

„Nejlepší dostupná technika“ - BAT - nový aktuální pojem chemického průmyslu

Od 1.1. 2003 vstoupil v platnost zákon, který je běžně označován zkráceným názvem jako „zákon o integrované prevenci“, ale ještě častěji zkratkou odvozenou od anglického názvu odpovídající direktivy EU jako zákon IPPC (Integrated Prevention and Pollution Control). Plný název zákona je Zákon o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon integrované prevence), č. 76/2002 Sb. Cílem zákona je dosáhnout ochrany životního prostředí jako celku, tj. současně pro všechny složky životního prostředí, ovzduší, vody i půdy. V tom je rozdíl oproti předchozím přístupům k hodnocení, kdy byly oddělené posuzovány vlivy na ovzduší, vody a půdy (tvorba odpadů).

Zákon ukládá všem výrobcům chemických látek podat pro své výrobní žádost o schválení tzv. integrovaného povolení. V žádosti musí žadatel zpracovat souborně údaje o zařízení dané výrobní, surovinách, meziproduktech a produktech výroby, a zejména pak údaje o spotřebě energií, o emisích do ovzduší, do vody, o zdrojích odpadů, o zdrojích havarijního rizika a o zdrojích hluku a vibrací. Cílem je zajistit souborný přístup k ochraně životního prostředí, nezávisle na tom, která složka životního prostředí je ohrožena. Součástí žádosti je i popis procesu a vlivů procesu na životní prostředí a okolí ve formě srozumitelné neodborné veřejnosti. Tento údaj je zveřejňován. Veřejnost, zástupci obyvatel v okolí a nevládní organizace zaměřené na ochranu životního prostředí mají právo se zúčastnit jednání. Výsledkem jednání je pak soubor závazných podmínek, které musí výrobce dodržovat a způsob monitorování výroby, který zajišťuje kontrolu plnění podmínek.

Jednou ze součástí žádosti je i porovnání provozních údajů o výrobě s údaji pro výrobní vybavené tzv. „nejlepší dostupnou technikou“ aplikovatelnou v daném výrobním procesu. Pojem „nejlepší dostupná technika“ je často nahrazován zkratkou odvozenou z anglického označení BAT (Best Available Technique). Česká zkratka nebyla zavedena. Co označuje termín nejlepší dostupná technika BAT?

Pojem „technika“ zahrnuje zařízení, výrobní postup, dále pak způsob, jímž je zařízení projektováno, konstruováno, provozováno, řízeno a udržováno. Tomuto pojmu je nejbližší český termín technologie. Pojem technika však zahrnuje i způsob, jímž je zařízení likvidováno po ukončení jeho funkce.

Pojem „nejlepší“ je soustředěn především na ochranu životního prostředí, na dosažení minimálních emisí do ovzduší a do vody a minimální tvorby odpadů, dále pak na minimální spotřebu surovin a energie a na dosažení vysoké spolehlivosti a bezpečnosti výroby.

Pojem „dostupná“ označuje technologii, která je již vyvinuta do formy umožňující průmyslovou aplikaci, a to za ekonomicky a technicky schůdných podmínek, přičemž je nutno brát v úvahu náklady a přínosy, dále skutečnost, zda

technologie již je nebo dosud není aplikována v daném státu a zda je dostupná provozovateli zařízení.

Termín „nejlepší dostupná technika“ tedy označuje zařízení a postupy využívající současného špičkového stavu znalostí o konstrukci zařízení a o metodách provozování výrob, k praktickému dosažení vysoké úrovně ochrany životního prostředí, tj. pro zábranu emisí ze zařízení, a tam, kde zábrana není možná, pro snížení emisí a snížení jiných nepříznivých důsledků pro životní prostředí jako celek a snížení spotřeby energií.

Pojem „nejlepší dostupná technika“ je však současně pojmem technickým, právním, ekonomickým i politickým: Hlavním cílem je dosáhnout integrované prevence a omezování znečištění životního prostředí jako celku. Při zavádění opatření plynoucích ze zákona je však nutné sledovat i další cíle, jako je ochrana konkurenceschopnosti průmyslu a zajištění podmínek trvale udržitelného rozvoje. Současně je nutné i respektovat místní podmínky, místní stav životního prostředí, v oblastech s vyššími nároky na ochranu životního prostředí, např. ve výrobních uprostřed měst, mohou být kladeny nároky vyšší než v závodech v oblastech mimo sídliště. Je nutné respektovat možnosti využití místních zdrojů surovin či požadavky na zajištění zaměstnanosti v regionu. Porovnání stavu dané výrobní s „nejlepší dostupnou technikou“ je tedy náročnou technickou a ekonomickou úlohou, která musí být řešena ve spolupráci se správními orgány a veřejností.

Pro pomoc při posuzování stavu výroben se stavem odpovídajícím nejlepším dostupným technikám jsou v EU vydávány podpůrné dokumenty (monografie), které jsou běžně označovány názvem BREF. Tyto monografie o nejlepších dostupných technikách jsou pro jednotlivé obory průmyslu zpracovávány pracovními skupinami jednotlivých oborů, jejichž sídlo je v Seville. Do pracovních skupin delegují jednotlivé státy specialisty oboru jako své zástupce. Skupiny zpracovávají referenční dokumenty v anglickém jazyce, členské státy, včetně České republiky, se zavázaly překládat dokumenty BREF do mateřského jazyka. V České republice je proto dostupný soubor monografií o jednotlivých oborech průmyslu, který je k dispozici jak v anglické, tak české verzi. Dokumenty jsou přístupné přes internet na adrese www.ippc.cz.

Všechny monografie BREF mají společnou strukturu kapitol:

- Základní informace (použití a hospodářský význam výrobku, vyráběná množství, použití, rizika s použitím spojená).
- Výrobní procesy a techniky (popis procesů a aparátů, včetně schémat výrobních jednotek).
- Současné úrovně emisí a spotřeby surovin a energií.
- Technické postupy zvažované při výběru nejlepší dostupné techniky (popis opatření využitelných pro snížení

produkce nebo pro záchyt emisí a postupy k snížení spotřeby energií).

- Postupy považované za nejlepší dostupné techniky (shrnutí nejúčinnějších opatření k snížení emisí a spotřeby energie).
- Nově vyvíjené techniky (nové, dosud neověřené postupy, které by mohly mít v budoucnosti význam).

Velký podíl textu monografií je věnován technikám a opatřením zaměřeným na snižování spotřeby energie a snižování emisí. Tato technická opatření jsou rozdělena do dvou skupin: (i) součásti výrobního procesu (process integrated measures) a (ii) koncové technologie k ošetření výstupních proudů (end-of-pipe-techniques).

U jednotlivých řešení jsou hodnoceny tyto aspekty:

- popis funkce,
- využitelnost metody,
- dosažené přínosy k ochraně prostředí (výhody, nevýhody),
- příklady průmyslové aplikace (výrobní, kde je opatření aplikováno),
- vedlejší efekty aplikace a přenos problému do jiné složky prostředí,
- náklady na aplikaci.

Odborná úroveň dokumentů je proměnlivá, závisí na schopnostech a snaze členů pracovních skupin, odráží však i úroveň znalostí o procesu a ochotě firem poskytnout informace o procesech. Jednotky pracující v mnoha místech jsou popsány podrobněji a přesněji, projevuje se však i snaha ochránit odborné informace.

V současné době roste tlak na omezování emisí a odpadů, aktuálním problémem průmyslové praxe může tedy být např. výběr aparátů pro zachycování emisí. V současné době průmyslový chemik nevyvíjí aparáty nové konstrukce, ale vybírá pro daný proces zařízení z existující nabídky, kterou poskytují specializované firmy. Musí především rozumět funkci zařízení a být schopen definovat požadavky kladené na výrobní zařízení. V dokumentech BREF je možné najít inspiraci k řešení i informace o účinnosti aparátů.

Asi do poloviny minulého století byla výuka technické chemie založena na přednášení tzv. technologií. Technologie byly předměty, v nichž se popisným způsobem popisovala konstrukce a funkce výrobních zařízení chemického a potravinářského průmyslu. Vysoké školy v polovině století

tento popisný systém výuky odmítly a postupně přešly na výklad teoretických základů technické chemie. Základem byla výuka fyzikální chemie, chemického inženýrství, matematiky, fyziky, organické chemie a anorganické chemie. Tento krok byl bez pochyby progresivní, v některých případech však přešla výuka k opačnému extrému. Ve snaze soustředit se na kvantitativní popis procesů založený na aplikaci základních zákonů někteří přednášející vypouštěli z výkladu vše, co nebylo možné kvantitativně popsat. Z výuky se pak někdy vytratil popis reálných zařízení, informace o oblasti jejich použití, praktické aspekty použití aparátů v průmyslu, a další kvalitativní informace, jako je odolnost ke korozi, citlivost k poruchám, atd.

V popisu existujících průmyslových procesů jsou uloženy výsledky výzkumu a praktické zkušenosti celých generací výzkumných a provozních chemiků. Informace o existujících procesech může být zdrojem poučení studentů. Soustředění výuky na výklad základních zákonitostí vedl ke stavu, kdy v českém jazyce nejsou vydávány učebnice tzv. technologií, v kterých by bylo možné najít popis konstrukce a popis funkce výrobních zařízení. Existující učebnice a monografie jsou již staršího data. Dokumenty BREF jsou jistým druhem učebnic technické chemie s posílením statí věnovaných ochraně životního prostředí, zejména omezování tvorby odpadů a zdrojů exhalací do vody a ovzduší. Je v nich možné najít velmi dobře zpracované kapitoly, které ve starších učebnicích technologie chybí, např. informace o procesech na omezování tvorby oxidu dusného a vyšších oxidů dusíku, o procesech zneškodňování oxidů dusíku ve spalínách, kapitoly o omezování emisí oxidů síry, konstrukce zásobníků umožňující omezit emise tzv. dýcháním zásobníků, metody zachycování emisí těkavých organických látek.

Je tedy možné konstatovat, že zatímco vysoké školy technického zaměření jen obtížně získávají prostředky na vydávání učebnic chemické technologie, jsou na základě mezinárodních závazků v České republice překládány do češtiny a zveřejňovány prostřednictvím internetu monografie zajímavého a aktuálního obsahu. Jako přímé učebnice pro studenty nejsou asi vhodné, ale mohou být velmi užitečné pro učitele vysokých škol jako podklad pro přípravu výuky.

Josef Horák

POLY(AMIDOAMÍNOVÉ) DENDRIMÉRY: SYNTÉZA, VLASTNOSTI A MOŽNOSTI SAMOUSPORIADANIA

LENKA SVOBODOVÁ a MAJA ŠNEJDÁRKOVÁ

Ústav biochémie a genetiky živočíchov, Slovenská akadémia vied, Moyzesova 61, 900 28 Ivanka pri Dunaji, Slovenská republika

svobodova@dmpe.dbp.fmph.uniba.sk

Došlo 13.5.03, prepracované 24.9.03, prijaté 8.1.04.

Kľúčové slová: PAMAM dendriméry, nanotechnológia, zlatý podklad, samousporiadanie

Obsah

1. Úvod
2. Poly(amidoamínové) dendriméry
 - 2.1. Historický vývoj
 - 2.2. Syntéza a vlastnosti dendrimérov
3. Chemicky citlivé rozhrania na zlatom podklade
 - 3.1. Samousporiadané monovrstvy (SAM)
 - 3.2. Dendrimérové monovrstvy
 - 3.3. Dendrimér – *n*-alkántiolová monovrstva na zlate
4. Dendriméry a ich aplikácie
5. Záver

1. Úvod

Jedinečnosť technológií 21. storočia spočíva v schopnosti vyvíjať veci na úrovni atómov a molekúl a otvárať tak vo vedeckej a technickej komunite zlatú éru nanotechnológií. Nanotechnológia reprezentuje novú hranicu vo vede a technológii s rôznorodými cieľmi a úžitkami. Bola definovaná ako technológia pre návrh, výrobu a aplikáciu „nanosystémov“ dimenzionálne menších ako 100 nm (viz cit.¹).

K takýmto systémom môžeme bezpochyby priradiť i synteticky pripravené poly(amidoamínové) dendriméry, makromolekuly rozmerov 1 až 15 nm. Sú charakteristické unikátnou architektúrou a precíznou kontrolou veľkosti a tvaru počas syntézy. Množstvo povrchových funkčných skupín umožňuje použitie týchto polymérov ako substrátov pre naviazanie protilátok, enzýmov, bielkovín, atď. a ich aplikáciu v rôznych biologických a medicínskych odvetviach.

V predkladanom článku sú zhrnuté nezvyčajné vlastnosti a špecifická architektúra dendrimérov, i možné použitie nižších generácií dendrimérov ako biokonjugačných materiálov pre konštrukciu chemicky citlivých rozhraní (zvyšujú ich dimenzionalitu, flexibilitu a modifikovateľnosť povrchu) na zlatom podklade.

Predpokladá sa, že tento nový polymérny materiál nájde

uplatnenie v rôznych technologických oblastiach: chemické senzory, analytická chémia, biotechnológia.

2. Poly(amidoamínové) dendriméry

„Krása dendrimérov spočíva v ich veľkosti a architektúre, ktorá môže byť špecificky kontrolovaná počas ich syntézy.“

Thomas W. Bell

2.1. Historický vývoj

Tomalia a spol. po prvýkrát uverejnili syntézu novej skupiny makromolekúl² v roku 1985 a označili ich ako „starburst polyméry“ (odvodené od názvu „star polymers“, čo značí radiálne sa vetviace systémy), ktoré sa dnes nazývajú dendriméry. Sú to usporiadané štruktúry podobné ľadovým kryštálom alebo korunám stromov. Termín je odvodený z gréckych slov „dendron“ (strom) a „meros“ (časť)³.

Stredobodom záujmu sa stali kvôli kontrolovateľnej veľkosti počas syntézy a možnosti modifikácie terminálnych skupín⁴⁻⁶. Výnimočná je tiež ich schopnosť vytvárať vezikuly alebo hosťiteľské molekuly („dendritický box“) pre iné nanočastice, ktorú presne demonštroval Meijer⁷. Výskumy a objavy týchto molekulovo organizovaných nanoštruktúr prispeli k zvýšenému záujmu použiť ich ako stavebné bloky pri syntéze supramolekulových zlúčenín v oblasti analytickej chémie, molekulovej technológie a biotechnológie^{8,9}. Ich aplikáciou pri výrobe senzorov a bioelektronických nástrojov sa ako prvý zaoberal Crooks⁴¹. Ďalšie pokusy sa sústredili na ich využitie pri tvorbe adhézných a pasivačných vrstiev, modelových systémov pre iónový transport a pre dávkovanie liečiv. Konštrukciu multivrstvových enzýmových filmov na zlatom povrchu popísali¹⁰ Yoon a Kim.

