s oxidem zinečnatým. V obou případech byly výše uvedenou metodou změřeny porozity a rozdělení velikosti pórů u vzorků původních a částečně zreagovaných částic pevné fáze. Ze získaných dat vyplynulo, že v důsledku probíhající reakce dochází ke změně struktury pevné fáze. V prvním případě se ukázalo, že vlastní reakce téměř neporézního apatitu s kyselinou dusičnou probíhá

Table I Kinetic parameters t_Q and u_{oc} dependences on the ion product and pH of water solutions of LiOH at 25 °C

c LiOH / %	pH	I / mol dm ⁻³	$t_Q \pm \Delta t_Q$ / s	$u_{oc} \pm u_{oc}$ / cm.s ⁻¹
0	6.3	0	1400 ± 100	6.94.10 ⁻⁶ ± 1.8.10 ⁻⁷
0.11	12.46	0.0458	830 ± 100	6.41.10 ⁻⁶ ± 2.9.10 ⁻⁷
0.29	12.55	0.121	575 ± 50	5.36.10 ⁻⁶ ± 2.6.10 ⁻⁷
0.57	12.50	0.238	350 ± 100	5.21.10 ⁻⁶ ± 2.5.10 ⁻⁷
0.86	12.45	0.358	210 ± 100	6.33.10 ⁻⁶ ± 4.4.10 ⁻⁷
1.10	12.36	0.458	120 ± 50	6.07.10 ⁻⁶ ± 3.1.10 ⁻⁷
1.70	12.29	0.708	240 ± 50	5.51.10 ⁻⁶ ± 2.8.10 ⁻⁷
2.60	12.22	1.08	200 ± 50	5.51.10 ⁻⁶ ± 2.8.10 ⁻⁷

nejen na vnějším povrchu částic, ale i v nezanedbatelném rozsahu na stěnách pórů. V druhém případě provedené analýzy objasnily předčasné zastavení sulfidační reakce, aniž došlo k úplnému zreagování pevné fáze.

Údaje stanovené metodou rtuťové porozimetrie jsou velmi důležité při objasňování experimentálně zjištěných skutečností v reakční kinetice heterogenních nekatalyzovaných reakcí mezi pevnou fází a tekutinou a při navrhování modelových představ blízkých se co nejvíce skutečnosti studovaných systémů.

12L-06 WATER – SOLUBLE DERIVATES OF CELLULOSE; STUDY OF KINETICS OF DISSOLUTION

L. LAPČÍK^{a,b}, R. KUBA^b, P. KUBOVÁ^b, A. MACHÁČKOVÁ^a, K. BENEŠOVÁ^b, and P. TOMEČEK^a

^aInstitute of Physics and Material Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University, Nám. T.G.M. 275, 762 72 Zlín, Czech Republic, ^bInstitute of Physical Chemistry and Applied Chemistry, Brno Institute of Technology, Purkyňova 118, 625 00 Brno, Czech Republic
e-mail: llapcik@ft.utb.cz

The study of the polymer – solvent interaction is of considerable importance from the view – point of the investigation of molecular structure and character of intermolecular forces. The intensity of the polymer – solvent interaction to a substantial degree affects the rate of diffusion process and consequently the apparent interfacial mass transport through so – called swollen surface layer as well. In the previous papers there were described the process and the following kinetic parameters have been introduced in more details¹⁻⁵:

t_Q – induction period of the diffusion process of dissolution,
 u_{OC} – the rate of dissolution (in $m.s^{-1}$ units),

RA_δ – expansion work of polymer coils under influence of internal pressure,

α, α' – exponents in dependences of t_Q and u_{OC} on molecular weight of polymer.

In general, the description of temperature dependences of t_Q , u_{OC} , and D (diffusion coefficient) and dependences on molecular weight the polymer samples, the following equations use to be applied (process is realized at a constant pressure):

$$t_Q = t_Q^0 \exp(\Delta H_s^* / RT) \quad (1)$$

$$u_{OC} = u_{OC}^0 \exp(\Delta H_d^* / RT) \quad (2)$$

$$t_Q = \left\{ (k^*)^2 / 4D \right\} M^\alpha \quad (3)$$

$$u_{OC} = \left\{ (\bar{D} / k^n) \rho_\xi \right\} M^{-\alpha' / 2} \quad (4)$$

$$\delta = \delta_0 \exp(-RA_\delta / RT) \quad (5)$$

$$RA_{\delta,s} = (P_i + P) (\Delta V_{D,s}^* - \Delta V_{dil,s}^* - \Delta V_s^*) + \quad (6)$$

$$+ (V_M / \beta) \sum (-1)^j \frac{j!}{(j+2)!} \left[(\Delta V_{D,s}^* / V_M)^{j+2} - (\Delta V_s^* / V_M)^{j+2} \right] - (\Delta V_{dil,s}^* / V_M)^{j+2}$$

where the indexes s ; d ; D ; D,s , and D,d ; dil,s denote the process of swelling, dissolution, diffusion, diffusion connected with swelling, and dissolution connected with swelling. The δ denotes the total thickness of the swollen surface layer. The other symbols have their usual meaning. The kinetics of dissolution of hydroxyethylcellulose, oxycellulose and carboxymethylcellulose has been studied in the temperature range between 20 °C to 50°C. It has been found that the process of dissolution can be described with a good accuracy by the equations mentioned above.

The kinetic parameters are strongly sensitive on ionic electrolyte concentration and pH value of the solvent (water solutions). With increasing concentration of LiOH, NaOH, KOH, t_Q exponentially decreases and since 0.5 wt. % it remains invariant to the hydroxyde concentration value.

REFERENCES

1. Valko L.: Chem. zvesti
2. Valko L., Lapčič L. : *Sbornik prací CHTF SVŠT*. Bratislava 1967, s. 47.
3. Lapčič L., Valko L. : *Ibid*, 1967.
4. Lapčič L., Valko L. : *J. Polymer, Part A 2*, 9, 633 (1971).
5. Lapčič L., Valko L., Mikula M., Jančovičová V., Panák J. : *Progr. Oll. Polymer Sci.* 77/221 (1988).

12L-07 KOMPOZITNÉ MATERIÁLY NA BÁZE NITRIDU KREMÍKA

P. ŠAJGALÍK a M. HNATKO

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovenská republika

Práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou SiC/Si₃N₄ nanokompozitných materiálov. Tvorbou SiC častíc na hraniciach aj vo vnútri Si₃N₄ zrn sa v príprave dosahovala rôznym spôsobom. V prvom prípade bol ako zdroj vzniku SiC častíc použitý amorfný SiNC prekurzor, po kryštalizácii ktorého vznikajú SiC častice. Druhý spôsob prípravy kompozitného materiálu využíval na vznik SiC častíc karbotermickú redukciu SiO₂ voľným uhlíkom (sadze) v procese spekania. V treťom prípade bola SiC fáza primiešaná priamo do východiskovej zmesi v podobe submikrometrického prášku. Kompozity boli pripravené metódou horúceho lisovania pri teplote 1750 °C, tlaku 30MPa a pri miernom pretlaku dusíka. V práci sa porovnávali mechanické vlastnosti v závislosti od spôsobu vzniku SiC inklúzií v mikroštruktúre pripraveného materiálu.

12L-08 TRANSITION METAL - DOPED Sb_2Te_3 SINGLE CRYSTALS

**PETR LOŠŤÁK^a, PAVEL ŠVANDA^a,
JEFFREY S. DYCK^b, and CTIRAD UHER^b**

^a*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic* ^b*Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA*

e-mail: Petr.Lostak@upce.cz, cuher@umich.edu

Antimony telluride Sb_2Te_3 belongs to the layered-type semiconductors with tetradymite structure (space group D_{3d}^5). This compound is a component of materials which are used for the construction of thermogenerators and solid-state coolers.

Despite considerable attention paid to the study of Sb_2Te_3 single crystals, only very little information is available on the influence of transition metal impurities on the properties of this material. In the present contribution we describe the preparation and characterization of single crystals $\text{Sb}_{2-x}\text{Me}_x\text{Te}_3$ (Me = Ti, Mn, V; $x = 0-0.045$).

The single crystals were grown by a modified Bridgman method from elements of 5 N purity. The samples were characterized by measurements of the temperature dependence of the electrical resistivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient, thermal conductivity and magnetic susceptibility in the temperature range of 2–300 K. It was found that the concentration of holes in the crystal lattice of Sb_2Te_3 is suppressed by the presence of titanium; the incorporation of Mn atoms into the Sb_2Te_3 crystal structure results in an increase in the concentration of holes in the doped crystals. Vanadium-doping in the Sb_2Te_3 crystals does not change the concentration of free current carriers. A small content of vanadium in the Sb_2Te_3 crystals gives rise to ferromagnetic behavior at low temperatures; the Curie temperature increases with vanadium content and reaches approximately 22 K for $\text{Sb}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_3$. The single crystals $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ over the temperature range 2-300 K are diamagnetic, while single crystals of $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ are paramagnetic.

The research was supported by Ministry of Education of Czech Republic under the project KONTAKT ME 513 and the NSF grant INT 0201114.

12L-09 MATERIATICS – AN INTEGRATING SCIENCE

**A. MACHÁČKOVÁ, V. HOŘÁKOVÁ, B. LAPČÍKOVÁ,
and L. LAPČÍK**

Institute of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Nam. T. G. M. 275, 762 72 Zlin, Czech Republic
e-mail: machackova@ft.utb.cz

There are two directions of development in natural and technical sciences, in general, at present time:

1. Permanent search for an exact expression for static and dynamic phenomena in material subjects through mathematical formalism.
2. To improve experimental methods of study of material subjects through more sophisticated experimentarium and modelling of structures and phenomena by means of “structure/phenomena-based-design”.

In the both cases there are differentiated molecular properties and phenomena, and bulk properties and phenomena, directly experimentally observable. Advanced research in materiatics, like other scientific research, is complicated and extensive. Advances in instrumentation, methodology, and theory are always sought after, both for their fundamental scientific value and for their economic value, that is, for their ability to make research proceed more efficiently and effectively. The final goal of this research is to develop new materials, processes, products, applications, and style of thinking as well.

With special respect to synthesis of new advanced materials there is necessary to manage of knowledge of classical individual sciences with intergrated logical structural system of science as well.

As an example of such system should be mentioned:

- a) ordered micro-and mesoporous materials with external sorption or catalytic activity, and
- b) gel-like systems of soft condensed mater.

In the both cases, an elucidation of relationships between structural characteristics and bulk properties usually begin with modelling the system. The words modelling and simulation are often distinguished by somewhat arbitrary arguments or they are simply used synonymously. It should be useful to underline that creation of models encompasses a much more general concept than simulation. Scientific abstraction consists in replacing the part of the real world under investigation by a model. This process of designing models can be regarded as the genuine scientific method of formulating a simplified imitation of a real situation with preservation of its essential features. Abstract models can thus be regarded as the basic starting point of theory.

As practical examples will be presented a few system models taken from the natural material systems (vitreous body, ordered materials of inorganic and organic origin).

REFERENCES

1. Skjeltorp A. T., Edwards S. F. (Eds.): *Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality*. Kluwer Academic Publishers, Dardrecht 1999.
2. Raabe D.: Challenges in Computational Materials Science, *Advanced Materials*. 14, No.9, 639 (2002).
3. Gelin B. R.: *Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*. Hanser Publishers, Munich 1994.

12L-10 STUDIUM FÁZOVÝCH PŘEMĚN MEZOPORÉZNÍCH METALOFOSFÁTŮ

**MARKÉTA CHROMÁ^a, JIŘÍ PINKAS^{a*}
a HERBERT W. ROESKY^b**

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika,* ^b*Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, 370 77 Göttingen, Germany*
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

Mezoporézní anorganické materiály¹ jsou amorfni pevné látky s velkým povrchem, který je dán především pravidelným uspořádáním porů (popř. vrstev) jednotného průměru. Velikost porů se u různých mezoporézních materiálů pohybuje v rozmezí 2–50 nm.

K přípravě těchto materiálů jsme využili metodu tzv. „supramolekulárního templátování“¹, při které se využívá micelárních agregátů k formování mezostruktury. Geminální anionický tenzid $C_{12}H_{25}OPO(OH)(OCH_2CH_2)_3OPO(OH)OC_{12}H_{25}$ (cit.²), který byl v našem případě používán jako templát (šablona), jsme charakterizovali pomocí dostupných fyzikálně-chemických metod a sledováním závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu se nám podařilo stanovit i jeho kritickou micelární koncentraci.

Mezostrukturální materiály různých kovů (Al, Ni, Co, Cu, Ni) jsme izolovali pomocí homogenního srážení močovinou³. Z výsledků rtg. práškové difrakce a ³¹P NMR v pevné fázi usuzujeme, že v některých případech dochází k postupné transformaci původně vytvořených mezostruktur.

V poslední době se zabýváme především odstraněním tenzidu z porů mezostrukturálních materiálů, které je posledním krokem syntézy vedoucím ke vzniku mezoporézních materiálů. Provádí se nejčastěji kalcinací, popř. extrakcí rozpouštědly, či působením ozonu. Tyto metody však doposud vedly ke zborcení mezostruktur, proto jsme se zaměřili na prozkoumání možnosti odstranění templátu chemickou cestou - pomocí Me₃SiBr.

Tato práce byla finančně podporována GAČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: *Nature* 359, 710 (1992).
2. Novoměstská V., Herrmann E., Lubal P., Příhoda J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 621 (2001).
3. Yada M., Machida M., Kijima T.: *Chem. Commun.*, 769 (1996).

12L-11 TRANSPORTNÍ KOEFICIENTY (Bi_{0,7}Sb_{0,3})_{2-x}Pb_xSe₃

JANA KAŠPAROVÁ a ČESTMÍR DRAŠAR

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: jana.kasparova@upce.cz

Z prvků polovodičové čistoty byly modifikovanou

Bridgmannovou metodou připraveny monokrystaly Bi₂Se₃, Bi_{1,5}Sb_{0,5}Se₃ a Bi_{1,5}Sb_{0,5}Se₃ s příměsí olova. Tyto materiály jsou typickými představiteli materiálů používaných pro termoelektrické aplikace. Vzorky těchto krystalů byly charakterizovány měřením fyzikálních vlastností. K ohodnocení termoelektrických materiálů z hlediska efektivity je používán parametr Z , resp. jeho bezrozměrný ekvivalent ZT , určený vztahem $ZT = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}T$, kde α je Seebeckův koeficient, σ

elektrická vodivost, κ vodivost tepelná a T absolutní teplota.

Z výsledků měření fyzikálních vlastností je zřejmé, že hodnoty Seebeckova koeficientu, stejně jako hodnoty vodivosti vstupem atomů Pb do krystalové mřížky ternárního krystalu vzrostly. Uvedená skutečnost má za následek vzrůst hodnoty $\sigma\alpha^2$ a tedy i ZT . Dále je zřejmé, že jak substituce Sb za Bi, tak další dotování ternárních krystalů atomy Pb vede ke snížení koncentrace volných nositelů.

Substituce Sb vzhledem ke stejné valenci s Bi může snižovat koncentraci volných elektronů jen prostřednictvím interakce s přirozenými defekty v Bi₂Se₃, především s vakancemi V^{**}_{Se} , které produkují elektrony a jejichž koncentrace je řádově 10^{19}cm^{-3} . Rovnováhu vyjádříme rovnicí $2e^- + V^{**}_{Se} + Se \xrightarrow{-Sb} Se_{Se}$. Tato rovnice je možná vzhledem k tomu, že u krystalů Bi₂Se₃ pěstovaných ze stechiometrické taveniny dochází vždy k segregaci Se a růstu krystalu s jeho podstechiometrií, produkující zmíněné vakance.

Na druhé straně Pb může způsobovat jak potlačení koncentrace zmíněných vakancí skrze zvyšování ionicity krystalu, tak kompenzovat stávající koncentraci elektronů produkováním akceptorových hladin a děr podle rovnice $Pb \rightarrow Pb^{+}_{Bi} + h^+$.

Tyto dvě cesty vedoucí k potlačení koncentrace přirozených defektů by mohly umožnit přípravu tohoto materiálu v intrinzičím stavu, což by znamenalo potenciální použitelnost v optoelektronice.

12L-12 SMĚSNÉ OXIDY JAKO ANTIKOROZNÍ PIGMENTY

JANA LUXOVÁ a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, náměstí Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Jana.Luxova@upce.cz

Najít nové vhodné materiály či sloučeniny, které by odpovídaly současným ekologickým aspektům, je úkol, kterému se v současné době věnuje stále více pracovišť. V našem případě se jedná o vývoj a výzkum nových ekologických anorganických antikoročních pigmentů či sloučenin, jež by nahradily antikoroční pigmenty, které byly dosud vyráběné.

Naše pracoviště se vývoji nových antikoročních pigmentů věnuje již dlouhou dobu, přičemž výzkum je orientován zejména na vývoj nových pigmentů na bázi fosforečnanů a spinelů, resp. směsných oxidů.

Tato práce se zabývá testováním a hodnocením antikoroční účinnosti směsných oxidů či spinelů, které svým složením mohou

být obdobou ferritů¹.

Byly připraveny směsné oxidy např. SrO a Fe₂O₃, CaO a Fe₂O₃, a spinely např. ZnFe₂O₄ a ZnCr₂O₄. Pigmenty byly připraveny klasickou cestou, jež spočívala ve vysokoteplotní kalcinaci výchozích surovin. Připravené pigmenty pak byly testovány jednak z důvodu stanovení fyzikálně-chemických vlastností a jednak s ohledem na posouzení antikoroziní účinnosti testovaných pigmentů^{2,3}, přičemž byly testované pigmenty současně srovnávány s komerčně vyráběnými antikoroziními pigmenty jako standardy (Heucophos, Tonaphos, MolyWhite).

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/01/D134.

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Otmer Enc. of Chem. Technol.* Vol. 19, John Wiley&Sons, Inc. New York 1996.
2. ČSN EN ISO 6270-1
3. ČSN ISO 6988

12L-13

SILIKOTERMICKÁ REDUKCIA HORČÍKA – CHEMICKÁ TECHNOLOGIA V METALURGIÍ

KAREL TOMÁŠEK

Hutnícka fakulta, TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

e-mail: Karel.Tomasek@tuke.sk

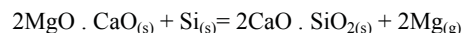
Horčík, ako neželezný, ľahký, reaktívny a neušľachtilý kov zaznamenáva na prelome tisícročí najväčšiu svetovú expanziu produkcie zo všetkých kovov. Je to spôsobené prudkým rozvojom výroby tlakových horčíkových odliatkov pre automobilový priemysel, rozvojom výroby pokročilých hliníkových zliatin, ktorých materiálový dizajn je založený na legovaní horčíkom a rozvojom mimopecnej metalurgie železa, kde reaktivnosť horčíka slúži pri hlbokom odsírení surového železa. V roku 1992 sa vyrobilo 310 tis. t horčíka, v roku 2000 480 tis. t a v roku 2001 540 tis. t^{1,2}. Sú rozpracované projekty na expanziu produkcie, ktorá predstavuje nové kapacity vo výške 900 tis. ton. Pritom produkcia horčíka je extrémne technologicky, energeticky a environmentálne náročná, čo súvisí s jeho základnými fyzikálnochemickými vlastnosťami. Preto sa horčík vyrába iba v 12 vyspelých krajinách a nová expanzia zahŕňa ďalších 6 krajín³.

Zo slovenských surovín je možné pre výrobu horčíka použiť rozsiahle zásoby kvalitných dolomitov a magnezitov. Prírodný magnezit sa v súčasnosti využíva iba v priemysle žiaruvzdorných materiálov. V tomto odvetví vzniká celý rad poloproduktov a odpadov z bansko-úpravnickej činnosti ako aj keramickej vysokoteplotnej produkcie. Vo všetkých týchto zdrojoch je horčík v podobe MgO vysoko koncentrovaný, s obsahom iba malých množstiev znečisťujúcich kovov. Výskyt týchto zdrojov (rádovo mil. t) predstavuje z hľadiska kapacít výroby horčíka neobmedzené zásoby.

Horčík sa vyrába dvomi principiálne odlišnými postupmi. Prvým je taveninová elektrolyza v elektrolyte na báze MgCl₂ –

CaCl₂ – KCl – NaCl pri teplote 700–750 °C. Surovinami pre túto technológiu je morská voda, soľanky, karnalit alebo magnezit, ktorý sa podrobuje chlorácii. Druhou metódou je silikotermická redukcia páleného dolomitu, pričom redukovačom je kremík v podobe zliatiny ferosilicia a redukcia prebieha pri teplotách nad 1 200 °C vo vákuu. Kapacity elektrolyznych závodov sú nad 20 tis. t., silikotermických 5–15 tis. ton horčíka ročne.

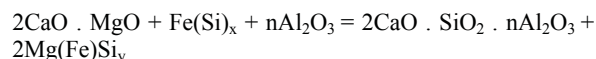
Silikotermická redukcia oxidu horečnatého je jediný z radu termicko redukčných procesov, ktorý je realizovaný v priemyselnom meradle. Základnou reakciou je redukcia páleného dolomitu:



Redukcia páleného magnezitu je málo výhodná, pretože prebieha podľa reakcie:



iba s 50 percentnou výťažnosťou. Redukcia páleného dolomitu prebieha v sústave solidus-gasus, pričom produktom je pevný alebo kvapalný kondenzát pár horčíka. Reakcia je významne termodynamicky podporovaná súbežnou tvorbou dikalciumsilikátu. Z termodynamiky prebiehajúcich reakcií vyplýva, že vákuum znižuje rovnovážnu teplotu redukcie z 2 300 K na 1 500 K, čo prispieva k jednoduchšej realizácii procesu. Pôvodná Pidgeonova varianta redukcie horčíka bola modifikovaná ako proces Magnetherm tak, aby redukcia prebiehala v sústave likvidus-gasus, teda redukcia prebieha v taveninách vsádzky a vznikajúcej trosky a proces je možné kontinualizovať. Proces Magnetherm popisuje sumárna reakcia:



kde x-y vyjadruje stupeň využitia kremíka pre redukciu.

Nosičom kremíka pre redukciu je FeSi75 a účinnosť ako aj kinetiku procesu významne ovplyvňuje zrnitosť vsádzky v briketách, množstvo Si, teplota, hodnota podtlaku a katalytický účinok prídavku kazivca.

Nevýhodu priamej redukcie páleného magnezitu eliminuje postup podľa patentu autora tohto príspevku⁴, kedy sa zloženie magnezitu modifikuje prídavkom CaO na zloženie dolomitu. Všestranným laboratórnym výskumom sa zistilo, že je možné nastaviť parametre redukcie zmesi páleného magnezitu s oxidom vápenatým tak, akoby prebiehala redukcia páleného dolomitu. Pri module CaO/MgO = 1.4 vo vsádzke sa dosiahli výťažnosti redukcie 93.6–99.2 %, pričom účinnosť redukcie dolomitu pri kontrolných skúškach bola 95.6 %. Proces bol overený v priemyselnom meradle u spoločnosti Societa Italiana per il Magnesio v Bolzane, pričom sa spracovalo 36 t vsádzky a vyrobilo 4.8 t horčíka o čistote 99.9 % Mg po rafinácii v chloridových taveninách. Na základe týchto výsledkov bolo možné proces podrobne opísať a parametrizovať do podoby projektových podkladov. Realizácia bola z dôvodov nedostatočnej koncentrácie investičných prostriedkov zastavená.

Vysoké investície do expanzie výroby horčíka, ktoré v súčasnosti prebiehajú od Kanady, cez Island a Európu až po Afriku a Austráliu, sú dôkazom, že niet racionálnych dôvodov pre neúspech takýchto investícií na Slovensku. Najmä ak

Slovensko má výhodu prebytku už vyťažených a upravených magnezitových surovín. Vývoj ukazuje, že o niekoľko rokov môže byť pre takúto investíciu neskoro.

LITERATÚRA

1. Roskill Inf. Services Ltd. London, Mg Marketing Analysis, 1995.
2. Magnesium Technology 2000, Symp. TSM, Nashville, Tennessee, March, 2000.
3. Braun R. E.: Automotive Light Metals. 2, 85 (2001).
4. Tomášek K. a kol: *Spôsob výroby Mg z magnezitových surovín*. Patent SR č. 281 685.

12L-14**INHIBIČNÝ VPLYV KONCENTRÁCIE HCl NA RÝCHLOSŤ ROZPÚŠŤANIA MgO****ALENA FEDOROČKOVÁ a PAVEL RASCHMAN**

Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita, Letná 9/A, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: alena.fedorockova@tuke.sk

Premenlivosť riadiacich dejov a skutočnosť, že chemické rozpúšťanie MgO v kyslých roztokoch sa študovalo v oblasti veľmi nízkych koncentrácií kyseliny ($\text{pH} > 1$) a nízkych teplôt ($20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$)^{1,2} prakticky vylučujú priame využitie publikovaných výsledkov pre technologické účely. Preto sa v súvislosti s vývojom a aplikáciou chloridovej metódy chemického spracovania magnezitu, kde vsádzku tvoria magnezitové úletové prachy s vysokým obsahom periklasu, uskutočnili kinetické merania v oblasti vyšších teplôt a koncentrácií kyseliny chlorovodíkovej. Zistilo sa, že rýchlosť rozpúšťania horčíka klesá s rastúcou koncentráciou HCl, čo bolo v rozpore s väčšinou publikovaných údajov o chemickom rozpúšťaní oxidov.

Cieľom tejto práce bolo overiť, či inhibičný vplyv koncentrácie HCl nebol spôsobený prítomnosťou prímеси. Experimenty sa realizovali s použitím syntetického spekaného periklasu (99.5 % MgO). Namerané výsledky potvrdili inhibičný vplyv protónov na rýchlosť rozpúšťania periklasu v oblasti vysokých koncentrácií. Z analýzy procesu vykonanej pomocou modelu znižujúcej sa nepórovitej častice vyplynuli závery o mechanizme procesu a hodnoty kinetických parametrov. V oblasti vyšších teplôt a koncentrácií ($t = 45\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{HCl}} = 1\text{--}5\text{ M}$) prebieha chemické rozpúšťanie MgO v kinetickej oblasti, poriadok reakcie $n = -0.06$ a aktivačná energia $E_a = 76 \pm 9\text{ kJ mol}^{-1}$. Namerané výsledky ukazujú, že pokles reakčnej rýchlosti s rastúcou koncentráciou HCl je za uvedených reakčných podmienok charakteristickou črtou študovaného systému MgO-HCl. V literatúre bol tento jav pozorovaný v tzv. „počiatočnom štádiu rozpúšťania MgO“¹.

Táto práca vznikla s podporou grantu č. 1/0393/03.

LITERATÚRA

1. Segall R. L., Smart R. St. C., Turner P. S.: *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*. Elsevier 1988.

2. Jordan G., Higgins, S. R., Eggleston C. M.: *American Mineralogist* 84, 144 (1999).

12L-15**SILVER BROMIDE PRECIPITATION IN HYDROXYETHYLCELLULOSE DILUTED SOLUTIONS****R. SLEZÁK, T. BELZA, A. MRÁČEK, and L. LAPČÍK***

Institute of Physics and Material Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University, nám. T.G.M. 275, 762 72 Zlín, Czech Republic
e-mail: llapcik@ft.utb.cz

A precipitation of AgBr crystalline particles from water solutions of KBr and AgNO₃ has been studied at three different temperatures (25 °C, 50 °C, 70 °C) under a presence of hydroxyethylcellulose. After precipitation the dispersions of AgBr have been subjected spontaneous process of self-aggregation during water evaporation. It has been found that this complex process is govern by thermodynamic conditions, viscosity of starting solutions and reactant concentration.

The water solutions properties are strongly influenced by a presence of hydroxyethylcellulose through the process of internal equilibria between monomeric H₂O and polymeric (H₂O)_n molecules. The thermal history of precipitates of KBr influences such phenomena as aggregation, surface adsorption and re-nucleation. An over-molecular aggregate leads to different microscopic formations. It has been found that well defined cubic-like microstructural elements are producing fractal branched units with characteristic preferable linear orientations.

Various types of interparticular forces between AgBr particles can be supposed. This forces, volume fraction of AgBr, the osmotic pressure and equilibria conditions determine structure and properties of the final AgBr product.

The aggregates of AgBr, on the other hand, influence thermal stability of hydroxyethylcellulose matrix. Thermal stability of the system has been evaluated on the base of DTG and DTA analyses. These analyses results proof an imaginations about the ability of hydroxyethylcellulose to coordinate the water molecules around the hydrophilic chain.

12L-16

VZNIK A TRANSFORMACE OXIDICKÝCH FÁZÍ PŘI TERMICKÉM ZPRACOVÁNÍ SLOUČENIN TYPU HYDROTALCITU**FRANTIŠEK KOVANDA^a, TOMÁŠ GRYGAR^b,
VÍT DORNIČÁK^a, TOMÁŠ ROJKA^a
a KVĚTA JIRÁTOVÁ^c**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie pevných látek, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,
^bÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, Česká republika,
^cÚstav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, Česká republika
 e-mail: Frantisek.Kovanda@vscht.cz, grygar@iic.cas.cz, jiratova@icpf.cas.cz

Sloučeniny typu hydrotalcitu (známé též jako podvojně vrstevnaté hydroxidy) se vyznačují vrstevnatou krystalovou strukturou, v níž se střídají kladně nabitě hydroxidové vrstvy s vrstvami hydratovaných aniontů, což lze schematicky vyjádřit obecným vzorcem $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}yH_2O]^{x-}$, kde M(II) a M(III) značí dvojmocný resp. trojmocný kovový kation a A^{n-} n -mocný anion. Jejich tepelným rozkladem lze připravit směsné oxidy kovů M(II) a M(III), které se často používají např. v heterogenní katalýze. Takto připravené katalyzátory mají dobře definovaný obsah a rovnoměrnou distribuci aktivních složek, poměrně velký specifický povrch a jsou tepelně stálé. V souvislosti s možným využitím v procesech katalytického spalování těkavých organických látek byly studovány směsné oxidy připravené termickým rozkladem prekurzorů, které v hydroxidových vrstvách obsahovaly kationty Mn v kombinaci s kationty dalších přechodových kovů, Mg a případně i Al.

Připravené prekurzory typu M(II)-(Mg)-Mn, kde M(II) = Cu nebo Ni, a produkty vzniklé jejich termickým rozkladem byly charakterizovány metodami termické analýzy, práškové rentgenové difrakční analýzy, voltametrií mikročástic, Ramanovou spektroskopií a elektronovou mikroskopií. Pro termický rozklad sloučenin typu hydrotalcitu jsou charakteristické následující kroky, probíhající postupně se zvyšující se teplotou: *i*) dehydratace, kdy se z prostoru mezi hydroxidovými vrstvami uvolňují molekuly krystalové vody, *ii*) tepelný rozklad doprovázený zhroucením vrstevnaté krystalové struktury, kdy se z hydroxidových vrstev uvolňuje strukturně vázaná voda a rozkládají se uhličitánové anionty vázané v prostoru mezi vrstvami, *iii*) krystalizace primárních oxidických fází a *iv*) transformace primárních oxidů a vznik sekundárních oxidických fází. Teploty, kdy dochází k jednotlivým procesům, jsou závislé především na chemickém složení výchozích sloučenin typu hydrotalcitu.

Ni-Mn hydrotalcit se rozkládal při 240 °C za vzniku amorfního produktu. Při 500 °C byly ve vzorku zjištěny směsné oxidy Ni_6MnO_8 a $NiMnO_3$ se strukturou murdochitu, resp. ilmenitu a při 700 °C byl v difraktogramech spolu s nimi zjištěn i spinel $(Ni,Mn)_3O_4$. Difrakční linie murdochitu a ilmenitu vymizely při 800 °C a spolu se spinelem ve vzorku krystalizoval také NiO (bunsenit). Ve vzorcích kalcinovaných při teplotách 900 °C a vyšších byl zjištěn pouze spinel a bunsenit. Ni-Mg-Mn hydrotalcit se rozkládal při 260 °C. Ve vzorku kalcinovaném při 300 °C byly zjištěny difrakční linie spinelu $Ni_xMg_yMn_zO_4$ a oxidu (Ni,Mg)O obsahujícího určitý podíl kationtů Mn(IV) (fáze M_D). Při teplotě 700 °C se

v difraktogramech objevily další linie příslušející fázi $(Ni,Mg)_6MnO_8$ se strukturou murdochitu. Fáze M_D vymizela při 800 °C a při teplotách 900–1000 °C byly ve vzorcích zjištěny pouze spinel a směsný oxid (Ni,Mg)O. Vzorky obsahující Cu se rozkládaly při nižších teplotách (do 200 °C), přičemž se uvolnila veškerá přítomná voda a část CO_2 . Zbytek uhličitánových aniontů se rozkládal až při teplotách 480–620 °C. Krystalinita prekurzorů obsahujících Cu byla poměrně nízká, Cu-Mn prekurzor se strukturou hydrotalcitu se vůbec nepodařilo připravit a vzorek měl amorfní charakter se stopami CuO. Tepelným rozkladem měďnatých prekurzorů vznikly amorfní produkty, z nichž při 300–400 °C krystalizoval CuO a spinelové fáze, jejichž složení se měnilo v závislosti na kalcinační teplotě. Při teplotách vyšších než 900 °C docházelo k transformaci oxidů Cu(II) a v difraktogramech se objevily linie fází obsahujících Cu(I). Tyto vysokoteplotní transformace oxidických fází byly doprovázeny uvolněním O_2 , podobný jev byl pozorován i u vzorků obsahujících Ni.

Na základě vyhodnocení průměrné valence manganu bylo zjištěno, že část Mn je přítomna jako Mn(IV) již v připravených prekurzorech typu hydrotalcitu. Průměrná valence Mn se zvyšovala s rostoucí kalcinační teplotou, maximálních hodnot dosáhla v rozmezí teplot 300–500 °C.

Tato práce vznikla s finanční podporou výzkumného záměru CEZ: MSM 223/10/0002, grantu č. 106/02/0523 (GAČR) a výzkumného projektu č. FB-C3/60 (MPO ČR).