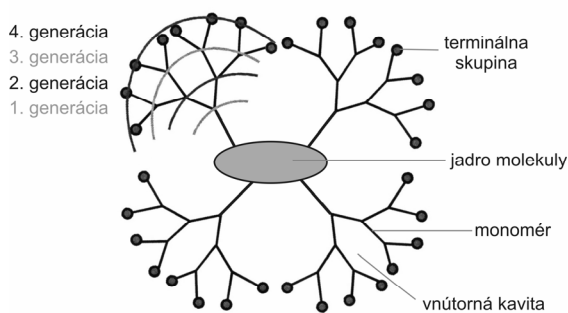
2.2. Syntéza a vlastnosti dendrimérov

Dendriméry sú viacnásobne vetvené trojrozmerné makromolekuly, ktoré sa od klasických polymérov odlišujú svojou výnimočnou architektúrou¹¹ (obr. 1):

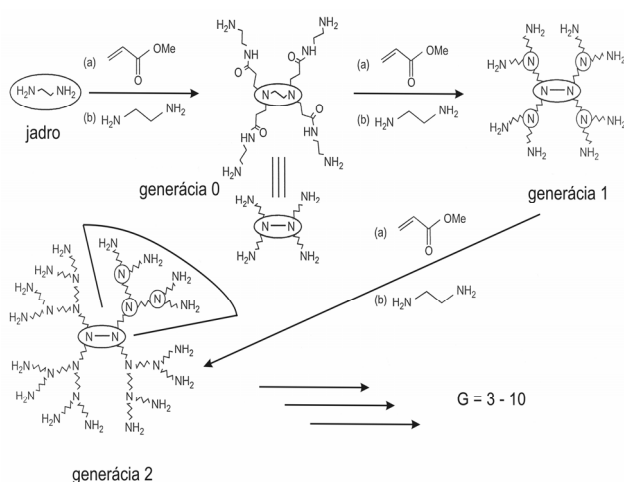
- centrálnym multifunkčným jadrom
- vnútornými vrstvami (generáciami) – opakujúce sa jednotky radiálne prichytené na centrálné jadro
- povrchom – terminálne funkčné skupiny

V súčasnosti sú komerčne dostupné poly(propylénimínové) dendriméry a poly(amidoamínové) dendriméry (skrát. PAMAM). Centrálné jadro poly(propylénimínových) dendrimérov tvorí bután-1,4-diamín, v prípade PAMAM dendrimérov je jadro tvorené amoniakom alebo etyléndiamínom (EDA, cit.¹²).

Dendriméry sa pripravujú dvomi odlišnými viacstupňovými procesmi, divergentným prístupom (zvnútra von)



Obr. 1. Zobrazenie štvrtej generácie poly(amidoamínových) dendrimérov. Centrálnym jadrom je molekula etyléndiamínu.



Obr. 2. Princíp syntézy dendrimérov z centrálneho jadra. Centrálnym jadrom molekuly je etyléndiamín, ktorý reaguje s metylakrylátom (a) a následne s etyléndiamínom (b).

alebo konvergentným prístupom (zvonku dnu)¹³. Obidva spôsoby sú komplementárne a ani jeden nemôžeme považovať za výhodnejší¹⁴.

Keďže ťažiskom tohoto článku sú PAMAM dendriméry, pozornosť je zameraná na prípravu tejto skupiny polymérov. PAMAM dendriméry sú syntetizované divergentnou metódou z centrálneho jadra. Jedná sa o dvojstupňový proces zahŕňajúci: (a) kompletnú adíciu vybraného centrálneho jadra s metylakrylátom a následnou (b) kompletnou amidáciou vzniknutých esterov v nadbytku etyléndiamínu^{2,15}. Výsledkom syntézy je nová generácia (G) dendriméru (obr. 2). Kým kompletnou iteratívnou reakciou vzniká tzv. celá generácia dendriméru (G1, G2, atď.) s terminálnymi aminoskupinami, syntézou ukončenou prvým stupňom (a) vzniká tzv. polovičná generácia dendriméru (G0,5; G1,5; atď.) s terminálnymi esterovými skupinami^{2,16}.

Na rozdiel od klasického polymerizačného procesu, pri ktorom vznikajú polyméry rôznej veľkosti, veľkosť a molekulová hmotnosť dendrimérov je špecificky kontrolovaná počas syntézy – výsledkom sú „monodisperzné“

Tabuľka I

Vybrané parametre charakterizujúce poly(amidoamínové) dendriméry s etyléndiamínovým jadrom

Generácia	M	Priemer [nm]	Počet terminálnych skupín
0	517	1,5	4
1	1 430	2,2	8
2	3 256	2,9	16
3	6 909	3,6	32
4	14 215	4,5	64
10	934 720	13,5	4 096

makromolekuly¹². Zásluhou svojho tvaru, ktorý závisí od centrálneho jadra (sférický, ak syntéza začína z NH₃ jadra a elipsoidný, ak je použité EDA jadro)¹⁵ majú dendriméry nezvyčajné fyzikálne a chemické vlastnosti: nižšiu viskozitu v porovnaní s lineárnymi polymérami, vyššiu reaktivitu a rozpustnosť, ktorá je ovplyvnená terminálnymi skupinami^{12,17}. Významná je i prítomnosť vnútorných kavit umožňujúca uzatvárať hosťovské molekuly, čo umožňuje dendriméry syntetizovať tak, že obsahujú hydrofóbne vnútro a hydrofilný povrch, alebo naopak⁷.

Počas generačného rastu objem dendrimérov rastie s treťou mocninou – pravidlo, ktoré neplatí pre žiadne iné polyméry¹⁷. Zmena molekulovej hmotnosti M je vyjadrená matematickým vzťahom¹⁸ (1):

$$M = M_c + n_c \left[M_m \left(\frac{(n_m)^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_t (n_m)^G \right] \quad (1)$$

kde M_c je molekulová hmotnosť jadra, M_m je molekulová hmotnosť opakujúcej sa jednotky, M_t je molekulová hmotnosť terminálnych skupín, n_c je konektivita jadra ($n_c = 4$ pre EDA jadro a 3 pre NH₃ jadro), n_m je konektivita opakujúcej sa jednotky a G je generácia.

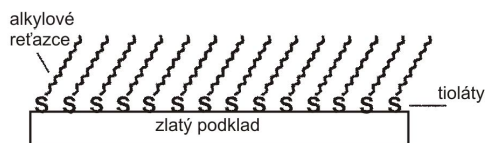
Počet terminálnych skupín dendrimérov Z je kompatibilný s geometrickým radom¹² (2):

$$Z = n_c (n_m)^G \quad (2)$$

3. Chemicky citlivé rozhrania na zlatom podklade

3.1. Samousporiadané monovrstvy (SAM)

Nuzzo a Allara^{19,20} popísali schopnosť absorpcie n -alkántiolov z tekutej a plynnej fázy na zlatý povrch. Jednoduchým a reprodukovateľným procesom sa tak formuje dobre organizovaná, tesne a stabilne samousporiadaná monovrstva (SAM)^{19,20}. Na obr. 3 je znázornené molekulové usporiadanie SAM na zlatom podklade (uhľovodíkové re-



Obr. 3. Predstava organizovanej monovrstvy *n*-alkántiolu na zlatom podklade

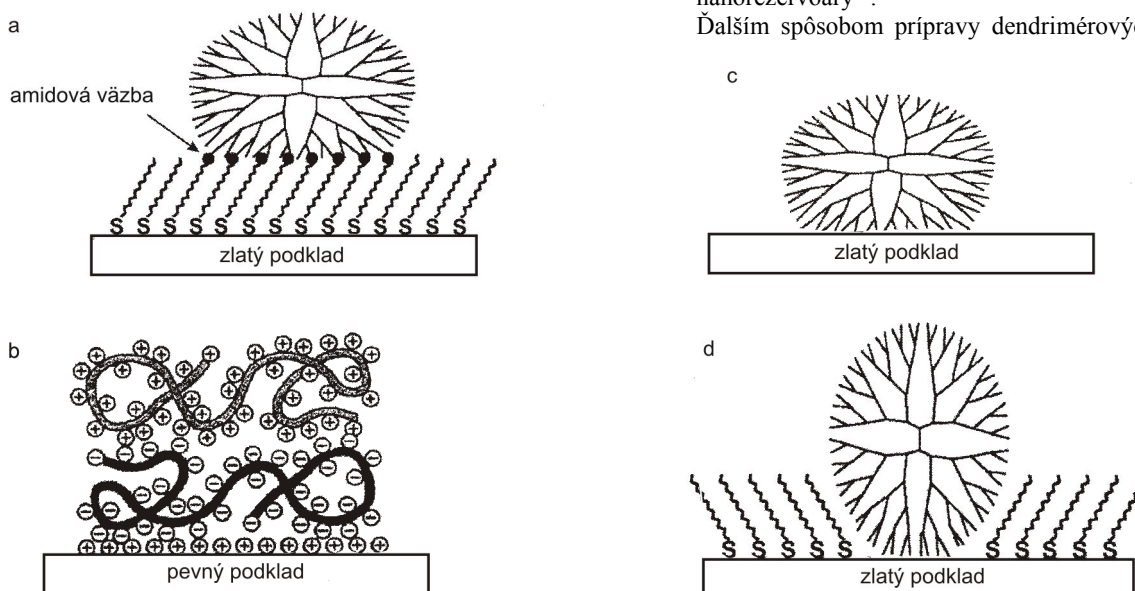
řazce sú usporiadané tak, že tvoria 30° uhol so zlatým podkladom). Hlavným dôvodom použitia zlata ako substrátu pre tvorbu SAM z organických zlúčenín obsahujúcich síru (tiole, sulfidy, disulfidy, atď.), je jeho chemická inertnosť²¹.

Samousporiadané monovrstvy však majú isté nevýhody pri ich aplikácii ako chemicky citlivých rozhraní: striktné dvojrozmernú štruktúru a z toho vyplývajúcu limitovanú citlivosť zapríčinenú povrchom vrstvy²². Nastáva tak potreba zvýšiť dimenzionalitu SAM zvýšením hustoty ich funkčných skupín. Vhodným materiálom spĺňajúcim tieto kritériá sú práve dendriméry, ktoré sa používajú ako stavebné bloky pri tvorbe monovrstiev a filmov.

3.2. Dendrimérové monovrstvy

V predkladanej práci je popísaná tvorba monovrstiev z poly(amidoamínových) dendrimérov, ktorých základom je EDA jadro, opakujúcou sa jednotkou je amidoamín a terminálne skupiny sú tvorené primárnymi amínmi. Použitie PAMAM dendrimérov pri formovaní samousporiadaných vrstiev a pri modifikácii povrchov a rozhraní umožňuje množstvo ich unikátnych architektonických črt²³:

- trojrozmerná štruktúra a vyššia hustota funkčných skupín v porovnaní s *n*-alkántiolovou monovrstvou



Obr. 4. Schématické znázornenie mono- a multivrstiev PAMAM dendrimérov na pevnom podklade: (a) neelektrostatická metóda, (b) elektrostatická metóda, (c) priame formovanie, (d) zmes dendrimér – *n*-alkántiol

- ľahko dostupné terminálne skupiny, ktoré môžu byť modifikované, čím sa ovplyvňujú vlastnosti dendriméru: rozpustnosť, reaktivita, toxicita a stabilita
- prítomnosť vnútorných kavit umožňuje uzatvorenie iných substancií

K jednoduchému formovaniu monovrstiev na technologicky zaujímavých podkladoch prispieva kombinácia vyššie uvedených charakteristík s adhéznymi vlastnosťami dendrimérov²⁴. Mono- alebo multivrstvy PAMAM dendrimérov na pevnom podklade môžu byť pripravené neelektrostatickou alebo elektrostatickou metódou:

- Neelektrostatická metóda – dendrimérová vrstva je na povrchu materiálu formovaná pomocou medzistupňa (napr. SAM), pričom môže využívať buď vodíkové väzby, biošpecifické rozpoznávanie (avidín-biotín) alebo kovalentnú väzbu. Tento proces zahŕňa tvorbu multivrstvových tenkých filmov (1) opakovanou depozíciou dendrimérov na Pt²⁺ podklade nasledovanou reaktiváciou pomocou K₂PtCl₄ (ióny kovu vytvárajú medzi jednotlivými vrstvami väzby kov-amín)²⁵, (2) formovaním dendrimérovej vrstvy na samousporiadanej vrstve 11-sulfanylundekánovej kyseliny na zlatom podklade cez tvorbu amidových väzieb²⁶ (obr. 4a), (3) striedaním vrstiev zložených z generácie G4 dendrimérov a glukózaoxidázy (GOX) prichytenej na Au podklade cez aldehydické skupiny pomocou jodistanu¹⁰.
- Elektrostatická metóda (obr. 4b) – spôsob tvorby multivrstiev formujúcich sa vrstva po vrstve silnými elektrostatickými interakciami medzi opačne nabitými dendrimérm²⁷ alebo polyelektrolytm²⁸, napr. multivrstvové filmy z PAMAM dendriméru a polystyrénsulfonátu, ktoré sa môžu využívať ako nanoreaktory alebo nanorezervoáry²⁹.

Ďalším spôsobom prípravy dendrimérových vrstiev je

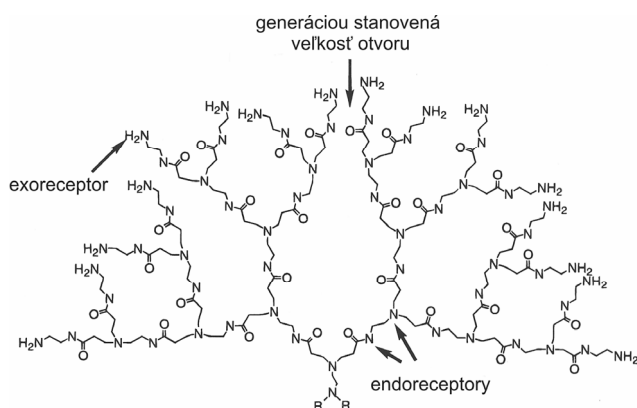
ich priama interakcia s povrchom bez prítomnosti medzistupňovej vrstvy (obr. 4c). Je to dôsledok agregácie medzi terminálnymi aminoskupinami molekuly dendriméru a zlatým povrchom. Z dostupnej literatúry je však zrejme, že interakcia amin/kov je relatívne slabá^{24,30}. Pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR) bolo dokázané, že dendriméry s terminálnymi aminoskupinami tvoria vrstvy na zlatom podklade, ktoré sa stávajú stabilnejšie s rastúcou generáciou. Z tohto vyplýva, že sila interakcií dendrimér/Au závisí na celkovom počte terminálnych aminoskupín dendriméru interagujúcich so zlatým povrchom³¹, čo je možné pozorovať u G6 a vyšších generácií PAMAM dendrimérov.

Dendrimérové monovrstvy formované priamo na Au podklade však nie sú stabilné z hľadiska ich ďalšej aplikácie.

3.3. Dendrimér – *n*-alkántiolová monovrstva na zlato

Jedným zo spôsobov zvýšenia mechanickej odolnosti a stability takto vytvorenej dendrimérovej vrstvy je jej tvorba v prítomnosti etanolického roztoku *n*-alkántiolu. Výsledkom je kompresia dendriméru *n*-alkántiolom a formovanie hydrofóbného obalu, ktorý chráni interakcie amin/Au (cit.³¹, obr. 4d). Na základe dostupnej literatúry je zrejme, že i nižšie generácie ($G < 3$) PAMAM dendrimérov, G-NH₂, vytvárajú týmto spôsobom stabilné vrstvy na zlatom povrchu^{32,33}.

Predpokladá sa, že pri tvorbe vrstiev dochádza k začleneniu G-NH₂ dendrimérov do *n*-alkántiolovej monovrstvy, pričom sa zvyšuje celková povrchová plocha monovrstvy a tiež množstvo aktívnych terminálnych skupín na jednotku plochy³⁴. Pri tomto procese môžeme pozorovať konformačné zmeny v geometrii dendrimérov. Vo všeobecnosti platí, že vrstva PAMAM dendrimérov s terminálnymi amino- alebo hydroxyskupinami vytvorená na zlatých povrchoch (obr. 4c) mení svoju hrúbku po vložení do roztoku *n*-alkántiolu: dendriméry menia svoj tvar zo sponštených na vztyčené štruktúry (obr. 4d). Deformácie závisia od použitej generácie, dĺžky alkántioloveho reťazca a interakcií dendrimér – rozpúšťadlo a dendrimér – zlatý podklad³¹.



Obr. 5. Architektúra PAMAM dendrimérov

Monovrstvy formované zmesou dendriméru a *n*-alkántiolu na zlatom podklade sa vyznačujú vysokou stabilitou a silnou adsorpciou na zlatý povrch. Ich stabilita je zabezpečená prostredníctvom van der Waalových interakcií medzi hydrofóbnym reťazcom *n*-alkántiolu a molekulou dendriméru, ako aj interakciami dendriméru ako polydonorového ligandu so zlatým povrchom³¹. Kým dendriméry reprezentujú stavebnú jednotku s rozvetvenými reťazcami a množstvom povrchových skupín, alkántiolové zlúčeniny slúžia ako stabilizačné komponenty takto vytvorenej vrstvy.

Dendrimérové monovrstvy reprezentujú nový typ architektúry na rozhraniach: väzobné skupiny vo vnútri dendrimérovej štruktúry sa označujú ako endoreceptory a terminálne funkčné skupiny dendrimérov na periférii ako exoreceptory¹³ (obr. 5).

Dendrimérová vrstva slúži ako modelový systém pri štúdiu rôznych povrchových vlastností. V neposlednom rade, štruktúra a funkcia iónového transportu v monovrstve dendrimér/*n*-alkántiol je analógom protein-fosfolipidovej membrány a preto môžu dendriméry slúžiť ako hrubý model pre základné štúdie týkajúce sa ich vlastností.

4. Dendriméry a ich aplikácie

Myšlienky týkajúce sa nanotechnológií prúdia z rôznych vedných odborov a vyúsťujú do nových trendov ovplyvňujúcich doterajší výskum a vývoj. Takto sa predmetom intenzívneho výskumu stali štruktúrne vlastnosti dendrimérov (uniformný tvar, chemická stabilita a cielená modifikácia povrchových skupín), ktoré predurčili ich použitie ako atraktívnych stavebných blokov pre tvorbu monovrstiev³⁵.

Schopnosť samousporiadania dendrimérových superštruktúr bude v budúcnosti určite využitá. Ich predpokladané aplikácie zahŕňajú vývoj optických prístrojov a ampérometrických molekulových senzorov, gélovu elektroforézu, heterogénnu katalýzu. Výsledkom jedinečných fyzikálnych vlastností PAMAM dendrimérov je ich použitie v oblasti analytickej chémie, pri elektrokinetickej³⁶ a iontomeničovej³⁷ chromatografii a imunokúškach³⁸.

Vzhľadom na svoju štruktúru sa môžu dendriméry považovať za ideálny syntetický analóg bielkovín, enzýmov a vírusov³⁹. Keďže ich toxicita *in vivo* je nízka až do šiestej generácie³⁹, je pomocou jednoduchej modifikácie ich povrchu možná rozsiahla aplikácia v biológii a medicíne, napr. na dendriméroch založené diagnosticko-kontrastné testy, géno-terapeutické vektory, vakcíny, prenášače liekov a liečba rakoviny⁴⁰.

5. Záver

Poly(amidoaminové) dendriméry – mnohonásobne vetvené a monodisperzné makromolekuly – sú prvou kompletno syntetizovanou, charakterizovanou a komerčne dostupnou dendrimérovou skupinou.

Vyznačujú sa unikátnymi vlastnosťami vyplývajúcimi

z ich štruktúry – povrch, jadro a vnútro molekuly sa dajú prispôbiť rôznym aplikáciám. Potenciál dendrimérov je založený na ich molekulovej uniformite, multifunkčnom povrchu a prítomnosti vnútorných priestorov. Tieto špecifické vlastnosti umožňujú ich využitie nielen v biomedicínskych oblastiach, ale i priemysle – pre zlepšenie mnohých priemyselných procesov a tiež pri vývoji nových elektronických prístrojov.

Táto práca bola podporovaná vedeckou grantovou agentúrou SAV MŠ 2/4131/4.

LITERATÚRA

- Whitesides G. M., Love J. C.: *Sci. Am.* 9, 33 (2001).
- Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallós G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P.: *Polym. J.* 17, 117 (1985).
- Vögtle F., Gestermann S., Hesse R., Schwierz H., Windisch B.: *Prog. Polym. Sci.* 25, 987 (2000).
- Yoon H. C., Hong M. Y., Kim H. S.: *Anal. Biochem.* 282, 121 (2000).
- Yoon H. C., Hong M. Y., Kim H. S.: *Langmuir* 17, 1234 (2001).
- Liu Y., Bruening M. L., Bergbreiter D. E., Crooks R. M.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36, 2114 (1997).
- Dagani R.: *Chem. Eng. News* 74, 30 (1996).
- Zhong C. J., Porter M. D.: *Anal. Chem.* 67, 709A (1995).
- Tomalia D. A., Dvornic P. R.: *Nature* 372, 617 (1994).
- Yoon H. C., Kim H.-S.: *Anal. Chem.* 72, 922 (2000).
- Rahman K. M. A., Durning C. J., Turro N. J., Tomalia D. A.: *Langmuir* 16, 10154 (2000).
- Klajnert B., Bryszewska M.: *Acta Biochim. Pol.* 48, 199 (2001).
- Inoue K.: *Prog. Polym. Sci.* 25, 453 (2000).
- Fréchet J. M. J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 4782 (2002).
- Dvornic P. R., Tomalia D. A.: *Poly(amidoamine) dendrimers*. Oxford University Press, Oxford 1999.
- Klajnert B., Bryszewska M.: *Cell. Mol. Biol. Lett.* 7, 1087 (2002).
- Fréchet J. M. J.: *Science* 263, 1710 (1994).
- Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard III. W. A.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 29, 138 (1990).
- Chechik V., Stirling Ch. J. M., v knihe: *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Patai S., Rappaport Z., ed.), kap. 15. Wiley, Chichester 1999.
- Finklea H. O.: *Electroanal. Chem.* 19, 109 (1996).
- Ron H., Cohen H., Matlis S., Rappaport M., Rubinstein I.: *J. Phys. Chem. B* 102, 9861 (1998).
- Crooks R. M., Ricco A. J.: *Acc. Chem. Res.* 31, 219 (1998).
- Tully D. C., Fréchet J. M. J.: *Chem. Commun.* 2001, 1229.
- Street S. C., Rar A., Zhou J. N., Liu W. J., Barnard J. A.: *Chem. Mater.* 13, 3669 (2001).
- Watanabe S., Regen S. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 8855 (1994).
- Wells M., Crooks R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 3988 (1996).
- Tsukruk V. V., Rinderspacher F., Bliznyuk V. N.: *Langmuir* 8, 13 (1997).
- Decher G., Hong J. D.: *Makromol. Chem.* 46, 321 (1991).
- Khopade A. J., Caruso F.: *Langmuir* 18, 7669 (2002).
- Xu C. J., Sun L., Kepley L. J., Crooks R. M., Ricco A. J.: *Anal. Chem.* 65, 2102 (1993).
- Tokuhisa H., Zhao M., Baker L. A., Phan V. T., Dermody D. L., Garcia M. E., Peez R. F., Crooks R. M., Mayer T. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 4492 (1998).
- Šnejdárková M., Svobodová L., Gajdoš V., Hianik T.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 12, 1079 (2001).
- Svobodová L., Šnejdárková M., Hianik T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 735 (2002).
- Lackowski W. M., Campbell J. K., Edwards G., Chechik V., Crooks R. M.: *Langmuir* 15, 7632 (1999).
- Wang J., Chen J., Jia X., Cao W., Li M.: *Chem. Commun.* 511 (2000).
- Tanaka N., Fukutome T., Hosoya K., Kimata K., Arai T.: *J. Chromatogr., A* 716, 57 (1995).
- Cherestes A., Engel R.: *Polymer* 35, 3343 (1994).
- Singh P., Moll F. III, Lin S. H., Ferzli C.: *Clin. Chem.* 42, 1567 (1996).
- Roberts J. C., Bhalgat M. K., Zera R. T.: *J. Biomed. Mater. Res.* 30, 53 (1996).
- Fréchet M. J. M.: *Pharm. Sci. Technol. Today* 2, 393 (2000).
- Wells M., Crooks R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 3988 (1966).

L. Svobodová and M. Šnejdárková (*Institute of Animal Biochemistry and Genetics, Slovak Academy of Sciences, Ivanka pri Dunaji*): **Poly(amidoamine) Dendrimers: Synthesis, Properties and Self-assembly**

Poly(amidoamine) dendrimers are synthetic, highly branched, monodisperse spherical macromolecules containing a central core surrounded by repeating units, all enclosed by a terminal group shell. They can be synthesized with precisely defined size and structure. Unique, high-surface functionality provides nanosized building blocks for complex nanoconstructions based on either covalent binding or self-assembly-type processes. In the biomedical field, dendrimers have been used for drug delivery, gene therapy, antigen conjugates, and synthetic vaccines. In materials science, dendrimers have been used for adhesive coating on glass, metal, carbon, or polymer surfaces, additives for polymers and composites, crosslinking agents, electrically conductive nanodevices, and chemical sensors. A wide variety of self-assembled dendrimer layers have been reported and their study are one of the most promising areas of applied dendrimer research.

VYUŽITÍ KATALYTICKÝCH REAKCÍ NA RTUŤOVÉ ELEKTRODĚ PRO ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ METALOTHIONEINŮ

RENÉ KIZEK^a, JAN VACEK^b, LIBUŠE TRNKOVÁ^c,
BOŘIVOJ KLEJDUS^a A LADISLAV HAVEL^b

^aÚstav chemie a biochemie, ^bÚstav botaniky a fyziologie rostlin, Agronomická fakulta, Mendelova lesnická a zemědělská univerzita, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^cKatedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno
kizek@sci.muni.cz

Došlo 20.12.02, přepracováno 23.5.03, přijato 22.10.03.

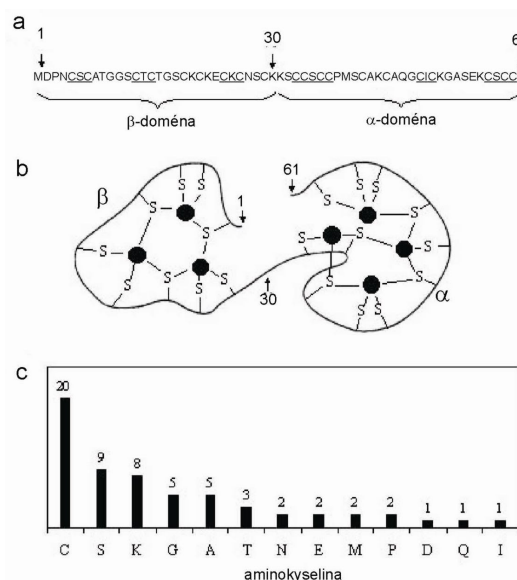
Klíčová slova: metalothioneiny, analýza, elektrochemie, rtuťová elektroda, katalytické signály, prenataliová vlna, pík H, Brdičková reakce

Obsah

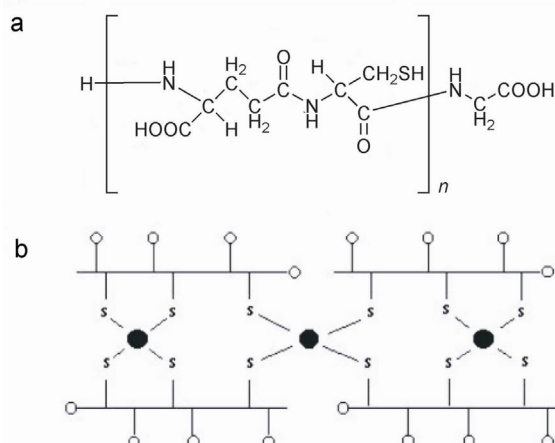
- Úvod
- Biologický vzorek a jeho příprava pro stanovení metalothioneinů
- Elektrochemie metalothioneinů
 - Polarografické a voltametrické techniky
 - Katalytické reakce proteinů na rtuťové elektrodě
 - Prenatriová vlna
 - Brdičková reakce
- Závěr

1. Úvod

Metalothioneiny (MT) patří do skupiny proteinů, které regulují fyziologické koncentrace těžkých a esenciálních kovů. Objev MT je datován rokem 1957, kdy Margoshes a Vallee izolovali z koňských ledvin nízkomolekulární protein, který vykazoval vysokou afinitu k iontům kadmia^{1,2}. Rostlinné peptidy, schopné vázat ionty kovů, popsal Grill, Winnacker a Zenk (1985) v pletivech *Rauwolfia serpentina*^{3,4}. Ve stejném roce také Winge a spolupracovníci⁵ stanovili MT v prokaryotních organismech. MT byly původně rozděleny do tří tříd s ohledem na jejich primární strukturu a organismus, z kterého byly izolovány⁶. Vybraní zástupci MT jsou popsáni v tabulce I. Třída MT-I zahrnuje savčí metalothioneiny tvořené obvykle z 61 aminokyselin s molekulovou hmotností 6–7 kDa (obr. 1a). V molekulách savčích MT-I nejsou přítomny aromatické aminokyseliny a 20 cysteinů se v primární sekvenci vyskytuje obvykle v těchto repetičích: Cys-X-Cys, Cys-Cys-X-Cys-Cys, Cys-X-Cys-Cys, kde X je označení pro jinou amonokyselinu než cystein (viz obr. 1c). Molekula MT je tvořena dvěma



Obr. 1. a) Aminokyselinová sekvence, b) schéma vazebných domén (α , β) a c) zastoupení jednotlivých aminokyselin v molekule lidského metalothioneinu MT1A (GenBank accession number K01383). U primární sekvence jsou cysteinové repetice podtrženy a v schématickém zobrazení vazebných domén jsou ionty kovů vyznačeny (●). C: cystein, S: serin, K: lysin, G: glycin, A: alanin, T: threonin, N: asparagin, E: glutamová kyselina, M: methionin, P: prolin, D: asparagová kyselina, Q: glutamin, I: isoleucin



Obr. 2. a) Strukturální vzorek molekuly fytochelatinu (γ -Glu-Cys)_n-Gly ($n=2-11$), b) model struktury fytochelatinového komplexu kadmia $Cd_3(PC_3)_4$. Struktura se skládá ze čtyř molekul (γ -Glu-Cys)₃-Gly, které prostřednictvím dvanácti -SH skupin vážou 3 atomy kovu (●), karboxylové skupiny jsou vyznačeny (○)