12L-17

PROPERTIES OF ZSM-5 ZEOLITE DOPED WITH Fe(III) IONS**GABRIEL ČÍK^a, MILADA HUBINOVÁ^a,
and FRANTIŠEK ŠERŠEN^b**

^aDepartment of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
 e-mail: cik@chtf.stuba.sk, sersen@fns.uniba.sk

Iron-doped zeolites are used as catalysts for selective oxidation and removal of NO_x (cit.¹). At low iron loading, Fe/MFI (ZSM-5) zeolite has been reported to be active in partial oxidation of benzene to phenol and of methane to methanol with N_2O as the oxidant². With high iron loadings, certain "over-exchanged" Fe/MFI catalysts have shown a high activity and remarkable stability in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with hydrocarbons in the presence of a large excess of oxygen and water vapour^{3,4}. Generally Fe-ZSM-5 are materials, which are to show catalytic activity in a number of chemical processes. Among them isomerization, conversion, and dehydrogenation reaction⁵⁻⁷, reduction of NO by hydrocarbons⁸ and selective oxidation⁹⁻¹¹ can be mentioned. For most of these reactions, the catalytic activity is thought to be related to the extra-framework iron species (iron oxides or oxohydroxydes aggregates). Information on the location, immediate environment and possible mobility of the active iron centres within the zeolite structure is of paramount importance for

understanding its catalytic and adsorptive properties. The performance of zeolite catalysts depends on the method of their preparation. However, the origin of iron sites and activity is still controversial⁴. As it is already known that the catalytic activity of Fe-ZSM-5 depends in many cases on the amount of water present in zeolite channels we concentrated in this work on studying the influence of water on oxidative properties of Fe³⁺. The ion-exchange of Fe³⁺ for Na⁺ in ZSM-5 zeolite channels is accompanied by the formation of Fe₂O₃ and complex Fe-O-Fe particles (most probably [HO-Fe³⁺-O-Fe³⁺-OH]²⁺) already at low concentration of the extra-framework Fe. The iron sites are co-ordinatively unsaturated with water and can therefore enter into interactions with organic molecules at room temperature, also in the presence of moisture.

The work has been supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic (Grant No 1/8109/01).

REFERENCES

1. Traa Y., Burger B., Weitkamp J.: Microporous Mesoporous Mater. 30, 3 (1999).
2. Panov G. I., Uriarte A. K., Rodkin M. A., Sobolev V. I.: Catal. Today 41, 365 (1998).
3. Feng X., Hall W. K.: J. Catal. 166, 368 (1997).
4. Chen H.-Y., Sachtler W. M. H.: Catal. Today 42, 73 (1998).
5. Vorbeck G., Richter M., Fricke R., Parlitz B., Screier E., Szulmewsky K., Zibrowius B.: Stud. Surf. Sci. Catal. 65, 631 (1991).
6. Kan Q., Wu R., Xu X., Liu X.: J. Mol. Catal. 74, 223 (1992).
7. Inui T., Matsuda H., Ymase O., Nogata H., Fukada K., Ukawa T., Yogo K., Tanaka S., Abe M.: J. Catal. 98, 491 (1986).
8. Kikuchi E., Yogo K., Tanaka S., Abe M.: Chem. Lett. 6, 1063 (1991).
9. Panov G. I., Sheveleva G. A., Kharitonov A. S., Romanikov V. N., Vostrikova L. A.: Appl. Catal. A 82, 31 (1992).
10. Kharitonov A. S., Sheveleva G. A., Panov G. I., Sobolev V. I., Pauskhtis Y. A., Romannikov V. N.: Appl. Catal. A 98, 1993 (1993).
11. Sobolev V. I., Kharitonov A. S., Panna O. V., Panov G. I.: Stud. Surf. Sci. Catal. 98, 159 (1995).

12L-18

THAUMASITE IN SULPHATE-ATTACKED CONCRETE AS DETERMINED BY THERMAL ANALYSIS

MILAN DRÁBIK and **EUBICA GÁLIKOVÁ**

*Institute of Inorganic Chemistry SAS, 845 36 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: uachmdra@savba.sk*

Thaumasite is a mineral of approximate composition 3CaO.SiO₂.SO₃.CO₂.15H₂O occurring in wall rocks, carbonate rocks and, rarely, in basaltic rocks. Another series of examples of the presence of thaumasite are cement-based building

materials. The problem with thaumasite is that it is a non-binder formed from the main cementitious binder hydrates (calcium silicate hydrates and ettringite). Thus, thaumasite formation can become dangerous thaumasite sulphate attack of cement-based building materials for two inherently interrelated reasons:

1. the main cement binders are actively involved in this form of sulphate attack becoming converted into the non-binder thaumasite, and consequently,
2. building structures based on any type of Portland cement may suffer to the thaumasite sulphate attack, especially under cold and wet conditions.

Present work discusses the estimation of thaumasite in building constructions, the method is based on TG/DTA experiments. The mole fractions of thaumasite (x_{th}) are evaluated only if the mass losses are free of the overlaps with decomposition of another phases. The usefulness of the method has been approved by inspection of laboratory and "field" probes, $x_{th} \approx 0.02$ have been routinely estimated. The sensitivity of method increases when combining data from TG and DTG curves in distinct temperature intervals; as low x_{th} as 0.01 (1 % of thaumasite present in the probe) is detectable.

Partly destroyed concrete columns in pilgrims area in Marianka, Slovakia contain thaumasite, $x_{th} = 0.025 \div 0.035$. Samples from the municipal building constructions in various parts of Slovakia have been divided into two groups:

1. exhibiting the presence of thaumasite, detected in the lower interval of the sensitivity of the method ($x_{th} = 0.011 \div 0.016$), constructions suffer from the thaumasite sulphate attack,
2. not exhibiting any fraction of thaumasite present. A contrast of *i*) vs. *ii*) confirms besides climate conditions also the quality of cement and concrete as the supplementary factor affecting the scope of the thaumasite sulphate attack.

Authors wish to thank the Slovak Grant Agency for Science, project VEGA 2073.

12L-19

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CALCIUM SILICATE WITH Ca/Si = 2

NADEŽDA ŠTEVULOVA^a, **ANDREA MEZENECVOVÁ^a**
a EVA BOLDIŽAROVÁ^b

*^aTechnical University of Košice, Faculty of Civil Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic, ^bInstitute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic
e-mail: Nadezda.Stevulova@tuke.sk*

This paper is focused on the study of mechanochemical changes in two mixtures with Ca/Si ratio of 2, consisting of quartz+calcite and quartz+portlandite during the high-energy milling. The structural changes and formation of a new crystalline phases during mechanochemical treatment and subsequent calcination at temperatures from 600 °C to 1000 °C of mixtures in comparison with starting (homogenized) mixtures were investigated by XRD analysis.

Two hours milling leads to mechanochemical decomposition of calcium carbonate or calcium hydroxide and to mechanochemical reaction CaO with SiO₂. An amorphous and a nanocrystalline calcium silicate phases were synthesized

from both the mixtures in a high-energy planetary ball mill at room temperatures. In the XRD patterns of both milled mixtures for 2 h were observed the diffraction peaks of low intensity corresponding to the formation of α - and β -C₂S. The conversion degree of mechanosynthesis to C₂S-phases increases with milling time for 8 h. In the case of 2 h milled mixture of quartz+portlandite, the conversion degree is higher than that of mixture of quartz+calcite and the C₂S-formation proceeds faster because of the water presence in the mixture with portlandite.

The reactivity of both mixtures milled for 2 h is higher than that of the starting mixtures. Heat treatment of the starting mixtures showed that C₂S phases begin to form at temperature of 600 °C. The initial phases of quartz, calcite and portlandite disappeared by calcination at temperature of 1 000°C. In the case of mixtures milled for 2 h, the lowest temperature at which mechanosynthesized dicalcium silicate phases were fully transformed to α - and β -C₂S, is 800 °C.

This work is supported by the Slovak Grant Agency for Science (Grant No. 1/0350/03).

12L-20

MLETÍ CEMENTOVÉHO SLÍNKU

TOMÁŠ SVĚRÁK^a a DAVID BEŇO^b

^aVysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, ^bBernd Kirchmann, Herstellung Technischer Kunststoffe, Waldstrasse 5, 71711 Steinheim, BRD
e-mail: sverak@fch.vutbr.cz, TKOG@centrum.cz

Průmyslové procesy mletí cementového slínku zatěžují celosvětově energetické soustavy enormní spotřebou elektrické energie. Za těchto podmínek potom aplikace aktivátorů mletí představují potenciální výrazný zdroj úspor výrobních energií, který zdaleka není vyčerpán. Poněvadž aplikace aktivátorů mletí představuje vnášení cizorodé povrchové aktivní látky do slínkového meliva, je nutno tuto aplikaci posuzovat nejen z hlediska mineralogie cementářského slínku a znalosti povrchového chemismu lomových ploch tohoto materiálu, pro výběr vhodné povrchové aktivní látky, ale je nutno mít na zřeteli též problematiku následné hydratace a finální vlastnosti betonů ze slínků připravených. Výběr vhodného aktivátoru mletí je tedy pojímán jako proces hledání povrchové aktivních látek, které jsou schopny se rychle vázat na nově vznikající povrch meliva a blokovat tak silný potenciál povrchových grup lomových ploch a mít přitom na zřeteli finální kvalitu produktu, celkovou ekonomiku procesu i problematiku ekologie a bezpečnosti práce. V experimentální části jsou nastíněny efekty

aditivace řady aktivátorů při mletí běžného typu slínku portlandského cementu v podmínkách mletí na laboratorním kroužkovém mlýnu s vyhodnocením granulometrie síťovým rozborem a laserovým difrakčním přístrojem.

12L-21

INFLUENCE OF SPECIFIC MILLING ENERGY ON THE CONTAMINATION OF MINERALS WITH VARIOUS MICROHARDNES

**MAGDALÉNA BÁLINTOVÁ
and NADEŽDA ŠTEVULOVA**

*Technical University of Košice, Faculty of Civil Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic
e-mail: Magdalena.Balintova@tuke.sk,
Nadezda.Stevulova@tuke.sk*

The method of the intensive milling in liquid environment has become attractive for the preparation of technologically advanced materials of the high fineness. The result of energy and material interactions among the grinding media and grinding environment is the wear of the milling media and contamination of the milled material¹. The hardness of the milled particles has an important influence on the rate of wear². The aim of this work is study of the influence of energy supply conditions, nature of milling environment and microhardnes of milled minerals on the specific surface increase and powder contamination. The following conclusions are summarised from the experimental results of fine milling of four minerals (corundum, quartz, silicon and magnesite) in the vibration mill under wet and dry conditions. The iron contamination of the ground powder depends on the specific milling energy consumption, independent on the conditions of the given energy supply (varying the mill power or the grinding time). The specific contamination expressed as the ratio of iron contamination to newly created surface area depends upon the physical properties of the grinding environment and the hardness of charge.

The authors are grateful the Slovak Grant Agency for Science (Project No.1/0350/03).

REFERENCES

1. Bálintová M.: Acta Metalurgica Slovaca 8, 3, 295 (2002).
2. Bálintová M., Številová N.: Acta Montanistica Slovaca 7, 2, 95 (2002).

12P-01 STRUKTURNÍ ZMĚNY KERAMICKÝCH ŽÁROVÝCH NÁSTŘÍKŮ PO REAKTIVNÍ IMPREGNACI

**MARTIN VACÍK^a, RADIM HOFMAN^a,
KAREL NEUFUSS^b, JAN NOHAVA^b
a VLASTIMIL BROŽEK^a**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bÚstav fyziky plazmatu AV ČR, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8, Česká Republika
e-mail. thagen@centrum.cz

Žárové nástřiky nebo plazmově deponované povlaky se začínají uplatňovat nejen při zvyšování otěrvzdornosti a korozivzdornosti strojních součástí, ale v poslední době též jako významné tepelné bariéry (TBC), zejména u turbinových lopatek. Vlivem silné anizotropie žárově deponovaných keramických povlaků je jejich použití pro vysokoteplotní aplikace značně omezeno, proto se hledají způsoby její eliminace.

V příspěvku je pojednáno o výsledcích reaktivní impregnace keramické matrice plazmově deponovaných povlaků z oxidu hlinitého funkční komponentou oxidem vanadičným. Modelovým povlakem je plazmový nástřik oxidu hlinitého, který je podle RTG analýzy tvořen směsí fází α -Al₂O₃ a δ -Al₂O₃ a vzhledem k vlastní technologii plazmového nástřiku má výrazně orientovanou strukturu jednotlivých splatů, včetně orientace pórů. Vzorky keramických destiček tloušťky 4 mm byly získány depozicí na dočasnou hliníkovou podložku pomocí plazmatronu WSP®160. Po odstranění podložky byla rtuťovou porozimetrií zjištěna otevřená pórovitost 8-12 obj. %. Póry byly zaplněny nasyceným roztokem vanadičnanu amonného a vzorky vyžehány na 1000 °C. Keramografický rozbor ukázal změnu v anizotropní orientaci jednotlivých zrn původních splatů. Bylo konstatováno zvýšení izotropie a změna velikosti a tvaru uzavřených pórů. Změna v izotropii byla prokázána dilatometrickým měřením v podélném i příčném směru. Po reaktivní impregnaci došlo na hranicích korundových zrn k vytvoření nové fáze, pravděpodobně AlVO₄ a zároveň k jistému stupni rekrystalizace. Hodnoty získané rtuťovou porozimetrií ukázaly výrazné snížení otevřené pórovitosti, zatím co na keramografickém výbrusu se množství objemových pórů značně zvýšilo. Došlo tedy k zaslepení povrchových otevřených pórů. Koncentrační profil vanadu v příčných řezech vzorků byl studován měřením charakteristického rtg. záření pomocí elektronové mikrosondy.

12P-02 REAKTIVNÍ SLINOVÁNÍ KORUNDU V MATRICI BORIDŮ ŽELEZA

**VLASTIMIL BROŽEK^{a*}, RADIM HOFMAN^a,
MARTIN VACÍK^a, MAREK ELIÁŠ^b a JAN JANČA^b**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, ^bKatedra fyzikální elektroniky, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 123 45 Brno, Česká republika
e-mail. hofmanr@vscht.cz, jan92@physics.muni.cz

Typickými kompozity s kovovou maticí (MMC) jsou diamantové nebo bornitridové obráběcí nástroje. Kovová matrice je vzhledem k metastabilitě obou abraziv volena z nízkotavitelných slitin, případně se jedná o tzv. galvanické cermety. Pro jiné abrazivní materiály je typická keramická matrice, která však pro vysokou vypalovací teplotu je nepoužitelná v případě výše zmíněných nejtvrdších abraziv. Zaměřili jsme se proto na výzkum nového typu matrice, která by se sama svou vysokou tvrdostí a houževnatostí pozitivně podílela na komplexu vlastností určujících kvalitu obráběcích nástrojů. V první etapě byl jako modelové abrazivum zvolen korund. Na povrchu korundových zrn byl vytvořen povlak oxidu železitého nabalováním submikrometrického prášku s přídavkem organického pojiva. V plazmochemickém RF-reaktoru barelového typu s kapacitním buzením bylo při teplotě 700 °C na korundových zrnech vyredukováno železo se zvýšenou adhezí k povrchu (měřeno upraveným Battelovým testem). Abrazivní zrna potažená tenkou vrstvou železa byla smíchána s práškovým karbidem boru a aktivátorem reaktivního difúzního boridování tetrafluoroboritanem lithným a po vytváření na válcové vzorky zahřívána na teplotu 1000 °C, při které se tvoří pojivová fáze Fe₂B, případně FeB. Další experimenty probíhají při nižších teplotách, pod hranici grafitizace diamantu, která se pohybuje v rozmezí 700–900 °C a je ovlivněna v diamantu přítomnými nečistotami z průmyslové výroby. Výsledky strukturních a metalografických analýz a testů adheze ukazují, že vzniku boridové fáze lze dosáhnout i při teplotě 800 °C, což by umožnilo nahrazení použitého modelového abraziva diamantem nebo kubickým nitridem boritým a připravit tak nejen novou kategorii obráběcích nástrojů, ale i konstrukční součásti s vysokou odolností proti opotřeбенí.

Práce vznikla v rámci projektu MŠM 22310002.

12P-03**BORIDOVACÍ EFEKT SFEROIDNÍCH ČÁSTIC VZNIKAJÍCÍCH PŘI PLAZMOCHEMICKÉM ZPRACOVÁNÍ B₄C PREKURZORŮ****VLASTIMIL BROŽEK^{a*}, PAVEL CTIBOR^a
a RADIM HOFMAN^b**^aÚstav fyziky plazmatu AV ČR, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8, Česká republika^bVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: brozek@ipp.cas.cz, hofmanr@vscht.cz

Difúzní boridování kovových součástí patří mezi významné způsoby jejich povrchové úpravy, zvyšující životnost a korozivzdornost. Hlavní složkou boridovacích medií je karbid boru, který se ale v ČR nevyrábí. Zabýváme se proto přípravou karbidu boru reakcemi boritých prekurzorů v proudu nízkoteplotního plazmatu, generovaného plazmatronem WSP®. Reakcí aduktů kyseliny borité, močoviny a sacharózy v plazmatu vznikají mikrometrické sferoidní částice. Vzhledem ke krátké době prodlevy v zóně plazmatu s teplotním maximum 30 000 K a rychlému ochlazení je produkt podle rtg.analýzy amorfní. Jeho žíháním lze získat krystalický B₄C. Nevýhodou použitého plazmochemického reaktoru je nadzvuková rychlost výstupu plazmatu, způsobující přísávání vzduchu kolem rotační anody i podavače prekurzorů. Tyto části nelze z principu konstrukce hermeticky utěsnit. Proto jsme v prekurzorech zvýšili nadstechiometrický obsah uhlíku, aby jeho oxidací vznikla ochranná atmosféra v trajektorii produkovaných částic. Druhý způsob zabránění nežádoucí oxidaci spočíval v zafixování prekurzorů do vysoce porézní chromatografické aluminu. Při difúzním boridování se totiž boridovací medium doplňuje aktivátory a zředňuje z ekonomických i manipulačních důvodů inertní složkou, kterou nejčastěji bývá buď SiC, nebo Al₂O₃, který zabraňuje spékání. Produktem prostříku takovýchto kombinovaných prekurzorů plazmatem byly sferoidní prášky. Jejich kulovitý tvar indikoval dosažení teploty tání Al₂O₃ (2054 °C), která je vyšší než termodynamický práh karbidace B₂O₃ (cca 1400°C). Tepelná setrvačnost evidentně prodloužila dobu reakce nasáknutých boritých prekurzorů, potřebnou pro vznik karbidu. Oba produkty, obsahující karbid boru, byly s aktivátorem Li[BF₄] použity k ověření boridovacího účinku reakcí s železem s cílem dosažení přednostní tvorby Fe₂B před nežádoucím křehkým FeB.

*Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/01/0149.***12P-04****(Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x PIGMENTY****DAGMAR JURČÍKOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ***Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, Pardubice 532 10, Česká republika
e-mail: dagmar.jurcikova@upce.cz*

Výzkum na katedře anorganické technologie Univerzity

Pardubice se zaměřuje v oblasti anorganických pigmentů v posledních letech na syntézu barevných pigmentů, které mohou být použity pro vybarvování organických systémů, keramických glazur, nátěrových a stavebních hmot a v neposlední řadě také plastů. Mezi tyto pigmenty patří také barevné pigmenty na bázi oxidu bismutitého obsahující prvky vzácných zemin. Jedná se především o Nd, Y, La a Ce. Dotací těchto prvků do Bi₂O₃ dochází k výrazné změně barevného odstínu výchozího oxidu bismutu. Výchozí oxid bismutitý vykazuje světle žlutou barvou. Pigmenty obsahující neodym vykazují zelený odstín, přítomnost yttria posouvá barevný odstín do oranžové oblasti. Pigmenty s obsahem lanthanu a ceru vykazují žlutou barvu. Byly připraveny řady pigmentů typu (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x, kde x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 a 0.5 s teplotami výpalu v rozmezí 600 až 900 °C. Se vzrůstajícím obsahem lanthanoidů dochází k tmavnutí barevného odstínu připravených pigmentů.

Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a byly u nich změřeny barevné vlastnosti. Měření barevných vlastností připravených pigmentů je prováděno ve viditelné oblasti spektra od 400 do 700 nm za použití přístroje MiniScan MS/S (HunterLab, USA). Barevné vlastnosti byly vyhodnocovány v barevném prostoru CIE L*a*b* (1976).

*Tato práce vznikla za podpory grantu 104/02/1443 Grantové agentury ČR.***12P-05****PODMÍNKY SYNTÉZY CeP₂O₇****ROSTISLAV KOROUS, MIROSLAV TROJAN,
PETR BĚLINA a PETRA ŠULCOVÁ***Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: rostislav.korous@upce.cz*

V minulosti se jako antikorozi pigmenty používaly sloučeniny olova či šestimocného chrómu. I když tyto sloučeniny dosahují vynikajících výsledků při inhibování koroze, v posledních letech je kladen silný důraz na vývoj nových pigmentů, které by nahradily pigmenty obsahující toxické a z ekologického hlediska škodlivé sloučeniny. Jako náhrady se používá fosforečnan zinečnatý a také některé kondenzované fosforečnany, spinely aj. Jejich inhibiční účinek v porovnání s olovnatými a chromovými sloučeninami je však nižší.

Naše pracoviště se zabývá přípravou a testováním především difosforečnanů a cyklotetrafosforečnanů pro potencionální použití jako antikorozi pigmenty. V současné době je naše pozornost zaměřena na přípravy difosforečnanů, kde jako kationty vystupují prvky vzácných zemin - lanthanoidy.

Difosforečnan CeP₂O₇ se připravuje termickou kondenzací oxidu ceričitého a kyseliny fosforečné podle následující rovnice: CeO₂ + 2 H₃PO₄ → CeP₂O₇ + 3 H₂O

Chemická čistota produktu závisí na molárním poměru fosforu a ceru. Při molárním poměru obou prvků v rozmezí 1–3 vzniká vedle CeP₂O₇ další fosforečnan Ce(PO₃)₄. Při vyšších

poměrech P/Ce nacházíme ve směsi i $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ a $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$. Vznik těchto sloučenin je silně ovlivněn zahřívací teplotou. Při stechiometrickém molárním poměru poskytuje teplota výpalu 300 °C difosforečnan ceričitý. Při teplotách výpalu 500 °C a 700 °C vznikají kromě požadovaného CeP_2O_7 i ostatní typy fosforečnanů. Zvýšením molárního poměru P/Ce dochází již při teplotě výpalu 300 °C ke vzniku jednoduchých fosforečnanů, které produkt znečišťují.

Tato práce vznikla za podpory grantu Univerzity Pardubice IG 330006.

12P-06

ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST PIGMENTŮ NA BÁZI DIFOSFOREČNANŮ PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN

PETR BĚLINA*, MIROSLAV TROJAN,
ROSTISLAV KOROUS, PETRA ŠULCOVÁ,
PAVEL MAZUREK a **ZDEŇKA DOLEŽALOVÁ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: petr.belina@upce.cz*

Na našem pracovišti byla připravena a otestována řada kondenzovaných fosforečnanů, zejména difosforečnanů a cyklotetrafosforečnanů, jako potenciálních antikorozních anorganických pigmentů. V současné době je naše pozornost zaměřena na řešení jejich syntézy a antikorozní testy difosforečnanů, kde jako jeden z kationtů vystupují lanthanoidy (Ce, La) v kombinaci s kationty dvojmocných kovů (Zn, Sr).

Difosforečnany se připravují termickou dehydratací v tuhé fázi. Jako výchozí směs se používá kyselina fosforečná a oxidy, resp. sloučeniny kovu s těkavým aniontem (uhličitan, hydroxidy, atd.). Průběh syntézy a děje, které při syntéze probíhají byly sledovány pomocí metod termické analýzy – TG a DTA (STA Jupiter 449, Netzsch, SRN). Výsledné produkty byly následně charakterizovány pomocí rentgen-difrakční analýzy (D8, Bruker, VB). Bylo zjištěno, že za daných podmínek a zvoleném postupu přípravy, je produktem směsný pigment (dvoufázový systém). Dále byly u této směsi zjišťovány její fyzikální vlastnosti a práškový pigment je testován z hlediska pigmentově – aplikačních vlastností (PSD, teplota tání, olejové číslo, hustota, měrný odpor a pH vodných výluhů pigmentu a další). Nakonec byl tento pigment aplikován do alkydové nátěrové hmoty a podroben korozním testům podle platných norem (ponorové zkoušky, testy v korozních komorách a další). Výsledky testů jsou pak porovnávány s komerčními pigmenty běžně dostupnými na trhu (Heucophos, Zinkfosfát).

Za zvolených reakčních podmínek došlo k vzniku jiných typů fosforečnanů kovů vzácných zemin, pravděpodobně proto nebylo dosaženo tak dobrých výsledků v porovnání s komerčními produkty. Naším úkolem je dále optimalizovat podmínky syntézy tak, aby vznikl jednofázový systém a ten pak podrobit dalšímu testování.

Tato práce vznikla s podporou grantu Univerzity Pardubice IG 330006 a výzkumného záměru č. 253100001.

12P-07

ZETA POTENTIAL OF KAOLIN SUSPENSIONS

DANA KUBÁTOVÁ and **JAROMÍR HAVLICA**

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

This work deals with problem of surface charge on high dispersive aluminate silicate systems. Elektrokinetic potential measurements has been carried out by Micromeritics ZETA POTENTIAL ANALYZER 1202. In first step, the proper standard conditions for zeta potential measurement of kaolin in various conditions has been searched:

- type of dispergator
- concentration of electrolyte
- measuring current
- ratio liquid / solid phase

For experiments, the sodium pyrophosphate was used as dispersion agent, concentration of electrolyte was in range $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$. Measuring current was 0.01 A and size distribution of kaolin was modified under 10 μA . In next part, the zeta potential of different kaolin suspensions with variable composition of solid phase - natural kaolin, painter's kaolin, metakaolin or electrolytes with various concentrations of inorganic salts were determined. Achieved concentration dependences served for assessing of the isoelectric points of individual systems.

Influence of various types of cations and anions on stability of colloid dispersions was evaluated by comparison of achieved results, where the electrolyte power plays deciding role.

12P-08

VLIV TENZIDŮ NA POVRCHOVÝ NÁBOJ KOLOIDNÍCH ČÁSTIC STŘÍBRA

ALEŠ PANÁČEK^a, **LIBOR KVÍTEK^a** a **PETR PIKAL^b**

*^aKatedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 26, 77146 Olomouc, Česká republika, ^bPrecheza a.s., Dr. E. Beneše 24, 750 62 Přerov, Česká republika
e-mail: xpanacek@ftknw.upol.cz*

V současné době jeví vědecký výzkum a chemický průmysl obrovský zájem o koloidní částice nanometrových rozměrů umožňující svými vlastnostmi vývoj a vytváření nových biosenzorů, chemických senzorů¹ či využití jako substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii². Jednou z nejpoužívanějších možností přípravy koloidních částic kovů je redukce jeho rozpustné soli vhodným redukčním činidlem³.

Každá aplikační oblast, využívající vlastnosti koloidních částic kovů, však klade různé požadavky na jejich vlastnosti a strukturu. Jednou z aplikačně důležitých vlastností koloidních částic je hodnota zeta potenciálu, vypovídající o jejich povrchovém náboji. Pro mnohé aplikace je nutné vhodně změnit tento povrchový náboj, což je možné např. adsorpcí nabitých či neutrálních částic – nejlépe povrchově aktivních látek (PAL).

Metoda přípravy koloidních částic stříbra používaná na našem pracovišti redukcí komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$

pomocí hydrochinonu poskytuje částice s negativním povrchovým nábojem o hodnotě zeta potenciálu cca -13 až -20 mV. Přídavkem různých typů PAL se podařilo změnit tento povrchový náboj nejen v jeho hodnotě, ale i v jeho absolutní poloze. V případě použití kationického tenzidu CTAB (cetyltrimethylamonium bromid) se původní záporné hodnoty zeta potenciálu posouvají do oblasti hodnot kladných okolo $+35$ mV. Anionický tenzid cetylsíran sodný (SHS) naopak snižuje hodnotu zeta potenciálu až na cca -35 mV. Neionický tenzid Tween 80 má pak tendenci udržovat hodnotu zeta potenciálu okolo nulové hodnoty v intervalu $+5$ až -5 mV.

LITERATURA

1. Ducamp-Sanguesa C., Herrera-Urbina R., Figlarz M.: *J. Solid State Chemistry* 100, 272 (1992).
2. Moskovits M.: *Rev. Mod. Phys.* 57, 783 (1985).
3. Kvítek L., Pucek R., Píkal P. *et al.*: *Acta UPOL, Chemica* 38, 33 (1999).

12P-09

PŘÍPRAVA KOLOIDNÍCH ČÁSTIC STŘÍBRA
CHEMICKOU REDUKCÍ STŘÍBRNÉ SOLI

ROBERT PRUCEK^a, LIBOR KVÍTEK^a
a **RADKO NOVOTNÝ^b**

^a*Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká Republika,*
^b*Pracoviště mikroskopických metod, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, I. P. Pavlova 35, 771 26 Olomouc, Česká Republika*
e-mail: prucek@prfnw.upol.cz

Částice nanometrových rozměrů přitahují značný zájem jak ze strany vědecko-výzkumných tak i průmyslových oblastí. Příčinou zvýšeného zájmu jsou specifické vlastnosti (optické, katalytické, aj.), jejichž využití je důležité například pro vývoj a vytváření nových biosenzorů, chemických senzorů či substrátů pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii¹. Snadná příprava a vhodné vlastnosti koloidních částic stříbra jsou důvodem značného použití tohoto kovu v uvedených oblastech. Nejčastěji používaným způsobem přípravy koloidních částic stříbra je redukce chemická.

Výše uvedené specifické vlastnosti, ať již částic stříbra nebo částic jiných kovů, jsou závislé na jejich velikosti. Proto je jedním z nejdůležitějších úkolů v této oblasti výzkumu vývoj metod, které by umožňovaly cíleně ovlivňovat jak velikost částic tak i distribuci jejich velikostí. Jisté možnosti cílené přípravy nabízí reakční systém v němž redukováné stříbrné ionty přichází z roztoku, kde jsou vázány ve vhodném komplexu. Výsledky získané při studiu redukce komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ukazují na možnost cíleného ovlivnění velikosti částic stříbra změnou koncentrace siřičitanu a změnou typu použité redukční látky².

Dalším faktorem, jež má vliv na proces tvorby stříbrných částic a tedy i na jejich velikost, je koncentrace stříbrné soli v reakčním systému. Při redukci komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ hydrochinonem ($2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}) lze změnou koncentrace AgNO_3 v intervalu od $2.5 \cdot 10^{-4}$ do $0.5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}

měnit velikost vznikajících částic stříbra v rozmezí od 220 nm do 120 nm. (velikost částic měřena metodou dynamického rozptylu světla).

LITERATURA

1. Doering W. E., Nie S. M.: *J. Phys. Chem. B* 106, 311 (2002).
2. Kvítek L., Pucek R., Píkal P., Novotný R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Chemica* 38, 33 (1999).

12P-10

VLIV PECNÍ ATMOSFÉRY NA VYPAŘOVÁNÍ
BINÁRNÍ TAVENINY

JITKA POKORNÁ

Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika
e-mail: jitka.pokorna@vscht.cz

Vypařování tavenin byla již v minulosti věnována nemalá pozornost, přesto je stále aktuálním tématem, zejména z hlediska popisu mechanismů a kinetiky vlastního děje. Proto bylo experimentální stanovení zaměřeno na detailní popis těkání binární skloviny ze systému $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Pro tyto účely bylo připraveno sklo s obsahem 34 hm. % Na_2O . Byly zjišťovány hmotnostní ztráty těkáním za izotermních podmínek v proudící atmosféře (rychlost proudění 3.25 m s^{-1}) dusíku, kyslíku a oxidu uhličitého a v těchto atmosférách sycených vodní parou (parciální tlak vodní páry, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31.17 \text{ kPa}$). Stanoveny byly jak časové závislosti v rozmezí 2–10 hodin při 1200 a 1300 °C, tak teplotní závislosti hmotnostních úbytků po šesti hodinové expozici při teplotách 1200–1400 °C. Pozornost byla věnována i vlivu změny parciálního tlaku vodní páry obsažené v atmosféře na velikost hmotnostních ztrát vypařováním. Bylo zjištěno, že druh atmosféry výrazně ovlivňuje hmotnostní úbytky vypařováním. Z naměřených dat bylo rovněž stanoveno, že časové závislosti (v rozmezí 2–10 hod.) hmotnostních ztrát v suchých atmosférách lze pokládat za lineární. Dále lze říci, že přítomnost vodní páry v proudící atmosféře zvyšuje hmotnostní úbytky těkáním.

12P-11

SPECIÁLNÍ DRUH KOROZNÍHO NAPADENÍ –
NITKOVÉ NAPADENÍ

DAVID VESELÝ, PETR KALENDA
a **JAROSLAV HOLEČEK**

Ústav polymerních materiálů, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10, Pardubice, Česká republika
e-mail: david.vesely@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz, holeczek@atlas.cz

Speciální a zřídka se vyskytující napadení, které vzniká pod

ochrannými, poněkud organickými povlaky, a které nepronikají do hloubky kovu a sleduje jeho povrch se podle charakteristického tvaru nazývá korozní napadení nitkové¹. Mezi nejčastěji takto napadané materiály se řadí hořčík, hliník a ocel^{2,3}. Jeho příčinou je proniknutí korozního prostředí ke kovu ojedinelým pórem v povlaku. Pro pomalý průběh korozního prostředí vzniká poměrně malé množství korozních produktů, které odtrhávají povlak od kovu v místě nejmenší soudružnosti. Korozní prostředí je přiváděno na čelo korozních produktů přes vzniklé korozní produkty⁴. Křivolaký směr, kterým napadení postupuje, nasvědčuje tomu, že jsou napadána místa s nejmenší přilnavostí⁵. Jelikož toto napadení neproniká do hloubky kovu, nejedná se o napadení z korozního hlediska nebezpečně. Způsobuje však velmi znatelné estetické vady, zejména pod snímacími laky.

Jestliže průnik prostředí povlakem je intenzivní, vzniká větší množství korozních produktů, které mohou odtrhávat povlak po celém svém obvodu. Kov je pod povlakem napadán na větších plochách a tvoří se puchýře např. na nátěru, které při velké tlaku korozních zplodin praskají.

Nitky korozních produktů narůstají do šíře i v závislosti na čase, takže po určité době přechází napadení na nerovnoměrné.

LITERATURA

1. Bautista A.: Prog. Org. Coat. 28, 49 (1996).
2. Haagen H., Rihm K. H.: Farbe und Lacke 96, 509 (1990).
3. einrich M., Haagen H., Schuler T.: Farbe und Lacke 100, 249 (1994).
4. Funke W.: Prog. Org. Coat. 9, 29 (1981).
5. Kalenda P., Petrášek M.: Macromol. Symp. 187, 387 (2002).

12P-12

MOŽNOSTI APLIKACE CITRONANU ZINEČNATÉHO A VÁPENATÉHO V ANTIKOROZNÍCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

JAROSLAV HOLEČEK^a, DAVID VESELÝ^b
a **PETR KALENDA^a**

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: holeczech@atlas.cz, david.vesely@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz

Organické inhibitory koroze se používají pro ochranu materiálů a zařízení, které jsou v přímém kontaktu s korozním médiem jako je voda nebo roztoky kyselin, přidávají se do lubrikantů, nebo dokonce do balících fólií, ze kterých odtékávají a následně se usazují na chráněném substrátu a poskytují tak protikorozní ochranu. V poslední době vzrůstá jejich použití v nátěrových hmotách, hlavně u vodouředitelných nátěrových hmot, kde se někdy vyskytovaly problémy s kompatibilitou nebo účinností tradičních antikoročních pigmentů.

Orthofosforečnan zinečnatý je významným zástupcem anorganických antikoročních pigmentů aplikovaných v organických povlacích. Jeho velice malá rozpustnost a

poměrně poměrně dlouhá doba dosažení efektivní koncentrace fosforečnanového aniontu v elektrolytu přítomného na rozhraní substrát – organický povlak způsobuje nedostatečnou inhibici koroze v jejím ranném stádiu. Jednou z možností zlepšení účinnosti takových systémů je přidavek doplňkového inhibitoru koroze, nejčastěji organického. Synergického efektu je dosaženo v případě, kdy malý přídavek doplňkového inhibitoru, který je rozpustnější než orthofosforečnan zinečnatý, upraví složení elektrolytu tak, aby byl korozní proces dostatečně potlačován již v počátečním stadiu. Vliv některých derivátů kyseliny citronové na antikoroční účinnost povlaků s obsahem orthofosforečnanu zinečnatého je tématem tohoto příspěvku.

12P-13

VLASTNOSTI METALLOČENŮ JAKO SIKATIV PŘI TVORBĚ ORGANICKÝCH POVLAČŮ

JAROSLAV HOLEČEK^a, MARTIN PAVLIŠTA^b
a **PETR KALENDA^a**

^aOddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bVýzkumné centrum, Nové a perspektivní anorganické sloučeniny a materiály, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: holeczech@atlas.cz, petr.kalenda@upce.cz, martin.pavlista@upce.cz

Cílem práce je studium metalocenových komplexů, které mají potenciální katalytický účinek pro sikativaci organických povlaků. Metalloceny, obsahující jako centrální atom snadno oxidující přechodný kov a na cyklopentadienových (Cp) kruzích elektronodonorné substituenty, se jeví jako vhodná ekologická náhrada za doposud komerčně používané kobaltnaté soli. V poslední době totiž roste poptávka po produktech s nízkou toxicitou. Akutní toxicita, ekotoxikologické chování a otázky týkající se nakládání s budoucím odpadem mimo jiné určují vývoj nových produktů a výběr materiálů; proto bychom se měli vyvarovat použití kovů jako olovo, chrom, baryum, kobalt, arsen, nikl a dnes i zinek.

Vliv koncentrace katalyzátoru a vliv substituentů vázaných na Cp kruzích na průběh a rychlost zasychání organických povlaků bude u připravených sloučenin diskutována. Stejně tak bude diskutováno i působení těchto sloučenin na fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrů, odolnost nátěrů vůči povětrnostním podmínkám, které jsou simulovány solnou a kondenzační komorou. Získané výsledky budou porovnány s komerčně nejběžněji používanými sikativy.

Tato práce vznikla s podporou interního grantu Univerzity Pardubice IG 330004.

12P-14
THE INFLUENCE OF MINERALIZER ON THE
MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL (MA-SPINEL)
SYNTHESIS

B. PLEŠINGEROVÁ^a, N. ŠTEVULOVÁ^b, G. SUČIK^a,
and J. TRPČEVSKÁ^a

^aFaculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic, ^bFaculty of Civil Engineering, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic

e-mail: beatrice.plesingerova@tuke.sk

MA-spinel is formed by solid-state reaction from aluminium and magnesium oxides mixture at a temperature in range of 1 450 °C–1 750 °C. Reaction rate and conversion degree depend on the temperature, the particle size of the initial powdered mixture and on the mineralizer addition. In accordance with literature data, the mineralizer addition in this system changes the mechanism of synthesis from a diffusion-controlled process^{1,2} to mass transfer in gaseous phase^{3,4}.

In the work, the influence of the mineralizer addition of 1 % AlF₃ on the conversion degree to MA-spinel from Mg and Al oxides mixture containing particles with particle size under 40 µm was studied. The conversion degree to spinel after 15 and 240 minutes of heating at a temperature of 800 °C and of 1 000 °C, respectively, was determined by chemical and X-ray diffraction analysis.

The results indicate the low conversion degree at temperatures of 800 °C (17%) and 1 000 °C (35%) at the time of heating of the initial mixture without mineralizer of 240 minutes. The mineralizer addition in the initial mixture speeds up the synthesis to MA-spinel at both followed temperatures. The conversion degrees of 29,8 % and 91 % were determined during heating time of 15 minutes of mixture with mineralizer addition at temperatures of 800 °C and 1 000 °C.

This work is supported by the Slovak Grant Agency for Science (Grant No. 1/0350/03).

REFERENCES

1. Hlaváč J.: Proceedings of the 4th Int.Symphosium on the Reactivity of Solids. Amsterdam 1960, Elsevier Publ. Co, 129 (1961).
2. Evans R. M.: American Ceramic Society Bulletin 72 (4), 59 (1993).
3. Bakker W. T., Lindsay J. G.: Ceramic Bulletin 46 (11), 1094 (1994).
4. Chen S-K., Cheng M-Y., Lin S-J.: Journal American Ceramic Society 85 (3), 540 (2002).

12P-15
STUDIUM SMÁČIVOSTI POVRCHU KŘEMÍKOVÝCH
MATERIÁLŮ

LIBOR KVÍTEK a JANA VOJTĚCHOVSKÁ

Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká Republika
 e-mail: kvitek@aix.upol.cz

Soudobé materiálové technologie, využívané mimo jiné v oblasti medicíny či elektrotechnice, jsou významně závislé na čistotě používaných vstupních materiálů a to jak z hlediska jejich obecných fyzikálně chemických charakteristik tak i z hlediska stavu jejich povrchu. Typickým případem je právě oblast výroby polovodičových součástek, kde na vstupní materiál – vysoce čisté křemíkové destičky, jsou kladeny ohromné nároky nejen z hlediska chemické čistoty Si ale i z hlediska vysoké čistoty povrchu těchto destiček. Při jejich výrobě ať už klasickou technologií řezání diamantovými kotouči, tak i progresivní technologií řezání drátem, dochází k výraznému znečištění povrchu nařezaných destiček. Před jejich dalším použitím je tak nutno provést další technologické operace, vedoucí k odstranění povrchových nečistot adsorbovaných při vlastním procesu řezání¹.

Optimalizace technologie čistících procesů není možná bez důkladné znalosti stavu povrchu čištěného materiálu. Tento příspěvek je proto věnován studiu stavu povrchu křemíkových destiček vyrobených technologií řezání drátem, zaměřenému zejména na studium jeho smáčivosti podle Zismannovy metody². Pro vlastní měření smáčivosti Si destiček ve vybraných rozpouštědlech (voda, glycerol, ethylenglykol, benzylalkohol, cyklohexanol a *n*-amylalkohol) byla využita Wilhelmyho metoda vyvažování destičky v dynamickém provedení. Naměřené hodnoty kontaktního úhlu pro tento materiál ve srovnání s leštěným povrchem Si vykazují efekty spojené velmi pravděpodobně s drsností povrchu Si destičky vzniklé při vlastním procesu řezání. Zjištěná hodnota kritického povrchového napětí kapaliny dokonale smáčejíci povrch je tak pro neupravenou řezanou destičku Si významně vyšší (35.7 mN m⁻¹) než pro vyleštěný povrch stejného materiálu (27.7 mN m⁻¹).

LITERATURA

1. Black A. B., Liu A. H., Jiang L. T., Hymes D.: Solid State Technol. 43, 96 (2000).
2. Kwok D. Y., Neumann A. W.: Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 161, 31 (2000).

12P-16
VPLYV MOLYBDÉNU NA REAKTIVITU
RÝCHLOCHLADENÝCH AMORFNÝCH KOVOVÝCH
PÁSOV V PROSTREDÍ MINERÁLNÝCH KYSELÍN

FRANTIŠEK KALAVSKÝ, ADAM KOŠTURIÁK
a JÁN NOVÁK

*Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
 Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika
 e-mail: kalavsky@kosice.upjs.sk*

Kovové sklá, t. j. amorfné kovové pásy pripravované extrémne rýchlym ochladzovaním taveniny na rotujúcom kovovom kotúči, majú pre svoje výnimočné vlastnosti sú predmetom trvalého záujmu teórie a nachádzajú uplatnenie v technickej praxi. V elektrotechnike sa používajú najmä na výrobu toroidných jadier, ktoré slúžia na transformáciu a prenos elektrickej energie. Za účelom obmedzenia vírvej zložky a magnetizačných strát je v toroidných jadrách vhodné pokrývať kovové pásy elektroizolačnou vrstvou.

Sú to tenké povrchové vrstvy, ktoré plnia úlohu antikorošného, elektroinštaláčného a magnetostimulačného prostriedku v toroidných jadrách. Tieto slúžia na transformáciu a prenos elektrickej energie. Elektrotechnické povlaky sa vytvárajú máčaním kovových pásov v nanášacích roztokoch a nasledujúcim vypaľovaním. Roztoky pozostávajú zo zmesi kyseliny boritej, ortofosforečnej a ich alkalických, vodorozpustných solí a prímiesí ďalších látok organickej a anorganickej povahy.

Najreaktívnejšou zložkou nanášacích roztokov sú minerálne kyseliny, ktoré v priebehu vytvárania povlakov reagujú s povrchom kovových pásov. Tým dochádza k zmene chemických vlastností povrchov a teda aj makroskopických magnetických charakteristík, ktoré sa využívajú v technickej praxi.

V snahe určiť podmienky pokrývania kovových pásov reaktívnym typom elektrotechnických povlakov sme študovali rýchlosť a mechanizmus interakcie amorfných kovových $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_x(\text{SiB})_y$ pásov, kde obsah Mo je 2 až 8 at % v prostredí minerálnych kyselín (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3). Reakcia sa realizovala pri teplote 25 ± 0.1 °C. Vzorka kovových pásov sa upevnila na laboratórne miešadlo, ktoré rotovalo rýchlosťou 180 ± 10 otáčok s^{-1} . Za prítomnosti dostatočného nadbytku oxidačného činidla, reakcia prebiehala ako pseudomonolekulová a bola vyjadrená priamkovou závislosťou stupňa konverzie od reakčného času.

Záverom je potrebné konštatovať, že Mo ako metalizujúci prvok v podstatnej miere zvyšuje antikorošné vlastnosti amorfných kovových zliatin.

12P-17
PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH OXIDŮ MECHANICKOU
AKTIVACÍ

JANA LUXOVÁ a MIROSLAV TROJAN

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-
 technologická, Univerzita Pardubice, náměstí Čs. legií 565, 532
 10 Pardubice, Česká republika
 e-mail: Jana.Luxova@upce.cz*

Klasická cesta prípravy pigmentů spočívá ve vysokoteplotní kalcinaci výchozích směsí v elektrické peci, což je z ekonomického hlediska velmi náročné.

Výzkum anorganických pigmentů na katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice je zaměřen na vývoj nových typů anorganických pigmentů, jež by byly z ekologického hlediska neškodné, ale také na nové způsoby jejich přípravy. Jedním z nových způsobů přípravy je i mechanická aktivace, která spočívá v intenzivním mletí surovin. Tato tematika souvisí s mechanochemii dispersních soustav označované v německé literatuře jako tribochemie¹.

Práce je tedy zaměřena na nalezení nového způsobu přípravy pigmentů, zejména směsných oxidů či spinelů, neboť tyto pigmenty se řadí do skupiny vysokoteplotních pigmentů, které mají v současné době univerzální uplatnění.

Konkrétně byly mechanochemicky aktivovány směsi výchozích surovin, jež obsahovaly např. ionty Zn^{2+} , Mg^{2+} a Fe^{3+} , přičemž jako zdroj Fe^{3+} byly použity Fe_2O_3 , FeOOH , Fe_3O_4 či odpadní železité kaly. Tyto výchozí směsi byly mlety na planetárním mlýnu typu Fritsch Pulverisette po různou dobu, přičemž byly odebírány vzorky v 10 min. resp. 1 hod. intervalech. Celková doba mletí byla 90 min resp. 10 hod. Takto aktivované vzorky byly dispergovány v organickém pojivovém systému z důvodu stanovení barevných vlastností v systému CIEL*a*b*. Za tímto účelem byl použit přístroj spektrokolorimetr MiniScan MS/S (Hunterlab, USA).

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/01/D134.

LITERATURA

1. Heinicke G., Hennig H.-P., Linke E., Steinike U., Thiessen K. P.: *Tribochemistry*. Akademie-Verlag Berlin 1984, Verlag Mir, Moscow 1987.

12P-18
SMĚSNÉ OXIDY POUŽÍVANÉ K OCHRANĚ PŘED
KOROZÍ

JANA LUXOVÁ a MIROSLAV TROJAN

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-
 technologická, Univerzita Pardubice, náměstí Čs. legií 565, 532
 10 Pardubice, Česká republika
 e-mail: Jana.Luxova@upce.cz*

Ekologická problematika týkající se některých prvků, které jsou dnes z hygieno-ekologického hlediska označené za toxické, nepostihla jen některé chemické obory. Otevřel se tím prostor pro výzkum a vývoj nových materiálů, jež by byly z uvedeného

hlediska přístupné. Týká se to zejména hledání nových spotřebních materiálů.

V našem případě se jedná o vývoj nejen nových typů nátěrových hmot, ale především také nových antikorozičních pigmentů, neboť donedávna byly antikoroziční pigmenty založeny na bázi sloučenin olova a šestimocného chrómu.

Naše pracoviště se zabývá vývojem nových antikorozičních sloučenin na bázi spinelových a fosforečnanových pigmentů¹. Tématiku spinelů katedra anorganické technologie Univerzity Pardubice studuje již dlouhou dobu.

V současné době se testují nové typy antikorozičních pigmentů na bázi směsných oxidů resp. spinelů, které svou strukturou odpovídají např. ferritům. Jedná se např. o $ZnFe_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ či další směsné oxidy např. SrO a Fe_2O_3 či CaO a Fe_2O_3 .

Tyto pigmenty byly připraveny klasickou cestou, tj. vysokoteplotní syntézou. Za účelem zjištění antikoroziční účinnosti testovaných sloučenin byly použity normované metody, např. korozní testy v korozním diagnostickém přístroji². Z důvodu porovnání antikoroziční účinnosti byly testované pigmenty srovnávány s komerčně vyráběnými antikorozičními pigmenty jako standardy (Heucophos, Tonaphos, MolyWhite).

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 104/01/D134.

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Otmer Enc. Of Chem. Technol.*, Vol. 19, John Wiley&Sons, Inc. New York 1996.
2. ČSN EN ISO 6270-1, ČSN ISO 6988.

12P-19

VÝZKUM A VÝVOJ TECHNOLOGIE ALFA MODIFIKACE HEMIHYDRÁTU SÍRANU VÁPENATÉHO

LUKÁŠ HORA^a, JOSEF KOZLER^a, JAROMÍR NOVÁK^a a FRANTIŠEK ŠKVÁRA^b

^aVýzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Revoluční 84, Ústí nad Labem, Česká republika, ^bVysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Praha, Česká republika
e-mail: lukas.hora@vuanch.cz, skvaraf@vscht.cz

Sádrovce v současné době v České republice produkují chemické a sklářské provozy většinou při neutralizaci kyseliny sirové a tepelné elektrárny při mokřím způsobu odsířování spalín. Část produkce je zpracovávána kalcinací na sádru a v cementárnách nebo je využívána k rekultivacím. Alfa sádra se v současné době v České republice nevyrábí. Její veškerá potřeba je kryta dovozem.

Cílem projektu je vyvinout technologii výroby alfa sádry s co nejlepšími užitnými vlastnostmi, ze které bude možné připravovat sádrové výrobky vysoké kvality.

Zaměřili jsem se na dva způsoby přípravy alfa sádry – tlakový způsob v autoklávu a beztlakový způsob v roztoku solí. V autoklávu připravujeme alfa sádru ve vodní suspenzi sádrovce i v prostředí nasycené vodní páry. Při beztlakovém

způsobu používáme směsného roztoku solí $CaCl_2$, $MgCl_2$ a KCl .

Klíčovými parametry výrazně ovlivňujícími vznik alfa sádry je poměrně hodně a velmi závisí na původu výchozího sádrovce. Jedná se především o reakční teplotu, použití a způsob aplikace vhodného aditiva, ale také koncentraci suspenze sádrovce.

Vyhodnocování jednotlivých experimentů jsme prováděli v první fázi pomocí mikroskopických metod, spojených s počítačovou analýzou obrazu. Vznik hemihydrátu byl ověřován RTG spektrální analýzou. V další fázi jsme sledovali chování vyrobené alfa sádry při zpracování na sádrové odlitky pomocí modifikovaných normovaných metod. Byly sledovány reologické vlastnosti sádrových kaší v souvislosti s použitými plastifikátory a zejména pevnosti odlitého tělíska v tlaku.

Nejkvalitnější připravené alfa sádry dosahovali po zpracování na odlitky pevností v tlaku až 50 MPa při použití vodního součinitele 0.27.

Tato práce vznikla s podporou grantu MPO ČR ev. č. FF-P/072.

12P-20

ORGANOMODIFIKOVANÉ MEĎNATÉ FORMY ZSM5

MÁRIA REHÁKOVÁ^a, STANISLAVA NAGYOVÁ^b a SILVIA ČUVANOVÁ^a

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^bKatedra fyziky, Elektrotechnická fakulta, Technická Univerzita, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika
e-mail: rehakova@kosice.upjs.sk, cuvanova@kosice.upjs.sk, Stanislava.Nagyova@tuke.sk

Organomodifikované meďnaté formy syntetických zeolitov sú zaujímavé z hľadiska katalýzy. V tejto etape štúdia sme sa zamerali predovšetkým na meďnaté formy syntetického zeolitu ZSM5 s obsahom etyléndiamínu (en), a to z hľadiska rôznych alternácií syntézy a štúdia vlastností získaných zeolitických produktov. Základným mechanizmom interakcie meďnatej formy s etyléndiamínom je tvorba komplexného kationu $[Cu(en)_x]^{2+}$. Výsledný produkt je silne ovplyvňovaný podmienkami syntézy. Vplyv experimentálnych podmienok sa prejavil na zložení a obsahu etyléndiamínu, ako aj vlastnostiach, vrátane farieb konečných produktov (rôzne odtiene svetlomodrej a svetlofialovej farby, samotný Cu-ZSM5 bez etyléndiamínu bol svetlozelený).

Rozdielnosť zosyntetizovaných meďnatých foriem s obsahom en bola potvrdená CHN analýzami, elektrónovou mikroanalýzou, EDS, XPS, RTG práškovou difrakčnou analýzou, IČ, NMR a štúdiom morfológie¹. Metódy termickej analýzy – TG, DTG a DTG, ako aj kombinácie termickej analýzy a hmotnostnej spektroskopie² významne prispeli k charakterizácii týchto produktov. Rozkladný proces zeolitických produktov s obsahom etyléndiamínu bol charakterizovaný vznikom veľkého spektra látok s vyššou molekulovou hmotnosťou v dôsledku katalytického účinku silikátového povrchu.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/8049/01.

LITERATÚRA

1. Reháková M., Wadsten T., Nagyová S., Bastl Z., Briančin J: J. Incl. Phenom. 39, 1-2, 181 (2001).
2. Jesenák K., Kubinec R.: J. Therm. Anal. 67, 207 (2002).

12P-21

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI VYSOKOTEPLTNÍHO SUPRAVODIČE Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 2223 DOPOVANÉHO CESIEM

**VÍT JAKEŠ, DAGMAR SÝKOROVÁ
a OLGA SMRČKOVÁ**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav anorganické chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

e-mail: vit.jakes@seznam.cz

Substitucí heterovalentních prvků za prvky přítomné ve vysokoteplotní supravodivé fázi $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (tzv. fáze 2223, kritická teplota $T_c = 110$ K) lze modifikovat její vlastnosti. Tímto způsobem je možné měnit kritickou proudovou hustotu změnou množství pinningových center nebo ovlivnit kritickou teplotu změnou oxidačního stavu mědi případně změnou množství kyslíku.

V práci byl sledován vliv přídavku cesia na vlastnosti vysokoteplotní supravodivé fáze 2223. Vzorky nominálního složení $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,5}\text{Cu}_{3,5}\text{Cs}_x\text{O}_z$, kde $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ a $1,6$, byly připraveny reakcí v pevné fázi. Jejich supravodivé vlastnosti byly charakterizovány měřením teplotních závislostí odporu, kritické proudové hustoty a dynamické susceptibility, jejich fázové složení pomocí RTG difrakce a v elektronovém mikroskopu byla pozorována mikrostruktura.

Po přídavku cesia bylo pozorováno zvýšení podílu fáze 2223, avšak vliv přídavku na kvalitu mikrostruktury nebyl jednoznačně prokázán. Kritické teploty všech vzorků se pohybovaly v intervalu 104 až 110 K. Kritická proudová hustota výše dopovaných vzorků se zhoršovala s rostoucím množstvím dopantu, nicméně bylo pozorováno výrazné zlepšení transportních vlastností supravodiče po přídavku nižšího množství cesia ($x = 0,2$ a $0,4$). Zlepšení kvality slabých spojů bylo ověřeno i měřením dynamické susceptibility, která je závislá nejen na množství supravodivé fáze, ale i na kvalitě její mikrostruktury. Na teplotní závislosti její reálné složky jsou patrné dva přechody, přechod při vyšší teplotě se připisuje supravodivému přechodu uvnitř zrn, při nižší teplotě přechodu mezi zrny. V ideálním případě by tyto dvě teploty měly splynout v jeden signál. Z měření susceptibility vyplynulo, že nejlepší slabé spoje má právě vzorek s $x = 0,4$, vzorek s nejvyšší dosaženou kritickou proudovou hustotou.

Tato práce vznikla s podporou projektu MŠM 22310002.

12P-22

VLASTNOSTI SUPRAVODIČE Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O DOPOVANÉHO LITHIEM

**DAGMAR SÝKOROVÁ, OLGA SMRČKOVÁ
a VÍT JAKEŠ**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav anorganické chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

e-mail: Dagmar.Sykorova@vscht.cz

Vlastnosti vysokoteplotních oxidových supravodičů může ovlivnit přítomnost dopujících prvků. V systému Bi-Sr-Ca-Cu-O je to zejména vliv na kinetiku vzniku vysokoteplotní fáze Bi-2223 s kritickou teplotou $T_c = 110$ K nebo zvýšení flux pinningu a tím zlepšení transportních vlastností. Heterovalentní příměsi mohou mít vliv na koncentraci nositelů náboje ovlivněním oxidačního stavu mědi, resp. obsahu kyslíku. V bismutovém systému byla vedle částečné substituce bismutu olovem, která výrazně podporuje tvorbu fáze Bi-2223, studována celá řada dalších substitucí ovlivňujících supravodivé vlastnosti fáze Bi-2212 ($T_c = 80$ K), v menší míře pak fáze Bi-2223.

Tato práce se zabývá sledováním vlivu přítomnosti lithia na supravodivé vlastnosti vzorku nominálního složení $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,5}\text{Cu}_{3,5}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,8$). Vzorky byly připraveny reakcí v pevné fázi z příslušných oxidů, resp. uhličitánů. Byly charakterizovány měřením teplotních závislostí elektrického odporu, kritické proudové hustoty a magnetické susceptibility. Fázové složení bylo určeno RTG analýzou a u vybraných vzorků byla elektronovým mikroskopem sledována jejich mikrostruktura. Kritické teploty se pohybovaly v intervalu 104,0–110,5 K. Vyšší T_c než nedopovaný vzorek měl vzorek obsahující malé množství Li ($x = 0,2$). Se stoupajícím množstvím lithia T_c klesala a zároveň rostla šířka supravodivého přechodu ΔT , což naznačuje zhoršení kvality slabých spojů mezi zrny. To se projevilo také na klesajících hodnotách kritických proudových hustot vzorků s vyšším obsahem lithia.

Snímky mikrostruktury zřetelně ukázaly nárůst zrn u dopovaných vzorků ve srovnání se vzorkem bez lithia. RTG difrakční analýzou byla zjištěna ve všech vzorcích přítomnost fází Bi-2212, Bi-2223 a malá množství dalších směsných oxidů. Podíl fáze Bi-2223 u dopovaných vzorků vzrostl až na 95 % ve srovnání s nedopovaným vzorkem, který obsahoval 81 % fáze Bi-2223. Toto zvýšení lze připisat vlivu Li_2CO_3 s nižší teplotou tání (732 °C), který zřejmě umožnil částečné natavení fáze Bi-2212 potřebné ke vzniku fáze Bi-2223.

Tato práce vznikla s podporou projektu MŠM 22310002.

12P-23
DATABASE FOR PHASE EQUILIBRIA
CALCULATIONS OF LEAD-FREE SOLDERS SYSTEMS

ALEŠ KROUPA^a, ADÉLA ZEMANOVÁ^b,
and JAN VŘEŠTAL^b

^a*Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of Czech Republic, Žitkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic,* ^b*Institute of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic*
e-mail: adel_zeman@yahoo.co.uk

Thermodynamic modelling of phase equilibria in systems for perspective lead-free solders represents first necessary step for development of new lead-free soldering materials being the basis for estimation of surface tension and viscosity of this materials and the starting point in evaluation of interaction between solder material and substrate.

The first step performed in this work included testing and verification of literature data¹⁻⁸ for phase equilibria in 13 binary systems and 4 ternary systems of metals Ag, Bi, In, Pd, Sn, and Zn. Database created in this work in the Thermo-Calc database format⁹ based on SGTE G-values for pure elements¹⁰ represents reliable consistent base for further tests and extension. Authors express their thanks to dr. Kattner, dr. Malakhov, prof. Ishida and prof. Mikula for their help making presented data available.

This work is supported by the COST projects Nos. OC 531.001 and OC 531.002 of Ministry of Education of Czech Republic.

LITERATURE

1. Lee B.-J., Oh Ch.-S., Shim J.-H.: *J. Electron. Mater.* 25, 983 (1996).
2. Cui Y., Liu X. J., Ohnuma I., Kainuma R., Ohtani H., Ishida K.: *J. Alloys Comp.* 320, 234 (2001).
3. Moser Z., Gasior W., Pstrus J., Zakulski W., Ohnuma I., Liu X. J., Inohana Y., Ishida K.: *J. Electron. Mater.* 30, 1120 (2001).
4. Ohtani H., Satoh I., Miyashita M., Ishida K.: *Mat Trans.* 42, 722 (2001).
5. Cui Y., Ishihara S., Liu X. J., Ohnuma I., Kainuma R., Ohtani H., Ishida K.: *Mat. Trans.* 43, 1879 (2002).
6. Malakhov D. V., Liu X. J., Ohnuma I., Ishida K.: *J. Phase Equil.* 21, 514 (2000).
7. Jiang Ch., Liu Z.-K.: *Metall. Mater. Trans.* 33 A, 3597 (2002).
8. Ghosh G., Kantner C., Olson G. B.: *J. Phase Equil.* 20, 295 (1999).
9. Sundman B.: *Thermo-Calc. Royal Institute of Technology S-100 44, Stockholm, Sweden* 1997.
10. Dinsdale H.: *CALPHAD* 15, 317 (1991).

12P-24
IMPROVEMENT OF THERMAL STABILITY
OF INORGANIC PIGMENTS

HANA STRÍTECKÁ^a and PETRA ŠULCOVÁ^b

^a*Department of Military Hygiene, Purkyně Military Medical Academy, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Czech Republic,* ^b*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology University of Pardubice, Square Čs.Legii 565, 53210 Pardubice Czech Republic*
e-mail: Stritecka@pmfhk.cz, Petra.Sulcova@upce.cz

Nowadays when all environmental norms are stricter, some of common pigments, which are beautifully coloured, but they contain nature heavy metals are now non-acceptable. When stop using these elements we will lose 28 % of colour inorganic pigments. The next problem is Cr³⁺, which is not found harmful. Trivalent chromium is used as a source for the preparation of the majority of chromium containing inorganic pigments. One can expect that at high calcination temperatures, in the presence of oxygen and alkalis, some small quantities of hexavalent chromium can be formed. If chromium in any oxidation state were put into the same category of "harmful" metals as lead and cadmium, 38 % from the CICIP classified pigments could not be used. There is a question: how to solve these problems? One of the way, how to conserve contemporary pigments can be the preparation of the inclusion pigments. Inclusion pigment is the system of two phases. There are no chemical structures between these two phases. The whole system holds together only on the base right spherical arrangement (i.e. Van der Waals power and dipole moment). The formation of inert matrix and the inclusion of the colouring particles generally take place in a solid phase reaction. Inclusion pigments consist of transparent crystal (inert matrix) of glaze stable substance, which protects encapsulating (in our case) inorganic, water-free coloured compounds as discrete phase. Firstly inclusion pigments from silicon dioxide and hematite was prepared. Hematite was chosen because Fe³⁺ (red), which is contained in pigment, is reduced to Fe²⁺ (brown) in temperature up to 900 °C. It was easy to monitor if the process of protecting is rewarding. Silica may be considered as a low expensive potential matrix due to its properties and, in particular, sufficient thermal and chemical stability.

12P-25
SYNTÉZA NETRADIČNÍCH ANORGANICKÝCH
PIGMENTŮ PYROCHLOROVÉHO TYPU

MIROSLAVA JAREŠOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

Podstatou sloučenin nově vyvinutých na našem pracovišti je pyrochlorová mřížka Gd₂Ti₂O₇, případně Sm₂Ti₂O₇, která spolu s příměsemi iontů V⁵⁺ a Ca²⁺ (Mg²⁺) ve vhodném poměru poskytuje pigmenty intenzivní žluté barvy. Již dříve bylo prokázáno, že současné dopování určitým obsahem vápníku

zvyšuje oxidační číslo vanadu rozpuštěného v pyrochloru. Vanad substituující Ti^{4+} v pyrochlorech tvoří V^{4+} , při současném dopování vanadem a vápníkem je převážně V^{5+} .

Pyrochlorová struktura je buňka s fluoritovou strukturou s uspořádanou „sestavou“ kationtů a aniontů, složenou z osmi základních buněk. Pokud pokládáme základní fluoritovou buňku, složenou zde z Ti_2O_4 , za matečný krystal, $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Gd, Sm$) může být pokládán za fluoritový TiO_2 silně dopovaný $LnO_{1,5}$ až do 50 mol %, zanedbáváje uspořádanou sestavu kationtových a aniontových vakancí. $Ln_2Ti_2O_7$ je tedy pokládán za sloučeninu s převládajícími vnějšími defekty, kde kyslíkové vakance vytvořené kompenzací nábojů Ln^{3+} nahrazujícím Ti^{4+} jsou převládajícím efektem. Za použití rentgenové analýzy a stanovením množství V^{5+} a Ca^{2+} (Mg^{2+}) ve filtrátu metodou optické spektrometrie (OES-ICP) bylo potvrzeno, že množství výchozích prvků vanadu a vápníku (hořčíku), které je schopno se zabudovat do pyrochlorové mřížky typu $Gd_2Ti_2O_7$ ($Sm_2Ti_2O_7$), je omezené. Bylo zjištěno, že v případě pigmentů, u kterých je $x = 0.2$, se jednalo o dvoufázový systém.

Výsledky rentgenové analýzy potvrdily, že v případě zabudování iontů V^{3+} ($x = 0.2$) se jedná o dvoufázový systém, kde vedle linií příslušejících kubické plošně centrované mřížce byla nalezena také řada dalších piků, které přísluší prostorově centrovanému tetragonálnímu $GdVO_4$. V případě zabudování Ca^{2+} ($x = 0.2$) byly identifikovány pouze píky odpovídající pyrochlorové struktuře.

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu č. 104/02/1443 GAČR.