Tabulka I
Přehled vybraných metalothioneinů I. a II. třídy

Organismus	Označení proteinu	Počet aminokyselín	Molekulová hmotnost (Da)	Počet cysteinů	pI ^a	GenBank ^b	Lit.
<i>třída MT-I</i>							
<i>Homo sapiens</i>	MT-1A	61	6133	20	8,38	K01383	101
	MT-2	61	6042	20	8,23	V00594	102,103
	MT-3	68	6927	20	4,79	M93311	8
	MT-4	62	6419	20	8,38	U07807	104
<i>třída MT-II</i>							
<i>Candida glabrata</i>	MT-I	62	6243	18	7,53	J05133	105
	MT-II	51	5454	16	5,53	J05134	105,106
<i>Callinectes sapidus</i>	MT-II	58	6287	18	7,80	P55949	107

^a Teoretické hodnoty izoelektrický bodů (pI) byly převzaty z databáze Swiss-Prot (ExPASy Molecular Biology Server, zdroj: <http://www.expasy.ch>); ^b kód v bázi dat GenBank

Tabulka II
Přehled známých fytochelatinů

Organismus	Název	Vzorec	Lit.
<i>Rauwolfia serpentina</i>	fytochelatin	(γ -Glu-Cys) _n -Gly	4
	homofytochelatin (β -Ala)	(γ -Glu-Cys) _n - β -Ala	108
<i>Zea mays</i>	(hydroxymethyl)fytochelatin (Ser)	(γ -Glu-Cys) _n -Ser	109
	isofytochelatin (Glu)	(γ -Glu-Cys) _n -Glu	110
	desglycin-fytochelatin	(γ -Glu-Cys) _n	111

vazebnými doménami (α , β), které jsou složeny z cysteino-
vých klastrů, přičemž thiolové skupiny cysteinu tvoří kova-
lentní vazby s atomy kovů. N-terminální část peptidu byla
označena jako β -doména a má tři vazebná místa. V případě
 α -domény (C-terminální části) byla potvrzena schopnost vy-
vázat čtyři ionty kovů^{2,7} (obr. 1a,b). Předpokládaná struktura
vazebných domén molekuly MT je ilustrována na obrázku
1b. Třída MT-I je dále členěna na čtyři isoformy (*iso*-MT).
Isoformy MT-1 a MT-2 jsou běžně přítomné ve většině or-
gánů, isoforma MT-3 byla izolována z neuronů a také gliov-
ých buněk, které stabilizují a troficky zásobují neuronové
buňky^{8,9}. Isoforma MT-4 byla pozorována v dlaždicov-
ém epitelu a je exprimována v keratinocytech⁹ (tabulka I).
Třída MT-II zahrnuje metalothioneiny přítomné u některých
prokaryot, kvasinek a nižších rostlin. Jde o peptidy podobné
zástupcům z třídy MT-I. Rozdíl mezi peptidy třídy MT-I a
MT-II je v počtu aminokyselin, přičemž vazebné domény
jsou zachovány^{5,10} (tabulka I). Peptidy přítomné
v rostlinných buňkách jsou označovány jako fytochelatiny
(rostlinné metalothioneiny)⁶. Dříve byly řazeny do třídy
MT-III, dnes již bývají spíše považovány za samostatnou
skupinu peptidů. Fytochelatiny (PC) mají primární strukturu
(γ -Glu-Cys)_n-Gly (cit.^{4,11}). γ -Glutamyl-cysteinová jednotka
(γ -Glu-Cys)_n se může opakovat 2 až 11krát (viz obr. 2a,

cit.¹²). PC obsahují podobně jako savčí MT-I a MT-II velké
množství cysteinů a jsou schopny vytvářet s ionty kovů
komplexy (obr. 2b). Na rozdíl od MT-I a MT-II, které jsou
přímo geneticky determinovány, jsou PC syntetizovány po-
sttranslačně a to transpeptidační reakcí glutathionu (GSH)
katalyzovanou enzymem fytochelatin-syntetasou (γ -Glu-
-Cys dipeptidyltranspeptidasou, cit.¹¹).

Výzkum MT je nejvíce soustředěn na studium meta-
bolismu zinku, mědi, kadmia a rtuť^{13–15}. Za hlavní biologic-
kou funkci MT je považována detoxikace těžkých kovů¹³.
MT bývají nejčastěji studovány v orgánech s akumulací
a metaloregulační schopností jako jsou játra, gonády, slezi-
na nebo nervová tkáň^{13–15}. Často diskutovanou otázkou je
schopnost MT transportovat atomy kovů k apoenzymům a
jejich aktivní zapojení do homeostázy esenciálních prvků.
MT vázající zinek je schopen jej transportovat do struktu-
ry tzv. zinkových prstů, což jsou proteiny, které se vážou na
molekulu DNA (cit.¹⁶). Schopnost MT transportovat kov do
regulačních proteinů má význam v procesu karcinogeneze¹⁷.
MT jsou také důležité látky z hlediska ochrany proti radiač-
nímu¹⁸ a oxidačnímu¹⁹ stresu. Poslední dobou jsou MT in-
tenzivně zkoumány v tkáních nervového systému savců²⁰. U
isoformy MT-3, která je také někdy nazývána růstový inhi-
biční faktor (Growth Inhibition Factor – GIF), je předpoklá-
dána její souvislost s Alzheimerovou chorobou^{8,9}. V případě

fytochelatinů byla doposud prokázána pouze funkce detoxikační, jejich význam pro rostlinný metabolismus esenciálních kovů není dostatečně znám.

2. Biologický vzorek a jeho příprava pro stanovení metalothioneinů

Postupy pro přípravu vzorků pro analýzu MT jsou optimalizovány pro studovaný biologický materiál a liší se v závislosti na tom, zda jde o buňky, pletiva nebo tkáň. Pokud jsou studovány buňky nebo jiný materiál, u kterého předcházela kultivační proces s ionty kovů, je nutné provést promytí buněk pufovaným roztokem ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), čímž jsou odstraněny zbytky kultivačního media a vyvázány kovy adsorbované na povrch buněk. Nejběžněji se používá fosfátový pufr ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) nebo Tris-HCl. Použitý pufr by měl být neutrální a mít optimální iontovou sílu, aby nedošlo k předčasné lýze buněk následkem osmotického šoku. Tato procedura je důležitá pro zabránění kontaminace ionty kovů během homogenizace²¹.

Vzorek buněčné kultury může být homogenizován přímo sonikací. Pokud není efekt mikrovln dostatečný, jako je tomu např. u celistvých tkání nebo pletiv, používá se mechanická dezintegrace v mixéru. Je také možné použít zmrazení vzorku v kapalném dusíku. Během homogenizace vzorku dochází k rozrušení buněčných stěn a membrán. Diferenciální centrifugací lze oddělit buněčné kompartmenty od cytoplazmy²¹.

MT se v organismu vyskytují, podobně jako většina proteinů, v redukováném stavu. Aby se zabránilo oxidaci a degradaci vzorku, používají se antioxidanty 2-sulfanyl-ethanol^{22,23}, dithiothreitol (DTT, cit.^{24,25}) nebo tris(2-karboxyethyl)fosfin (TCEP, cit.²⁶). Pokud je nebezpečí mikrobiální infekce, hlavně je-li vzorek skladován po delší dobu, používá se antibaktericidní 0,02% NaN_3 (cit.²⁷). Své uplatnění nachází také inhibitory proteas, jako je fenylnmethansulfonylfluorid^{27,28}. V případě elektrochemické analýzy se používání antioxidantů a jiných látek nedoporučuje z důvodu jejich interference a nežádoucí kompetice se studovanou látkou a povrchem elektrody. Redukční stav proteinu lze zabezpečit udržováním vzorku v inertním prostředí (dusík, argon)²⁹.

Při stanovení MT v biologickém materiálu lze využít odolnost MT proti termokoagulaci a precipitaci v kyselém prostředí. V tepelně upraveném (60 °C, 15 min) buněčném extraktu lze vysrážet většinu proteinů. Získaný supernatant obsahuje pouze termostabilní peptidy jako jsou MT^{30–32}. Někteří autoři navrhli vyšší teploty denaturace (95 °C, 15 min, cit.³³), přičemž MT jako termostabilní peptid zůstává nedaturován (podrobnosti viz cit.³⁴).

3. Elektrochemie metalothioneinů

Ke stanovení a charakterizaci kovy vázajících peptidů a proteinů je používána řada metod; jejich přehled viz cit.^{21,35–39}. Uplatnění elektrochemie metalothioneinů spadá přednostně do

oblasti studia vazby kovů s molekulami MT a vývoje citlivých potenciostatických a galvanostatických detektorů (biosenzorů), které by našly uplatnění při stanovení nízkých koncentrací peptidů v biologickém materiálu^{40,41}.

3.1. Polarografické a voltametrické techniky

Pro elektrochemické studium MT je významná přítomnost siřných zbytků na molekulách cysteinu (R–SH) a cystinu (R–SS–R). Řada autorů studovala problematiku vazby iontů vazebnými doménami molekul MT právě elektrochemickými metodami. Jako polarizovatelná elektroda je používána rtuťová kapková elektroda (Dropping Mercury Electrode – DME) nebo visící rtuťová kapková elektroda (Hanging Mercury Drop Electrode – HMDE).

Vzhledem k tomu, že thiolové skupiny cysteinu jsou důležité pro elektrochemické stanovení MT, je podstatná znalost adsorpce a reakce samotné aminokyseliny na rtuťových elektrodách^{42–44}. Kromě rtuťové elektrody bylo pro studium elektrochemie cysteinu využito měděné tuhé amalgamové elektrody⁴⁵.

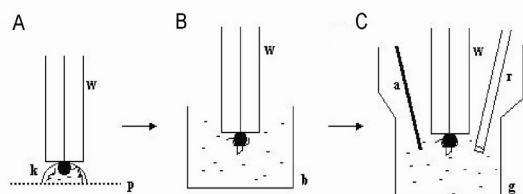
Často používanou elektrochemickou metodou pro studium MT je cyklická voltametrie (Cyclic Voltammetry – CV, cit.^{46–48}) a diferenční pulzní polarografie (Differential Pulse Polarography – DPP, cit.⁴⁹). Metodou DPP byla studována interakce molekul MT s ionty zinku ve fosfátovém pufru. Vzhledem k tomu, že vazebné domény MT obsahovaly kadmium a zinek, byl zaznamenán signál komplexu MT s ionty kadmia při $E_p -0,78$ V a komplexu MT obsahujícího ionty zinku při $E_p -1,10$ V (cit.⁵⁰). Dobře vyvinuté signály je možné dosáhnout akumulací MT na HMDE, čehož lze dosáhnout katodickou rozpouštěcí voltametrií (Cathodic Stripping Voltammetry – CSV) a diferenční pulzní voltametrií (Differential Pulse Voltammetry – DPV, cit.^{52–54}). Řada elektrochemických studií byla provedena na fragmentu Lys-Cys-Thr-Cys-Cys-Ala α -domény MT izolovaného z myších jater. Heptapeptid byl studován, kromě zmíněných elektrochemických metod, také square wave voltametrií (SWV), která umožnila sledovat schopnost peptidu vytvářet komplex s ionty zinku⁵⁵. Šestáková a spol. použili pro studium komplexů fytochelatinů s Cd, Cu, Zn, u zelených řas rodu *Chlorella*, kromě HMDE také tuhou uhlíkovou a uhlíkovou pastovou elektrodu^{56–58}.

3.2. Katalytické reakce proteinů na rtuťové elektrodě

Ve třicátých letech minulého století bylo zjištěno, že proteiny poskytují na rtuťové elektrodě dva typy katalytických signálů, prenatriovou vlnu⁵⁹ a Brdičkovu reakci⁶⁰.

3.2.1. Prenatriová vlna

Prenatriová vlna je katodická odezva proteinů znamenající na rtuťové elektrodě při negativních potenciálech předcházející redukci sodných iontů základního elek-



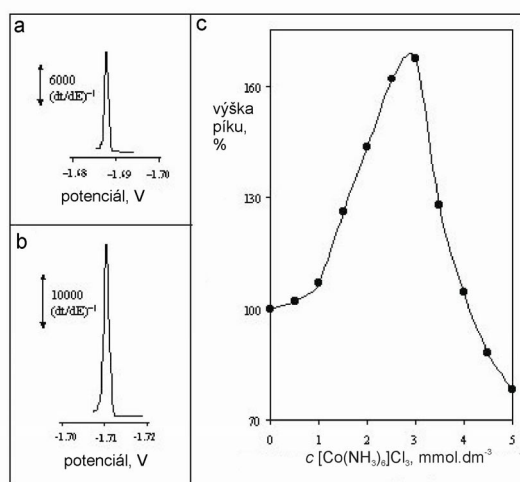
Obr. 3. Postup adsorpční rozpouštěcí přenosové techniky (AdTS) používaný k nahromadění MT na visící rtuťovou kapkovou elektrodou (w: pracovní elektroda HMDE); A) rtuťová kapka je ponořena do kapky analytu (k), která je nanášena na povrch parafilmu (p); B) po uplynutí času akumulace (t_A) je elektroda omyta v pufru (b) a C) stanovení MT metodou chronopotenciometrické rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem (CPSA) v tříelektrodovém zapojení HMDE s platinovou pomocnou (a) a referenční Ag/AgCl elektrodou (r) v pufru (g – elektrochemická nádobka)

trolytu. Typ tohoto signálu byl poprvé pozorován Heyrovským a Babičkou⁵⁹. Měření bílkovin v přítomnosti amonných iontů ukázalo, že katodické proudy odpovídající za prenatriovou vlnu souvisí s vylučováním vodíku. Celý elektrodový proces je katalyzován proteiny. Bylo navrženo, že by tento signál mohl sloužit k jejich kvantitativní analýze. Později se také ukázalo, že původně použitý chlorid sodný nebo amonný pufr, který se mimo jiné zúčastňuje protonace proteinu, může být zaměněn za jiný základní elektrolyt s podobnou aciditou. Prenatriovou vlnu lze pozorovat přibližně o 100 až 250 mV pozitivněji, než-li je potenciál vylučování základního elektrolytu. Za katalytickou reakcí jsou pravděpodobně odpovědné $-SH$ a $-NH_2$ skupiny proteinu. Původní pokusy byly prováděny s proteiny krevního séra^{61–63} a později i s mnoha dalšími látkami, jako jsou alkaloidy, pyrimidiny a jiné⁶⁴.

Prenatriové vlny bylo Tomschikem a spolupracovníky využito pro stanovení vasopresinu a angiotensinu^{65–67}. K měření byla použita derivační chronopotenciometrie s konstantním proudem (Chrono-Potentiometric Stripping Analysis – CPSA). Metodu CPSA řadíme mezi galvanostatické metody, kde se vychází z derivace napětí podle času $(dE/dt)^{-1}$ a elektrochemický záznam obsahuje závislost této derivace na polarizačním potenciálu. Chronopotenciometrický signál ekvivalentní polarografické prenatriové vlně byl autory pracovně označen jako „pík H“ (cit.⁶⁵). Píku H bylo použito pro stanovení MT izolovaného z králíčích jater v prostředí borátového pufru (pH 8), který je pravděpodobně protonován podle rovnice⁶⁸:



Redukce je iniciována při počátečním potenciálu 0 V a ukončena při konečném potenciálu $-1,9$ V. Pík H metalothioneinu byl pozorován v oblasti negativních potenciálů kolem $-1,7$ V (cit.⁶⁹). Metodou CPSA v kombinaci s adsorpční přenosovou rozpouštěcí technikou (Adsorptive Trans-



Obr. 4. Prenatriové signály 100 ng.ml^{-1} metalothioneinu (MT1A), izolovaného z králíčích jater s obsahem 5,9 % kadmia a 0,5 % zinku (Sigma Aldrich), zaznamenané metodou derivační chronopotenciometrie s konstantním proudem v kombinaci s technikou adsorpčního přenosu v prostředí a) samotného elektrolytu (borátový pufr: $0,05 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$; pH 8, b) s přidavkem $3 \text{ mmol.dm}^{-3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ a c) závislost výšky AdTS CPSA signálu na koncentraci $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ v pufru. 100 % odpovídá výšce signálu bez přidavku kobaltitého komplexu. Experimentální podmínky: rozpouštěcí proud $-1 \mu\text{A}$, doba akumulace 120 s, potenciál při předúpravě $-0,1$ V. Měření byla prováděna na přístroji AUTOLAB Electrochemical Instrument (Ecochemie, Utrecht, Nizozemí) v zapojení s VA-Stand 663 (Metrohm, Zurich, Švýcarsko) v tříelektrodovém systému: pracovní elektroda – HMDE, referenční Ag/AgCl/3M KCl a pomocná platinová elektroda. Získaná data byla upravena jednak matematickou korekcí křivek (GPES software), jednak vyhlazením (Savitzky – Golay, level 4) a opravou na základní linii (baseline correction). Experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě.

fer Stripping Technique – AdTS) je možné detegovat až femtomolární množství MT ve velmi malých ($5 \mu\text{l}$) objemech vzorku (obr. 5, cit.^{69,70}), při uplatnění postupu podle obr. 3. Bylo zjištěno, že jak výška, tak poloha píku H jsou závislé na pH základního elektrolytu, což má pravděpodobně souvislost s izoelektrickou pohyblivostí (pI) proteinu. Hodnoty pI se u různých MT liší (uvedeno v tabulce I). Katalytický proces MT je také značně ovlivněn koncentrací kyslíku v základním elektrolytu⁶⁸. Ukázalo se, že nepřítomnost kyslíku dramaticky snižuje výšku píku H a naopak přítomnost kyslíku je pro katalytický proces příznivá⁶⁸. Metoda AdTS CPSA byla použita pro studium produkce metalothioneinu u buněk kvasinky *Yarrowia lipolytica*, které byly vystaveny různým koncentracím Zn, Co, Ni a Cd (cit.⁷¹). Předběžné výsledky ukazují, že AdTS CPSA by mohla nalézt uplatnění i pro stanovení fytochelatinů⁷².

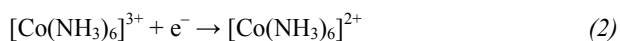
Elektrodové procesy, které odpovídají za píku H, nebyly doposud detailně objasněny ani přesto, že vylučování vodíku je jedním z nejdéle studovaných elektrochemických dějů. Proces vylučování vodíku na rtuťové elektrodě je charakteristický a je popsán Heyrovského reakcí: $H(\text{ads}) +$

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dále Tafelovou empirickou rovnicí a rovnicí podle Volmera^{73,74}. Vzhledem ke složitosti katalytického procesu, který zasahuje do vylučování vodíku, je kromě katalyzujícího proteinu velmi důležitá jeho koncentrace, složení, pH a teplota základního elektrolytu^{62,75}.

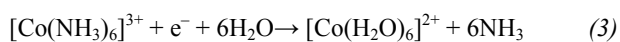
Nové poznatky dosažené v derivační chronopotenciometrii s konstantním proudem naznačují možnost jejího širšího využití, s tím, že jde o nejcitlivější elektrochemickou metodu pro stanovení proteinů^{68,69,71,72}. Nejnovější výsledky ukazují, že detekční limit metody lze snížit přidáním chloridu hexaamminkobaltního $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, který je používán při Brdičkově reakci, do základního elektrolytu^{29,66}. Touto modifikací lze dosáhnout zvýšení prenativního signálu až o 30 %, přičemž pravděpodobně dochází k vytvoření sloučeniny komplexu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ s molekulami MT ve prospěch katalytické reakce (obr. 4). Přítomnost komplexu posouvá potenciál katalytického píku (E_p) do pozitivnějších potenciálů přibližně o 30 mV (obr. 4a,b). Optimální koncentrace komplexu pro dosažení maximální odezvy ($3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byla stanovena titrací, což je ukázáno na obr. 4c.

3.2.2. Brdičkova reakce

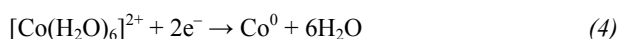
Metodu pro polarografické stanovení proteinů obsahujících –SH skupiny na rtuťové elektrodě publikoval Brdička^{60,76} a dále ji rozvíjel Paleček a spol.⁷⁷ Jde o katalytické reakce proteinů v Brdičkově roztoku, který se skládá z amoniakálního pufru ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) a komplexu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (cit.^{60,62,76,78}). Brdičkův postup byl původně navržen pro analýzu sírných látek jako jsou organické thio-sloučeniny (2-sulfanylpropanová kyselina, 2-(diethylamino)-ethan-1-thiol-hydrochlorid), aminokyseliny (cystein, cystin) a proteiny (nejčastěji albuminy) (cit.^{75,79,80}). Za poznámku bezesporu také stojí možnost využití Brdičkou navrženého postupu jako diagnostické metody v klinické medicíně a farmakologii^{81–83}. Možnosti stanovení MT prostřednictvím Brdičkových proudů publikoval Olafson (shrnuo v cit.³³). Bylo zjištěno, že za katalytický signál proteinu v Brdičkově roztoku jsou odpovědní limitní proudy (I_{lim}). Autoři popisují ireverzibilní redukci amonného komplexu Co^{3+} podle reakce⁸⁴:



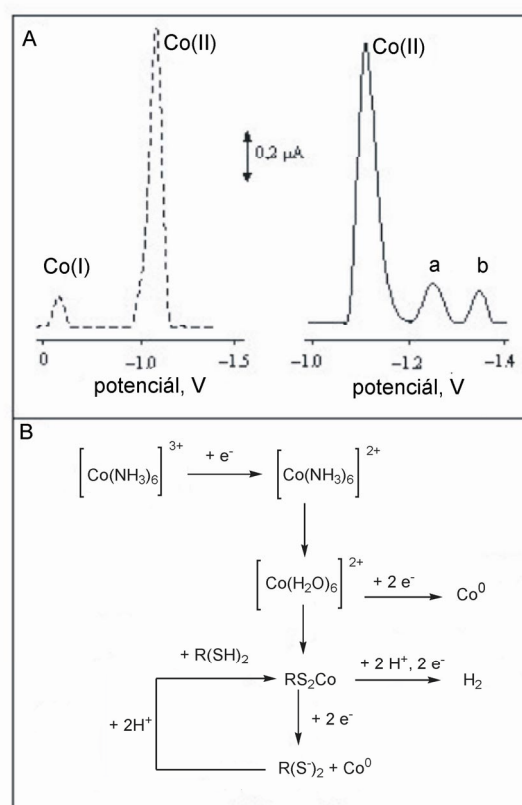
Vzniklý amonný komplex je nestabilní a podléhá reakci (viz pík Co(I) na obr. 5a):



Pravděpodobně po redukci Co^{3+} na Co^{2+} pokračuje reakční mechanismus redukcí komplexu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na Co^0 (viz pík Co(II) na obr. 5a):

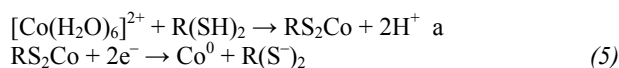


Samotné stanovení MT se obvykle realizuje při negativních potenciálech a měření se většinou provádí v potenciálovém



Obr. 5. A) Voltamogramy a B) reakční mechanismus redukce $1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ metalothioneinu na rtuťové elektrodě v přítomnosti Brdičkova roztoku ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl} + 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$). Elektrochemické signály redukce kobaltu v Brdičkově roztoku (signály vlevo); Co(I) a Co(II) vyznačuje první a druhou redukci Co-komplexů, a katalytické signály MT (signály a, b vpravo) získané v Brdičkově roztoku. Další podrobnosti viz. obr. 4. Schéma elektrodových procesů navrhla B. Rasporová⁸⁶.

rozsahu od 0 V do $-1,6$ V. Na obrázku 5a (vlevo) je ukázán DP voltamogram Brdičkova roztoku bez přidavku proteinu. První redukce komplexu Co(I) probíhá kolem $-0,2$ V a druhý redukční pík Co(II) je zaznamenán kolem $-1,0$ V. Celý redukční proces na povrchu rtuťové elektrody je katalyzován vylučováním vodíku. V případě samotné redukce komplexů kobaltu se předpokládá difuzí řízený proces⁸⁵. Reakční mechanismus je ovlivněn přítomností –SH skupin proteinu a nestabilní $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex je zapojen do reakce typu:



Bílkoviny a peptidy stanovené v prostředí Brdičkova roztoku způsobují potlačení proudového maxima komplexu Co(II) (díky povrchové aktivitě stanovených bílkovin nebo peptidů) a vznik jedné nebo dvou polarografických vln (nebo voltametrických píků) proteinu v oblasti potenciálů E_p

–1,2 až –1,5 V (obr. 5a, vpravo). Bylo prokázáno, že tuto reakci způsobují sulfidové skupiny (proteinů, peptidů i jednodušších látek) ve spojení s komplexy iontů kobaltu (viz cit.⁷⁸). Jak popisuje rovnice (5), preferuje $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex vazbu s –SH skupinou. Za první katalytický signál (obr. 5a, pík a) je pravděpodobně odpovědná redukce $\text{R}(\text{SH})_2$ komplexu, která probíhá kolem –1,35 V. Proudová odezva se mění v závislosti na teplotě, proto se předpokládá, že jde o difuzí řízený proces^{85,86}. Výška katalytických signálů odpovídá za koncentraci MT v analytu. Koncentrace $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ musí být dostatečná vůči analyzovanému MT, aby signál redukováného komplexu RS_2Co (obr. 5a, pík a) mohl narůstat úměrně s koncentrací proteinu. Další pík (obr. 5a, pík b) je závislý na katalytickém vylučování vodíku. Pokles tohoto píku s rostoucí teplotou indikuje povrchovou reakci⁸⁷.

Mechanismus elektrodového procesu Brdičkovy reakce není dodnes detailně znám, předpokládá se, že v katalytickém procesu hraje významnou roli komplex $\text{Co}(\text{II})$ s proteinem. Schéma redukce MT na rtuťové elektrodě v Brdičkově roztoku je ilustrováno na obrázku 5b.

Při stanovení MT Brdičkovou reakcí se nejčastěji využívá metody DPP či DPV. Brdičková reakce byla použita ke studiu fyziologických koncentrací MT u celé řady organismů, např. *Mytilus galloprovincialis*^{88,89}, *Asterias rubens*⁹⁰, *Pachygrapsus marmoratus*⁹¹, *Macoma balthica*⁹², *Mus musculus*⁹³, *Scylla serrate*⁹⁴ a další. Široké uplatnění našla Brdičková reakce pro stanovení MT u řady mořských a sladkovodních živočichů (viz Olafson a spol.^{47,95–98}). Experimentální podmínky detekce MT Brdičkovou reakcí byly modifikovány, autoři se liší především v koncentracích složek Brdičkovy roztoku. Rasporová a spol. použili k přípravě Brdičkovy roztoku 2 mol.dm⁻³ NH_4Cl + NH_4OH , s 1,2 mmol.dm⁻³ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ a redukcí prováděli v rozmezí potenciálů od –0,9 V do –1,9 V (cit.⁸⁵). Olafson a další navrhuji použít pro stanovení MT roztok o složení 1 mol.dm⁻³ NH_4Cl + NH_4OH , s 0,6 mmol.dm⁻³ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (cit.^{33,99}). Stanovení proteinů Brdičkovou reakcí má široké spektrum použití, např. nedávno byla publikována práce pojednávající o stanovení čistoty separovaného supresorového proteinu p53 (cit.¹⁰⁰). Byly vypracovány metody stanovení proteinů nejen na rtuťových, ale i na tuhých elektrodách. Např. Tomschik a spol. se zabývali rozpouštěcí chronopotenciometrií vasopresinu a angiotensinu za konstantního proudu na uhlíkové pastové elektrodě (CPE, cit.⁶⁵).

4. Závěr

Elektrochemické metody, jako jsou DPV nebo CPSA, umožňují stanovení velmi nízké koncentrace MT. Vzhledem k výhodám, které elektrochemické metody přinášejí, se elektroanalýza stala běžně používanou metodou pro studium fyziologických koncentrací MT. Jednou z předností je časová nenáročnost stanovení MT a snadná příprava vzorku, na rozdíl od imunologických technik nebo metod založených na radioaktivním značení. Aplikací adsorpční přenosové rozpouštěcí techniky (obr. 3) je možné provádět analýzu ve

vzorcích o objemu 5 μl , což žádná dosavadní metoda neumožňuje. Každá analytická metoda má nejen své klady, ale i nežádoucí vlastnosti. Jedním z omezení elektrochemie je fakt, že není možné ve vzorku tkáň stanovit jednotlivé isoformy a že při stanovení může docházet k interferencím se sloučeninami obsaženými ve vzorku (např. povrchově aktivní látky, složky pufrů atd.). Jednou z výhod elektroanalýzy MT je možnost stanovení vzorku opakovaně, protože nedochází k jeho degradaci, jako je tomu např. u atomové absorpční spektrometrie, což umožňuje studium kinetiky vazby iontů do vazebných domén MT. Budoucnost vývoje elektroanalytických metod pro stanovení MT v biologickém vzorku je v použití elektrochemie v multidimenzionální analýze a v technologii biosenzorů.

Tato práce byla financována z dlouhodobého záměru Agronomické fakulty MZLU 4321 00001, z grantů: GA ČR 203/02/0422, 525/04/P132 a GA AV ČR A 1163201, IGA MZLU 3/2004.