12P-26 VLASTNOSTI PIGMENTŮ NA BÁZI DIFOSFOREČNANŮ

ZDEŇKA DOLEŽALOVÁ, MIROSLAV TROJAN
a PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: petra.sulcova@upce.cz*

O kvalitě pigmentů rozhodují jejich fyzikálně-optické, fyzikální, chemické a technologické vlastnosti. Nejdůležitějšími fyzikálně-optickými vlastnostmi pigmentů, na které je kladen důraz v tomto příspěvku, jsou jejich krycí schopnosti a barevnost. S nimi také souvisí některé další vlastnosti jako velikost a tvar pigmentových částic, index lomu atd.. Kvalita pigmentů je tedy značně ovlivňována všemi faktory, které mají vliv na disperzitu částic, tvar, event. jejich krystalický charakter. Jsou to zejména podmínky mletí a kalcinace. Studována byla především závislost barevnosti připravených pigmentů na době jejich mletí. V neposlední řadě nesmí být opomenut vliv chemického složení pigmentu na jeho barevnost a kryvost. Průběh a podmínky kalcinace a mletí jsou na chemickém složení pigmentu též závislé.

V současné době je výzkum na našem pracovišti zaměřen na podvojně difosforečnany dvojmocných kovů. Studované kondenzované fosforečnany typu $M_A^{II}M_B^{II}P_2O_7$ jsou

syntetizovány především tzv. SMS způsobem (suspenní míšení surovin s předpřípravou meziprojektu za středních teplot s následnou kalcinací). Teplotní program kalcinace je určován pomocí metod termické analýzy.

Jedná se o pigmenty, které doplní stávající škálu barev dosud používaných pigmentů a které vykazují antikorozi vlastnosti. Vzhledem k tomu, že neobsahují problémové elementy (viz. rozdělení prvků těžších než Na společností CIBA-Geigy počátkem 90. let), vyhovují zpřísněným ekologickým a hygienickým normám¹.

Tato práce vznikla za podpory grantu IG 330006 Univerzity Pardubice a výzkumného záměru č. 253100001.

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotny M.: *Pigments. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol.* Vol. 17, J. Wiley and Sons Inc., New York 1995.

12P-27 PIGMENTOVÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN TYPU $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

JANA MARTINKOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz*

Vysokoteplotní keramické pigmenty jsou jednou z oblastí výzkumu na katedře anorganické technologie, které je v poslední době věnována velká pozornost. Pigmenty na bázi CeO_2 patří mezi nové netradiční keramické pigmenty, které lze díky jejich vysoké termické a chemické stabilitě označit jako vysokoteplotní pigmenty. Tyto pigmenty poskytují zajímavý barevný odstín v glazuře, který se pohybuje od růžovooranžového až po červenohnědý. Vyznačují se také ekologickou bezproblémovostí, na kterou je kladen značný důraz¹.

Tato práce se zabývá přípravou tohoto typu pigmentu dvěma různými způsoby: - klasickým suchým způsobem přípravy, tzn. výpalem zhomogenizované reakční směsi o požadovaném složení, - přípravou pigmentů na základě dvoustupňového procesu, který spočívá v suspenní přípravě pigmentů. Teploty kalcinace u dvoustupňového procesu jsou nižší, např. 700 až 1100 °C oproti teplotě 1300 °C při klasickém suchém způsobu přípravy pigmentů a tak i energetická náročnost dvoustupňového procesu je podstatně příznivější².

Hlavním cílem práce bylo sledování vlivu způsobu přípravy na pigmentové vlastnosti sloučenin typu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, např. na barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do glazury (10 hm.% pigmentu) G 07091 (Glazura, s. r. o. Roudnice nad Labem, ČR) a objektivně hodnocených pomocí barevných souřadnic systému CIEL*a*b*(1976). K měření barevnosti byl používán přístroj MiniScan (Hunter Lab, USA). Obsah vodorozpustných látek, měrný odpor vodného výluhu a pH vodného výluhu byly další pigmentové vlastnosti, které byly také sledovány.

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu č. 104/02/1443 GAČR.

LITERATURA

1. Šulcová P., Trojan M., Šolc Z.: *Dyes and Pigments* 37, 65 (1998).
2. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol.* Vol. 17, J. Wiley and Sons Inc., New York 1995.

12P-28

SYNTÉZA RUTILOVÝCH PIGMENTŮ

**PETRA ŠIMONOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ,
JAN STUHLÍK a DAGMAR JURČÍKOVÁ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: petra.sulcova@upce.cz*

Katedra anorganické technologie Univerzity Pardubice se zabývá výzkumem barevných anorganických pigmentů a také výzkumem nových způsobů syntézy. Mezi studované pigmenty patří také rutilové pigmenty typu $Ti_{1-(x+y)}M_{A(x)}M_{B(y)}O_2$, kde $M_A = Mn, Ni, Cr$ a $M_B = Sb$, které nacházejí uplatnění nejen při vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur, ale i při aplikacích do nátěrových i stavebních hmot a především do plastů. Rutilové pigmenty jsou založeny na struktuře rutilu – TiO_2 , ve kterém je menší část iontů titanu nahrazena ionty barevných prvků. Tyto pigmenty vynikají chemickou a termickou stabilitou.

Hlavním cílem práce je ověření možnosti použití nových titanových surovin, a to zejména TiO_2 ve formě ananasové a rutilové pasty, dále pak síranu titanylu vznikajícího jako poloprodukt při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem v Precheze, a.s. Přerov, a také titanátu sodného ($Na_2Ti_4O_9$) tak, aby se podařilo dosáhnout sytějších barevných odstínů v porovnání s komerčními pigmenty rutilového typu avšak při nižších teplotách výpalu. Získané produkty jsou testovány z hlediska strukturně-chemických vlastností a základních pigmentově-aplikačních vlastností, tj. ve smyslu jejich použití pro vybarvování běžně vyráběných komerčních glazur a také organických pojivových systémů. Všechny takto připravené aplikace jsou hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIEL*a*b* (1976) a porovnávány s komerčně vyráběnými pigmenty.

Tato práce vznikla za podpory grantu Univerzity Pardubice IG 330006 a grantového projektu č.104/02/1443 Grantové agentury ČR.

12P-29

STUDIUM JÍLOVCŮ CYPRISOVÉHO SOUVRSTVÍ ZE SOKOLOVSKÉ PÁNVE

JAN MARŠÁK a PETR BURYAN

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, Praha 6, 166 28, Česká republika
e-mail: marsakj@vscht.cz, buryanp@vscht.cz*

Mezi nejzajímavější jílové suroviny, které se těží v České republice, patří jílovec cyprisosvého souvrství ze Sokolovské pánve. Cyprisosvé souvrství se technologicky skládá ze tří poloh, makroskopicky od sebe prakticky nerozlišitelných. Jílovec se zpracovávají v rotačních pecích na velmi lehký (expandovaný) granulát (Liapor - dříve pod označením keramzit), který je tepelně izolační, pevný a neškodný i životnímu prostředí.

Expandační vlastnosti jílovců cyprisosvého souvrství závisí na chemické a mineralogickém složení jílovitých surovin. U jednotlivých oxidů je podstatná jejich mineralogická forma, významná je primární zrnitost a plasticita suroviny, bod tavení a slinování, viskozita pyroplastického stavu. Platí, že každá surovina má své charakteristické vlastnosti a musí být zkoumána individuálně vzhledem ke své optimální expandovatelnosti. Jeví se jako nutné získat možnost ovlivňovat expandaci materiálu např. přísady určitých látek. Významně působí na expanzi materiálu rovněž úprava suroviny před vstupem do rotační pece a neméně důležitým parametrem je samotný vypalovací proces v rotační peci.

Při detailním studiu struktury jílovců cyprisosvého souvrství byla využita metoda rentgenové fluorescenční analýzy, která přináší řadu velmi zajímavých poznatků o celkovému složení cyprisosvých jílu. Provedené chemické analýzy identifikovaly v jílovcích velké množství prvků, jde tedy o složitý komplex, který prokazuje při zahřívání v rotační peci značně variabilní chování. Mezi majoritní chemické složky patří křemík, hliník, železo a tavící prvky (Na, K, Ca, Mg). Důležitá je rovněž přítomnost organické fáze v surovině.

Zjištěné rozdíly v koncentracích jednotlivých prvků samy o sobě, ale nedaly příliš jasné vysvětlení pro různé chování jednotlivých vzorků jílu v rotační peci. Je třeba se proto spíše zaměřit na celkové hodnocení složení, tzn. studovat materiál jako celek, který má určité vlastnosti. Vliv jednotlivých složek na proces expanze je stále předmětem výzkumu.

Výzkum je podporován grantem Grantové agentury ČR č. 105/02/0278/A.

LITERATURA

1. Maršák J., Buryan, P.: *Minerální suroviny 1*, 24 (2003).

12P-30 APLIKAČNÍ VLASTNOSTI PIGMENTU Fe_2TiO_5

**ŽANETA MESÍKOVÁ, JITKA VOŽENÍLKOVÁ,
PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, Pardubice 532 10, Česká republika
e-mail: zaneta.mesikova@upce.cz*

Pigmenty jsou práškové materiály, které mají po aplikaci do vhodného prostředí krycí nebo vybarvovací schopnosti. O kvalitě pigmentu rozhodují jejich fyzikálně-optické vlastnosti, fyzikální, chemické a technologické vlastnosti. Nejdůležitějšími fyzikálně-optickými vlastnostmi jsou barevnost, krycí schopnost a barevný odstín. Na kvalitu pigmentu mají vliv všechny faktory, které ovlivňují disperzitu pigmentových částic, tvar a také krystalický charakter. Jedná se o podmínky kalcinace a mletí.

Pigment Fe_2TiO_5 byl připraven SMS-procesem, přičemž teplota kalcinace druhého stupně SMS-procesu byla volena v rozmezí teplot 700–900 °C. Syntetizované pigmenty byly dále podrobeny operaci mokrého mletí, které bylo prováděno v prostředí ethanolu a mlecích zirkonových tělísek o průměru 2 mm v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch, GmbH, Německo) po dobu 10 minut. Měření velikosti částic, resp. rozdělení velikosti částic syntetizovaného pigmentu, bylo provedeno na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Ltd., VB).

Syntetizované pseudobrookitové pigmenty Fe_2TiO_5 byly testovány z hlediska pigmentové aplikačních vlastností, tj. ve smyslu jejich použití pro vybarvování především organických pojivových systémů a běžně vyráběných glazur. Připravené aplikace jsou hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIE $L^*a^*b^*$ a podle průběhů remisních křivek v oblasti vlnových délek 400–700 nm.

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu č. 104/02/1443 Grantové agentury ČR a grantu Univerzity Pardubice IG 330006.

12P-31 SYNTÉZA PIGMENTŮ TYPU $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{TiO}_5$

**ŽANETA MESÍKOVÁ, JITKA VOŽENÍLKOVÁ,
PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, Pardubice 532 10, Česká republika
e-mail: zaneta.mesikova@upce.cz*

Pigmenty typu $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{TiO}_5$ patří do skupiny pseudobrookitových pigmentů, vyznačujících se vysokou termickou a chemickou stálostí. Současně se řadí také mezi relativně levné pigmenty, jejichž velkou výhodou je jejich ekologická příznivost.

Pseudobrookitové pigmenty mají obecný vzorec X_2YO_5 . Pozice X i Y jsou oktaedrické a může proto docházet

k významné vzájemné substituci. Nejčastěji dochází k substituci mezi ionty Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} a Ti^{4+} .

Na pracovišti anorganické technologie Univerzity Pardubice se zabýváme syntézou pseudobrookitového pigmentu typu $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{TiO}_5$. Experimentálně byla nalezena, ověřena a rozpracována syntéza pigmentu $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{TiO}_5$, kde $x = 2; 1.5; 1; 0.5$. Hlavním cílem bylo nalezení optimálního sytého a čistého barevného odstínu pigmentu připraveného novým způsobem syntézy, tzv. SMS-procesem. Jedná se o dvoustupňový proces přípravy pigmentů, kdy se v prvním stupni suspenze výchozích látek zpracovává při teplotě 400 °C na tuhý práškový poloprodukt, který se po rozmělnění kalcinuje na požadovanou teplotu. Teplota kalcinace druhého stupně byla volena v teplotním intervalu 700–900 °C. Měření barevnosti připravených pigmentů bylo prováděno pomocí spektrofotometru MiniScan MS/S (HunterLab, USA). Měřicí otvor u MiniScanu je 16 mm. Geometrie měření je $d/8^\circ$, což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvního bílého světla je využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo pod označením D65.

Tato práce vznikla za podpory grantového projektu č. 104/02/1443 Grantové agentury ČR a grantu Univerzity Pardubice IG 330006.

12P-32 VLIV KAPALNÉHO PROSTŘEDÍ NA TVORBU DEFEKTŮ NA POVRCHU SKEL

ZDEŇKA PATOČKOVÁ

*Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: zdenka.patockova@vscht.cz*

Práce je zaměřena na popis poškozování povrchů skel během mycího procesu v myčce nádobí. Tvorba defektů byla sledována za dynamických podmínek a následně modelována za podmínek statických. Na základě experimentů popsaných v literatuře byly provedeny příslušné testy na různých typech skla s různými typy detergentů. Tvorba defektů na povrchu skel byla experimentálně zjišťována po 50 cyklech v myčce nádobí – dynamické testy. Statické testy byly provedeny při teplotě 60 °C v PE uzavíratelných kelímcích v roztocích detergentů, po dobu odpovídající dynamickým testům. Jako korozní vzorky byly použity tyto materiály: plexisklo, Simax chlazený, Simax tvrdý, sodnovápenaté sklo a dva typy detergentů, jeden na bázi alkalických uhličitánů a fosfátů, s přísadkou SiO_2 , druhý na bázi alkalického hydroxidu. Defekty na povrchu jednotlivých vzorků byly po ukončení experimentů vyhodnocovány optickou a elektronovou mikroskopií. Z naměřených dat bylo zjištěno, že dochází ke vzniku gelových vrstev, vylučování krystalických fází a ke korozí povrchu. Korozí povrchu byla obzvláště patrná u vzorků skla Simax, gelové vrstvy byly dobře viditelné na povrchu plexiskla. U sodnovápenatého skla došlo ke zvýraznění podpovrchových defektů v podobě rovnoběžných čar.

Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR číslo 106/03/0500.

12P-33
ODOLNOST SKEL DEKOROVANÝCH ZLATEM PROTI
POŠKOZENÍ PŘI MYTÍ ALKALICKÝMI
DETERGENTY

HELENA HRADECKÁ, JITKA KOCHÁNKOVÁ
a LUDMILA RYBAŘÍKOVÁ

VŠCHT, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28, Praha 6,
Česká republika
e-mail: helena.hradecka@vscht.cz

Jednou z dlouhodobě používaných technik zdobení skla je jeho dekorování preparáty drahých kovů, zejména tzv. lesklým zlatem. Příznivý vliv na konečný vzhled zlata bez defektů a na jeho přídržnost ke sklu má snížený obsah alkálií v povrchu skla. Proto se někdy v praxi výroby ze skla před zlacením upravují tzv. dezalkalizací. Aktuálním problémem poslední doby se stala odolnost zlatého dekoru na skle, ale i odolnost samotného skla proti poškození při mytí alkalickými detergenty v myčkách na nádobí. Testování odolnosti samotných skel při mytí v myčkách je věnována velká pozornost, byla zpracována i normová zkouška. Vliv alkalického mytí na zlatý dekor nebyl však dosud podrobněji sledován.

V předložené práci byly testovány vzorky skel z barnatého krystalínu a sodnodraselného skla s původním a dezalkalizovaným povrchem částečně dekorované 2 typy lesklého zlata. Vzorky byly testovány v myčce na nádobí ve 3 typech detergentů. Byl sledován počátek poškození samotného skla a zlatého dekoru (počet mycích cyklů) resp. rozsah poškození po 50 cyklech mytí. Výsledky ukázaly, že k poškození skel s dezalkalizovaným povrchem docházelo později. Vzniklý mléčný zákal se jevil jako slabší a rovnoměrně rozložený po celé ploše oproti vzorkům s původním povrchem, u kterých docházelo k vytvoření silnějšího nerovnoměrného zákalu. Zlatý dekor 1. typu byl po 50 cyklech mytí téměř odstraněn bez ohledu na způsob úpravy povrchu a typ použitého detergentu. Poškození zlata 2. typu bylo i po 50 cyklech mytí mírné (trhlínky v dekoru, matná místa). Nižší přídržnost dekoru byla zjištěna u vzorků z barnatého krystalínu oproti vzorkům ze sodnodraselného skla. U skel s povrchem upravených před zlacením dezalkalizací se zejména u sodnodraselného skla zvýšil počet mycích cyklů, kdy docházelo k prvnímu viditelnému poškození zlata. Nejméně agresivní vůči dekoru se jevil detergent určený speciálně na mytí skla. Z výsledků vyplynulo, že odolnost zlatého dekoru lze ovlivnit jednak výběrem zlatíciho preparátu, jednak výběrem vhodného mycího detergentu.

Práce byla řešena za podpory GA ČR, č. grantu 106/03/500 a v rámci výzkumného záměru MSM 223100002.

12P-34
NEHYDROLYTICKÉ METODY PŘÍPRAVY
HLINITOFOSFOREČNANŮ

ZDENĚK MORAVEC^a, JIŘÍ PINKAS^{a*}
a HERBERT W. ROESKY^b

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, 370 77 Göttingen, Germany
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

Hlinitofosforečnany jsou sloučeniny izoelektronové s hlinitokřemičitany a vykazují také obdobnou variabilitu strukturálních typů jako zeolity. Připravují se hydrotermální metodou z oxidů, hydroxidů nebo alkoxydů hlinitých a kyseliny fosforečné hydrolytickými a kondenzačními reakcemi. Vyloučení vody z reakční směsi bylo umožněno přechodem k dealkylaminačním nebo dehalosilylačním reakcím trimethylsilyl esteru kyseliny fosforečné s amidy a chloridy kovů¹.

V této práci jsme prostudovali využití cyklického organohlinitofosforečnanu², $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2]_2$ k přípravě aluminofosfátových gelů. Reakce s Brønstedovými a Lewisovými kyselinami a bázemi vedou k substitučním reakcím nebo k otevření kruhu a k následným kondenzačním reakcím. Pro srovnání jsme jako modelové sloučeniny využili i $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O})_2\text{PPh}_2]_2$ a $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O})_2\text{P}(t\text{-Bu})(\text{OSiMe}_3)]_2$, jejichž reaktivita na atomu fosforu je blokována alkylovými nebo arylovými skupinami. Meziproducty reakcí byly charakterizovány multinukleární NMR spektroskopii a výsledné materiály byly studovány pomocí IR a NMR spektroskopie a termické a elementární analýzy.

Tato práce byla finančně podporována grantem GAČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Pinkas J., Wessel H., Yang Y., Montero M. L., Noltemeyer M., Fröba M., Roesky H. W.: *Inorg. Chem.* 37, 2450 (1998).
2. Pinkas J., Chakraborty D., Yang Y., Murugavel R., Noltemeyer M., Roesky H. W.: *Organometallics* 18, 523 (1999).

12P-35
INFLUENCE OF THE ADDITION OF TiO₂ ON
THERMAL STABILITY OF Li₂O . 2 SiO₂ GLASSES
AGAINST CRYSTALLIZATION

K. NEMČEKOVÁ, A. PLŠKO*, and E. JÓNA

Department of Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Faculty of Industrial Technologies, Trenčín University of Alexander Dubček, 020 32 Púchov, Slovak Republic
e-mail: plsko@fpt.tnuni.sk

The thermal stability of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{TiO}_2$ ($n = 0.00$;

0.015; 0.03; 0.046; and 0.062) glasses against crystallization was studied by means of differential thermal analysis (DTA). Activation energy, E , and frequency factor, A , were determined from following equations by Cheng, J. Phys. Chem., 103 (B 1999) 8272 :

$$\ln T_f^2 / \beta = E_{(Tf)} / RT_f + \ln E_{(Tf)} / R - A \quad (1)$$

$$\ln T_p^2 / \beta = E_{(Tp)} / RT_p + \ln E_{(Tp)} / R - A \quad (2)$$

$$\ln \beta = E_{(\beta)} / RT_p \quad (3)$$

where T_f is the inflection point temperature, T_p is the maximum peak temperature on the differential thermal analysis

curves and β is a heating rate. Obviously a plot of $(\ln T_f^2 / \beta)$ versus $1/T_f$, $(\ln T_p^2 / \beta)$ versus $1/T_p$ and plot $\ln \beta$ versus $1/T_p$ would be linear and activation energy and frequency factor can be easily determined from the slope and the interception of the plot (Table I).

These values indicate, that activation energy increases with small amount TiO_2 , but decreases with bigger amount TiO_2 . We supposed that in systems with bigger concentrate of TiO_2 is nucleation quicker and more probably, because values of activation energy are smaller than in system 2 SiO_2-Li_2O .

Table I Values of activation energy and frequency factor

	$E_{(Tf)}$ / $kJ\ mol^{-1}$	A	$E_{(Tp)}$ / $kJ\ mol^{-1}$	A	$E_{(b)}$ / $kJ\ mol^{-1}$
2 SiO_2-Li_2O	256.6614	1.455E+15	251.39042	3.887E+14	266.03969
2 $SiO_2-Li_2O-0.015TiO_2$	262.0074	2.48E+15	266.13945	2.317E+15	280.87186
2 $SiO_2-Li_2O-0.03TiO_2$	268.7749	5.917E+15	288.82836	5.157E+16	303.5774
2 $SiO_2-Li_2O-0.046TiO_2$	228.0696	1.621E+13	245.42097	1.015E+14	260.21989
2 $SiO_2-Li_2O-0.062TiO_2$	234.2802	3.35E+13	255.6306	3.61E+14	270.496

ZOZNAM PREDNÁŠOK PODĽA SEKCIÍ

Sekcia 1 - Analytická chémia

- 1L-01 *J. Lehotay* Súčasné možnosti analytickej chémie v oblasti stopovej analýzy
- 1L-02 *P. Oswald, K. Desmet, P. Sandra, J. Krupčík, P. Májek, D. W. Armstrong* Stanovenie enantiomerizačnej bariéry niektorých 3-hydroxy-1,4-benzodiazepínových liečiv využitím superkritickej fluidnej chromatografie
- 1L-03 *J. Petr, V. Maier, P. Bednář, A. Gavenda, J. Ševčík* Stanovení poměrného zastoupení enantiomerů v rostlině ephedra sinica kapilární elektroforézou s UV a vodivostní detekcií
- 1L-04 *V. Pacáková, M. Maděra, A. Vránková, M. Tichá, K. Štulík* Využití afinitní kapalinové chromatografie a afinitní kapilární elektroforézy ke studiu interakce proteinů s ligandy
- 1L-05 *P. Kotianová and H. Puxbaum* Utilization of liquid extraction for analysis of organic aerosols
- 1L-06 *M. Adamová, M. Justinová, A. Oriňák* Nový přístup využitia systému retenčných indexov v identifikácii analytov pyrolýznej plynovej chromatografie
- 1L-07 *Z. Klika, H. Weissmannová, P. Čapková, M. Pospíšil* Interkalace montmorillonitu rhodaminem B
- 1L-08 *V. Kanický* Analysis of solid samples by laser ablation inductively coupled plasma spectrometry
- 1L-09 *J. Reiter, J. Vondrák, F. Opekar, M. Sedlaříková, J. Velická, B. Klápště* Potenciometrický sensor pro fluorovodík s využitím PMMA polymérních gelových elektrolytů
- 1L-10 *J. Mihalčová a E. Krakovská* Intenzifikácia stanovenia vody v oleji aplikáciou FTIR metódy
- 1L-11 *D. Mackových a H. Šoltýsová* Optimalizácia metodiky stanovenia antimónu a arzenu využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS s technikou generácie hydridov
- 1L-12 *M. Telepčáková a V. Andruch* Nepriame extrakčno-spektrofotometrické stanovenie chrómu(VI)
- 1L-13 *A. Manová, M. Sřelec, E. Beinrohr* Off-line spojenie elektrochemickej a fotometrickej metódy a využitie tejto techniky na stanovenie arzenu vo vodách
- 1L-14 *Z. Plzák* Vzájemná porovnatelnost výsledků chemických analýz
- 1L-15 *D. Kaniánsky, M. Masár, R. Bodor* Elektroforetické separácie a miniaturizované analytické systémy
- 1L-16 *M. Justinová, A. Oriňák, M. Adamová, J. T. Andersson, L. Halás* Identifikácia polycyklických aromatických uhlíkovodíkov v hnedom uhli a v uhoľnom extrakte metódou pyrolýznej plynovej chromatografie (PY-GC)
- 1L-17 *M. Bujdoš, A. Muřová, V. Streško, J. Medved, J. Kubová* Špeciácia a distribúcia selénu v lokalite Šobov
- 1L-18 *P. Matúš, J. Kubová, V. Streško* Chemická frakcionácia hliníka v acidifikovaných pôdach
- 1L-19 *D. Remeteiová, J. Nováková, E. Sminčáková* Využitie spektrálnych metód vo frakcionačnej analýze gravitačných prašných spadov
- 1L-20 *V. Vojteková, E. Krakovská, J. Nováková* Zefektívnenie monitoringu mobilných a mobilizovateľných foriem v sedimentoch spišsko-gemerského regiónu
- 1L-21 *E. Terpáková* Analytická chémia a stavebná prax

Sekcia 2 - Anorganická chémia

- 2L-01 *M. Melník* Copper(II) complexes – perspective antiinflammatory drugs
- 2L-02 *M. Kohútová, A. Valent, V. Langer, D. Gyepesová* Štruktúra a vlastnosti N-salicylidénglutamátomeďnatých komplexov s derivátmi imidazolu
- 2L-03 *J. Honzík, J. Vinklárek, P. Nachtigall* Interakce cytostaticky aktivního vanadocendichloridu s bioligandy
- 2L-04 *D. Joniaková, P. Schwendt, R. Gyepes, Z. Mička* Příprava a vlastnosti anorganicko -organických hybridních zlúčenin na báze oxovanadičnanov
- 2L-05 *J. Löbl, J. Pinkas, H. W. Roesky* Dealkylsilylační a adiční reakce alumazenu
- 2L-06 *M. Beran a J. Příhoda* Studium přípravy difluoridu kyseliny imido-bis(sírové), jeho analogů a solí těchto látek
- 2L-07 *T. J. Bartczak, R. Kruszynski, A. Trzesowska, M. Zalewicz* X-ray crystallographic investigation of the complexes of lanthanide inorganic salts with hexamethylene – tetraamine
- 2L-08 *I. Potočňák, K. Baloghová, M. Burčák* Pentacoordinated copper (II) compounds and structural criteria describing the shape of their coordination polyhedron
- 2L-09 *L. Jablonská, J. Taraba, D. Dastyh, J. Příhoda* Syntéza a struktura nových derivátů cyklo-trifosfazenů
- 2L-10 *L. Mikulášek, B. Grüner, B. Štíbr* Insertion of arsenic into nine- and ten- vertex dicarboranes

- 2L-11 L. Hora, J. Kozler, A. Rodová, J. Hostomský Výzkum a vývoj technologie vysoce čistého síranu amonno-hlinitého
- 2L-12 R. Ston, M. Vlček Stanovení nelineárního indexu lomu n_2 exponovaných a neexponovaných tenkých vrstev systému As-Ge-S
- 2L-13 M. Koman, M. Melník, J. Moncol' Structural aspects of Cu(II) complexes with bio-active ligands
- 2L-14 J. Chomič, J. Černák, L. Triščíková Štruktúra kyanostriebornanov
- 2L-15 J. Kameníček, B. Cvek, R. Pastorek Struktura nového komplexu s NiP_3S_2 chromoforem
- 2L-16 P. Rovnaník, J. Taraba, M. Černík Syntéza a struktura donory stabilizovaných kationtů $[B \cdot POX_2]^+$, $[B_2 \cdot POX]^2+$ a $[B_3 \cdot PO]^3+$ (X = F, Cl, Br)
- 2L-17 L. Beneš, V. Zima, K. Melánová Interkaláty fosforečnanu vanadylu s organickými kyslíkatými donory
- 2L-18 K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, M. Trchová, J. Dybal Interkalace γ -butyrolaktonu do fosforečnanu vanadylu a arzeničnanu niobylu
- 2L-19 G. Ondrejovič a A. Kotočová Koordinačné supermolekuly $Cu_4OX_6L_4$
- 2L-20 T. Gál, A. Hegedüsová, L. Morvay Oxidové molekuly (klastery) M_xO_y v spektroskopické plazme iskry a periodickej sústave
- 2L-21 Z. Brlejšová, J. Pinkas, H. W. Roesky Využití silanolů k přípravě molekulárních metalosilikátových sloučenin
- 2L-22 J. Kratochvíl, J. Pinkas, H. W. Roesky Optimalizace přípravy molekulárních kubických hlinitofosfonátů
- 2L-23 Z. Janoušek, U. Lehman, J. Michl Li(+)-catalyzed nucleophilic β -arylation on the monocarbadodecaborane anion cage
- 2L-24 M. Londesborough, Z. Janoušek, B. Štíbr Some chemistry of the 'helmet anion'; hypohydro-[$C_2B_6H_{12}$]⁻
- 2L-25 Z. Mička, V. Chudoba, I. Němec, D. Havlíček Vodíková vazba a její význam pro strukturu a vlastnosti hydrogenolí anorganických kyselin
- 2L-26 J. Vinklárěk, J. Honzíček, J. Holubová Studium kancerostaticky aktivního Cp_2VCl_2 EPR spektroskopii
- 2L-27 K. Györyová, M. Zalewicz, J. Chomič, D. Hudcová, V. Zelenák Biologically active zinc(II) complexes

Sekcia 3 - Drevo, celulóza a papier

- 3L-01 P. Krkoška Describing of papermaking properties of pulp fibres using mathematical pathway
- 3L-02 V. Lužáková, K. Némethová, I. Sidorová Interakcie lipofilných extraktívnych látok dreva s protiživičnými prostriedkami
- 3L-03 D. Kačíková, F. Kačík, A. Geffert, J. Geffertová Extraktívne látky v procese výroby sulfátových buničín
- 3L-04 J. Geffertová a A. Geffert Mikroskopické sledovania nečistôt v buničine
- 3L-05 M. Vrška, M. Jablonský, M. Hladová Oxidačné postupy bielenia buničín
- 3L-06 J. Kizlink, L. Chloupek, L. Reinprecht Deriváty N,N-dialkyldithiokarbaminové kyseliny jako potenciální prostředky pro chemickou ochranu dřeva
- 3L-07 J. Kizlink, D. Popelka, O. Švajlenová, L. Reinprecht Meďnaté cheláty N-salicylidénaminokyselín pre chemickú ochranu dreva proti drevokazným hubám
- 3L-08 F. Kačík, T. Bubeníková, D. Kačíková, B. Košíková Zmeny štruktúry lignínu po termickom zaťažení podľa normovanej teplotnej krivky PAR 1
- 3L-09 P. Šušák Termoanalytická studie různých typů materiálů s charakterem biomasy

Sekcia 4 - Fyzikálna chémia a chemická fyzika

- 4L-01 R. Fáber, A. Staško, P. Rapta, O. Nuyken New crosslinkable polymers for organic light emitting devices (their physico-chemical properties)
- 4L-02 V. Dzyamko a E. Osisky The Ecological Aspect of catalytic oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide
- 4L-03 M. Burian a L. Omelka Radikálové medziprodukty rozkladných reakcií, iniciovaných na povrchu tuhé fáze
- 4L-04 P. Ševčík, K. Horváthová, E. Adamčíková Oscilačný vývoj plynu pri rozklade uhličitanových iónov
- 4L-05 Z. Kolská, V. Růžička, J. Marrero-Morejon, R. U. Gani Prediction of vaporization enthalpy for pure organic compounds by a group contribution method
- 4L-06 I. Valent, A. Zahradníková, I. Zahradník Modelovanie reakčno-difúznej dynamiky Mg^{2+} iónov v bunke srdcového svalu
- 4L-07 P. Bodiš, I. Bugár, D. Chorvát, D. Velič Femtosekundová časovo rozlíšená fluorescenčná spektroskopía host-guest komplexov cyklohextrín-kumarín

- 4L-08 *P. Čársky* Proč standardní kvantověchemické metody někdy selhávají? Příklad bergmanovy reakce
 4L-09 *O. Kysel, G. Juhász, P. Mach* Dôležitosť a adekvátnosť teoretického PCM – DFT opisu vplyvu polárneho prostredia na vlastnosti molekulových sústav

Sekcia 5 - Vyučovanie a história chémie

- 5L-01 *K. Holada* Učiteľ a výuka chémie v období informatizácie
 5L-02 *J. Rychtera* Uplatňovanie empirických postupů v procese identifikácie základných dovedností učiteľa chémie
 5L-03 *L. Jančár* Výuka chemometrie pro studenty učitelství chémie
 5L-04 *V. Riehr, V. Sirotek, M. Kraitr* Doškolenie učiteľů chémie v instrumentálných separačných a analytických metodách na katedře chémie ZČU v Plzni
 5L-05 *L. Jančár a L. Sichová* Půda a chémie- součást speciálního semináře z chémie
 5L-06 *J. Příhoda* Konzervátor, restaurátor předmětů kulturního dědictví- muzeologie. Příprava nového studijního oboru na MU v Brne
 5L-07 *M. Meluš a J. Tatierysky* Optimalizácia laboratórných postupov a učebných textov základných cvičení z anorganickej chémie na vysokej škole
 5L-08 *M. Prokša* Stav a nové trendy v príprave budúcich učiteľov chémie na realizáciu školských chemických pokusov
 5L-09 *B. Dušek* Školní pokus a zákony
 5L-10 *M. Klečková a kol.* Jarmark chémie, fyziky a matematiky 2003
 5L-11 *M. Pečivová a V. Štěcha* Chemiluminescence jako motivace ke studiu chémie
 5L-12 *M. Kraitr a V. Sirotek* Výsledky procesu snižování emisí oxidu siřičitého v ČR a jeho využitelnost ve výuce chémie
 5L-13 *J. Chomič a J. Kalafutová* Viacentrovosť väzieb
 5L-14 *J. Čársky* Z histórie Herľanského gejízu
 5L-15 *L. Held* Súrak chemického vzdelávania
 5L-16 *M. Orolinová a L. Held* Formovanie žiackeho chemického vzdelávania a televízia
 5L-17 *B. Mitasová* Použitie chemických učebných úloh s rôznou neverbálnou formou zadania pri výučbe chemických výpočtov
 5L-18 *M. Vasileská* Nová maturita a chémie(výsledky výskumů z let 2001-2003)
 5L-19 *K. Žoldošová a L. Held* Postoje k učiteľstvu prírodných vied u študentov štvrtých ročníkov slovenských gymnázií
 5L-20 *M. Bílek* Internet a kurzy distančného vzdelávania učiteľů chémie
 5L-21 *J. Benko, M. Aranyosiová, O. Vollárová, I. Valent* Možnosti využitia powerpointu pri vyučovaní prírodovedných predmetov
 5L-22 *M. Ganajová* Informačno-komunikačné technológie v ďalšom vzdelávaní učiteľov chémie
 5L-23 *P. Kulhánek, R. Vícha, T. Pospíšil, K. Antoš, R. Čmelík, M. Potáček* Automatizovaný systém zkoušení Kerberos v 2.0
 5L-24 *O. Tomeček, M. Lichvarová, I. Ružička* Chémia každodenného života a výučbové média
 5L-25 *V. Host, M. Melicherčík* Znázornenie štruktúry polysubstituovaných derivátov využitím počítačového modelovania

Sekcia 6 - Chémia polymérov, textilu a vlákien

- 6L-01 *B. Pukánszky* Exfoliation and interfacial interaction in layered silicate nanocomposites
 6L-02 *R. Pavlica, S. Mrkvičková, A. Blaha* Systems of initiators for pultrusion
 6L-03 *I. Janigová, F. Lednický, Z. Nógellová, B. V. Kokta* Vplyv sieťovania na morfológiu polykaprolaktónu plneného organickým plnivom
 6L-04 *E. Borsig, S. Pavliková, R. Thomann, P. Reichert, R. Mülhaupt, A. Fiedlerová, A. Marcinčin, A. Ujhelyiová* Poly(propylene)/organoclay nanocomposite fibres
 6L-05 *M. Kršiak, P. Alexy, I. Hudec, D. Bakoš, I. Chodák, Z. Kramárova* PVAL vlákna modifikované hydrolyzátom kolagénu
 6L-06 *B. Šimková, S. Hanzelová, I. Lacík, D. Bakoš, P. Alexy* Možnosti sledovania zmien molekulej hmotnosti PVAL viskozimetricky v nevodnom prostredí
 6L-07 *A. Murárová, M. Jambrich, A. Balogová* The influence of textile material composition on its physiological properties
 6L-08 *D. Berek* Progres v molekulej charakterizácii syntetických polymérov pomocou kvapalinovej chromatografie

- 6L-09 M. Jaško, I. Hudec, H. Krump, D. Kováčik,
M. Černák, P. Janyška Atmospheric plasma surface modifications of polyester cords for improvement of rubber adhesion
- 6L-10 I. Novák a Š. Florián Vplyv prísad na povrchové vlastnosti plazmaticky upraveného polyetylénu
- 6L-11 R. Fáber, A. Staško, O. Nuyken Synthesis and characterization of new polymers based on fluorenylidene-linked conjugated oligo(p-phenylene)s
- 6L-12 I. Krupa, I. Novák, I. Chodák Fyzikálne vlastnosti vodivých polymérnych kompozitov plnených grafitom
- 6L-13 M. Omastová a S. Podhradská Vodivé polymérne kompozity s modifikovanými sadzami
- 6L-14 E. Černáková, V. Chrátová, P. Volfová,
N. Prónayová Funkcionalizované PS/PBA disperzie s časticami jadro – obal
- 6L-15 D. Bakoš, J. Koller, L. Kukolíková,
P. Alexy Úloha polymérov v tkaninovom inžinierstve
- 6L-16 A. Macháčková, M. Filgasová, L. Lapčík,
L. Lapčík, Jr., P. Tomeček Water – soluble – derivatives of cellulose. Surface energy of water solutions and solid gels
- 6L-17 I. Lacík Mikrokapsulárna membrána pre enkapsuláciu a imunitnú ochranu transplantovaných buniek: významná úloha pre polymérnu chémiu
- 6L-18 S. Hanzelová, B. Šimková, V. Fuleová,
A. Nahálková, P. Alexy Vplyv stupňa hydrolyzy a koncentrácie octanu sodného na degradáciu polyvinylalkoholu
- 6L-19 G. Miková, I. Janigová, I. Chodák Vplyv modifikácie na fyzikálne starnutie poly(3-hydroxybutyrátu)
- 6L-20 Z. Škrinárová a P. Cifra Kompenzácia adsorpcie a sterickej vylúčovania pri delení ohybných a menej ohybných polymérov do pórov
- 6L-21 Š. Chmela, J. Mosnáček, C. Kósa,
W. Habicher Nové kombinované svetelné a tepelné stabilizátory pre polyolefiny
- 6L-22 J. Brožek, I. Prokopová, J. Roda Modifikace vlastností polyamidových materiálů
- 6L-23 J. Merna, J. Cihlář, M. Kučera Polymerace alkenů katalyzovaná diiminovými komplexmi niklu a paladia
- 6L-24 Š. Florián, I. Novák, M. Kozánek,
E. Vidlička, M. Šivová Olfaktorické testy komponent lepu a externe pridaných atraktantov vo vzťahu k synantropným dvojkrídlomcom
- 6L-25 S. Kukučková, I. Lacík, S. Beuermann,
M. Buback Niektoré aspekty kinetiky radikálovej polymerizácie kyseliny akrylovej vo vode: rýchlostná konštanta terminácie a vytváranie asociátov
- 6L-26 J. Pavlinec Reziduálna nenasýtenosť v polymérových sieťach pripravených radikálovou polymerizáciou multifunkčných monomérov
- 6L-27 J. Kronek, J. Lustoň, F. Böhme Nové svetlocitlivé polyméry obsahujúce azobenzénovú skupinu na báze cyklických iminoéterov.
- 6L-28 M. Danko, P. Hrdlovič, E. Borsig Zhášanie fluorescence pyrénu ako techniky pre charakterizáciu napučivania vzájomne preniknutých sietí typu polyetylén/poly(styrén-co-butylmetakrylát)
- 6L-29 J. Krajčík, M. Olšovský, J. Vajdová Možnosti náhrady polymérnej síry vo vulkanizačných systémoch
- 6L-30 Z. Kramárová, M. Kršiak, E. Špirk,
I. Chodák, I. Hudec, P. Alexy, P. Bugaj Vplyv prírodných plnín na vlastnosti gumárenských zmesí a vulkanizátov

Sekcia 7 - Chemická informatika, chemometria a molekulové modelovanie

- 7L-01 M. Meloun Vícerozměrná statistická analýza dat v laboratoři.
- 7L-02 K. Uhrinová, J. Pavelčáková, K. Florián,
M. Matherny Statistical evaluation of the atmospherically dustiness
- 7L-03 L. Píkna, L. Lux, Z. Fečková Štatistická charakterizácia anodického rozpúšťania Fe prášku metódou voltampérometrie imobilizovaných mikročastíc
- 7L-04 M. Šupicová, M. Matherny, A. Turoňová,
K. Uhrinová Štatistické spracovanie údajov elektrolytického vylúčovania Ni-Cu povlakov na povrchu Fe-práškov
- 7L-05 V. Garaj a M. Remko Štúdium afinity inhibitorov karboanhydrázy k zinku
- 7L-06 J. Tóth, M. Remko, M. Nagy Semiempirické a AB INITIO kvantovo-chemické metódy pri analýze štruktúry a vlastnosti flavonidov
- 7L-07 J. Mocák a B. Balla Chemometricky podporovaná disgnostika civilizačných ochorení.
- 7L-08 M. Remko Molekulové modelovanie a medicínska chémi
- 7L-09 J. Hálová QSAR mutagenes using fingerprint descriptors
- 7L-10 T. Syrový a M. Meloun Faktorová analýza v protonačných rovnováhách vybraných liečiv

Sekcia 8 - Organická chémi a farmaceutická chémi

- 8L-01 D. Belluš Ketene-Claisen reaction: first twenty-five years
- 8L-02 P. Drašar, M. Dukkh, V. M. Král, I. Černý,
V. Pouzar, N. T. T. Huong Incorporation of chiral natural compounds into heterocyclic receptors

- 8L-03 M. Walko a B. L. Feringa
8L-04 A. Solladié-Cavallo
8L-05 P. Záhradník
8L-06 J. Mlochowski
8L-07 H. Wójtowicz, K. Kloc, I. Maliszewska,
J. Mlochowski, M. Pietka, E. Piasecki
8L-08 M. Križ, V. Bobošik, J. Šraga,
J. Ehrler, S. Farooq
8L-09 I. Wiedermannová, J. Slouka, A. Lyčka
8L-10 J. Vinšová
8L-11 P. Pazdera a J. Šimbera
8L-12 Z. Bělohav, P. Durdil, J. Hanika,
O. Přečková, P. Řápek, V. Kalová,
V. Tomášek
8L-13 L. Kniežo
8L-14 T. Kudernač, D. Dulič, S. J. Van der
Molen, H. Jonkman, J. de Jong, J. van
Esch, B. J. van Wees, B. Feringa
8L-15 R. Siedlecka, J. Skarzewsky, A. Gupta,
E. Wojaczynska
8L-16 B. Kratochvíl
8L-17 A. Kaczor, U. Kijkowska-Murak,
D. Matosiuk
8L-18 J. Krupka a J. Pašek
8L-19 R. Toman, A. Hussein, M. Caroff,
L. Škultéty
8L-20 F. Šeršeň a T. Vencel
8L-21 J. Šimbera a P. Pazdera
8L-22 P. Záhradník a Z. Benková
8L-23 M. Martinková a J. Gonda
8L-24 Z. Čurillová, P. Kutschy, M. Dzurilla
8L-25 M. Humeník a M. Dzurilla
Nové fotochromické spínače zo skupiny diaryleténov
Epoxidation of trans-olefins using chiral alfa-fluoro dioxiranes: Fluorine stereocontrolled reactivity?
Úloha náhody a racionality pri hľadaní nových bioaktívnych látok.
New approaches to the oxidation of organic substrates promoted by selenium compounds
Selenium-containing heterocycles with pyridine moiety as biological, response modifiers, synthesis and properties
Synthesis of naphthiangazole. Part 2
Syntéza niektorých bazicky substituovaných 1,2-dihydrochinoxalin-2-onú a studium jejich cyklizačných reakcí
Reakcie 3,5-di-terc-butyl-1,2-benzochinonu s primárnou aminoskupinou
Ultrasonické PTC reakcie v systéme tuhá fáza-kapalina – účinná metóda pro syntetickou chemii udržiteľného rozvoje („green chemistry“)
Výzkum a modelování mokré granulace léčiv
C-disacharidy - možnosti přípravy a perspektivy využitia.
Molekulový spínač: Komponent pre nanoelektroniku na úrovni jedinej molekuly
One step preparation of enantiomeric C₂-symmetrical 1,2-bis(phenylsulfanyl) derivatives and their application as chiral ligands
Polymorfie pevných farmaceutických substancií
Optimalization of synthesis and isolation of ethyl 2-(1-arylimidazoline-2-yl)-amino-1-cyanoacrylates
Selektivita katalytických hydrogenáci nesymetrických sekundárných aldiminú
Lipid A is the 'endotoxic principle' of the Coxiella burnetii lipopolysaccharide. Estimation of its composition and structural features
Silymarin ako vychytávač ketyl radikálov
2-Aminoethyl nitráty jako činidla pro chránění karbonylu
Vzťah medzi push-pul charakterom benzotiazolu a ich biologickým, resp. nelineárnymi optickými vlastnosťami
Využitie (3,3)-sigmatropných prešmykov v stereoselektívne syntéze prírodných látok
Syntéza niektorých 1-metoxyindolových fytoalexinú
Lineárna syntéza β -N-glykozidových derivátov benzocamalexínu, odvodených od D-glukózy, D-galaktózy, D-manózy a D-ribózy

Sekcia 9 - Potravinárska chémia a biotechnológia

- 9L-01 D. Horová, J. Novák, J. Kozler,
J. Kubiček, L. Madronová, T. Šimon
9L-02 M. Hrkčková, J. Zemanovič, Š. Schmidt
9L-03 J. Dostálová a P. Kadlec
9L-04 L. Staručh, P. Volanský, J. Budajová,
P. Pipek, G. Greif, V. Mastihuba
9L-05 F. Pudil, T. Šimečková, A. Šedivá,
V. Janda, J. Pokorný
9L-06 P. Štern, J. Pokorný, H. Valentová,
Z. Panovská
9L-07 J. Pokorný a Š. Schmidt
9L-08 J. Augustín a D. Hudecová
9L-09 J. Parkányiová, R. Kazernavičiutė,
D. Gruzdienė, J. Pokorný
9L-10 Š. Schmidt, S. Sekretár, M. Vajdák
9L-11 S. Sekretár, Š. Schmidt, I. Šardziková
9L-12 E. Hybenová a K. Šmeringová
Využití huminových látek v zemědělství
Influence of extrusion on hydrolysis of potato proteins
Změny α -galaktozidů během technologického zpracování luštěnin:
Polyphosphates in meat products
Chromatografická a senzorická analýza melounů
Vztahy mezi rheologickými a sensorickými charakteristikami víceřázkových emulzních systémů na příkladu dresinků
Antioxidanty a jejich význam v potravinářské technologii a ve výživě
Fungální β -1,3-d glukán jako potravinový doplnok, izolát z hlívy ušticovitej (pleurotus ostreatus). Chemická štruktúra, zdroje a niektoré farmakologické účinky
Antioxidační aktivita rostlinných extraktů v emulzních systémech
Possible health benefits of natural lycopene
Oxidative stability of vegetable oils stored in various packaging materials
Inhibition properties of Lactobacilli and their survival at low pH-value

- 9L-13 D. Bilaničová, V. Mastihuba,
J. Kaufmanová, M. Mastihubová,
Š. Schmidt Enzymatic synthesis of alkyl glycosides:
- 9L-14 S. Sekretár, Š. Schmidt, I. Šardziková Computer aided monitoring of fat interesterification

Sekcia 10 - Chémia životného prostredia a toxikológia

- 10L-01 V. Koprda Jadrové technológie a životné prostredie
- 10L-02 M. Anke, M. Seifert, R. Muller Lead in the food chain – lead intake and balance of man
- 10L-03 J. Tomáš, A. Vollmannová, T. Tóth, P. Lazor, J. Musilová Content of heavy metals in soils in relation to soil hygiene
- 10L-04 A. Vollmannová, T. Tóth, J. Tomáš, K. Jomová The affection of intake of some micronutrients by grain of bean grown on extremely acid soil
- 10L-05 H. Ptáková, V. Sýkora, P. Pitter Polyethoxylované alkylfenoly a jejich biodegradabilita
- 10L-06 J. Vejvoda a P. Buryan Perspektivy spalování komunálních a nebezpečných odpadu v České republice
- 10L-07 T. Svěrák, K. Wichterle, L. Gachová Vápenný hydrát jako ekologicky významný sorbent
- 10L-08 L. Bartoňová a Z. Klika Unburned carbon from czech coal-fired power stations
- 10L-09 D. Tenkrát, O. Prokeš, K. Clahotný, Vr Tekáč Výroba a spalování paliva na bázi černouhelných kalu
- 10L-10 A. Fargašová, A. Mašlejová, I. Ondřejkovičová Influence of Cu(II) complexes with imidazole ligands on *Alga scenedesmus quadricauda* physiology
- 10L-11 A. Fargašová How Se influence toxicity and accumulation of some heavy metals (Cd, Zn, Cu, Pb) in *Sinapis alba* young seedlings
- 10L-12 E. Krakovská a D. Remeteiová Gravitačné prašné spady a ich interakcie so životným prostredím
- 10L-13 A. Eštoková and N. Številová Indoor particulate matter monitoring
- 10L-14 L. Lux, K. Uhrinová, K. Florián, M. Matherny, N. Pliešovská Hodnotenie fluktuácie množstva a zloženia prašného spadu
- 10L-15 Z. Vdovcová Integrovaná prevence v chemickém průmyslu České republiky
- 10L-16 D. Samešová a J. Ladomerský Vplyv matrice vzorky a spektrometrickej analýzy na stanovenie NEL
- 10L-17 V. Velková a F. Kačík Možnosti extrakcie polycyklických aromatických uhlíkovodíkov zo vzoriek vody
- 10L-18 G. Holčeczyová, A. Hudák, K. Rimárová Monitoring of heavy metals in our waters
- 10L-19 Z. Melichová a J. Ganádková Hodnotenie acidifikácie plies Mlynickej doliny vo Vysokých Tatrách
- 10L-20 F. Kačík Vybrané toxické látky – ich zdroje, analýza a vplyv na organizmus
- 10L-21 M. Tichý, M. Rucki, Z. Roth, J. Reitmajer, L. Felzl Toxicita směsí
- 10L-22 A. Hudák, Z. Dietzová, V. Jalčovicová, D. Olejárová, J. Majoroš, P. Vidová Arzén a antimón v životnom prostredí obce Zlatá Idka
- 10L-23 P. Tlustoš, M. Hrubý, P. Cígler, S. Kužel Titan – prvek se zajímavými biologickými účinky
- 10L-24 K. Jomová, A. Hegedüsová, A. Vollmannová, T. Tóth Výskyt kadmia v konzumných častiach vybraných druhov zeleniny
- 10L-25 A. Hegedüsová, O. Hegedüs, J. Gašparík, K. Jomová, T. Gál Obsah selénu v pšenici vypestovanej v okrese Nové Zámky
- 10L-26 J. Legáth Využitie metód hodnotenia rizika chemických látok v toxikológii a v ochrane životného prostredia
- 10L-27 K. Šiviková and J. Dianovský Genotoxicita pesticídov a spôsoby jej overenia
- 10L-28 R. Burda, L. Jelínek, H. Parschová, P. Houserová, Z. Matějka, M. Hrubý, M. Beneš Selektivní odstraňování toxických oxoaniontu (As, Sb) pomocí polymerních sorbentu s pyrogallolovými a pyrokatecholovými funkčními skupinami
- 10L-29 B. Doušová, M. Urbanová, D. Koloušek, F. Kovanda Sorpce As(V) z vodných systému hydratovaných oxidem hlinitým
- 10L-30 V. Smetková, H. Dočekalová, B. Dočekal Technika difúzneho gradientu a možnosti jejího využití v aplikací v přírodních systémech

Sekcia 11 - Elektrochémia

- 11L-01 F. Schulz Electrochemistry at three-phase junction
- 11L-02 J. Barek, K. Čížek, J. Fischer, J. Zima Voltametrické stanovení stopových množství genotoxických látek
- 11L-03 F. Opekar, I. Jelínek, K. Štulík Present state of electrochemical detection in capillary electrophoresis

- 11L-04 I. Švancara, R. Metelka, P. Kotzian, K. Vytřas Elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami, současný stav a některé trendy
- 11L-05 T. Grygar, J. Hradilová, Š. Kučková, D. Hradil, P. Bezdička Elektrochemická analýza tradičních uměleckých pigmentů a barviv
- 11L-06 K. Markušová a M. Fedurco Stanovenie dusičnanov a dusitanov vedľa seba v prostredí katiónov Al³⁺
- 11L-07 M. Heželová, D. Kladeková, L. Lux Sledovanie reaktivity Fe prášku s nitrobenzénom
- 11L-08 E. Beinrohr a J. Dzurov Prietoková coulometria s využitím pórovitých elektród.
- 11L-09 J. Labuda, M. Bučková, A. Ferancová, E. Korgová, M. Vaničková, I. Štěpánek Single-use DNA biosensors for the study and the determination of antioxidants and species binding to DNA
- 11L-10 T. Navrátil, Z. Šenholdová-Dlasková, Z. Fenclová, T. Přistoupil, K. Přistoupilová Metabolismus vzniku kyseliny thiodiglykolové v lidském organismu
- 11L-11 R. Fadrná a B. Yosypchuk Použití stříbrné pevné amalgámové elektrody s vyleštěným povrchem pro stanovení purinových bází DNA
- 11L-12 M. Zimpl, T. Navrátil, M. Kotouček, P. Barták, P. Zuman Elektrochemie vybraných derivátů chinoxalin-2-onu
- 11L-13 M. Legiň, G. Laputková, J. Sabo Skúmanie lipidovej dvojvrstvy na tuhom povrchu elektrochemickým analyzátorom
- 11L-14 J. Zima, J. Dvořáková, J. Berek: Uhlíkové pastové elektrody v analýze biologických aktivních organických sloučenin
- 11L-15 S. Šebková, T. Navrátil, M. Kopanica Užití stříbrných kompozitních elektrod s různým složením pro voltametrické stanovení 2-nitronaftalenu
- 11L-16 M. Heyrovský Výhledy pro obnovované rtuťové elektrody v elektrodové kinetice
- 11L-17 O. Fischer a E. Fischerová Elektrická dvojvrstva: nové modely, nové metody
- 11L-18 L. Pospíšil, J. Fiedler, M. Hromadová, J. Pecka, M. Valášek Electrochemistry of molecular wires containing repetitive bis-(4-pyridinium) 1,4-benzene units
- 11L-19 J. Ludvík An electrochemical approach to investigation of molecules bearing two redox active centres
- 11L-20 L. Trnková Zobecněný princip eliminační voltametrie.
- 11L-21 T. Navrátil a B. Yosypchuk Eliminační voltametrie s lineárním scanem jako vhodný nástroj pro sledování interakce poškozené dna s komplexy osmia
- 11L-22 P. Holzhauser, Z. Cílová, K. Bouzek Morfologie polypyrrolového filmu a jeho permeabilita pro vodík v závislosti na typu inkorporovaného nukleofilu
- 11L-23 W. R. Fawcett, M. Hromadová, V. Komanický, M. Muzika Electrochemistry at single crystal metal electrodes
- 11L-24 J. Klíma Sonoelektrochemie – mechanismy působení ultrazvuku na elektrochemické procesy, jejich odlišení a volba vhodného experimentálního uspořádání
- 11L-25 K. Bouzek a H. Bergman Matematická simulace kaskády trojrozměrných rotujících katod pro spracování odpadních vod
- 11L-26 S. Moravcová a K. Bouzek Syntéza polypyrrolového filmu na perfluorované sulfonované membráně typu nafion a jeho charakterizace
- 11L-27 M. Páidar a K. Bouzek Kinetika vylučování na polypyrrolovém filmu
- 11L-28 J. Houser a J. Hrdlička Prediktivní adsorpční katodická stripping diferenční pulsní voltametrie Cr(III)
- 11L-29 Z. Mácová a K. Bouzek Voltametrická studie elektrokatalytické aktivity cínových slitin mědi pro redukci NO₃⁻ ve slabě zásaditých roztocích
- 11L-30 M. Gál, J. Híveš, M. Benová Sledovanie prenosu náboja v heterogénnom systéme pomocou impedančnej spektroskopie
- 11L-31 L. Píkna a L. Lux Anódové rozpúšťanie práškových materiálov - skúmanie mechanizmu rozpúšťania Fe prášku
- 11L-32 A. Turoňová, M. Gálová, M. Gernátová Štúdium bezprúdového vylučovania medi na časticiach práškového železa
- 11L-33 M. Šupicová a R. Oriňáková Elektrolytická úprava celulárnych štruktúr binárnym povlakom Ni-Cu
- 11L-34 M. Halama a M. Gálová Vplyv zloženia a pH elektrolytu na mechanizmus elektrochemickej oxidácie Fe prášku
- 11L-35 R. Rozík, R. Oriňáková, M. Šupicová Vplyv hydrodynamických podmienok na proces vylučovania binárneho povlaku Ni-Co na častice Fe prášku

Sekcia 12 - Chémia materiálov

- 12L-01 F. Valach New developments in bond-valence sum model of solids
- 12L-02 L. Němec Modular models of glass melting as a tool of process improvement

- 12L-03 L. Koudelka and P. Mosner The effect of atomic parameters and bonding interactions on the structure and properties of borophosphate glasses
- 12L-04 M. Rebroš, M. Jamnický, I. Piják, J. Lokaj, M. Kadlečiková Vplyv rôznych fyzikálno-chemických faktorov na zvetrávanie kryštáľového skla
- 12L-05 I. Sedlářová, J. Vídenský, P. Plát Využití rtuťové porozimetrie ke studiu texturních změn pevné fáze v průběhu heterogenní nekatalyzované reakce
- 12L-06 L. Lapčík, R. Kuba, P. Kubová, A. Macháčková, K. Benešová, P. Tomeček Water – soluble derivates of cellulose. Study of kinetics of dissolution
- 12L-07 P. Šajgalík Keramicke nanokompozity na baze nitridu kremika
- 12L-08 P. Lošťák, P. Švanda, J. S. Dyck, C. Uher Transition metal - doped Sb_2Te_3 single crystals
- 12L-09 A. Macháčková, V. Hořáková, B. Lapčíková, L. Lapčík Materiatics – an integrating science
- 12L-10 M. Chromá, J. Pinkas, H. W. Roesky Studium fázových přeměn mezoporézních metalofosfátů
- 12L-11 J. Kašparová a Č. Drašar Transportní koeficienty $(Bi_{0,7}Sb_{0,3})_{2-x}Pb_xSe_3$
- 12L-12 J. Luxová a M. Trojan Směsné oxidy jako antikorozi pigmenty
- 12L-13 K. Tomášek Silikotermická redukcia horčíka – chemická technológia v metalurgii
- 12L-14 A. Fedoročková a P. Raschman Inhibičný vplyv koncentrácie HCl na rýchlosť rozpúšťania MgO
- 12L-15 R. Slezák, T. Belza, A. Mráček, L. Lapčík Silver bromide precipitation in hydrxylcellulose diluted solutions
- 12L-16 F. Kovanda, T. Grygar, V. Dorničák, T. Rojka, K. Jirátová Vznik a transformace oxidických fází při termickém zpracování sloučenin typu hydrotalcitu
- 12L-17 G. Čík, M. Hubinová, F. Šeršeň Properties of ZSM-5 zeolite doped with Fe(III) ions
- 12L-18 M. Drábik and L. Gálíková Thauasite in sulphate-attacked concrete; as determined by thermal analysis
- 12L-19 N. Številová, A. Mezencevová, E. Boldižárová Mechanochemical synthesis of calcium silicate with Ca/Si = 2
- 12L-20 T. Svěrák a D. Beňo Mletí cementového slínku
- 12L-21 M. Bálintová and N. Številová The influence of specific milling energy on the contamination of minerals with various microhardness

ZOZNAM POSTEROV PODĽA SEKCIÍ

Sekcia 1 - Analytická chémia

- 1P-01 M. Novotný, F. Opekar, I. Jelínek
 1P-02 M. Hamerníková a H. Staňková
 1P-03 M. Zeisbergová a V. Kahle
 1P-04 K. Reiffová a K. Švolíková
- 1P-05 J. Vontorová, E. Kozoubek, Š. Tomisová, J. Buchtele
 1P-06 L. Svoboda, J. Gajdoš, R. Kolář
 1P-07 F. Novák, R. Hrabal, N. Kalousková
 1P-08 S. Abubaker
- 1P-09 K. Reiffová, A. Oriňák, K. Flórián
 1P-10 A. Hanudel a A. Košturiak
 1P-11 T. Gondová, M. Suchá, D. W. Armstrong
- 1P-12 I. A. Amar
 1P-13 L. Halás, M. Justinová, J. T. Andersson, A. Oriňák, M. Ádámová
 1P-14 T. Jakčiová a A. Košturiak
 1P-15 H. Zahradníčková, P. Harvich, P. Šimek, P. Hušek
 1P-16 A. Eisner, P. Mikulčíková, V. Ježová, K. Ventura
 1P-17 Z. Dičáková, J. Sokol, P. Bystrický, S. Marcínčák
 1P-18 J. Sokol, J. Nagy, E. Lohajová, Z. Dičáková
 1P-19 S. Marcínčák, J. Sokol, P. Turek
- 1P-20 P. Vrábel, J. Preisler, P. Krásenský, J. Nováková, J. Havel
 1P-21 P. Tomčík, A. Oriňák, H. F. Arlinghaus, M. Justínová
 1P-22 B. Maralíková, P. Kurka, M. Staňková, P. Mikulčíková, K. Ventura
 1P-23 P. Mikulčíková, I. Mikšík, B. Maralíková, K. Ventura
 1P-24 M. Bártlová, H. Sovová, L. Opletal
- 1P-25 S. Ružičková and L. Koller
 1P-26 K. Kočí a Z. Šimek
- 1P-27 E. Kozáková a P. Bologa
- 1P-28 P. Rutarová, V. Vojteková, J. Hassler, K. Flórián
 1P-29 P. Janíčková a V. Kriváň
 1P-30 S. Bačenková a K. Flórián
 1P-31 J. Bajuszová a K. Flórián
 1P-32 S. Ružičková a M. Matherny
- 1P-33 J. Medved', M. Bujdoš, P. Matúš, V. Streško
- Dvojdimenzionální detektor pro kapilární elektroforézu nové konstrukce
 Studium analytických vlastností metabolitů melatoninu
 Automatizovaná elektrochromatografická analýza
 Vplyv zloženia binárnych mobilných sústav na separáciu fruktooligosacharidov na tenkej vrstve bez impregnácie
 Strukturální analýza provozních a kopyrolíznych dechtů
- HPLC močoviny a jejích derivátů s formaldehydem
 Izolace humusových kyselin pro ³¹P NMR spektroskopii
 Introductory pyrolysis gas chromatography of cyclohexyl-methacrylate (CHMA) in biological samples (Algae)
 Analýza fruktooligosacharidov v bioloických vzorkách technikou TLC-FID
 Štúdium acidobázických rovnováh 3-(2'-hydroxyfényl)iminoxinodolu
 Chiral separation of thyroxine by HPLC on a teicoplanin and the enantiometric purity determination of L-thyroxine used as drug
 Pyrolysis gas chromatography of plastic wastes and additives
 Pyrolýzna plynová chromatografia (PY-GC) a jej využitie v analýze biologického materiálu
 Možnosti využitia kryštálovej violeti v analytickej chémii
 A simple sample preparation protocol for GC analysis of amino acid enantiomers in peptides
 První zkušenosti s analýzou reziduí po spálení bezdýmých prachů
- Stanovenie biogénnych aminov v mäse metódou HPLC
- Determination of penicillins in meat using HPLC and precolumn derivatization
 Determination of malondialdehyde in pork meat by solid phase extraction and HPLC
 Vývoj interface pro spojení elektroforesy a MALDI hmotnostní spektrometrie a jeho použití k analýze proteomu bakteriofága 812
 Výhody kombinácie HPLC-TLC s hmotnostnou spektrometriou a jej využitie v identifikácii terpentoidných kyselín
 Využití metody HPLC/MS k stanovení některých nových antidepresiv a antipsychotik
 Příprava vzorku a vysokoúčinná kapalinová chromatografie pro analýzu kortikosteronu z biologické matrice
 Liquid chromatographic analysis of supercritical carbon dioxide of Ginkgo biloba leaves
 The effect of the electrode GAP on the evaporation of solid samples in a D. C. arc discharge
 Studium retenčního chování polycyklických aromatických dusíkatých heterocyklů (PANH) na reversních stacionárních fázích typu SiC 18, používaných k jejich separaci
 Aplikácia prietokovej coulometrie pri špeciácii olova a chrómu v pôdach a zeminách
 Mnohoštandardová a monoštandardová kalibrácia v priamej (bezrozkladovej) spektrografickej analýze
 Priama analýza oxidu zirkoničitého metódou SoS-ETAAS
 Atómová spektrochémia keramických práškov
 Spektrografia ťažkých kovov v sedimentoch
 Thermochemical and spectrochemical properties of some East-Slovakian lakes sediments
 ETAAS determination of trace amounts of gold in environmental samples attacked by acid mine drainage

- 1P-34 J. Tomko, E. Krakovská, D. Remeteiová Aplikácia extrakcie tuhou fázou (SPE) vo frakcionačnej analýze
 1P-35 H. Strátecká, J. Chaloupka, L. Svoboda, P. Bělina Stanovení minerálů v lidském potu
 1P-36 N. Urbanová, V. Andruch, J. Balogh Spektrofotometrické stanovenie mangánu
 1P-37 N. Urbanová, K. Tóth, I. Bitter, M. Kádár, V. Andruch Perspektívy využitia optických chemosenzorov pre stanovenie zinku
 1P-38 M. Drexlerová, M. Křečková, E. Šenkeříková, M. Fišera Speciační analýza selenu v biologických materiálech
 1P-39 P. Kula, P. Danihelka, K. Borovec, Z. Navrátilová Stanovení oxidu dusného v automobilových emisích
 1P-40 P. Kotianová a H. Puxbaum Atmospheric organic aerosol (Markers and source/receptor model)
 1P-41 A. Fudalik, M. Herman, M. Wieczorek, J. Kozak, P. Kościelniak Novel approach to analytical calibration by means of the integrated method
 1P-42 L. Dobrovolná a J. Brát Využití NIR spektroskopie při analýze vstupních surovin