LITERATURA

- Margoshes M., Vallee B. L. A.: J. Am. Chem. Soc. 79, 4813 (1957).
- Kägi J. H. R., Kojima Y.: Experientia. Suppl. 52, 25 (1987).
- Kondo N., Imai K., Isobe M., Goto T., Murasugi A., Wada-Nakagawa C., Hayashi Y.: Tetrahedron Lett. 25, 3869 (1984).
- Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M. H.: Science 320, 674 (1985).
- Winge D., Nielson K., Gray W., Hamer D.: J. Biol. Chem. 260, 14464 (1985).
- Kojima Y.: Methods Enzymol. 205, 8 (1991).
- Kägi J. H. R., Schäffer A.: Biochemistry 27, 8509 (1988).
- Palmiter R. D., Findley S. D., Whitmore T. E., Durnam D. M.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 89, 6333 (1992).
- Palmiter R. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 95, 8428 (1998).
- Romero-Isart N., Vašák M.: J. Inorg. Biochem. 88, 388 (2002).
- Grill E., Löffler S., Winnacker E.-L., Zenk M. H.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 86, 6838 (1989).
- Cobbett C. S.: Curr. Opin. Plant Biol. 3, 211 (2000).
- Nordberg M., Nordberg G. F.: Cell Mol. Biol. 46, 451 (2000).
- Templaton D. M., Cherian M. G.: Methods Enzymol. 205, 11 (1991).
- Klaassen C. D., Liu J., Choudhuri S.: Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 39, 267 (1999).
- Roesijadi G., Bogumil R., Vašák M., Kägi J. H. R.: J. Biol. Chem. 273, 17425 (1998).
- Ebadi M., Iversen P. L.: Gen. Pharmacol. 25, 1297 (1994).
- Cai L., Satoh M., Tohyama C., Cherian M. G.: Toxi-

- cology 132, 85 (1999).
19. Dalton T. D., Shertzer H. G., Puga A.: *Annu. Rev. Pharm. Toxicol.* 39, 67 (1999).
 20. Hidalgo J., Aschner M., Zatta P., Vašák M.: *Brain Res. Bull.* 55, 133 (2001).
 21. Szpunar J., Lobinski R.: *Pure Appl. Chem.* 71, 899 (1999).
 22. Van-Beek H., Baars A. J.: *J. Chromatogr.* 442, 345 (1988).
 23. Leopold I., Guenther D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359, 364 (1997).
 24. Clelant W. W.: *Biochemistry* 3, 480 (1963).
 25. Sears D. W.: *Biochemistry* 16, 2031 (1977).
 26. Burns J. A., Butler J. C., Moran J., Whitesides G. M.: *J. Org. Chem.* 56, 2648 (1991).
 27. High K. A., Azani R., Fazekas A. F., Chee Z. A., Blais J. S.: *Anal. Chem.* 64, 3197 (1992).
 28. Ang S. G., Wong V. W. T.: *J. Chromatogr.* 599, 21 (1992).
 29. Kizek R., Vacek J., Trnková L.: nepublikované výsledky (2002).
 30. Crews H. M., Dean J. R., Ebdon L., Massey R. C.: *Analyst* 114, 895 (1989).
 31. Stillman M. J., Shaw C. F., Suzuki K. T.: *Metallothioneins: synthesis, structure and properties of metallothioneins, phytochelatins and metal-thiolate complex*. VCH, New York 1992.
 32. Stillman M. J.: *Coord. Chem. Rev.* 144, 461 (1995).
 33. Olafson R. W., Olsson P. E.: *Methods Enzymol.* 205, 205 (1991).
 34. Erk M., Ivanković D., Raspor B., Pavičić J.: *Talanta* 57, 1211 (2002).
 35. Szpunar J., Lobinski R. S.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 363, 550 (1999).
 36. Szpunar J.: *Analyst* 125, 963 (2000).
 37. Szpunar J., Lobinski R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 404 (2002).
 38. Dabrio M., Rodríguez A. R., Bordin G., Bebianno M. J., De Ley M., Šestáková I., Vašák M., Nordberg M.: *J. Inorg. Biochem.* 88, 123 (2002).
 39. Vodičková H., Pacáková V., Šestáková I., Mader P.: *Chem. Listy* 95, 477 (2001).
 40. Gooding J. J., Hibbert D. B., Yang W.: *Sensors* 1, 75 (2001).
 41. Speiser B.: *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 39 (2002).
 42. Heyrovský M., Vavříčka S.: *J. Electroanal. Chem.* 423, 125 (1997).
 43. Heyrovský M., Mader P., Vavříčka S., Veselá V., Fedurco M.: *J. Electroanal. Chem.* 430, 103 (1997).
 44. Heyrovský M., Vavříčka S.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 48, 43 (1999).
 45. Yosypchuk B., Novotný L.: *Talanta* 56, 971 (2002).
 46. Harlyk C., Bordin G., Nieto O., Rodríguez A. R.: *Electroanalysis* 9, 608 (1996).
 47. Olafson R. W.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 19, 111 (1988).
 48. Díaz-Cruz M. S., Mendieta J., Tauler R., Esteban M.: *Anal. Chem.* 71, 4629 (1999).
 49. Muñoz A., Rodríguez A. R.: *Analyst* 120, 529 (1995).
 50. Nieto O., Hellemans G., Bordin G., De Ley M., Rodríguez A. R.: *Talanta* 46, 315 (1998).
 51. Honeychurch M. J.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 44, 13 (1997).
 52. Scarano G., Morelli E.: *Electroanalysis* 8, 396 (1996).
 53. Scarano G., Morelli E.: *Anal. Chim. Acta* 319, 13 (1996).
 54. Fedurco M., Šestáková I.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 40, 223 (1996).
 55. Nieto O., Rodríguez A. R.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 40, 215 (1996).
 56. Šestáková I., Vodičková H., Mader P.: *Electroanalysis* 10, 764 (1998).
 57. Šestáková I., Mader P., Vodičková H., Pacáková V.: *Voltammetric methods in isolation and identification of plant metallothioneins from alga Chlorea*. Birkhäuser Verlag, Basel 1999.
 58. Šestáková I., Mader P.: *Cell. Mol. Biol.* 46, 257 (2000).
 59. Heyrovský J., Babička J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1930, 370 (1930).
 60. Brdička R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 148 (1933).
 61. Babička J., Heyrovský J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2, 270 (1930).
 62. Brdička R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 8, 366 (1936).
 63. Herles F., Vančura A.: *Rozpr. II tř. Čes akad.* 42, 4 (1932).
 64. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. ČSAV, Praha 1962.
 65. Tomschik M., Havran L., Fojta M., Paleček E.: *Electroanalysis* 10, 403 (1998).
 66. Tomschik M., Havran L., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 274 (2000).
 67. Heyrovský M.: *Electroanalysis* 12, 935 (2000).
 68. Trnková L., Kizek R., Vacek J.: *Bioelectrochemistry* 56, 57 (2002).
 69. Kizek R., Trnková L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 73, 4801 (2001).
 70. Paleček E., Postbieglová I.: *J. Electroanal. Chem.* 214, 359 (1986).
 71. Strouhal M., Kizek R., Vacek J., Trnková L., Němec M.: *Bioelectrochemistry* 60, 29 (2003).
 72. Vacek J., Petřek J., Havel L., Koutná D., Adam V., Trnková L., Kizek R.: *VI. Pracovní setkání biochemiků a molekulárních biologů, Brno, 2002*. Sborník. Masarykova univerzita, Brno 2002.
 73. Dvořák J., Koryta J., Boháčková V.: *Elektrochemie*. Academia, Praha 1975.
 74. Murray R. W., Reilley C. N.: *Electroanalytical principles*. Wiley, London 1963.
 75. Kolthoff I. M., Yamashita K., Hie T. B., Kanbe A.: *J. Electroanal. Chem.* 58, 375 (1975).
 76. Brdička R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 112 (1933).
 77. Paleček E., Pechan Z.: *Anal. Biochem.* 42, 59 (1971).

78. Brdička R., Březina M., Kalous V.: *Talanta* 12, 1149 (1965).
79. Kadleček J., Anzenbacher P., Kalous V.: *J. Electroanal. Chem.* 86, 421 (1977).
80. Kolthoff I. M., Yamashita K., Hie T. B.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 72, 2044 (1975).
81. Březina M., Zuman P.: *Polarografie v lékařství, biochemii a farmácii*. SZN, Praha 1952.
82. Velazquez A., Hernandezperez O., Gomez P., Gallegos G., Rosado A.: *Archivos de investigacion medica* 19, 133 (1988).
83. Yang J., Cao Y., Yang M. S.: *Chem.-Biol. Interact.* 114, 109 (1998).
84. Willis J. B., Friend J. A., Mellor D. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1680 (1945).
85. Raspor B., Paič M., Erk M.: *Talanta* 55, 109 (2001).
86. Raspor B.: *J. Electroanal. Chem.* 503, 159 (2001).
87. Mairanovskii S. G.: *Catalytic and kinetic waves in polarography*. Plenum Press, New York 1968.
88. Raspor B., Pavičić J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 529 (1996).
89. Bebianno M. J., Machado L. M.: *Marine Pollut. Bull.* 34, 666 (1997).
90. Temara A., Warnau M., Dudois P., Langston W. J.: *Aquat. Toxicol.* 38, 17 (1997).
91. Mouneyrac C., Amiard-Triquet C., Amiard J. C., Rainbow P. S.: *Comp. Biochem. Physiol., C* 129, 193 (2001).
92. Bordin G., McCourt J., Raposo F. C., Rodriguez A. R.: *Marine Biol.* 129, 453 (1997).
93. Leber A. P., Miya T. S.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 37, 403 (1976).
94. Thompson J. A. J., Cosson R. P.: *Marine Environ. Res.* 11, 137 (1984).
95. Olafson R. W., Sim R. G.: *Anal. Biochem.* 100, 343 (1979).
96. Olafson R. W., Sim R. G., Boto K. G.: *Comp. Biochem. Physiol., B: Biochem. Mol. Biol.* 62, 406 (1979).
97. Olafson R. W., Loya S., Sim R. G.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 95, 1495 (1980).
98. Olafson R. W.: *J. Biol. Chem.* 256, 1263 (1981).
99. Kehr P. F.: *PhD Thesis*. Purdue University, West Lafayette 1973.
100. Brázdová M., Kizek R., Havran L., Paleček E.: *Bioelectrochemistry* 55, 115 (2002).
101. Richards R. I., Heguy A., Karin M.: *Cell* 37, 263 (1984).
102. Kissling M. M., Kägi J. H. R.: *FEBS Lett.* 82, 247 (1977).
103. Karin M., Richards R. I.: *Nature* 299, 797 (1982).
104. Quairfe C. J., Findley S. D., Erickson J. C., Froelick G. J., Kelly E. J., Zambrowicz B. P., Palmiter R. D.: *Biochemistry* 33, 7250 (1994).
105. Mehra R. K., Garey J. R., Butt T. R., Gray W. R., Winge D. R.: *J. Biol. Chem.* 264, 19747 (1989).
106. Mehra R. K., Garey J. R., Winge D. R.: *J. Biol. Chem.* 265, 6369 (1990).
107. Brouwer M., Enghild J., Hoexum-Brouwer T., Thøgersen I., Truncali A.: *Biochem. J.* 311, 617 (1995).
108. Grill E., Gekeler W., Winnacker E.-L., Zenk M. H.: *FEBS Lett.* 205, 47 (1986).
109. Klapheck S., Chrost B., Starke J., Zimmermann H.: *Bot. Acta* 105, 174 (1992).
110. Meuwly P., Thibault P., Schwan A. L., Rauser W. E.: *Plant J.* 7, 391 (1995).
111. Bernhard W. R., Kägi J. H. R.: *Experientia. Suppl.* 52, 309 (1952).

R. Kizek^a, J. Vacek^b, L. Trnková^c, B. Klejdus^a, and L. Havel^b (^a Department of Chemistry and Biochemistry, ^b Department of Botany and Plant Physiology, Mendel University of Agriculture and Forestry, ^c Department of Physical Chemistry, Masaryk University, Brno): **Application of Catalytic Reactions on a Mercury Electrode for Electrochemical Detection of Metallothioneins**

Metallothioneins (MTs) belong to a group of peptides and proteins which play an important role in the metabolism of metals in animals, plants and microorganisms. The metabolic function of MTs consists not only in detoxication of an organism but also in the homeostasis of essential metals. This paper reports a novel approach to electroanalysis of MTs. The electrochemical determination of MTs is based on catalytic processes which proceed at very negative potentials on mercury electrodes (from -1.7 V to -1.9 V vs. Ag/AgCl/KCl). These processes accompanied by evolution of hydrogen from supporting electrolyte components, include the presodium wave and/or the Brdička reaction. It was found that SH groups present in MTs are responsible for catalytic processes. The catalytic signal of a MT at nanomolar concentrations can be detected on mercury electrodes using potentiostatic electrochemical methods. The highest sensitivity in the determination of MTs was observed with a galvanostatic method such as differential chronopotentiometric stripping analysis (CPSA), which produces the peak H. The coupling of CPSA with the adsorptive transfer stripping technique (AdTS) allows the determination of MTs at femtomol level in a low amount of sample ($5 \mu\text{L}$). Our recent results obtained by the AdTS-CPSA show that detection limits for particular MTs can be improved by adding $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ to the analyzed sample. This is probably due to the formation of a complex between $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and MT. We assume that the peak H can be used in physiological studies of metal metabolism.

METODY STANOVENÍ ANTIOXIDAČNÍ AKTIVITY PŘÍRODNÍCH LÁTEK *IN VITRO*

HANA PAULOVÁ, HANA BOCHOŘÁKOVÁ
a EVA TÁBORSKÁ

Biochemický ústav Lékařské fakulty Masarykovy university,
Komenského nám. 2, 662 43 Brno
hpaulova@med.muni.cz

Došlo 22.10.02, přepracováno 24.9.03, přijato 14.10.03.

Klíčová slova: antioxidační aktivita, radikály, antioxidanty,
rostlinné extrakty

Obsah

1. Úvod
2. Základní metody stanovení antioxidační aktivity
 - 2.1. Metody založené na eliminaci radikálů
 - 2.1.1. Metody hodnotící eliminaci syntetických radikálů
 - 2.1.2. Metody hodnotící eliminaci kyslíkových radikálů
 - 2.1.3. Metody hodnotící eliminaci lipidové peroxidace
 - 2.2. Metody založené na hodnocení redoxních vlastností látek
 - 2.2.1. Metody chemické
 - 2.2.2. Metody elektrochemické
3. Závěr

1. Úvod

V posledních desetiletích se zvyšuje množství poznatků a úroveň znalostí o úloze volných radikálů při oxidačním stresu u živých organismů. Volným radikálům, které vznikají *in vivo* a mají řadu fyziologických funkcí (např. účast v protizánětlivých reakcích, v procesu fagocytosy), se v současnosti věnuje velká pozornost a sleduje se jejich negativní působení na organismus při řadě onemocnění. Jde především o reaktivní kyslíkové radikály (ROS – reactive oxygen species) a dusíkové radikály (RNS – reactive nitrogen species). Tyto radikály působí na biologicky významné sloučeniny, především lipidy, bílkoviny a nukleové kyseliny, pozměňují jejich strukturu a tím modifikují jejich funkci. Kaskáda reakcí iniciovaná radikály vede k následným změnám ve struktuře buněk, k poškození celých tkání, orgánů a důležitých funkcí v organismu. Reparativní procesy v organismu nemohou samy plně eliminovat poškození biomolekul, významnou roli při ochraně před volnými radikály hraje prevence, tj. redukce příčin jejich vzniku.

Jednou z možností, jak organismus chránit před vlivem

exogenních i endogenních volných radikálů, je působení antioxidantů. Podle již klasické definice jsou antioxidanty molekuly, které – jsou-li přítomny v malých koncentracích ve srovnání s látkami, jež by měly chránit – mohou zabránit nebo omezovat oxidační destrukci těchto látek¹.