Sekcia 2 - Anorganická chémia

- 2P-01 M. Bláhová, J. Sokolík, I. Tumová, P. Švec Protizapálová aktivita dihydrátu 2-nitrofenoxyoctanu meďnatého a zinočnatého
 2P-02 M. Burčák a I. Potočňák Příprava a štruktúra komplexov $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{dca})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, kde $\text{L} = 2,2'$ -bipyridín alebo 1,10-fenantrolín a $\text{dca} = \text{dikyanamidový anión } \text{N}(\text{CN})_2^-$
 2P-03 D. Hudcová, P. Ditteová, D. Valigura, J. Augustín, M. Melník Some new salicylatocopper(II) complexes and their biological properties
 2P-04 O. Švajlenová, J. Muselík, J. Motúsová, J. Vančo Vplyv doplnkového molekulového liganda na antiperoxonitritovú aktivitu meďnatých chelátov N-salicylidén-DL-alanín
 2P-05 O. Švajlenová, J. Vančo, J. Marek Štruktúra vlastnosti a biologická aktivita izotiokyanáto-(N-salicylidén-DL-valinát) meďnatu draselného
 2P-06 L. Triščíková, I. Potočňák, J. Chomič Effect of the ligand's chain length on the crystal structure of copper(II) dicyanoargentates
 2P-07 A. Valent, M. Kohútová, M. Melník, D. Hudcová, B. Dudová Antimikrobná aktivita meďnatých komplexov
 2P-08 B. Cvek, R. Pastorek, J. Kameníček, Z. Trávníček, Z. Šindelář Dipentyl-(resp. dibenzyl-) dithiokarbamáty niklu s P,P-ligandy v koordinační sféře
 2P-09 J. Husárek, R. Pastorek, Z. Šindelář, M. Pavlíček Příprava a studium koordinačních sloučenin benzylbutyldithiokarbamatonikelnatého s P-ligandy
 2P-10 P. Kopel, Z. Trávníček, J. Mrozinski Binuclear and trinuclear nickel complexes with carboxylic acids
 2P-11 J. Mikulík, H. Strnadová, Z. Trávníček, Z. Směkal Syntéza a studium nitoprussidů a tetrakyanonikelnatanů meďnatých
 2P-12 M. Pavlíček, R. Pastorek, Z. Trávníček Příprava a studium oktaedrických Ni(II)-dithiokarbamatů odvozených od hexametyléniminu s vybranými bidentátními N-ligandy
 2P-13 E. Juhászová aK. Györyová Štúdium prípravy a vlastností propionátzinočnatých komplexov s nikotinamidom a fenazónom
 2P-14 K. Král'ová, D. Rúriková, E. Masarovičová, K. Györyová Effect of some zinc(II) compounds on growth and metal accumulation in maize seedlings
 2P-15 Z. Vargová, P. Hermann, I. Lukeš, K. Györyová Thermodynamic stability of zinc(II) complexes with pyridinecarboxylic acids
 2P-16 J. Honzík, J. Vinklárek, I. Císařová EPR study of bis(cyclopentadienyl)vanadium carboxylates
 2P-17 J. Honzík, J. Vinklárek, J. Holubová Hydrolyza vanadocendichloridu a inerakce s uhlíčitany
 2P-18 E. Rakovský, R. Kucsera, R. Gyepes, E. Žúrková Štruktúry dekavanadičnanov s organickými a komplexnými kationmi
 2P-19 J. Vinklárek, J. Honzík, J. Holubová Interakce vanadocenového fragmentu se složkami obsažených v PBS roztocích používaných při preklinických testech
 2P-20 J. Kuchár, M. Mařarová, J. Černák, W. Massa Bimetallic coordination polymer $[\{\text{Cd}(\text{en})\}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 2P-21 J. Vančo, O. Švajlenová, J. Marek, R. Marek, F. Šeršen Syntéza, štruktúra a vlastnosti trojjadrového kobaltitého aniónokomplexu N-salicylide- β -alanín
 2P-22 M. Erben, M. Pícka, I. Pavlík Studium elektronové struktury komplexů typu Cp^*TiX_3 NMR spektroskopii
 2P-23 M. Šípl, M. Maloň, L. Szüčová, Z. Trávníček Reakce K_2PdCl_4 s deriváty 6-benzylaminopurinu v prostředí 2M HCl
 2P-24 D. Ondrušová, E. Jóna, M. Koman, P. Šimon Structural study of metal N-ethyl-N-phenyl-dithiocarbamates and their influence on the properties of vulcanizates

- 2P-25 *V. Brožek, R. Hofman, M. Vacík, M. Eliáš, J. Janča* Plazmochemická redukce a karbidace směsných oxidů železa
- 2P-26 *M. Bosacka, M. Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, M. Laskowska, I. Naniewicz* Phase Equilibria in the selected intersection of the ternary oxide system NiO – V₂O₅ – Cr₂O₃
- 2P-27 *E. Filipek a I. Talajkowska* Synthesis and characterisation of SbVO₅
- 2P-28 *J. Holub, M. Bakardžiev, D. Hnyk, B. Štíbr* Synthesis of new phosphacarbaboranes
- 2P-29 *R. Ševčík a J. Příhoda* Studium reakcií piridiniumbetainu kyseliny chlorodithiofosforečné s tiosemikarbazidem a jeho substituovanými deriváty
- 2P-30 *K. Teubner, I. Němec, Z. Macháčková* Studium polymorfie dihydrogenfosforečnanu aminoguanidina(1+)
- 2P-31 *L. Beneš, V. Zima, K. Melánová, M. Steinhart, M. Kriechbaum, H. Amentisch, S. Bernstorff* In situ high pressure phase transition of alcohol intercalated zirconium phosphate followed by synchrotron X-ray radiation
- 2P-32 *D. Hnyk a B. Štíbr* Progress in the stereochemistry of various heteroboranes
- 2P-33 *M. Bakardžiev, B. Štíbr, J. Holub, D. Hnyk, W. Milius, B. Wrackmeyer* Cluster opening of nido-1-CB₈H₁₂ by Lewis Bases
- 2P-34 *I. Němec, Z. Macháčková, P. Vaněk, Z. Mička* Studium vibračních spekter dusičnanu piperidina (1+) v teplotním intervalu 90-300 K
- 2P-35 *M. Casciola, S. Cavalaglio, V. Zima, L. Beneš, K. Melánová* Conductivity of MOXO₄ (M = V, Nb; X = P, As) layered compounds intercalated with H₂O and H₃XO₄
- 2P-36 *H. Paláčková, J. Zemanová, J. Vinklárek, J. Honzíček* Studium inkluzních sloučenin cytotaticky aktivních Cp₂'VC12 s cyklodextriny EPR spektroskopii
- 2P-37 *H. Paláčková, J. Vinklárek, J. Honzíček* A study of interaction of vanadocene fragment with proteins on the model systems
- 2P-38 *M. Picka, M. Erben, I. Pavlík* Příprava a charakterizace binukleárních komplexů typu (C₅H₄-Si(CH₃)₂-C₅H₄)(TiX₃)₂ (X = Cl, Br, I, F)
- 2P-39 *V. Richterová a M. Alberti* Dimerní derivát (P₃N₃F₅)-NH-(P₃N₃F₄NH₂)
- 2P-40 *J. Vinklárek, J. Honzíček, M. Erben, I. Pavlík* Ligand Field Theory and d-d Spectra of Bent d¹ metallocenes
- 2P-41 *R. Voznicová, J. Příhoda, M. Alberti* Reakce P₃N₃Cl₆ s amantadinem
- 2P-42 *J. Hrachová, V. Luptáková, V. Š. Fajnor* Rekryštalizácia kremeňa na cristobalit pri žíhaní imidazólium-montmorillonitu
- 2P-43 *J. Hrachová, V. Luptáková, V. Š. Fajnor* Products of interaction of imidazole with two types of montmorillonite
- 2P-44 *K. Jiráková a M. Markvart* Konverze kamence amonohlnitého na NS hnojivo
- 2P-45 *H. Strítecká a P. Šulcová* Inkluzní anorganické-železité pigmenty
- 2P-46 *M. Černožorská* Porovnání katalytického účinku dusičnanů a chloridů Cu(II) a Pb(II) na oxidaci sazí

Sekcia 3 - Drevo, celulóza a papier

- 3P-01 *H. Kasprzyk and K. Wichlacz* Investigations of condensation index of lignins from pinus sylvestris irradiated with gamma rays using FTIR spectroscopy
- 3P-02 *H. Kasprzyk, K. Wichlacz, S. Borysiak* X-ray diffraction studies of the crystallinity of gamma irradiated wood

Sekcia 4 - Fyzikálna chémia a chemická fyzika

- 4P-01 *A. Gregušová, I. Čermušák, O. Malkina, J. Noga* On the structure and the stability of cyclic cyanoborane oligomers
- 4P-02 *G. Juhász a O. Kysel'* Geometria a stabilita π-EDA komplexov TCNE s alkylnbenzénmi. Teoretické MP2 a DFT štúdiu
- 4P-03 *M. Mankowski and J. Konarski* Local instabilities in water molecule
- 4P-04 *A. Bírová, P. Fodran, J. Hajasová, D. Stacho, J. Cvengroš* Higher fatty acids based technical fluids
- 4P-05 *E. Klein, P. Kovarik, R. Spišák* Influence of additives on poly(vinyl chloride) thermal degradation
- 4P-06 *M. Polovka, A. Staško, V. Brezová, G. Kogan, L. Šoltés* Antioxidant properties of (1→3)-β-D-glucan studied by EPR
- 4P-07 *M. Burian, M. Klučáková, M. Pekař* Kinetika interakce huminových gelů s kovovými ionty
- 4P-08 *M. Pekař a M. Roupec* Algoritmizace racionálně termodynamické metody návrhu kinetických rovnic
- 4P-09 *J. Zita, P. Možišková, M. Veselý* The difference between silver photoreduction on powder and immobilized TiO₂

- 4P-10 M. Šedová, M. Buchniček, J. Cihlár, O. Zmeškal Studium elektrických vlastností elektrod a elektrolytů palivových článků metodami impedanční spektroskopie
- 4P-11 M. Klučáková Interakce huminových kyselin s kovovými ionty v suspenzích
- 4P-12 Z. Farbulová, P. Ševčík, L. Adamčíková Vplyv prebublávania inertným plynom na nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor
- 4P-13 D. Ivánová, J. Kavuličová, G. Sučík, M. Škrobán, J. Ďurišín Analýza binárnych sústav železo-prímes pri fázovej rovnováhe binárna tavenina s γ -železom resp. austenitom
- 4P-14 D. Biblík a J. Jandera Studium vlivu příměsí na krystalizaci fosforečnanu vápenatého a brushitu z vodných roztoků pomocí kalorimetrických metod
- 4P-15 J. Jandera Využití zeta potenciálu k hodnocení vlastností titanové běloby
- 4P-16 P. Špulák, M. Nepraš, V. Fidler Solvent dependent properties of vibrationally labeled bichromophor
- 4P-17 D. Sichertová a J. Lasovský Intramicelárně senzitivovaná chemiluminiscence směsi pyrokatechinová violeť-fluorescein
- 4P-18 D. Švadlák, Z. Košáková, J. Málek Studium kinetiky krystalizace skel $(\text{GeS}_2)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$
- 4P-19 O. Greksáková, J. Oremusová, S. Moravčíková Adsorpcia katiónových tensidov na aktívne uhlie (vplyv teploty a dĺžky alkylového reťazca)
- 4P-20 J. Oremusová a O. Greksáková Kritická micelová koncentrácia katiónových tensidov (vplyv teploty, hydrofilných skupín a protiiónov)
- 4P-21 M. Škarba, I. Zahradník, A. Zahradníková, I. Valent Modelovanie Ca^{2+} signalizácie medzi iónovými kanálmi
- 4P-22 P. Chandoga, I. Bugár, D. Chorvát, D. Velič Fluorescence spectroscopy of supramolecular host-guest complexes cyclodextrin – 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene
- 4P-23 G. Obadalová, I. Bugár, D. Chorvát, D. Velič Vplyv ko-solventu na tvorbu supramolekulových komplexov na báze cyklodextrín – kumarín C-30 študovaný statickou fluorescenčnou spektroskopiou
- 4P-24 L. Rábara, I. Bugár, D. Chorvát, D. Velič Statická fluorescenčná spektroskopia a skenujúca mikroskopia supramolekulových komplexov cyklodextrín – kumarín C6
- 4P-25 A. Gaál, I. Bugár, D. Velič, D. Chorvát Spektroskopická diagnostika femtosekundových laserových pulzov

Sekcia 5 - Vyučovanie a história chémie

- 5P-01 K. Jomová, A. Hegedúsová, Z. Jenisová Visualizovaný chemický experiment
- 5P-02 A. Hegedúsová, K. Jomová, Z. Jenisová Horizontálna projekcia pri realizácii experimentu
- 5P-03 V. Host a M. Melicherčík Využitie aplikácie PC Spartan plus pri znázornení priebehu substitučných elektrofilných reakcií na benzénovom jadre - bromácia benzénu
- 5P-04 A. Panáček, L. Kvítek, M. Klečková Koloidní chemie v praktických úlohách
- 5P-05 L. Kvítek, T. Nevěčná, E. Otyebková, D. Sichertová, R. Prucek Moderní trendy ve výuce chemie životního prostředí
- 5P-06 J. Kmeťová a O. Tomeček Vybrané charakteristiky učebnic chémie základných škôl
- 5P-07 V. Starosta The solving and drawing up of chemical tasks
- 5P-08 K. Cejpek a Z. Vajcíková K optimalizácii obsahu chémie výživy vo výchovno-vzdelávacom procese na základných školách
- 5P-09 M. Klečková a L. Kvítek Další vzdělávání učitelů chemie- program „Výuka chemie v novem tisíciletí“
- 5P-10 M. Slivková a M. Ganajová Výučba témy „chemická väzba“ na gymnáziu s využitím informačno-komunikačných technológií (IKT)
- 5P-11 M. Ganajová, I. Dunčková, Z. Hertélyová Chémia v kuchyni
- 5P-12 Z. Melichová a L. Harvanová Štúdium rozkladu peroxidu vodíka jodidom draselným s využitím SM systému

Sekcia 6 - Chémia polymérov, textilu a vlákien

- 6P-01 J. Budín, J. Brožek, J. Roda Aniontová kopolymerace ϵ -kaprolaktamu a ω -laurolaktamu
- 6P-02 D. Chromcová, J. Brožek, A. Bernášková, J. Roda Polymerizace ϵ -kaprolaktamu v přítomnosti polyesterů
- 6P-03 R. Pavlica, S. Mrkvičková, A. Blaha: Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures
- 6P-04 L. Hrková a Š. Chmela Radikálová polymerizácia styrénu v bloku iniciovaná nitroxylovými radikálmi
- 6P-05 J. Kollár, Š. Chmela, P. Hrdlovič Živá radikálová polymerizácia styrénu v prítomnosti nitroxidov na báze stéricky tieného piperazínu

- 6P-06 M. Omastová, M. Trchová, J. Prokeš, J. Kovářová, J. Stejskal: Vplyv surfaktantov na vlastnosti polypyrolu
- 6P-07 G. Kolláriková, E. Lathová, D. Lath, D. Chorvát, Jr., P. Gemeiner, A. Vikartovská, M. Bučko, V. Štrbák, J. Benický, M. Najvirtová, Z. Bačová, P. Alexy a I. Lacík Príprava a charakterizácia polymérnych mikrokapsúl pre biotechnologické a biokéarske účely
- 6P-08 P. Nováková a F. Langmaier Zpracování elastinu z hovžích kůží
- 6P-09 P. Mokrejš, K. Kolomazník, M. Mládek, F. Langmaier, M. Peprník: 2-stupňová enzymatická hydrolyza bílkovinných odpadů
- 6P-10 V. Keratová, M. Šívová, I. Chodák: Vlastnosti a modifikácia zmesi biodegradovateľných polymérov
- 6P-11 Z. Nógellová, B. V. Kokta, I. Chodák Vplyv zosietenia na vlastnosti polykaprolaktónu plneného organickým plnivom
On the preparation of starch/polymer hybrid dispersions
- 6P-12 V. Juraničová, S. Janičková, I. Capek, V. Sasinková, P. Capek The printability of modified PVA blends
- 6P-13 Petr Džik a Iva Králová: Využitie chemiluminescenčnej metódy pre štúdium termickej oxidácie polymérov
- 6P-14 Z. Hloušková, J. Rychlý, L. Rychlá, D. Jurčák, K. Slovák Vzájomne preniknuté polymérové siete (IPN) systému PE/(EMA-co-S)
- 6P-15 A. Fiedlerová, E. Borsig, Š. Chmela, J. Majling, P. Šajgalík Adhézne vlastnosti zmesi izotaktického polypropylénu s maleinizovaným polypropylénom
- 6P-16 I. Novák, E. Borsig, L. Hřčková, A. Fiedlerová, A. Kleinová Vplyv oxidovadiel na adhézne vlastnosti polyolefínov
- 6P-17 I. Novák a I. Chodák: Využitie DMTA na charakterizáciu medzifázových interakcií polymér/plnivo
- 6P-18 M. Stach a I. Chodák: Kvapalinová chromatografia polymérov pri limitných podmienkach
- 6P-19 M. Šnauko a D. Berek: desorpce. Separácia štatistických kopolymérov I
- 6P-20 A. Russ a D. Berek: Štúdium vplyvu teploty a koncentrácie polyméru na retenciu v kvapalinovej chromatografii pri kritických podmienkach
- 6P-21 M. Mravčáková a M. Omastová: Elektrické a mechanické vlastnosti polymérnych nanokompozitov
- 6P-22 L. Fleischmannová, E. Borsig, R. Mülhaupt: Polypropylénové vlákna plnené anorganickými nanočasticami
- 6P-23 Z. Mlynářčiková, D. Kaempfer, R. Mülhaupt, E. Borsig, A. Marcinčin: Príprava a vlastnosti nanokompozitných vlákien s maticou zo syndiotaktického polypropylénu
- 6P-24 E. Bolhová, A. Ujhelyiová, A. Marcinčin Farbenie modifikovaných polypropylénových vlákien vytáhovacím postupom
- 6P-25 P. Mlčochová: Fluorescenční značení hyaluronové kyseliny
- 6P-26 V. Mazíková, I. Sroková, A. Ebringerová, A. Malovíková, K. Antolová Esterifikácia karboxymetylškrobu mixovanými anhydridmi

Sekcia 7 - Chemická informatika, chemometria a molekulové modelovanie

- 7P-01 A. Hanudel' a A. Košťuriak Štúdium acidobázických rovnováh 3-semikarbazón-2,3-dioxindolu

Sekcia 8 - Organická chémia a farmaceutická chémia

- 8P-01 B. Bartošová, J. Kaválek, V. Macháček Príprava a cyklizácia metyl-(2-R-4,6-dinitrofenylsulfanyl)etanoátov a im odpovedajúcim sulfoxidom
- 8P-02 P. Černuchová, V. Malata, G. vo-Thanh, A. Lioupy Syntéza chinolónových derivátov v tuhej fáze s využitím mikrovlnného žiarenia
- 8P-03 P. Čonka and J. Gonda Stereoselective Synthesis miharamycins and their analogues
- 8P-04 M. Doležal, N. Opačíč, L. Palek, J. Kuneš, V. Buchta Syntéza a antifungální vlastnosti derivátu 3-amino-pyrazin-2,5-dinitrilu
- 8P-05 A. Perjéssy, O. Hritzová, K. Bowden Vplyv Fermiho rezonancie na IČ spektrá (Z)-4-(substituované benzyldén)-2-fenyl-4H-oxazol-5-óny
- 8P-06 O. Hritzová, J. Černák, I. Csöreg, Z. Fröhlichová, P. Šafař Furánové deriváty substituovaných fenyltiomočovín: Porovnanie výsledkov štruktúrnej analýzy, spektrálnych a kvantovo-chemických metód
- 8P-07 J. Jampílek, M. Doležal, J. Hanika Double bond catalytic hydrogenation on palladium heterogeneous catalyst in presence of sulfanyl group
- 8P-08 E. Jedlovská, P. Šíglár, E. Solčaniová Syntéza spiroheterocyklov cestou 1,3-dipolárnych cykloadícií
- 8P-09 M. Khlifá, Z. Čurilová, P. Kutschy Synthesis and cyclization of some analogs of brassinin

- 8P-10 A. Koreňová, D. Berkeš, N. Prónayová Kryštalizáciou indukovaná asymetrická transformácia (CIAT) v konjugovanej adícii na deriváty kyseliny 4-indolyl-4-oxo-2-buténovej
- 8P-11 P. Kristian, J. Bernát, J. Imrich, I. Danihel Study of the synthesis, isomeric structures, biological activity and fluorescence of 9-acridinyl isothioureia derivatives
- 8P-12 M. Kubiš, M. Blazsek, A. Surovcová, G. Borošová Isolation of salinomycin
- 8P-13 M. Mečiarová, J. Podlesná, Š. Toma Štúdium S_NAR reakcií v podmienkach ultrazvukového vlnenia a mikrovlnného žiarenia
- 8P-14 V. Milata, R. Kada, J. Lokaj, I. Golier, J. Štetinová, Ch. Hammentner, A. Belicová Príprava, spektrálne a biologické vlastnosti sulfónov 2-heteroarylpropénitriľov
- 8P-15 M. Pešková, V. Macháček, J. Hanusek Kinetics and mechanisms intramolecular reaction of carbanion with electron-deficient centre
- 8P-16 P. Šafář, D. Berkeš, N. Prónayová 4-(1-Benzénsulfonyl-1H-pyrrol-3-yl, resp. 1H-indol-3-yl)-4-oxo-but-2-énova kyselina v syntéze aminokyselín
- 8P-17 I. Sigmundová, S. Kocúrová, P. Hrobárik, W. Fabian, P. Zahradník Príprava a štúdium derivátov benzotiazolu – potenciálnych NLO chromofórov
- 8P-18 K. Spirková a Š. Stankovský Lineárne anelované azepinochinazolínové deriváty
- 8P-19 J. Vinšová, K. Čermáková, P. Horák Benzoxazoly jako potenciální antimikrobiální látky
- 8P-20 Š. Stankovský a K. Špirková Analógy chinazolínových alkaloidov
- 8P-21 M. Stankovičová a Ž. Bezáková Fyzikálnochemické a analytické hodnotenie potenciálnych lokálnych anestetík, derivátov kyseliny fenylkarbámovej
- 8P-22 M. Šturdíková, A. Koreňová, D. Végh, B. Bodustzek, A. Kravcová, M. Uher Inaktivácia elastázy a katepsínu β-tienyl a furyl derivátmi kyseliny aminometylfosfónovej
- 8P-23 J. Vančo, E. Račanská, L. Beneš Analógy antiulcerózne účinného anestetika pentakaínu a ich efekt na alloxánom indukovaný diabetes u potkana
- 8P-24 D. Hudecová, M. Uher, M. Melník, J. Brtko Metalokojáty a perspektíva ich využitia
- 8P-25 J. Baranová, E. Balentová, T. Bušová, J. Bernát, S. Böhm, I. Danihel Reaction of 9-acridinylisothiocyanate with methyl- and phenylhydrazine
- 8P-26 M. Bobošíková a Ch. A. Ramsden Syntéza 2,4-disubstituovaných chinazolínov
- 8P-27 S. Hamul'aková, I. Géci, M. Sabol, J. Imrich, L. Siegfried, P. Kristian Syntéza a biologická účinnosť 2-imino-3-substituovaných 1,3-tiazolidín-4-ónov obsahujúcich benzénový a akridínový skelet
- 8P-28 A. Kardošová, A. Ebringerová, P. Pinkas, E. Machová, V. Hřínalová, V. Sasinková Physico-chemical characterization and biological activity of polysaccharides from the leaves of Aloe vera cultivated in Thailand
- 8P-29 J. Šraga, M. Kríž, V. Bobošík, J. Ehrler, P. Ertl, S. Farooq Synthesis of Analogs of Thiangazole. Part 3
- 8P-30 S. Klčová, O. Farsa, T. Gonč Syntéza substituovaných 2-oxo-1-azacykloalkylmethansulfanilidu
- 8P-31 P. Kotrusz, I. Kmentová, Š. Toma: (S)-Proline catalyzed aldol condensation in the room temperature ionic liquid
- 8P-32 D. Loos, Z. Nagyová, P. Zahradník, M. Putala Teoretické štúdium ferocéniových solí ako stereoselektívnych katalyzátorov Dielsových-Alderových reakcií
- 8P-33 K. Palát, L. Gorbová, J. Kaustová, V. Buchta Syntéza, antimykobakteriálna a antifungálna aktivita 9-alkylsulfanylakridínu
- 8P-34 P. Capek, V. Hříbalová, A. Ebringerová, V. Sasinková Immunomodulatory activities of sage polysaccharides
- 8P-35 J. Štetinová, V. Milata, N. Prónayová, J. Leško, O. Petrov Syntéza a vlastnosti niektorých 1,2,4-trisubstituovaných pyrolov
- 8P-36 K. Bauerová, G. Kogan, J. Šandula, J. Navarová, T. Skalská, L. Šoltés Glucans in the model of adjuvant arthritis
- 8P-37 A. Almássy, H. Prokopcová, A. Boháč Nová syntéza 3-metyltropónu
- 8P-38 W. Dmowsky, K. Piasecka-Maciejewska Sodium dithionite initiated addition of 1-bromo-1-chloro-3,3,3-trifluoroethane to β-pinene. Synthesis of CF₃-substituted terpenoids
- 8P-39 R. Hercek a B. Proksa Syntéza a separácia vedľajších a degradačných produktov syntézy 2-fenylimidazo[1,2-a]pyridínov metódami HPLC a CZE
- 8P-40 A. Solladie-Cavallo, M. Roje, V. Šunjič, R. Welter A two step asymmetric synthesis of disubstituted N-tosyl aziridines having 98 to 100 % EE
- 8P-41 A. Solladie-Cavallo, M. Balaž, M. Sališová, R. Welter New 1,3 – oxathianes derived from myrtenal
- 8P-42 K. Kuča, J. Bielauský, J. Cabal Syntéza a testování nového reaktivátoru acetylcholinesterázy inhibované tabunem
- 8P-43 K. Kuča, J. Cabal, J. Patočka In vitro reaktivace acetylcholinesterázy inhibované nervově paralytickými látkami za použití biskvartérního oximu HS-6

- 8P-44 P. Magdolen, V. Starinská, M. Zajac,
P. Foltínová, P. Záhradník Benzothiazolium salts with conjugated electron donor substituents – synthesis and biological activity
- 8P-45 J. Miklovič, A. Krutošiková, P. Gajdoš,
Z. Puterová Syntéza nových 3-trifluórfenyl substituovaných heterocyklov
- 8P-46 P. Pazdera, V. Muzikantová, L. Trnková,
D. Fajkusová Syntéza nového 4H-benzo[1.2.4]dithianového skeletu a studium jeho elektrochemického chování
- 8P-47 J. Šauliová, J. Škoda, L. Hlaváčová Selektivní alkalická hydrolyza benzonitrilu v mikrovlnném prostředí
- 8P-48 J. Kizlink a D. Brutovský Příprava verbenonu a cis-verbenolu ako feromónov proti lykožrútom smrekovým
- 8P-49 A. Lišková a M. Blešová Potenciometrické stanovenie disociačných konštánt alkylesterov kyseliny [(2-hydroxy-3-difenylnetylpiperaziny)-propoxy] fenylnkarbámovej
- 8P-50 J. Palus, M. Chojnacka, M. Osajda,
E. Piasecki, K. Rybka, M. Uher,
D. Hudecová New N-substituted benzisoselenazolones and related diselenides as potential antimicrobial and antitumoral agents
- 8P-51 K. Waisser, K. Dražková, J. Čížmarík,
J. Kaustová QSAR studie vztahu struktúra-aktivita esteru N-fenylnkarbamových kyselin
- 8P-52 I. Wiedermannová, J. Slouka, O. Humpa,
K. Lemr An anomalous course of the reduction of 2-(3-oxo-3,4-dihydro-quinoxalin-2-yl)benzene diazonium salt. Synthesis of a new quinoxalino [1,2-c][1,2,3]benzotriazine system
- 8P-53 I. Wiedermannová a J. Slouka Studium cyklizačních reakcí substituovaného 3-(2-aminobenzyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-onu
- 8P-54 A. Zádorošová a J. Gonda Stereoselektivná syntéza sinefungínu pomocou (3,3)-sigmatropných prešmykov alyltiokyanátov

Sekcia 9 - Potravinárska chémia a biotechnológia

- 9P-01 M. Koreňová, J. Tóth, V. Blanáriková,
M. Mrlianová, J. Stano Obsah kyseliny rozmarínovej v kalusovej kultúre medovky lekárskej
- 9P-02 M. Vespalcová, E. Vítová, V. Weiss,
M. Kopečný Charakterizácia ovocných páleniek
- 9P-03 P. Blafková, A. Synytsya, J. Čopíková,
V. Machovič Mycelium *Aspergillus niger* jako zdroj chitosanu pro potravinářské doplňky
- 9P-04 I. Šmidová, A. Trilčová, J. Čopíková,
J. Tůma Využití multivariační analýzy při hodnocení potravin – analýza náhrad kakaového másla
- 9P-05 J. Růžička, R. Janiš, K. Velclová, J. Krejčí Applying of 1-monoacylglycerols to production of the foils with antibacterial effect
- 9P-06 P. Ptáček, L. Márová, R. Hladíková,
A. Mikulcová, M. Pekař Study of antioxidant and antimutagenic effects of plant foods
- 9P-07 R. Kočí, J. Pokorná, P. Ptáček, I. Márová,
O. Koutný, M. Drábková, M. Knoppová Application of mild oxidative and osmotic stress to higher microbial production of physiologically significant carotenoids
- 9P-08 Š. Bezděková, E. Vítová, L. Babák Přehled dosavadních výsledků a metod pro analýzu těkavých látek v camembertu
- 9P-09 J. Karovičová, Z. Kohajdová,
D. Lukáčová, I. Bršelová, K. Kukurová,
I. Plevková Authentication of orange juices
- 9P-10 D. Lukáčová, Z. Kohajdová,
J. Karovičová, M. Greifová, K. Kukurová,
G. Greif, I. Plevková Fermentation of cabbage juices with inulin addition
- 9P-11 Z. Kohajdová, J. Karovičová,
D. Lukáčová, K. Kukurová Fermentation of cabbage-garlic juices
- 9P-12 A. Mikulajová, M. Takáčsová,
S. Vojteková, N. Rašová Stabilization of rapeseed oil with wheat bran and buckwheat hulls
- 9P-13 S. Vojteková, M. Takáčsová, M. Kováčová,
A. Mikulajová Stability of flavonols isolated from onion scales
- 9P-14 S. Škrovánková and E. Hybenová The flavour, aroma, and health aspects of herbal teas
- 9P-15 V. Hábová, K. Melzoch, M. Rychtera,
B. Sekavová Lactic acid separation and purification using electro dialysis method
- 9P-16 M. Kováčová, M. Takáčsová, S. Vojteková,
M. Fodorová Štúdium antioxidačných účinkov izoflavónov sóje
- 9P-17 M. Greifová, G. Greif, E. Lešková Growth and production of tyramine by enterococcus faecium 106
- 9P-18 A. Dandár, M. Kostičová, E. Hybenová Determination of microbial activity in extractor of sugar factory

- 9P-19 *A. Synytsya, J. Čopíková, P. Mlčochová, M. Marounek* Příprava N-alkylamidových derivátů vysokometylovaného citrusového pektinu
- 9P-20 *J. Augustín, D. Hudecová, I. Patoprstá* Stanovenie obsahu ťažkých kovov v listoch čajovníka (*Camellia sinensis*)
- 9P-21 *J. Augustín, I. Patoprstá, D. Hudecová* Senzorické hodnotenie fermentovaných, polofermentovaných a opakovane fermentovaných listov čajovníkov (*Camellia sinensis*)
- 9P-22 *E. Vítová, J. Zemanová, Š. Bezděková, L. Babák, P. Březina, K. Jaschková* Těkavé aromatické sloučeniny syra niva
- 9P-23 *L. Babák, R. Burdychová, Š. Bezděková, M. Rychtera, E. Vítová* Studium směsné termofilní populace kultivované na laktose
- 9P-24 *D. Lauková, L. Valík, F. Görner, Š. Schmidt* Quantitative analysis of acid tolerance candida maltosa YP1
- 9P-25 *J. Zemanová, J. Kubešová, K. Klepárník, M. Fišera* Vývoj metody kapilární elektroforézy pro analýzu sójových bílkovin v potravinách
- 9P-26 *J. Bornhorst* Ozařování potravin a legislativa v ČR
- 9P-27 *R. Vlček, K. Lapišová, V. Hábová, M. Rychtera, K. Melzoch* Distiller's stillage treatment using membrane separation techniques
- 9P-28 *J. Grus, F. Pudil, T. Šimečková, J. Dobrý, J. Dostálová* Obrazová databáze potravinářských surovin a výrobků
- 9P-29 *J. Dobrý, F. Pudil, J. Grus* Využití obrazové analýzy pro popis ječmenů a sladů
- 9P-30 *P. Košulič, J. Pokorný, Z. Panovská* Rozdíly v chuti čajového nálevu při oslazení cukrem a náhradními sladidly
- 9P-31 *A. Šedivá, Z. Panovská, M. Jedelská* Sladidla a jejich vliv na vnímání chuti
- 9P-32 *J. Musilová, J. Bystrická, A. Vollmannová* Vplyv organominerálnych kvapalných prípravkov na tvorbu polyamínov v klasoch jačmeňa jarného (*Hordeum vulgare* L.) v stresových podmienkach
- 9P-33 *E. Hybenová a M. Malová* Lactic acid fermented vegetable juices inoculated with *Lactobacillus plantarum* and *Saccharomyces cerevisiae*
- 9P-34 *K. Cejpek a Z. Vajčiková* Krajské špeciality vo svetle požiadaviek EÚ

Sekcia 10 - Chémia životného prostredia a toxikológia

- 10P-01 *V. Milata a M. Zubek* Green Chemistry – zelená chémia, áno či nie?
- 10P-02 *K. Svetková, M. Henselová, A. Fargašová* Communal waste carbonization product used as soil additive for agricultural plants
- 10P-03 *M. Hubinová, G. Čík, F. Šeršeň* Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol with oh radicals generated by thiophene oligomers incorported in ZSN-5 zeolite channels
- 10P-04 *E. Hynková a G. Sádovská* Thermal and calorimetric analyses of bentonites
- 10P-05 *Z. Čechová, I. Kudrnáčová, E. Hynková* Research on strength parameters of bentonite
- 10P-06 *I. Kudrnáčová, E. Hynková, Z. Čechová* Testování materiálu na bázi bentonitu
- 10P-07 *R. Vašíček a E. Hynková* Termofyzikální vlastnosti bentonitových směsí
- 10P-08 *S. Čuvanová, M. Reháková, Z. Gaval'ová, J. Rimár* Hnojivá na báze prírodných zeolitov
- 10P-09 *J. Maršák a P. Buryan* Jílovce cyprisového souvrství – ekologické aplikace
- 10P-10 *M. Julinová, J. Růžička, J. Hoffmann* Adaptabilita aktivovaného kalu pro biodegradaci polyvinylalkoholu
- 10P-11 *P. Racková, H. Kulveitová, L. Černotová* Chemická speciace a acidifikace pyrometalurgických odpadů z výroby olova
- 10P-12 *A. Geffert a J. Geffertová* Komplexné využitie zberového papiera v podmienkach Slovenskej republiky
- 10P-13 *I. Pandová, T. Gondová, S. Tkáčiková, P. Oravec* Možnosti aplikácie prírodného zeolitu – klinoptilolitu na adsorpciu toxických zložiek výfukových plynov
- 10P-14 *M. L. Goniewicz a J. Czogala* Pyrolysis and oxidation processes during Co and CO₂ generation in cigarette mainstream smoke - problem analysis based on simple physicochemical measurements
- 10P-15 *M. Feszterová, O. Baráth, F. Kílár* Stav imisii oxidov dusíka a oxidu siričitého v oblasti Šale
- 10P-16 *K. Kolář, M. Cigánek, R. Bondy* Problematika konstrukce dynamických odběrových soustav pro vzorkování ovzduší pomocí SPME
- 10P-17 *V. Múčka, M. Pospíšil, R. Silber* Vliv hydrogenuhlíčanových a dusičnanových iontů na radiační dechloraci chloridu uhličitého ve vodných roztocích
- 10P-18 *M. Pospíšil, V. Múčka, P. Hejnová, J. Dolanský, R. Silber* Využití radiační techniky k odstraňování olova z vodných roztoků
- 10P-19 *R. Silber, V. Múčka, M. Pospíšil, V. Kliský* Vliv dávkové rychlosti a koncentrace složek na účinnost radiační dechlorace 1,2-dichloreťanu ve vodě
- 10P-20 *K. Komárek, M. Sováková, J. Šmidrkal, V. Filip* Stanovení produktu oxyethylenace methylesteru a ethylesteru parciálně hydrogenovaných karboxylových kyselin ve vodných roztocích
- 10P-21 *I. Mašek, K. Špačková, M. Levičková* Sanace kontaminované vody

- 10P-22 E. Mištová, H. Parschová, M. Telecká, Z. Matějka, F. Šebesta
10P-23 J. Houser
10P-24 K. Komárek, T. Hubka, P. Pitter, V. Sýkora, M. Šafaříková, I. Šafařík
10P-25 P. Vránska a L. Sommer
10P-26 M. Paidar, K. Bouzek, L. Jelínek
10P-27 K. Martynkova, R. Komendová, L. Sommer
10P-28 J. Reitmajer, M. Rucki, M. Tichý, L. Feltl
10P-29 J. Růžička, M. Němec, M. Staňková, M. Dvořáčková
10P-30 M. Bálintová and A. Hudák
10P-31 A. Neupauerová
10P-32 P. Možišková, J. Zita, M. Veselý
10P-33 O. Cvrčková and M. Cigánek
10P-34 Katarína Kráľová and Anton Gáplovský
10P-35 K. Kráľová, M. Lácová, E. Masarovičová
10P-36 J. Omelková, I. Šimkovic, J. Svobodová, L. Jančeková
10P-37 M. Dvořáčková, F. Hruška, J. Kupec, J. Hrnčířik
10P-38 J. Rejnek
10P-39 A. Košturiak a T. Jakčiová
10P-40 M. Šafaříková, L. Ptáčková, L. Šafařík, L. P. Silva, A. P. C. Lemos, Z. G. M. Lacava, R. B. Azevedo, P. C. Morais
10P-41 I. Šutiaková, N. Kovalkovičová, J. Legáth, V. Šutiak, M. Krajničáková, S. Maršalková
10P-42 I. Šutiaková, V. Šutiak, M. Krajničáková, S. Rimková, J. Buleca
10P-43 N. Kovalkovičová, J. Pisl, I. Šutiaková, J. Legáth, V. Holovská, J. Novotný
10P-44 M. Tichý, A. Dynterová, R. Čihák, I. Hanzlíková
10P-45 J. Navarová, E. Ujházy, M. Dubovický, P. Blažíček, L. Šoltés
10P-46 M. Hišćáková, M. Jesenská, J. Novotný, J. Konvičná, G. Kováč
10P-47 M. Jesenská, M. Hišćáková, J. Novotný, J. Konvičná, G. Kováč
10P-48 I. Šafařík, L. Ptáčková, M. Šafaříková, M. Konerácka, M. Timko, P. Kopčanský
- Selektivní sorpce oxoaniontu pomocí kompozitních sorbentu hydratovaných oxidu ceru a zirkonia
Mikrovlákná semi-mikrometoda stanovení $\text{CHSK}_{\text{Cr}}^{\text{MW}}$
Analýza reziduí nonylfenolu ve vodním prostředí pomocí plynové chromatografie po jejich předchozí extrakce
Prekoncentrace stopových prvků na sorbentech silikagelu a XAD
Stabilita komplexu kovu s chelatačním iontoměničtem
Preconcentration of molybdenum on modified silica sorbents and its determination by inductively coupled plasma emission spectrometry
Změny rozdělovacích koeficientů se změnou složení směsi benzen – ethanol
Degradation of trichloroethylene by bacterial cells immobilized in alginate beads
Surface paintcoat of building constructions – possible source of volatile organic compounds (VOCs)
Influence of flooring construction type and the walkway layer material on indoor air quality
Study of silver photoreduction in presence of sodium thiosulfate
Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dichloromethane and isooctane solution
Plant growth regulating effects of photodegradation products of N-benzylbenzothiazol-2-one
Effect of organoselenium compounds on higher plants
Porovnání způsobu účinku polygalakturonazy z *Aspergillus* species na rozpustnou a nerozpustnou formu kyseliny pektové
Alkalická hydrolyza bílkovin nerozpustného podílu po enzymové hydrolyze postružin
Stanovení obsahu některých kovů v rostlinných materiálech metodou rozpuštěcí chronopotenciometrie
Vplyv ekologického pesticidu s kombinovanými účinkami na pestovanie paradajok v domácich podmienkach
Characterization and application of *Saccharomyces cerevisiae* cells modified with magnetic fluid
The effect of dichlofluamid on the activities of LDH in vitro
The effect of chlorine on the activities of lactate dehydrogenase in plasma of lambs
Imunotoxický a genotoxický potenciál fungicidu dichlofluamidu v periférnych leukocytoch oviec in vitro
Akutní toxicita binární směsi testovaná na červech a na potkanech.
Biochemical and neurochemical changes in rat offspring after prenatal phenytoin administration
Koncentrácia mikroelementov v sére dojnic v priemyselne exponovaných oblastiach
Priemyselne exponované oblasti - koncentrácia makroelementov v krmivách a v krvnom sére dojnic
Detection and determination of enzyme inhibitors with magnetically modified enzymes

Sekcia 11 - Elektrochémiá

- 11P-01 M. Rejňák, J. Klíma, J. Svoboda, J. Ludvík
11P-02 D. Rozbroj, L. Camaione, P. Zuman, J. Ludvík
11P-03 M. Hromadová and W. R. Fawcett
11P-04 Z. Mácová a K. Bouzek
11P-05 P. Holzhauser a K. Bouzek
- Selective electrochemical reduction of substituted benzothiophenes
The use of electrochemical limiting currents in determination of viscosity in mixtures of water with some organic co-solvents
Double – layer effect at single crystal gold electrodes. The reduction kinetics of fluoropentamminocobalt(III) cation in aqueous solution
Studium elektrokatalytické aktivity palládiové elektrody modifikované meďí vzhľadom k redukcii dusičnanů
Studie potenciálově kontrolované výměny iontů v polypyrolových filmech

- 11P-06 S. Moravcová, K. Bouzek, Z. Cílová
 11P-07 D. Kladeková, M. Heželová, L. Lux
 11P-08 M. Ambrová a J. Gabčová
 11P-09 I. Paseka
 11P-10 M. Gál, M. Gálová, E. Jankajová
 11P-11 R. Oriňáková a R. Rozík
 11P-12 M. Halama a M. Gálová
 11P-13 V. Barinková, R. Oriňáková, M. Šupicová
 11P-14 L. Novotný a F. Kolář
 11P-15 K. Čížek, J. Barek, J. Zima
 11P-16 J. Fischer, J. Barek, F. Vlasák
 11P-17 K. Pecková, J. Barek, J. Zima
 11P-18 J. Zima, J. Břicháč, J. Krejčová, J. Barek
 11P-19 P. Kula and Z. Navrátilová
 11P-20 R. Oriňáková, L. Trnková, M. Šupicová, M. Gálová
 11P-21 M. Michlovíč
 11P-22 M. Vaničková, M. Ponická, J. Labuda, J. Lehotay, J. Čížmárik
 11P-23 L. Trnková a I. Postbieglová
 11P-24 G. Laputková, M. Legiň, J. Sabo
- Permeabilita kompozitu nafion / polypyrrol pro pyrrol
 Štúdium kinetiky degradácie nitrobenzénu pre stanovenie reaktivity partikulárnych častíc Fe
 Reakcie zlúčenín síry pri elektrochemickej výrobe hliníka
 Charakterizace Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ A Ru/TiO₂ materiálu a jejich vlastnosti při katodickém vylučování vodíku
 Podiel práškových Fe častíc na prenose náboja v systéme Fe častice-elektrolyt
 Štúdium mechanizmu vylučovania binárneho povlaku Ni-Co
 Vplyv stavu povrchu a veľkosti mikročastíc Fe prášku na proces anodického rozpúšťania
 Vplyv veľkosti častíc a prúdovej hustoty na účinnosť vylučovania binárneho povlaku Ni-Co na dispergovaný práškový materiál
 Elektroda na bázi kompozitného skelného uhlíku
 Polarografické a voltametrické stanovení submikromolárných koncentrací 3-nitrofluoranthenu
 Polarografické a voltametrické stanovení herbicidu Dinocap
 Polarografické a voltametrické stanovení stopových množství 1- a 2-nitronaftalenu
 HPLC stanovení nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků
 Mercury film electrode plated on carbon paste electrode modified with montmorillonite
 Verifikácia teórie eliminačnej voltampérometrie na tuhej grafitovej elektróde
 Stanovenie farbiva DIDC voltampérometrickými metódami
 DNA-biosenzory - aplikácia pri štúdiu a stanovení lokálnych anestetík
 Eliminační voltametrie oligonukleotidů
 Niektoré elektrochemické vlastnosti lipidových dvojvrstvových membrán na tuhom povrchu

Sekcia 12 - Chémia materiálov

- 12P-01 M. Vacík, R. Hofman, K. Neufuss, J. Nohava, V. Brožek
 12P-02 V. Brožek, R. Hofman, M. Vacík, M. Eliáš, J. Janča
 12P-03 V. Brožek, P. Ctibor, R. Hofman
 12-04 D. Jurčíková a P. Šulcová
 12P-05 R. Korous, M. Trojan, P. Bělina, P. Šulcová
 12P-06 P. Bělina, M. Trojan, R. Korous, P. Šulcová, P. Mazurek, Z. Doležalová
 12P-07 D. Kubátová and J. Havlica
 12P-08 A. Panáček, L. Kvítek, P. Píkal
 12P-09 R. Prucek, L. Kvítek, R. Novotný
 12P-10 J. Pokorná
 12P-11 D. Veselý, P. Kalenda, J. Holeček
 12P-12 J. Holeček, D. Veselý, P. Kalenda
 12P-13 J. Holeček, M. Pavlišta, P. Kalenda
 12P-14 B. Plešingerová, N. Številová, G. Sučík, J. Trpčevská
 12P-15 L. Kvítek a J. Vojtěchovská
 12P-16 F. Kaňavský, A. Košťuriak, J. Novák
 12P-17 J. Luxová a M. Trojan
 12P-18 J. Luxová a M. Trojan
 12P-19 L. Hora, J. Kozler, J. Novák, F. Škvára
 12P-20 M. Reháková, S. Nagyová, S. Čuvanová
- Strukturální změny keramických žárových nástřiků po reaktivní impregnaci
 Reaktivní slinování korundu v matrici boridů železa
 Boridovací efekt sferoidních částic vznikajících při plazmochemickém zpracování B₄C prekurzorů
 (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x pigmenty
 Podmínky syntézy CeP₂O₇
 Antikorozní účinnost pigmentů na bázi difosforečnanů prvků vzácných zemin
 Zeta potential of kaolin suspensions
 Vliv tenzidů na povrchový náboj koloidních částic stříbra
 Příprava koloidních částic stříbra chemickou redukcí stříbrné soli
 Vliv pecní atmosféry na vyparování binární taveniny
 Speciální druh korozního napadení – nitkové napadení
 Možnosti aplikace citronanu zinečnatého a vápenatého v antikorozních nátěrových hmotách
 Vlastnosti metalocenů jako sikativ při tvorbě organických povlaků
 The influence of mineralizer on the magnesium aluminate spinel (ma-spinel) synthesis
 Studium smáčivosti povrchu křemíkových materiálů
 Vplyv molybdénu na reaktivitu rýchlochladených amorfných kovových pásov v prostredí minerálnych kyselín
 Příprava směsných oxidů mechanickou aktivací
 Směsné oxidy používané k ochraně před korozi
 Výzkum a vývoj technologie alfa modifikace hemihydrátu síranu vápenatého
 Organomodifikované meďnaté formy ZSM5

- 12P-21 V. Jakeš, D. Sýkorová, O. Smrčková Příprava a vlastnosti vysokoteplotního supravodiče Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 2223 dopovaného cesiem
- 12P-22 D. Sýkorová, O. Smrčková, V. Jakeš Vlastnosti supravodiče Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O dopovaného lithiem
- 12P-23 A. Kroupa, A. Zemanová, J. Vřešťál Database for phase equilibria calculations of lead-free solders systems
- 12P-24 H. Střítecká and P. Šulcová Improvement of thermal stability of inorganic pigments
- 12P-25 M. Jarešová a P. Šulcová Syntéza netradičních anorganických pigmentů pyrochlorového typu
- 12P-26 Z. Doležalová, M. Trojan, P. Šulcová Vlastnosti pigmentů na bázi difosforečnanů
- 12P-27 J. Martinková a P. Šulcová Pigmentové vlastnosti sloučenin typu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$
- 12P-28 P. Šimonová, P. Šulcová, J. Stuchlík, D. Jurčíková Syntéza rutilových pigmentů
- 12P-29 J. Maršák a P. Buryan Studium jilovců cyprisového souvrství ze sokolovské pánve
- 12P-30 Ž. Mesíková, J. Voženilková, P. Šulcová, M. Trojan Aplikační vlastnosti pigmentu Fe_2TiO_5
- 12P-31 Ž. Mesíková, J. Voženilková, P. Šulcová, M. Trojan Syntéza pigmentů typu $Fe_{2-x}Al_xTiO_5$
- 12P-32 Z. Patočková Vliv kapalného prostředí na tvorbu defektů na povrchu skel
- 12P-33 H. Hradecká, J. Kochánková, L. Rybaříková Odolnost skel dekorovaných zlatem proti poškození při mytí alkalickými detergenty
- 12P-34 Ž. Moravec, J. Pinkas a H. W. Roesky Nehydrolytické metody přípravy hlinitofosforečnanů
- 12P-35 K. Nemčecová, A. Plško, E. Jóna Influence of the addition of TiO_2 on thermal stability of $Li_2O \cdot 2 SiO_2$ glasses against crystallization

MENNÝ ZOZNAM AUTOROV

- Abubaker S. 1P-08
 Adamčíková E. 4L-04, 4P-12
 Ádámová M. 1L-06, 1L-16, 1P-13
 Alberti M. 2P-39, 2P-41
 Alexy P. 6L-05, 6L-06, 6L-15, 6L-18,
 6L-30, 6P-07
 Almásy A. 8P-37
 Amar I. A. 1P-12
 Ambrová M. 11P-08
 Amentisch H. 2P-31
 Andersson J. T. 1L-16, 1P-13
 Andruch V. 1L-12, 1P-36, 1P-37
 Anke M. 10L-02
 Antolová K. 6P-26
 Antoš K. 5L-23
 Aranyosiová M. 5L-21
 Arlinghaus H. F. 1P-21
 Armstrong D.W. 1L-02, 1P-11
 Augustín J. 2P-03, 9L-09, 9P-20, 9P-21
 Azevedo R. B. 10P-40
- Babák L. 9P-08, 9P-22, 9P-23
 Bačenkova S. 1P-30
 Bačová Z. 6P-07
 Bajuszová J. 1P-31
 Bakardžiev M. 2P-28, 2P-33
 Bakoš D. 6L-05, 6L-06, 6L-15
 Balaž M. 8P-42
 Balentová E. 8P-25
 Bálintová M. 10P-30, 12L-21
 Balla B. 7L-07
 Balogh J. 1P-36
 Baloghová K. 2L-08
 Balogová A. 6L-07
 Baranová J. 8P-25
 Baráth O. 10P-15
 Barek J. 11L-02, 11L-14, 11P-15,
 11P-16, 11P-17, 11P-18
 Barinková V. 11P-13
 Barták P. 11L-12
 Bartczak T. J. 2L-07
 Bártlová M. 1P-24
 Bartoňová L. 10L-08
 Bartošová B. 8P-01
 Bauerová K. 8P-36
 Bednář P. 1L-03
 Beinrohr E. 1L-13, 11L-08
 Belicová A. 8P-14
 Bělina P. 1P-35, 12P-05, 12P-06
 Belluš D. 8L-01
 Bělohav Z. 8L-12
 Belza T.
 Beneš L. 2L-17, 2L-18, 2P-31, 2P-35,
 8P-23, 12L-15
 Beneš M. 10L-28
 Benešová K. 12L-06
- Benický J. 6P-07
 Benko J. 5L-21
 Benková Z. 8L-22
 Beňo D. 12L-20
 Benová M. 11L-30
 Beran M. 2L-06
 Berek D. 6L-08, 6P-19, 6P-20
 Bergman H. 11L-25
 Berkeš D. 8P-10, 8P-16
 Bernášková A. 6P-02
 Bernát J. 8P-11, 8P-25
 Bernstorff S. 2P-31
 Beuermann S. 6L-25
 Bezáková Ž. 8P-21
 Bezděková Š. 9P-08, 9P-22, 9P-23
 Bezdička P. 11L-05
 Biblík D. 4P-14
 Bielavský J. 8P-43
 Bilaničová D. 9L-14
 Bílek M. 5L-20
 Bírová A. 4P-04
 Bitter I. 1P-37
 Blafková P. 9P-03
 Blaha A. 6L-02, 6P-03
 Bláhová M. 2P-01
 Blanáriková V. 9P-01
 Blazsek M. 8P-12
 Blažiček P. 10P-45
 Blešová M. 8P-50
 Bobošík V. 8L-08, 8P-29
 Bobošíková M. 8P-26
 Bodiš P. 4L-07
 Bodor R. 1L-15
 Bodusztek B. 8P-22
 Boháč A. 8P-37
 Böhm S. 8P-25
 Böhme F. 6L-27
 Boldižárová E. 12L-19
 Bolhová E. 6P-24
 Bologna P. 1P-27
 Bondy R. 10P-16
 Bornhorst J. 9P-26
 Borošová G. 8P-12
 Borovec K. 1P-39
 Borsig E. 6L-04, 6L-28, 6P-15, 6P-16,
 6P-22, 6P-23
 Borysiak S. 3P-02
 Bosacka M. 2P-26
 Bouzek K. 10P-26, 11L-22, 11L-25,
 11L-26, 11L-27, 11L-29, 11P-04,
 11P-06
 Bowden K. 8P-05
 Brát J. 1P-42
 Brezová V. 4P-06
 Brlejšová Z. 2L-21
 Brožek J. 6L-22, 6P-01, 6P-02
 Brožek V. 12P-01, 12P-02, 12P-03,
 12P-25
- Bršelová I. 9P-09
 Brtko J. 8P-24
 Brutovský D. 8P-49
 Březina P. 9P-22
 Břicháč J. 11P-18
 Buback M. 6L-25
 Bubeníková T. 3L-08
 Bučko M. 6P-07
 Bučková M. 11L-09
 Budajová J. 9L-05
 Budín J. 6P-01
 Bugaj P. 6L-30
 Bugár I. 4L-07, 4P-22, 4P-23, 4P-24,
 4P-25
 Buchniček M. 4P-10
 Buchta V. 8P-04, 8P-33
 Buchtele J. 1P-05
 Bujdoš M. 1L-17, 1L-18
 Buleca J. 10P-42
 Burčák M. 2L-08, 2P-02
 Burda R. 10L-28
 Burdychová R. 9P-23
 Burian M. 4L-03, 4P-07
 Buryan P. 10L-06, 10P-09, 12P-29
 Bušová T. 8P-25
 Bystrická J. 9P-32
 Bystrický P. 1P-17
- Cabal J. 8P-43, 8P-44
 Camaione L. 11P-02
 Capek I. 6P-12
 Capek P. 6P-12, 8P-34
 Caroff M. 8L-19
 Casciola M. 2P-35
 Cavalaglio S. 2P-35
 Cejpek K. 5P-09, 9P-34
 Cífra P. 6L-20
 Cigánek M. 10P-16, 10P-33
 Cígler P. 10L-23
 Cihlák J. 4P-106L-23
 Cílová Z. 11L-22, 11P-06
 Císařová I. 2P-16
 Clahotný K. 10L-09
 Csöregi I. 8P-06
 Ctibor P. 12P-03
 Cvek B. 2L-15, 2P-08
 Cvangroš J. 4P-04
 Cvrčková O. 10P-33
 Czogala J. 10P-14
- Čapková P. 1L-07
 Čársky P. 4L-08
 Čechová Z. 10P-05, 10P-06
 Čermáková K. 8P-19

- Černák J. 2L-14, 2P-20, 8P-06
 Černák M. 6L-09
 Černáková E. 6L-14
 Černík M. 2L-16
 Černohorská M. 2P-46
 Černotová L. 10P-11
 Černuchová P. 8P-02
 Černušák I. 4P-01
 Černý I. 8L-02
 Čihák R. 10P-44
 Čík G. 10P-03, 12L-17
 Čížek K. 11L-02, 11P-15
 Čižmárik J. 8P-52, 11P-22
 Čmelík R. 5L-23
 Čonka P. 8P-03
 Čopíková J. 9P-03, 9P-04, 9P-19
 Čurillová Z. 8L-24, 8P-09
 Čuvanová S. 10P-08, 12P-20
- Dandár A. 9P-18
 Danihel I. 8P-11, 8P-25
 Danihelka P. 1P-39
 Danko M. 6L-28
 Dastych D. 2L-09
 de Jong J. 8L-14
 Desmet K. 1L-02
 Dianovský J. 10L-27
 Dičáková Z. 1P-17, 1P-18
 Dietzová Z. 10L-22
 Ditteová P. 2P-03
 Dmowsky W. 8P-38
 Dobrovolná L. 1P-42
 Dobrý J. 9P-28, 9P-29
 Dočekal B. 10L-30
 Dočekalová H. 10L-30
 Dolanský J. 10P-18
 Doležal M. 8P-04, 8P-07
 Doležalová Z. 12P-06, 12P-26
 Dorničák V. 12L-16
 Dostálová J. 9L-04, 9P-28
 Doušová B. 10L-29
 Drábik M. 12L-18
 Drábková M. 9P-07
 Drašar Č. 12L-11
 Drašar P. 8L-02
 Dražková K. 8P-52
 Drexlerová M. 1P-38
 Dubovický M. 10P-45
 Dudová B. 2P-07
 Dukh M. 8L-02
 Dulič D. 8L-14
 Dunčková I. 5P-12
 Durdil P. 8L-12
 Ďurišin J. 4P-13
 Dušek B. 5L-09
 Dvořáčková M. 10P-29, 10P-37
 Dvořáková J. 11L-14
 Dybal J. 2L-18
 Dyck J. S. 12L-08
 Dynterová A. 10P-44
 Dzik P. 6P-13
 Dzurilla M. 8L-24, 8L-24
- Dzurov J. 11L-08
 Dzyamko V. 4L-02
- Ebringerová A. 6P-26, 8P-28, 8P-34
 Ehrler J. 8L-08, 8P-29
 Eisner A. 1P-16
 Eliáš M. 2P-25, 12P-02
 Erben M. 2P-22, 2P-38, 2P-40
 Ertl P. 8P-29
 Eštoková A. 10L-13
- Fáber R. 4L-01, 6L-11
 Fabian W. M. F. 8P-17, 8P-35
 Fadrná R. 11L-11
 Fajkusová D. 8P-47
 Fajnor V. Š. 2P-42, 2P-43
 Farbulová Z. 4P-12
 Fargašová A. 10L-10, 10L-11, 10P-02
 Farooq S. 8L-08, 8P-29
 Farsa O. 8P-30
 Fawcett W. R. 11L-23, 11P-03
 Fečková Z. 7L-03
 Fedoročková A. 12L-14
 Fedurco M. 11L-06
 Feltl L. 10L-21, 10P-28
 Fenclová Z. 11L-10
 Ferancová A. 11L-09
 Feringa B. L. 8L-03, 8L-14
 Feszterová M. 10P-15
 Fidler V. 4P-16
 Fiedler J. 11L-18
 Fiedlerová A. 6L-04, 6P-15, 6P-16
 Filgasová M. 6L-16
 Filip V. 10P-20
 Filipek E. 2P-27
 Fischer J. 11L-02, 11L-17, 11P-16
 Fischerová E. 11L-17
 Fišera M. 1P-38, 9P-25
 Fleischmannová E. 6P-22
 Flórián K. 1P-09, 1P-28, 1P-30, 1P-31,
 7L-02, 10L-14
 Flórián Š. 6L-10, 6L-24
 Fodorová M. 9P-16
 Fodran P. 4P-04
 Foltínová P. 8P-45
 Fröhlichová Z. 8P-06
 Fudalík A. 1P-41
 Fuleová V. 6L-18
- Gaál A. 4P-25
 Gabčová J. 11P-08
 Gachová L. 10L-07
 Gajdoš J. 1P-06
 Gajdoš P. 8P-46
 Gál M. 11L-30, 11P-10
 Gál T. 2L-20, 10L-25
 Gáliková E. 12L-18
 Gálová M. 11L-32, 11P-10, 11P-12,
 11P-20
- Ganádiková J. 10L-19
 Ganajová M. 5L-22, 5P-11, 5P-12
 Gani R. U. 4L-05
 Gáplovský A. 10P-34
 Garaj V. 7L-05
 Gašparík J. 10L-25
 Gaval'ová Z. 10P-08
 Gavenda A. 1L-03
 Géci I. 8P-27
 Geffert A. 3L-03, 3L-04, 10P-12
 Geffertová J. 3L-03, 3L-04, 10P-12
 Gemeiner P. 6P-07
 Gernátová M. 11L-32, 11L-34
 Golier I. 8P-14
 Gonda J. 8L-23, 8P-03, 8P-55
 Gondová T. 1P-11, 10P-13
 Gonéc T. 8P-30
 Goniewicz M. L. 10P-14
 Gorbová L. 8P-33
 Görner F. 9P-24
 Gregušová A. 4P-01
 Greif G. 9L-05, 9P-10, 9P-17
 Greifová M. 9P-10, 9P-17
 Greksáková O. 45P-19, 4P-20
 Grüner B. 2L-10
 Grus J. 9P-28, 9P-29
 Gruzdienė D. 9L-10
 Grygar T. 11L-05, 12L-16
 Gupta A. 8L-15
 Gyepes R. 2L-04, 2P-18
 Gyepesová D. 2L-02
 Györyová K. 2L-27, 2P-13, 2P-14, 2P-15
- Habicher W. 6L-21
 Hábová V. 9P-15, 9P-27
 Hajasová J. 4P-04
 Halama M. 11L-34, 11P-12
 Halás L. 1L-16, 1P-13
 Hállová J. 7L-09
 Hamerníková M. 1P-02
 Hammentner Ch. 8P-14
 Hamul'áková S. 8P-27
 Hanika J. 8L-12, 8P-07
 Hanudel A. 1P-10, 7P-01
 Hanusek J. 8P-15
 Hanzelová S. 6L-06, 6L-18
 Hanzlíková I. 10P-44
 Harvanová L. 5P-13
 Harvich P. 1P-15
 Hassler J. 1P-28
 Havel J. 1P-20
 Havlica J. 12P-07
 Havlíček D. 2L-25
 Hegedus O. 10L-25
 Hegedusova A.
 Hegedusová A. 2L-20, 5P-01, 5P-02,
 10L-24, 10L-25
- Hejnová P. 10P-18
 Held E. 5L-15, 5L-16, 5L-19
 Henselová M. 10P-02
 Hercek R. 8P-40

- Herman M. 1P-41
Hermann P. 2P-15
Hertélyová Z. 5P-12
Heyrovský M. 11L-16
Heželová M. 11L-07, 11P-07
Hišćáková M. 10P-46, 10P-47
Híveš J. 11L-30
Hladíková R. 9P-06
Hladová M. 3L-05
Hlaváčová L. 8P-48
Hloušková Z. 6P-14
Hnyk D. 2P-28, 2P-32, 2P-33
Hoffmann J. 10P-10
Hofman R. 2P-25, 12P-01, 12P-02, 12P-03
Holada K. 5L-01
Holéczyová G. 10L-18
Holeček J. 12P-11, 12P-12, 12P-13
Holovská V. 10P-43
Holub J. 2P-28, 2P-33
Holubová J. 2L-26, 2P-17, 2P-19
Holzhauser P. 11L-22, 11P-05
Honziček J. 2L-03, 2L-26, 2P-16, 2P-17, 2P-19, 2P-36, 2P-37, 2P-40
Hora L. 2L-11, 12P-19
Horák P. 8P-19
Horová D. 9L-02
Horváthová K. 4L-04
Hořáková V. 12L-09
Host V. 5L-25, 5P-04
Hostomský J. 2L-11
Houser J. 10P-23, 11L-28
Houserová P. 10L-28
Hrabal R. 1P-07
Hradecká H. 12P-33
Hradil D. 11L-05
Hradilová J. 11L-05
Hrachová J. 2P-42, 2P-43
Hrčková I. 6P-04, 6P-16
Hrčková M. 9L-03
Hrdlička J. 11L-28
Hrdlovič P. 6L-28, 6P-05
Hritzová O. 8P-05, 8P-06
Hrnčířik J. 10P-37
Hrobárik P. 8P-17, 8P-35
Hromadová M. 11L-18, 11L-23, 11P-03
Hrubý M. 10L-23, 10L-28
Hruška F. 10P-37
Hříbalová V. 8P-28, 8P-34
Hubinová M. 10P-03, 12L-17
Hubka T. 10P-24
Hudák A. 10L-18, 10L-22, 10P-30
Hudec I. 6L-05, 6L-09, 6L-30
Hudecová D. 2L-27, 2P-03, 2P-07
Hudecová D. 8P-24, 8P-51, 9L-09, 9P-20, 9P-21
Humeník M. 8L-25
Humpa O. 8P-53
Huong N. T. T. 8L-02
Husárek J. 2P-09
Hussein A. 8L-19
Hušek P. 1P-15
- Hybenová E. 9L-13, 9P-14, 9P-18, 9P-33
Hynková E. 10P-04, 10P-05, 10P-06, 10P-07
- Chaloupka J. 1P-35
Chandoga P. 4P-22
Chloupek L. 3L-06
Chmela Š. 6L-21, 6P-04, 6P-05, 6P-15
Chodák I. 6L-05, 6L-12, 6L-19, 6L-30, 6P-10, 6P-11, 6P-17, 6P-18
Chojnacka M. 8P-51
Chomič J. 2L-14, 2L-27, 2P-06, 5L-13
Chorvát D. 4L-07, 4P-22, 4P-23, 4P-24, 4P-25
Chorvát D., Jr. 6P-07
Chrástová V. 6L-14
Chromá M. 12L-10
Chromcová D. 6P-02
Chudoba V. 2L-25
- Imrich J. 8P-11, 8P-27
Ivánová D. 4P-13
- Jablonská L. 2L-09
Jablonský M. 3L-05
Jakčiová T. 1P-14, 10P-39
Jakeš V. 12P-21, 12P-22
Jalčovicová V. 10L-22
Jambrich M. 6L-07
Jamnický M. 12L-04
Jampilek J. 8P-07
Janča J. 2P-25, 12P-02
Jančář L. 5L-03, 5L-05
Jančeková Lucie 10P-36
Janda V. 9L-06
Jandera J. 4P-14, 4P-15
Janičková P. 1P-29
Janičková S. 6P-12
Janigová I. 6L-03, 6L-19
Janiš R. 9P-05
Jankajová E. 11P-10
Janoušek Z. 2L-23, 2L-24
Janypka P. 6L-09
Jarešová M. 12P-25
Jaschková K. 9P-22
Jaššo M. 6L-09
Jedelská M. 9P-31
Jedlovská E. 8P-08
Jelínek I. 1P-01, 11L-03
Jelínek L. 10L-28, 10P-26
Jenisová Z. 5P-01, 5P-02
Jesenská M. 10P-46, 10P-47
Ježová V. 1P-16
Jirátová K. 2P-44, 12L-16
Jomová K. 5P-01, 5P-02, 10L-04, 10L-24, 10L-25
Jóna E. 2P-24, 12P-35
Joniaková D. 2L-04
Jonkman H. 8L-14
- Juhász G. 4L-09, 4P-02
Juhászová E. 2P-13
Julinová M. 10P-10
Juraničová V. 6P-12
Jurčák D. 6P-14
Jurčíková D. 12P-04, 12P-28
Justinová M. 1L-06, 1L-16, 1P-13, 1P-21
- Kaczor A. 8L-17
Kačík F. 3L-03, 3L-08, 10L-17, 10L-20
Kačíková D. 3L-03, 3L-08
Kada R. 8P-14
Kádár M. 1P-37
Kadlec P. 9L-04
Kadlečíková M. 12L-04
Kaempfer D. 6P-23
Kahle V. 1P-03
Kalafutová J. 5L-13
Kaľavská F. 12P-16
Kalenda P. 12P-11, 12P-12, 12P-13
Kaloušková N. 1P-07
Kalová V. 8L-12
Kameníček J. 2L-15, 2P-08
Kaniansky D. 1L-15
Kanický V. 1L-08
Kardošová A. 8P-28
Karovičová J. 9P-09, 9P-10, 9P-11
Kasprzyk H. 3P-01, 3P-02
Kašparová J. 12L-11
Kaufmanová J. 9L-14
Kaustová J. 8P-33, 8P-52
Kaválek J. 8P-01
Kavuličová J. 4P-13
Kazernavičūtė R. 9L-10
Keratová V. 6P-10
Khlifa M. 8P-09
Kijkowska-Murak U. 8L-17
Kilár F. 10P-15
Kizlink J. 3L-06, 3L-07, 8P-49
Kladeková D. 11L-07, 11P-07
Klápšte B. 1L-09
Klčová S. 8P-30
Klečková M. 5L-10, 5P-05, 5P-10
Klein E. 4P-05
Kleinová A. 6P-16
Klepárník K. 9P-25
Klika Z. 1L-07, 10L-08
Klíma J. 11L-24, 11P-01
Kliský V. 10P-19
Kloc K. 8L-07
Klučáková M. 4P-07, 4P-11
Kmentová I. 8P-31
Kmeťová J. 5P-07
Kniežo L. 8L-13
Knoppová M. 9P-07
Kocúrová S. 8P-17, 8P-35
Kočí K. 1P-26
Kočí R. 9P-07
Kogan G. 4P-06, 8P-36
Kohajdová Z. 9P-09, 9P-10, 9P-11
Kohútová M. 2L-02, 2P-07