Kromě endogenních nízkomolekulárních antioxidantů, jako je glutathion, kyselina močová, koenzym Q a další, se v poslední době do centra pozornosti řadí mnoho látek přírodního původu, které se do lidského organismu dostávají společně s potravou. Některé potraviny rostlinného původu tak vedle své nutriční a energetické hodnoty mají důležitou roli jako zdroj antioxidantů. K přírodním látkám s antioxidačními účinky, které jsou přijímané potravou, jsou v první řadě tradičně řazeny antioxidační vitaminy C, E a karotenoidy. V poslední době se však mnohem větší význam přikládá dalším přírodním látkám, zejména polyfenolickým sloučeninám. Mezi ně patří např. flavonoidy, katechiny a fenolické kyseliny. Zdrojem těchto látek jsou zelenina, ovoce, vláknina, čaj, vína a aromatické a léčivé rostliny². Celkový denní příjem polyfenolů z různých zdrojů byl odhadnut na 1 g a je tedy vyšší než příjem antioxidačních vitaminů. V řadě experimentálních studií bylo také prokázáno, že antioxidační aktivita mnoha rostlinných fenolických látek je vyšší než účinek antioxidačních vitaminů. Klinické a epidemiologické studie rovněž prokazují korelaci mezi antioxidační aktivitou látek přijímaných v potravě a prevencí některých onemocnění např. kardiovaskulárních chorob, karcinogeneze, neurologických poruch nebo procesů stárnutí.

Z uvedených důvodů vzrůstá zájem stanovit antioxidační aktivitu různých látek rostlinného původu. Jeden z přístupů ve výzkumu přírodních antioxidantů je testování reaktivity individuálních izolovaných látek vůči jednotlivým volným radikálům. Slouží především k odvození vztahů mezi strukturou a reaktivitou příslušných sloučenin. Většinu přírodních antioxidantů však přijímáme jako součást složitých směsí, jejichž složky mohou reagovat s různými radikály různými mechanismy, mohou též na sebe vzájemně působit (synergicky i inhibičně). Proto je také snaha charakterizovat antioxidační aktivitu směsných vzorků i jako celku. Předkládaná práce uvádí přehled nejčastěji citovaných postupů, které se používají pro testování antioxidační aktivity přírodních látek a lze je rovněž použít pro charakterizaci chování směsných vzorků (rostlinných extraktů, potravin).

Pro vzájemné porovnávání antioxidačních účinků různých směsí byl některými autory zejména v souvislosti s analýzou potravinových vzorků zaveden pojem celková antioxidační aktivita (total antioxidant activity – TAA, cit.^{3,4}). TAA je parametrem, který kvantifikuje kapacitu vzorku biologického materiálu eliminovat radikály³. Z velkého počtu popsáných metod mají při stanovení TAA nejčastější použití níže zmíněné metody TEAC, FRAP a ORAC. Pojem celková antioxidační kapacita je však v mno-

ha publikacích používán v širším významu a rozmanitost používaných metod při jejím stanovení je značná.

Přestože hodnocení antioxidačních vlastností přírodních látek je v oblasti výzkumu věnována široká pozornost, je třeba připomenout, že řada látek přijímaných v rostlinném materiálu podléhá metabolickým změnám již v trávicím traktu a jejich účinek v organismu je dále podstatně ovlivněn mírou resorpce a dalším metabolismem. Proto výrazná antioxidační aktivita zjištěná *in vitro* nemusí znamenat adekvátně významný účinek *in vivo*. O metabolických procesech v trávicím traktu, biodostupnosti a farmakokinetice přírodních látek nejrůznějšího charakteru je přitom dosud známo velmi málo.

2. Základní metody stanovení antioxidační aktivity

V literatuře lze nalézt velký počet metod používaných ke stanovení antioxidační aktivity. Jejich rozmanitost vyplývá ze skutečnosti, že nízkomolekulární antioxidanty mohou působit různými mechanismy. Nejčastěji jde o přímou reakci s radikály (zhášení, vychytávání) nebo reakci s přechodnými kovy. Přesnější chemické vymezení mechanismu jejich účinku je však často problematické. Proto také postupy hodnotící míru antioxidačního působení jsou založeny na různých principech. Obecně mohou být kategorizovány do dvou skupin – na metody hodnotící schopnost eliminovat radikály a dále na metody posuzující redoxní vlastnosti látek.

2.1. Metody založené na eliminaci radikálů

Metody spočívají v hodnocení schopnosti vzorku vychytávat volné radikály. Radikály mohou být v reakční směsi generovány nebo jsou do reakční směsi přidávány. Z hlediska chemického jde o radikály kyslíkové (hydroxyl, peroxy, superoxidový anion-radikál) nebo syntetické stabilní radikály (DPPH, ABTS^{•+}, galvinoxyl). Zvláštní skupinu tvoří metody testující schopnost inhibovat nebo zpomalovat lipidovou peroxidaci.

2.1.1. Metody hodnotící eliminaci syntetických radikálů

Metoda používající ABTS (metoda TEAC)

Je jednou ze základních a nejpoužívanějších metod pro stanovení celkové antioxidační aktivity TAA. Testuje schopnost vzorku či látek zhášet kation-radikál ABTS^{•+} (2,2'-azinobis(3-ethyl-2,3-dihydrobenzothiazol-6-sulfonát)). Je také označována jako metoda TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity, cit.⁵), vzhledem k tomu, že výsledná antiradikálová aktivita vzorku je srovnávána s antiradikálovou aktivitou syntetické látky Troloxu (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2- karboxylová kyselina).

Zhášení radikálu ABTS^{•+} antioxidanty, které se chovají jako donory vodíku, se sleduje spektrofotometricky na základě změny absorpčního spektra ABTS^{•+} (nejčastěji se měří

absorbance při 734 nm). V reakční směsi se kation-radikál ABTS^{•+} generuje oxidací ABTS. Převážně je používán systémem ABTS/H₂O₂/peroxidasa (cit.⁶) nebo ABTS / methmyoglobin/H₂O₂ (cit.⁵). Jsou také uváděny i možnosti chemické oxidace ABTS, např. peroxodisíranem draselným⁷ nebo oxidem manganičitým⁸. Při vlastním experimentálním měření se užívají dva postupy. V prvním se antioxidant přidává do reakční směsi, ve které byl již vytvořen radikál ABTS^{•+}, při druhém postupu je antioxidant v reakční směsi přítomen při generování radikálu ABTS^{•+}. Častěji se užívá uspořádání, při němž se antioxidant přidává k radikálu ABTS^{•+} již vyprodukovanému pomocí peroxidasy⁹. Stanovení celkové antioxidační aktivity je možno provádět i komerčně vyráběnými sety (např. Randox Laboratories Ltd). Používá se i sériově na mikrotitračních destičkách¹⁰.

TAA vzorků se hodnotí parametrem TEAC (cit.⁵). Označuje antioxidační kapacitu vzorku ekvivalentní definovanému množství syntetického derivátu Troloxu. Pro čisté látky je TEAC definována⁵ jako milimolární koncentrace Troloxu vykazující stejnou antioxidační aktivitu jako testovaná látka při koncentraci 1 mmol.l⁻¹. Pro směsi TEAC udává koncentraci Troloxu (mmol.l⁻¹), která je rovná antioxidační aktivitě vzorku¹¹.

Pro spektrofotometrickou metodu stanovení celkové antioxidační aktivity s ABTS jsou popsány aplikace měření v hydrofilním i lipofilním prostředí^{6,7,10}. Byla rovněž vypracována metoda¹² kombinující HPLC separaci látek s následnou detekcí radikálových zhášečů na základě reakce s ABTS^{•+}.

Metoda stanovení TAA vzorků pomocí ABTS je jednoduchá, rychlá v provedení a má široké uplatnění, od hodnocení antioxidační aktivity látek různého původu až po směsné vzorky.

Metoda používající DPPH

Tato metoda je považována za jednu ze základních metodik pro posouzení antiradikálové aktivity čistých látek i různých směsných vzorků¹³. Spočívá v reakci testované látky se stabilním radikálem difenylpikrylhydrazylem – DPPH (1,1-difenyl-2-(2,4,6-trinitrofenyl)hydrazyl). Při reakci dochází k redukci radikálu za vzniku DPPH-H (difenylpikrylhydrazin). Reakce je nejčastěji sledována spektrofotometricky. Pokles absorbance při 517 nm se měří buď po uplynutí určitého konstantního času¹⁴ nebo se pracuje v kinetickém režimu¹⁵. Test lze provádět i na mikrotitračních destičkách¹⁶. Reakci je možno sledovat i metodou elektronové spinové rezonance (ESR, cit.¹⁷) nebo HPLC (cit.¹⁸). Použití detekce HPLC, při které je hodnocen pík radikálu DPPH, je výhodné zvláště u barevných vzorků, kdy se na rozdíl od spektrofotometrie zbarvení vzorku eliminuje.

U směsných vzorků se radikálová aktivita někdy vyjadřuje v ekvivalentech askorbové kyseliny¹⁶ nebo v jednotkách standardu Troloxu¹⁹. Jsou používány aplikace na TLC¹⁵, vhodné pro screening radikálové zhášečské aktivity směsných vzorků. Podobnou modifikací je kombinace testu se separací látek ze směsi metodou HPLC, kdy látky rozděl-

lené na koloně reagují kontinuálně s DPPH a spektrofotometricky se deteguje pik radikálu²⁰.

Metoda používající galvinoxyl

K metodám využívajícím reakci antioxidantu se stabilními radikály patří také test s galvinoxylem (2,6-di-*terc*-butyl-4-[(3,5-di-*terc*-butyl-4-oxocyklohexa-2,5-dien-1-yliden)methyl]fenoxyl, cit.²¹). Princip metody spočívá v redukcí stabilního radikálu galvinoxylu látkami poskytujícími vodík podobně jako při testu DPPH. Reakce se sleduje spektrofotometricky při vlnové délce 428 nm nebo na základě ESR.

Využití jiných stabilních radikálů

Pro hodnocení schopnosti látek poskytovat vodíkový atom nebo elektron se používá také syntetický volný radikál Fremyho sůl (nitrosodisulfonan draselný), detekce a hodnocení reakce se provádí pomocí ESR (cit.²²).

2.1.2. Metody hodnotící eliminaci kyslíkových radikálů

Metoda ORAC

Při použití metody ORAC (oxygen radical absorbance capacity) se v testovaném systému generují kyslíkové radikály a hodnotí se schopnost testované látky zpomalit nebo zastavit radikálovou reakci²³. Detekce je založena na sledování úbytku fluorescence β -fykoerytrinu (β -PE) po ataku radikály. Pro generaci peroxylových radikálů se používá AAPH (2,2'-azobis(isobutyrimidamid)-dihydrochlorid, cit.²³), při generaci hydroxylových radikálů pak systém²³ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{2+}$. Vzhledem k tomu, že tyto radikály patří k nereaktivnějším, patří test ORAC k důležitým parametrům charakterizujícím antioxidanty. Originální metoda ORAC, která používá jako sondu β -PE (ORAC_{PE}), má široké využití a poskytuje významné informace o antioxidační kapacitě vzorků různého typu^{23,24}. Při stanovení antioxidační kapacity polyfenolů však byla popsána některá omezení, která se týkají vlastností β -PE (např. omezená fotostabilita)²⁵. Zavedením jiného typu fluorescenční sondy, a sice fluoresceinu (FL), se metodika (ORAC_{FL}) zpřesňuje. Uvádí se, že metoda ORAC_{FL} je exaktnější v důsledku přesného a jednoduchého reakčního mechanismu, který spočívá v klasickém přenosu vodíku²⁵.

Metody založené na vychytávání OH-radikálů

Při těchto metodách jsou OH-radikály generovány různými postupy (Fentonovou reakcí²⁶, UV fotolýzou peroxidu vodíku²⁷, fotolýzou syntetických derivátů²⁸).

Detekce je založena na vychytávání radikálu látkami, jejichž reakční produkty lze snadno stanovit. Antioxidanty vychytávající OH[•] snižují tvorbu těchto produktů. Jedním z možných postupů je vychytávání OH[•] salicylovou kyselinou. Vznikají hydroxylované produkty salicylové

kyseliny, jejichž detekce a kvantifikace se provádí metodou HPLC s UV detekcí²⁹. Jiným postupem je použití 2,2-dimethyl-2H-pyrrol-1-oxidu (DMPO) jako lapače OH[•]. Adukt DMPO-OH může být kvantifikován pomocí ESR (cit.²⁶) nebo HPLC-ECD (cit.²⁷). Další možností je vychytávání OH[•] deoxyribosou³⁰, jejíž degradační produkty jsou stanovovány reakcí s thiobarbiturovou kyselinou (TBA, cit.³¹). Výhodou tohoto postupu je možnost stanovit jak antioxidační, tak i prooxidační vlastnosti látek. Vychytávání OH[•] radikálů lze rovněž sledovat specifickou chemiluminiscenční sondou indoxyl- β -glukuronidem (IBG, cit.³²).

Metody založené na vychytávání superoxidového anion-radikálu

K produkci radikálu je užívána např. neenzymová reakce 5-methylfenazinium-methyl-sulfátu a NADH (cit.³³) nebo systém xanthin/xanthinoxidasa³⁴. Vzniklý radikál redukuje nitrotetrazoliovou modř, detekce se provádí spektrofotometricky při 550–560 nm. V testech UV může být nitrotetrazoliová modř nahrazena syntetickým formazanovým barvivem WST-1, které je vzhledem k dobré rozpustnosti vhodné pro provádění testu na mikrotitračních destičkách³⁵. Je rovněž možná detekce metodou ESR (cit.³⁶) na základě reakce superoxidového anion-radikálu s DMPO. Další postup, který se používá, je kombinace HPLC a chemiluminiscence³⁷. Měří se inhibice chemiluminiscence luminolu látkami separovanými při HPLC. Jelikož luminol je schopen reagovat s různými reaktivními kyslíkovými radikály, postihuje tato metoda široké spektrum antioxidační aktivity látek.

2.1.3. Metody hodnotící eliminaci lipidové peroxidace

Lipidová peroxidace vyvolaná volnými radikály je jedním z nejvýznamnějších patologických pochodů v organismu. Při studiu látek s antiradikálovými účinky se proto řada metod zaměřuje přímo na testování inhibičních účinků na lipidovou peroxidaci. Látky potlačující lipidovou peroxidaci mohou eliminovat jak iniciační kyslíkové radikály (OH[•]), tak sekundárně vznikající radikálové meziproducty (peroxyl, alkoxy) a mohou též působit jako látky chelatající ionty přechodných kovů. Navíc je účinek antioxidantu *in vivo* ovlivněn jeho lipofilitou. Bylo vyvinuto mnoho metod hodnotících vliv antioxidantů na lipidovou peroxidaci, od nejjednodušších, které jsou prováděny s jednoduchými lipidy a v jednoduchých fázových systémech, až po složitější biologické modely simulující situaci *in vivo* a využívající biologické membrány jako maticí. Častým postupem je užití fosfolipidových liposomů³⁸. Jinou možností je studium na mikrosomech³⁹. Další modifikací je sledování lipidové peroxidace na tkáňových homogenátech⁴⁰, mitochondriích⁴¹ nebo LDL-částicích (low-density lipoproteins, cit.⁴²).