- Kochánková J. 12P-33
 Kokta B. V. 6L-03, 6P-11
 Kolář F. 11P-14
 Kolář R. 1P-06
 Kollár J. 6P-05
 Kollar K. 10P-16
 Kolláriková G. 6P-07
 Koller J. 6L-15
 Koller L. 1P-25
 Kolomazník K. 6P-09
 Koloušek D. 10L-29
 Kolská Z. 4L-05
 Koman M. 2L-13, 2P-24
 Komanický V. 11L-23
 Komárek K. 10P-20, 10P-24
 Komendová R. 10P-27
 Konarski J. 4P-03
 Konerácka M. 10P-48
 Konvičná J. 10P-46, 10P-47
 Kopanica M. 11L-15
 Kopčanský P. 10P-48
 Kopečný M. 9P-02
 Kopel P. 2P-10
 Koprda V. 10L-01
 Koreňová A. 8P-10, 8P-22
 Koreňová M. 9P-01
 Korgová E. 11L-09
 Korous R. 12P-05, 12P-06
 Kósa C. 6L-21
 Kościelniak P. 1P-41
 Kostičová M. 9P-18
 Košáková Z. 4P-18
 Košíková B. 3L-08
 Košturiak A. 1P-10, 1P-14, 10P-39,
 12P-16
 Košulič P. 9P-30
 Kotianová P. 1L-05, 1P-40
 Kotočová A. 2L-19
 Kotouček M. 11L-12
 Kotrusz P. 8P-31
 Kotzian P. 11L-04
 Koudelka L. 12L-03
 Koutný O. 9P-07
 Kováč G. 10P-46, 10P-47
 Kováč M. 9L-01
 Kováčik D. 6L-09
 Kováčová M. 9P-13, 9P-16
 Kovalkovičová N. 10P-41, 10P-43
 Kovanda F. 10L-29, 12L-16
 Kovarik P. 4P-05
 Kovářová J. 6P-06
 Kozak J. 1P-41
 Kozáková E. 1P-27
 Kozánek M. 6L-24
 Kozler J. 2L-11, 9L-02, 12P-19
 Kozubek E. 1P-05
 Kraitr M. 5L-04, 5L-12
 Krajčík J. 6L-29
 Krajničáková M. 10P-41, 10P-42
 Krakovská E. 1L-10, 1L-20, 1P-34,
 10L-12
 Král V. M. 8L-02
 Králová I. 6P-13
 Králová K. 2P-14, 10P-34, 10P-35
 Kramárová Z. 6L-05, 6L-30
 Kratochvil B. 8L-16
 Kratochvil J. 2L-22
 Kravcová A. 8P-22
 Krejčí J. 9P-05
 Krejčová J. 11P-18
 Kriechbaum M. 2P-31
 Kristian P. 8P-11, 8P-27
 Kriváň V. 1P-29
 Kríž M. 8L-08, 8P-29
 Krkoška P. 3L-01
 Kronek J. 6L-27
 Kroupa A. 12P-23
 Kršiak M. 6L-05, 6L-30
 Krump H. 6L-09
 Krupa I. 6L-12
 Krupčík J. 1L-02
 Krupka J. 8L-18
 Kruszynski R. 2L-07
 Krutošiková A. 8P-46
 Křečková M. 1P-38
 Kuba R. 12L-06
 Kubátová D. 12P-07
 Kubešová J. 9P-25
 Kubíček J. 9L-02
 Kubiš M. 8P-12
 Kubová J. 1L-17, 1P-33
 Kubová P. 12L-06
 Kucsera R. 2P-18
 Kuča K. 8P-43, 8P-44
 Kučera M. 6L-23
 Kučková Š. 11L-05
 Kudernač T. 8L-14
 Kudrnáčová I. 10P-05, 10P-06
 Kuchár J. 2P-20
 Kukolíková L. 6L-15
 Kukučková S. 6L-25
 Kukurová K. 9P-09, 9P-10, 9P-11
 Kula P. 1P-39, 11P-19
 Kulhánek P. 5L-23
 Kulveitová H. 10P-11
 Kuneš J. 8P-04
 Kupec J. 10P-37
 Kurka P. 1P-22
 Kurzawa M. 2P-26
 Kutschy P. 8L-24, 8P-09
 Kužel S. 10L-23
 Kvítek L. 5P-05, 5P-06, 5P-10, 12P-08,
 12P-09, 12P-15
 Kyseľ O. 4L-09, 4P-02
 Labuda J. 11L-09, 11P-22
 Lacava Z. G. M. 10P-40
 Lacík I. 6L-06, 6L-17, 6L-25, 6P-07
 Lácová M. 10P-35
 Ladomerský J. 10L-16
 Langer V. 2L-02
 Langmaier F. 6P-08, 6P-09
 Lapčík L. 6L-16, 12L-06, 12L-09,
 12L-15
 Lapčík L., Jr. 6L-16
 Lapčíková B. 12L-09
 Lapišová K. 9P-27
 Laputková G. 11L-13, 11P-24
 Laskowska M. 2P-26
 Lasovský J. 4P-17
 Lath D. 6P-07
 Lathová E. 6P-07
 Lauková D. 9P-24
 Lazor P. 10L-03
 Lednický F. 6L-03
 Legáth J. 10L-26, 10P-41, 10P-43
 Legiš M. 11L-13, 11P-24
 Lehman U. 2L-23
 Lehotay J. 11P-22
 Lemos A. P. C. 10P-40
 Lemr K. 8P-53
 Lešková E. 9P-17
 Levičková M. 10P-21
 Lichvarová M. 5L-24
 Likaj J. 12L-04
 Lioupy A. 8P-02
 Lišková A. 8P-50
 Löbl J. 2L-05
 Lohajová E. 1P-18
 Lojek A. 3P-03
 Lokaj J. 8P-14
 Londesborough M. 2L-24
 Loos D. 8P-32
 Lošťák P. 12L-08
 Ludvík J. 11L-19, 11P-01, 11P-02
 Lukáčová D. 9P-09, 9P-10, 9P-11
 Lukeš I. 2P-15
 Luptáková V. 2P-42, 2P-43
 Lustoň J. 6L-27
 Lux L. 7L-03, 10L-14, 11L-07, 11L-31
 Luxová J. 12L-12, 12P-17, 12P-18
 Lužáková V. 3L-02
 Lyčka A. 8L-09
 Mackových D. 1L-11
 Mácová Z. 11L-29, 11P-04
 Maděra M. 1L-04
 Madronová L. 9L-02
 Magdolen P. 8P-45
 Mach P. 4L-09
 Macháček V. 8P-01, 8P-15
 Macháčková A. 6L-16, 12L-06, 12L-09
 Macháčková Z. 2P-30, 2P-34
 Machová E. 8P-28
 Machovič V. 9P-03
 Maier V. 1L-03
 Májek P. 1L-02
 Majling J. 6P-15
 Majoroš J. 10L-22
 Mařarová M. 2P-20
 Malata V. 8P-02
 Málek J. 4P-18
 Maliszewska I. 8L-07
 Malkina O. 4P-01

- Maloň M. 2P-23
 Malová M. 9P-33
 Malovíková A. 6P-26
 Mankowski M. 4P-03
 Manová A. 1L-13
 Maralíková B. 1P-22, 1P-23
 Marcinčák S. 1P-17, 1P-19
 Marcinčin A. 6L-04, 6P-23, 6P-24
 Marek J. 2P-05, 2P-21
 Marek R. 2P-21
 Markušová K. 11L-06
 Markvart M. 2P-44
 Marounek 9P-19
 Márová L. 9P-06, 9P-07
 Marrero-Morejon J. 4L-05
 Maršák J. 10P-09, 12P-29
 Maršalková S. 10P-41
 Martinková J. 12P-27
 Martinková M. 8L-23
 Martynková K. 10P-27
 Masár M. 1L-15
 Masarovičová E. 2P-14, 10P-35
 Massa W. 2P-20
 Mastihuba V. 9L-05, 9L-14
 Mastihubová M. 9L-14
 Mášek I. 10P-21
 Mašlejová A. 10L-10
 Matějka Z. 10P-22
 Matherny M. 1P-33, 7L-02, 7L-04, 10L-14
 Matosiuk D. 8L-17
 Matuš P. 1L-18, 1P-33
 Mazíková V. 6P-26
 Mazurek P. 12P-06
 Mečiarová M. 8P-13
 Medved' J. 1L-17, 1L-18
 Melánová K. 2L-17, 2L-18, 2P-35
 Melicherčík M. 5L-25, 5P-04
 Melichová Z. 5P-13, 10L-19
 Melník M. 2L-01, 2L-13, 2P-03, 2P-07, 8P-24
 Meloun M. 7L-01, 7L-10
 Meluš M. 5L-07
 Melzoch K. 9P-15, 9P-27
 Merna J. 6L-23
 Mesíková Ž. 12P-30, 12P-31
 Metějka Z. 10L-28
 Metelka R. 11L-04
 Mezencevová A. 12L-19
 Mička Z. 2L-04, 2L-25, 2P-34
 Mihalčová J. 1L-10
 Michl J. 2L-23
 Michlovič M. 11P-20
 Miklovič J. 8P-46
 Míková G. 6L-19
 Mikšík I. 1P-23
 Mikulajová A. 9P-12, 9P-13
 Mikulášek L. 2L-10
 Míkulcová A. 9P-06
 Míkulčíková P. 1P-16, 1P-22, 1P-23
 Mikulík J. 2P-11
 Milata V. 8P-14, 10P-01
 Milius W. 2P-33
 Mištová E. 20P-22
 Mitasová B. 5L-17
 Mládek M. 6P-09
 Mlčochová P. 6P-25, 9P-19
 Mlochowski J. 8L-06, 8L-07
 Mlynarčíková Z. 6P-23
 Mocák J. 7L-07
 Mokrejš P. 6P-09
 Moncoľ J. 2L-13
 Morais P. C. 10P-40
 Moravcová S. 11L-26, 11P-06
 Moravčíková S. 4P-19
 Moravec Z. 12P-34
 Morvay L. 2L-20
 Mosnáček J. 6L-21
 Mosner P. 12L-03
 Motúsová J. 2P-04
 Možišková P. 4P-09, 10P-32
 Mráček A. 12L-15
 Mravčáková M. 6P-21
 Mrkvičková S. 6L-02, 6P-03
 Mrlianová M. 9P-01
 Mrozinski J. 2P-10
 Můčka V. 10P-17, 10P-18, 10P-19
 Mülhaupt R. 6L-04, 6P-22, 6P-23
 Muller R. 10L-02
 Muřová A. 1L-17
 Murárová A. 6L-07
 Muselík J. 2P-04
 Musilová J. 9P-32, 10L-03
 Muzika M. 11L-23
 Muzikantová V. 8P-47
 Nagy J. 1P-18
 Nagy M. 7L-06
 Nagyová S. 12P-20
 Nagyová Z. 8P-32
 Nahálková A. 6L-18
 Nachtigall P. 2L-03
 Najvirtová M. 6P-07
 Naniewicz I. 2P-26
 Navarová J. 8P-36, 10P-45
 Navrátil T. 11L-10, 11L-12, 11L-15, 11L-21
 Navrátilová Z. 1P-39, 11P-19
 Nemčková K. 12P-35
 Němec I. 2L-25, 2P-30, 2P-34
 Němec L. 12L-02
 Němec M. 10P-29
 Némethová K. 3L-02
 Nepraš M. 4P-16
 Neufuss K. 12P-01
 Neupauerová A. 10P-31
 Nevěčná T. 5P-06
 Noga J. 4P-01
 Nógellová Z. 6L-03, 6P-11
 Nohava J. 12P-01
 Novák F. 1P-07
 Novák I. 6L-10, 6L-12, 6L-24, 6P-16, 6P-17
 Novák J. 12P-16, 12P-19
 Novák J. 9L-02
 Nováková J. 1L-19, 1L-20, 1P-20
 Nováková P. 6P-08
 Novotný J. 10P-43, 10P-46, 10P-47
 Novotný L. 11P-14
 Novotný M. 1P-01
 Novotný R. 12P-09
 Nuyken O. 4L-01, 6L-11
 Obadalová G. 4P-23
 Olejárová D. 10L-22
 Olšovský M. 6L-29
 Omastová M. 6L-13, 6P-06, 6P-21
 Omelka L. 4L-03
 Omelková J. 10P-36
 Ondřejkovičová I. 10L-10
 Ondrejovič G. 2L-19
 Ondrušová D. 2P-24
 Opačíč N. 2P-04
 Opekar F. 1L-09, 1P-01, 11L-03
 Opletal L. 1P-24
 Oravec P. 10P-13
 Oremusová J. 4P-19, 4P-20
 Oriňák A. 1L-06, 1L-16, 1P-09, 1P-13, 1P-21
 Oriňáková R. 11L-33, 11L-35, 11P-11, 11P-13, 11P-20
 Orolínová M. 5L-16
 Osajda M. 8P-51
 Oswald P. 1L-02
 Osyisky E. 4L-02
 Otyebková E. 5P-06
 Pacáková V. 1L-04
 Paidar M. 10P-26, 11L-27
 Paláčková H. 2P-36, 2P-37
 Palát K. 8P-33
 Palek L. 8P-04
 Palus J. 8P-51
 Panáček A. 5P-05, 12P-08
 Pandová I. 10P-13
 Panovská Z. 9L-07, 9P-30, 9P-31
 Parkányiová J. 9L-10
 Parschová E. 10P-22
 Parschová H. 10L-28
 Paseka I. 11P-09
 Pastorek R. 2L-15, 2P-08, 2P-09, 2P-12
 Pašek J. 8L-18
 Patočka J. 8P-44
 Patočková Z. 12P-32
 Patoprstá I. 9P-20, 9P-21
 Pavěk S. 3P-03
 Pavelčáková J. 7L-02
 Pavlica R. 6L-02, 6P-03
 Pavlíček M. 2P-09, 2P-12
 Pavlík I. 2P-22, 2P-38, 2P-40
 Pavlíková S. 6L-04
 Pavlinec J. 6L-26
 Pavlišta M. 12P-13

- Pazdera P. 8L-11, 8L-21, 8P-47
 Pecka J. 11L-18
 Pecková K. 11P-17
 Pečivová M. 5L-11
 Pekař M. 4P-07, 4P-08, 9P-06
 Peprník M. 6P-09
 Perjéssy A. 8P-05
 Pešková M. 8P-15
 Petr J. 1L-03
 Piasecka-Maciejewska K. 8P-38
 Piasecki E. 8L-07, 8P-51
 Picka M. 2P-22, 2P-38
 Pietka M. 8L-07
 Piják I. 12L-04
 Pikal P. 12P-08
 Pikna L. 7L-03, 11L-31
 Pinkas J. 2L-05, 2L-21, 2L-22, 12L-10, 12P-34
 Pinkas P. 8P-28
 Pipek P. 9L-05
 Pistl J. 10P-43
 Pitter P. 10L-05, 10P-24
 Plát P. 12L-05
 Plešingerová B. 12P-14
 Plevková I. 9P-09, 9P-10
 Pliešovská N. 10L-14
 Plško A. 12P-35
 Plzák Z. 1L-14
 Podhradská S. 6L-13
 Podlesná J. 8P-13
 Pokorná J. 9P-07, 12P-10
 Pokorný J. 9L-06, 9L-07, 9L-08, 9L-10, 9P-30
 Polovka M. 4P-06
 Ponická M. 11P-22
 Popelka D. 3L-07
 Pospíšil L. 11L-18
 Pospíšil M. 1L-07, 10P-17, 10P-18, 10P-19
 Pospíšil T. 5L-23
 Postbieglová I. 11P-23
 Potáček M. 5L-23
 Potočník I. 2L-08, 2P-02, 2P-06
 Pouzar V. 8L-02
 Preisler J. 1P-20
 Prokeš J. 6P-06
 Prokeš O. 10L-09
 Prokopcová H. 8P-37
 Prokopová I. 6L-22
 Proksa B. 8P-40
 Prokša M. 5L-08
 Prónayová N. 6L-14, 8P-10, 8P-16
 Prucek R. 5P-06, 12P-09
 Přečková J. 8L-12
 Příhoda J. 2L-06, 2L-09, 2P-29, 2P-41, 5L-06
 Přistoupil T. 11L-10
 Přistoupilová K. 11L-10
 Ptáček P. 9P-06, 9P-07
 Ptáčková L. 10P-40, 10P-48
 Ptáková H. 10L-05
 Pudil F. 9L-06, 9P-28, 9P-29
 Pukánszky B. 6L-01
 Putala M. 8P-32
 Puterová Z. 8P-46
 Puxbaum H. 1L-05, 1P-40
 Rábara L. 4P-24
 Racková P. 10P-11
 Račanská E. 8P-23
 Rakovský E. 2P-18
 Ramsden Ch. A. 8P-26
 Rapta P. 4L-01
 Raschmann P. 12L-14
 Rašová N. 9P-12
 Rebroš M. 12L-04
 Reháková M. 10P-08, 12P-20
 Reiffová K. 1P-04, 1P-09
 Reichert P. 6L-04
 Reinprecht L. 3L-06, 3L-07
 Reiter J. 1L-09
 Reitmajer J. 10L-21, 10P-28
 Rejňák M. 11P-01
 Rejnek J. 10P-38
 Remeteiová D. 1L-19, 1P-34, 10L-12
 Remko M. 7L-05, 7L-06, 7L-08
 Richterová V. 2P-39
 Richt V. 5L-04
 Rimár J. 10P-08
 Rimárová K. 10L-18
 Rimková S. 10P-42
 Roda J. 6L-22, 6P-01, 6P-02
 Rodová A. 2L-11
 Roesky H. W. 2L-05, 2L-21, 2L-22, 12L-10, 12P-34
 Roje M. 8P-41
 Rojka T. 12L-16
 Roth Z. 10L-21
 Roupec M. 4P-08
 Rovnaník P. 2L-16
 Rozbroj D. 11P-02
 Rozík R. 11L-35, 11P-11
 Rucki M. 10L-21, 10P-28
 Rúriková D. 2P-14
 Russ A. 6P-20
 Rutarová P. 1P-28
 Ružička I. 5L-24
 Ružička J. 9P-05, 10P-10, 10P-29
 Ružička V. 4L-05
 Ružičková S. 1P-25, 1P-32
 Rybaříková L. 12P-33
 Rybka K. 8P-51
 Rychlá J. 6P-14
 Rychlowska-Himmel I. 2P-26
 Rychlý J. 6P-14
 Rychtera J. 5L-02
 Rychtera M. 9P-15, 9P-23, 9P-27
 Řápek P. 8L-12
 Sabo J. 11L-13, 11P-24
 Sabol E. 8P-27
 Sádovská G. 10P-04
 Sališová M. 8P-42
 Samešová D. 10L-16
 Sandra P. 1L-02
 Sasinková V. 6P-12, 8P-28, 8P-34
 Sedlaříková M. 1L-09
 Sedlářová I. 12L-05
 Seifert M. 10L-02
 Sekavová B. 9P-15
 Sekretár S. 9L-11, 9L-12, 9L-15
 Schmidt Š. 9L-03, 9L-08, 9L-11, 9L-12, 9L-14, 9L-15, 9P-24
 Scholz F. 11L-01
 Schwendt P. 2L-04
 Siber R. 10P-17, 10P-18, 10P-19
 Sidorová I. 3L-02
 Siedlecka R. 8L-15
 Siegfried L. 8P-27
 Sigmundová I. 8P-17,
 Sichertová D. 4P-17, 5P-06
 Sichová L. 5L-05
 Silva L. P. 10P-40
 Sirotek V. 5L-04, 5L-12
 Skalská T. 8P-36
 Skarzewsky J. 8L-15
 Slezák R. 12L-15
 Slivková M. 5P-11
 Slouka J. 8L-09, 8P-53, 8P-54
 Slovák K. 6P-14
 Smékal Z. 2P-11
 Smetková V. 10L-30
 Sminčáková E. 1L-19
 Smrčková O. 12P-21, 12P-22
 Sokol J. 1P-17, 1P-18, 1P-19
 Sokolík J. 2P-01
 Solčániová E. 8P-08
 Solladié-Cavallo A. 8L-04, 8P-41, 8P-42
 Sommer L. 10P-25, 10P-27
 Sováková M. 10P-20
 Sovová H. 1P-24
 Spišák R. 4P-05
 Sroková I. 6P-26
 Stach M. 6P-18
 Stacho D. 4P-04
 Staňková H. 1P-02
 Staňková M. 1P-22, 10P-29
 Stankovičová M. 8P-21
 Stankovský Š. 8P-18, 8P-20
 Stano J. 9P-01
 Starinská V. 8P-45
 Starosta V. 5P-08
 Staruch L. 9L-05
 Staško A. 4L-01, 4P-06, 6L-11
 Stejskal J. 6P-06
 Ston R. 2L-12
 Streško V. 1L-17, 1L-18, 1P-33
 Strnadová H. 2P-11
 Střelec M. 1L-13
 Střítecká H. 1P-35, 2P-45, 12P-24
 Stuchlík J. 12P-28
 Sůčik G. 4P-13, 12P-14

- Suchá M. 1P-11
 Surovcová A. 8P-12
 Svěrák T. 10L-07, 12L-20
 Svetková K. 10P-02
 Svoboda J. 11P-01
 Svoboda L. 1P-06, 1P-35
 Svobodová J. 10P-36
 Sýkora V. 10L-05, 10P-24
 Sýkorová D. 12P-21, 12P-22
 Synytsya A. 9P-03, 9P-19
 Syrový T. 7L-10
 Szüčová L. 2P-23
- Šafař P. 8P-06, 8P-16
 Šafařík I. 10P-24, 10P-48
 Šafařík L. 10P-40
 Šafaříková M. 10P-24, 10P-40, 10P-48
 Šajgalík P. 6P-15, 12L-07
 Šandula J. 8P-36
 Šardžiková I. 9L-12, 9L-15
 Šauliová J. 8P-48
 Šebesta F. 10P-22
 Šebková S. 11L-15
 Šedivá A. 9L-06, 9P-31
 Šedová M. 4P-10
 Šenholdová-Dlašková Z. 11L-10
 Šenkeříková E. 1P-38
 Šeršeň F. 2P-21, 8L-20, 10P-03, 12L-17
 Ševčík J. 1L-03
 Ševčík P. 4L-04, 4P-12
 Ševčík R. 2P-29
 Šighlár P. 8P-08
 Šícha V. 5L-11
 Šimbera J. 8L-11, 8L-21
 Šimečková T. 9L-06, 9P-28
 Šimek P. 1P-15
 Šimek Z. 1P-26
 Šimková B. 6L-06, 6L-18
 Šimkovic I. 10P-36
 Šimon P. 2P-24
 Šimon T. 9L-02
 Šimonová P. 12P-28
 Šindelář Z. 2P-08, 2P-09
 Šipl M. 2P-23
 Šivíková K. 10L-27
 Šivová M. 6L-24, 6P-10
 Škarba M. 4P-21
 Škoda J. 8P-48
 Škrinářová Z. 6L-20
 Škrobán M. 4P-13
 Škrovánková S. 9P-14
 Škultéty I. 8L-19
 Škvára F. 12P-19
 Šmeringová K. 9L-13
 Šmídová I. 9P-04
 Šmidrkal J. 10P-20
 Šnauko M. 6P-19
 Šoltés L. 4P-06, 8P-36, 10P-45
 Šoltýsová H. 1L-11
 Špačková K. 10P-21
 Špírk E. 6L-30
- Špírková K. 8P-18, 8P-20
 Špulák P. 4P-16
 Šraga J. 8L-08, 8P-29
 Štěpánek I. 11L-09
 Štern P. 9L-07
 Štetinová J. 8P-14, 8P-35, 10L-13, 12L-19, 12L-21, 12P-14
 Štíbr B. 2L-10, 2L-24, 2P-28, 2P-32, 2P-33
 Štrbák V. 6P-07
 Štulík K. 11L-03, 1L-04
 Šturdíková M. 8P-22
 Šulcová P. 2P-45, 12P-04, 12P-05, 12P-06, 12P-24, 12P-25, 12P-26, 12P-27, 12P-28, 12P-30, 12P-31
 Šunjič V. 8P-41
 Šupicová M. 7L-04, 11L-33, 11L-35, 11P-13, 11P-20
 Šušák P. 3L-09
 Šutiak V. 10P-41, 10P-42
 Šutiaková I. 10P-41, 10P-42, 10P-43
 Švadlák D. 4P-18
 Švajlenová O. 2P-04, 2P-05, 2P-21, 3L-07
 Švancara I. 11L-04
 Švanda P. 12L-08
 Švec P. 2P-01
 Švolíková K. 1P-04
- Takácsová M. 9P-12, 9P-13, 9P-16
 Talajkowska I. 2P-27
 Taraba J. 2L-09, 2L-16
 Tatiersky J. 5L-07
 Tekáč V. 10L-09
 Telecká M. 10P-22
 Telepčáková M. 1L-12
 Tenkrát D. 10L-09
 Terpáková E. 1L-21
 Teubner K. 2P-30
 Thomann R. 6L-04
 Tichá M. 1L-04, 10L-21, 10P-28, 10P-44
 Timko M. 10P-48
 Tkáčiková S. 10P-13
 Tlustoš P. 10L-23
 Toma Š. 8P-13, 8P-31
 Toman R. 8L-19
 Tomáš J. 10L-03, 10L-04
 Tomášek K. 12L-13
 Tomášek V. 8L-12
 Tomčík P. 1P-21
 Tomeček O. 5L-24, 5P-07
 Tomeček P. 6L-16, 12L-06
 Tomisová Š. 1P-05
 Tomko J. 1P-34
 Tóth J. 7L-06, 9P-01
 Tóth K. 1P-37
 Tóth T. 10L-03, 10L-04, 10L-24
 Trávníček Z. 2P-08, 2P-10, 2P-11, 2P-12, 2P-23
- Trchová M. 2L-18, 6P-06
 Trilčová A. 9P-04
 Triščíková E. 2L-14, 2P-06
 Trnková L. 8P-47, 11L-20, 11P-20, 11P-23
 Trojan M. 12L-12, 12P-05, 12P-06, 12P-17, 12P-18, 12P-26, 12P-30, 12P-31
 Trpčevská J. 12P-14
 Trzesowska A. 2L-07
 Tůma J. 9P-04
 Tůmová I. 2P-01
 Turek P. 1P-19
 Turoňová A. 7L-04, 11L-32
- Uher C. 12L-08
 Uher M. 8P-22, 8P-24, 8P-51
 Uhrinová K. 7L-02, 7L-04, 10L-14
 Ujházy E. 10P-45
 Ujhelyiová A. 6L-04, 6P-24
 Urbanová M. 10L-29
 Urbanová N. 1P-36, 1P-37
- Vacík M. 2P-25, 12P-01, 12P-02
 Vajcíková Z. 5P-09
 Vajdák M. 9L-11
 Vajdová J. 6L-29
 Valach F. 12L-01
 Valášek M. 11L-18
 Valent A. 2L-02, 2P-07
 Valent I. 4L-06, 4P-21, 5L-21
 Valentová H. 9L-07
 Valigura D. 2P-03
 Valík L. 9P-24
 Van der Molen S. J. 8L-14
 van Esch J. 8L-14
 van Wees B. J. 8L-14
 Vančo J. 2P-04, 2P-05, 2P-21, 8P-23
 Vaněk P. 2P-34
 Vaničková M. 11L-09, 11P-22
 Vargová Z. 2P-15
 Vasileská M. 5L-18
 Vašíček R. 10P-07
 Vdovcová Z. 10L-15
 Végh D. 8P-22
 Vejvoda J. 10L-06
 Velclová K. 9P-05
 Velická J. 1L-09
 Velič D. 4L-07, 4P-22, 4P-23, 4P-24, 4P-25
 Veřková V. 10L-17
 Vencel T. 8L-20
 Ventura K. 1P-16, 1P-22, 1P-23
 Veselý D. 12P-11, 12P-12
 Veselý M. 4P-09, 10P-32
 Vespalcová M. 9P-02
 Vídenský J. 12L-05
 Vidlička E. 6L-24
 Vidová P. 10L-22
 Vícha R. 5L-23

- Vikartovská A. 6P-07
 Vinklárek J. 2L-03, 2L-26, 2P-16, 2P-17,
 2P-19, 2P-36, 2P-37, 2P-40
 Vinšová J. 8L-10, 8P-19
 Vítová E. 9P-02, 9P-08, 9P-22, 9P-23
 Vlasák F. 11P-16
 Vlček M. 2L-12
 Vlček R. 9P-27
 Vodeničarová M. 3P-03
 Vojtěchovská J. 12P-15
 Vojteková S. 9P-12, 9P-13, 9P-16
 Vojteková V. 1L-20, 1P-28
 Volanský P. 9L-05
 Volfová P. 6L-14
 Vollárová O. 5L-21
 Vollmannová A. 9P-32, 10L-03, 10L-04,
 10L-24
 Vondrák J. 1L-09
 Vontorová J. 1P-05
 vo-Thanh G. 8P-02
 Voznicová R. 2P-41
 Voženílková J. 12P-30, 12P-31
 Vrábel P. 1P-20
 Vránková A. 1L-04
 Vránska P. 10P-25
 Vrška M. 3L-05
 Vřešťál J. 12P-23
 Vytrás K. 11L-04
 Waisser K. 8P-52
 Weismannová H. 1L-07
 Weiss V. 9P-02
 Welter R. 8P-41, 8P-42
 Wiczorek M. 1P-41
 Wiedermannová I. 8L-09, 8P-53, 8P-54
 Wichterle K. 10L-07
 Wojaczynska E. 8L-15
 Wójtowicz H. 8L-07
 Wrackmeyer B. 2P-33
 Wychlacz K. 3P-01, 3P-02
 Yosypchuk B. 11L-11, 11L-21
 Zádrosťová A. 8P-55
 Zahradníčková H. 1P-15
 Zahradník I. 4L-06, 4P-21
 Záhradník P. 8L-05, 8L-22, 8P-17,
 8P-32, 8P-35, 8P-45
 Zahradníková A. 4L-06, 4P-21
 Zajac M. 8P-45
 Zalewicz M. 2L-07, 2L-27
 Zeisbergová M. 1P-03
 Zelenák V. 2L-27
 Zemanová A. 12P-23
 Zemanová J. 2P-36, 9L-03, 9P-22, 9P-25
 Zima J. 11L-02, 11L-14, 11P-15,
 11P-17, 11P-18
 Zima V. 2L-17, 2L-18, 2P-31, 2P-35
 Zimpl M. 11L-12
 Zita J. 4P-09, 10P-32
 Zmeškal O. 4P-10
 Zubek M. 10P-01
 Zuman P. 11L-12, 11P-02
 Žoldošová K. 5L-19
 Žuríková L. 2P-18

Reklama Slovakofarma



56. sjezd chemických společností

Ostrava
6. - 10. září 2004

Pořádající organizace

Asociace českých chemických společností
Asociácia slovenských chemických a farmaceutických spoločností
ve spolupráci s
VŠB-Technickou univerzitou a Ostravskou univerzitou

Sekce sjezdu

- Chemie uhlí, produktů jejich zpracování a chemie uhlíkatých materiálů
- Analytická chemie a chemometrie
- Anorganická chemie
- Organická, bioorganická a farmaceutická chemie
- Fytochemie
- Potravinářská chemie
- Chemie životního prostředí, rizikové látky v chemii a jejich likvidace
- Fyzikální chemie a chemická fyzika
- Makromolekulární chemie a technologie polymerů
- Chemické vzdělávání, chemická informatika a historie chemie
- Petrochemie
- Jaderná chemie
- Chemie a struktura materiálů
- Průmyslová chemie

Organizační výbor

Předseda: Doc. Ing. Petr Pánek, CSc., rektor OU, petr.panek@osu.cz
Místopředseda: Doc. Ing. Bořivoj Fiala, CSc., MARBO A.P.S.,
vrbovskysfp@quick.cz
Hospodář: Ing. Vladimíra Plačková, FMMI VŠB-TU,
vladimira.plackova@vsb.cz
Vědecký tajemník: Doc. RNDr. Ervín Kozubek, CSc., FMMI VŠB-TU,
ervin.kozubek@vsb.cz
Organizační tajemník: RNDr. Václav Slovák, Ph. D., FMMI VŠB-TU,
vaclav.slovak@vsb.cz, vaclav.slovak@osu.cz