K nejjednodušším testům patří metody založené na detekci produktů peroxidace linolové kyseliny. Jako iniciátor radikálové reakce je často užíván AAPH (cit.⁴³), produkty

peroxidace jsou sledovány spektrofotometriky při 234 nm. Metoda je prováděna v řadě modifikací lišících se přípravou lipidové fáze a způsobem detekce^{43–45}. Často je užíván postup využívající spřaženou oxidaci β -karotenu a linolové kyseliny vzdušným kyslíkem^{46,47}. Antioxidační účinek látek je hodnocen spektrofotometriky při vlnové délce 470 nm podle spotřeby β -karotenu⁴⁷, přičemž provedení je možné i na mikrotitračních destičkách⁴⁸. Stanovení se také provádí v modifikaci na TLC (cit.⁴⁶). Metoda s β -karotenem se užívá pro hodnocení vzorků TAA, je vhodná i pro screening směsných vzorků⁴⁹.

Jednou z nejužívanějších metod k hodnocení schopnosti látek eliminovat lipidovou peroxidaci je metoda TBA-MDA. Je založena na stanovení jednoho ze sekundárních produktů lipidové peroxidace malondialdehydu (MDA) na základě jeho barevné reakce s kyselinou thiobarbiturovou (TBA), měří se absorbance při 532 nm. Spektrofotometrické stanovení aduktů TBA-MDA je jednoduché a citlivé, avšak nespecifické, zahrnuje stanovení všech látek reagujících s TBA (TBARs produkty, cit.⁵⁰). Výhodou je, že test lze realizovat i na mikrotitračních destičkách⁵¹. Specifičtější vyhodnocením kvantitativní aduktů TBA-MDA je metoda HPLC (cit.⁵²).

2.2. Metody založené na hodnocení redoxních vlastností látek

Neenzymové antioxidyanty mohou být charakterizovány jako redukční činidla, která reagují s oxidanty, redukují je a tím je inaktivují. Z tohoto pohledu lze antioxidační aktivitu posuzovat na základě redukční schopnosti látky.

2.2.1. Metody chemické

Metoda FRAP

Na principu redoxní reakce je založena metoda FRAP (ferric reducing antioxidant potential, cit.²²). Při této metodě redukují antioxidyanty ze vzorku komplex Fe^{3+} -2,4,6-tri(2-pyridyl-1,3,5-triazin) (Fe^{3+} -TPTZ). Nárůst absorbance při 593 nm odpovídající množství komplexu Fe^{2+} -TPTZ je mírou antioxidační aktivity vzorku. Metoda má své limity spočívající v tom, že měření probíhá při nefyziologické nízké hodnotě pH (3,6), nejsou zachyceny s komplexem pomalu reagující polyfenolické látky a thioly, navíc vznikající Fe^{2+} je *in vivo* jedním z reaktantů Fentonovy reakce. Metoda FRAP tak odráží pouze schopnost látek redukovat ion Fe^{3+} a s celkovou antioxidační aktivitou vzorku nemusí pozitivně korelovat⁵³.

2.2.2. Elektrochemické metody

Cyklická voltametrie

Redoxní vlastnosti látek je možno hodnotit cyklickou voltametrií, která indikuje schopnost látek odštěpovat elektrony^{54,55}. Při této metodě se na pracovní elektrodu vkládá potenciálový pulz s určitou rychlostí polarizace a

současně se sledují proudové odezvy v roztoku studované látky. Získaný záznam zachycuje křivka – tzv. cyklický voltamogram. Redukční schopnost látek se vyhodnocuje dvěma parametry, a to z potenciálu anodického oxidačního píku E_A a jeho anodického proudu I_A . Čím je nižší hodnota E_A , tím látka snadněji odevzdává elektrony a může být lepším antioxidentem. Z hodnoty výšky proudu anodického píku I_A je možné určit koncentraci látek. Cyklická voltametrie je vhodná pro získání informace, zda látka je schopna snadno odevzdávat elektrony a poté je možné zvolit určitou metodu na stanovení antioxidační kapacity. Je prokázáno, že v řadě případů hodnoty E_A korelují s antioxidační aktivitou látek určenou jinými metodami, např. s lipoperoxidací⁵⁴, DPPH (cit.⁵⁵).

HPLC metoda s elektrochemickou detekcí

Elektroaktivní látky je možno velmi přesně a citlivě detegovat použitím amperometrických nebo coulochemických detektorů při analýze HPLC (HPLC-ECD). Při HPLC-ECD se na pracovní elektrodu detektoru vkládá určitý kladný potenciál. Pík látky se projeví pouze tehdy, je-li látka při tomto potenciálu oxidována. Látku je tak možno charakterizovat nejen retenčním časem, ale také potenciálem, při kterém se oxiduje. To umožňuje analyzovat komplexní směsi a identifikovat v nich jednotlivé účinné antioxidační komponenty na základě hodnoty potenciálu aplikovaného na elektrodu⁵⁴. Při analýze neruší zbarvení směsí, ale je nutné dožít vysokou čistotu reagentů v mobilní fázi (včetně snížení koncentrace stopových prvků). Hodnocení antioxidačních vlastností látek pomocí HPLC-ECD koreluje s různými jinými metodami na testování celkové antioxidační aktivity látek, např. s metodou DPPH (cit.^{54,56}).

3. Závěr

V moderní společnosti stoupá počet civilizačních onemocnění, která souvisí s působením volných radikálů. Vzdělávací snaha chránit organismus před těmito radikály. K eliminaci jejich vlivu může přispívat vyšší příjem exogenních antioxidyantů, proto vzrůstá tendence hodnotit antioxidační vlastnosti čistých přírodních látek, rostlinných extraktů i potravinových doplňků. Uvedený přehled metodik je výběrem z postupů, které jsou nejčastěji k tomuto účelu užívány. Přestože popsané metody poskytují cenné údaje o testovaných látkách, žádná z nich dosud nemá charakter úplné informace o celkové antioxidační aktivitě, která by komplexně vyhodnocovala účinek látky v organismu. K tomu přispívá i skutečnost, že antioxidyanty přijímané potravou mohou působit buď přímo v gastrointestinálním traktu, nebo mohou být resorbovány do organismu. Při jejich resorpci a následném metabolismu v játrech a ostatních tkáních dochází k přeměně na další metabolity, jejichž antioxidační účinek může být odlišný. Souběžně s testováním antioxidační aktivity přírodních látek a jejich směsí *in vitro* je proto třeba věnovat pozornost hodnocení antioxidačního stavu organismu *in vivo* po jejich podání.

LITERATURA

1. Halliwell B.: *Free Radical Res. Commun.* 9, 1 (1990).
2. Rice-Evans C., Miller N. J., Paganga G.: *Free Radical Biol. Med.* 20, 933 (1996).
3. Arnao M. B., Cano A., Acosta M.: *Recent Res. Dev. Agric. Food Chem.* 2, 893 (1998).
4. Miller N. J., Rice-Evans C.: *Redox Rep.* 2, 161 (1996).
5. Rice-Evans C., Miller N. J., Bolwell P. G., Bramley P. M., Pridham J. B.: *Free Radical Res.* 22, 375 (1995).
6. Arnao M. B., Cano A., Acosta M.: *Food Chem.* 73, 239 (2001).
7. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: *Free Radical Biol. Med.* 26, 1231 (1999).
8. Miller N. J., Sampson J., Candeias L. P., Bramley P. M., Rice-Evans C. A.: *FEBS Lett.* 384, 240 (1996).
9. Cano A., Hernández-Ruiz J., García-Canovas F., Acosta M., Arnao M. B.: *Phytochem. Anal.* 9, 196 (1998).
10. Cano A., Acosta M., Arnao M. B.: *Redox Rep.* 5, 365 (2000).
11. Verhagen J. V., Haenen G. R. M. M., Bast A.: *J. Agric. Food Chem.* 44, 3733 (1996).
12. Koleva I. I., Niederländer H. A. G., van Beek T. A.: *Anal. Chem.* 73, 3373 (2001).
13. Blois M. S.: *Nature* 181, 1199 (1958).
14. Yokozawa T., Chen C. P., Dong E., Tanaka T., Nonaka G. I., Nishioka I.: *Biochem. Pharmacol.* 56, 231 (1998).
15. Espin J. C., Soler-Rivas C., Wichers H. J.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 648 (2000).
16. Du Toit R., Volsteedt Y., Apostolides Z.: *Toxicology* 166, 63 (2001).
17. Nanjo F., Goto K., Seto R., Suzuki M., Sakai M., Hara Y.: *Free Radical Biol. Med.* 21, 895 (1996).
18. Yamaguchi T., Takamura H., Matoba T., Terao J.: *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 62, 1201 (1998).
19. Choi H. S., Song H. S., Ukeda H., Sawamura M.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 4156 (2000).
20. Koleva I. I., Niederländer H. A. G., van Beek T. A.: *Anal. Chem.* 72, 2323 (2000).
21. Shi H., Noguchi N., Niki E., v knize: *Methods in Enzymology*, str.157. Academic Press, London 2001.
22. Pedersen C. B., Kyle J., Jenkinson A. Mc. E., Gardner P. T., McPhail D. B., Duthie G. G.: *Eur. J. Clin. Nutr.* 54, 405 (2000).
23. Cao G., Sofic E., Prior R.: *J. Agric. Food Chem.* 44, 3426 (1996).
24. Cao G., Sofic E., Prior R. L.: *Free Radical Biol. Chem.* 22, 749 (1997).
25. Ou B., Hampsch-Woodill M., Prior R. L.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 4619 (2001).
26. Yoshioka H., Ohashi Y., Akaboshi M., Senba Y., Yoshioka H.: *Free Radical Res.* 35, 265 (2001).
27. Husain S. R., Cillard J., Cillard P.: *Phytochemistry* 26, 2489 (1987).
28. Matsugo S., Kayamori N., Ohta T., Konishi T.: *Chem. Pharm. Bull.* 39, 545 (1991).
29. Paulová H., Bochořáková H., Slanina J., Táborská E.: *Pharm. Pharmacol. Lett.* 10, 27 (2000).
30. Halliwell B., Gutteridge J. M. C., Aruoma O. I.: *Anal. Biochem.* 165, 215 (1987).
31. Halliwell B., Gutteridge J. M. C.: *FEBS Lett.* 128, 347 (1981).
32. Tsai Ch. H., Stern A., Chio J. F., Chern Ch. L., Liu T. Z.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 2137 (2001).
33. Robak J., Gryglewski R. J.: *Biochem. Pharmacol.* 37, 837 (1988).
34. Lu Y., Foo L. Y.: *Food Chem.* 75, 197 (2001).
35. Wood J. E., Senthilmohan S. T., Peskin A. V.: *Food Chem.* 77, 155 (2002).
36. Unno T., Yayabe F., Hayakawa T., Tsuge H.: *Food Chem.* 76, 259 (2002).
37. Dapkevicius A., van Beek T. A., Niederländer H. A. G.: *J. Chromatogr., A.* 912, 73 (2001).
38. Tsuda T., Watanabe M., Ohshima K., Norinobu S., Choi S. W., Kawakishi S., Osawa T.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 2407 (1994).
39. Quinlan G. J., Halliwell B., Moorhouse C. P., Gutteridge J. M. C.: *Biochim. Biophys. Acta* 962, 126 (1988).
40. Yokozawa T., Dong E., Liu Z. W., Shimizu M.: *Phytother. Res.* 11, 446 (1997).
41. Mathiesen L., Malterud K. E., Sund R. B.: *Planta Med.* 61, 515 (1995).
42. Yamanaka N., Oda O., Nagao S.: *FEBS Lett.* 405, 186 (1997).
43. Rapisarda P., Tomaino A., Cascio R. L., Bonina F., Pascuale A. D., Saija A.: *J. Agric. Food Chem.* 47, 4718 (1999).
44. Terao J., Piskula M., Yao Q.: *Arch. Biochem. Biophys.* 308, 278 (1994).
45. Yen G. Ch., Hsieh Ch. L.: *J. Agric. Food Chem.* 46, 3952 (1998).
46. Pratt D. E., Miller E. E.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1064 (1984).
47. Miller H. E.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48, 91 (1971).
48. Fukumoto L. R., Mazza G.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 3597 (2000).
49. Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Berte F., Gazzani G.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 1449 (2000).
50. Haenen G. R. M. M., Bast A.: *FEBS Lett.* 159, 24 (1983).
51. Van der Sluis A. A., Dekker M., Verkerk R., Jongen W. M. F.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 4116 (2000).
52. Nielsen F., Mikkelsen B. B., Nielsen J. B., Andersen H. R., Grandjean P.: *Clin. Chem.* 43, 1209 (1997).
53. Ou B., Huang D., Hampsch-Woodill M., Flanagan J. A., Deemer E. K.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 1322 (2002).
54. Rapta P., Mišík V., Staško A., Vrábek I.: *Free Radical Biol. Med.* 18, 901 (1995).
55. Nakamura T., Nishi H., Kokusunya Y., Sato T.: *Chem. Pharm. Bull.* 46, 1388 (1998).

56. Peyrat-Maillard M. N., Bonnely S., Berset C.: *Talanta* 51, 709 (2000).

H. Paulová, H. Bochořáková, and E. Táborská
(Department of Biochemistry, Faculty of Medicine,
Masaryk University, Brno): ***In vitro* Methods for
Estimation of the Antioxidant Activity of Natural
Compounds**

The role of free radicals in pathogenesis of many dysfunctions such as carcinogenesis, cardiovascular diseases and aging is intensively studied. Attention is focused on the contribution of natural antioxidants to protection against the processes. During the last decade, many analytical methods

have been developed to determine the antioxidant activity of natural compounds and their mixtures *in vitro*. This paper reviews the assays used most frequently for this purpose. The procedures are divided into two groups. The first group involves the methods based on the generation of various radical species and their elimination by treatment with potential antioxidant compounds. The tests used for the evaluation of total antioxidant activity (e.g., Trolox equivalent antioxidant capacity, diphenylpicrylhydrazyl, oxygen radical absorbance capacity) and the methods testing the ability to prevent lipid peroxidation are included. The other group includes the procedures that are based on measurement of redox properties of compounds (ferric reducing antioxidant potential assay, cyclic voltammetry, HPLC with coulochemical detection).

Už jste navštívili www.knovel.com?

Tento znamenitý faktografický a referenční zdroj pro přírodní vědy a technické obory je od 1. 1. 2004 v České republice volně* k dispozici konzorciu těchto institucí:

Praha: Univerzita Karlova – Přírodovědecká fakulta, Akademie věd ČR – Ústřední knihovna, Česká zemědělská univerzita, Státní zdravotní ústav, VŠCHT, Národní knihovna ČR; **Olomouc:** Univerzita Palackého – Přírodovědecká fakulta; **Ústí nad Labem:** Univerzita J. E. Purkyně; **Brno:** Vysoké učení technické, Veterinární a farmaceutická univerzita, Masarykova univerzita – Přírodovědecká fakulta; **Ostrava:** Ostravská univerzita; **Pardubice:** Univerzita Pardubice; **Zlín:** Univerzita T. Bati

Kromě konzorcia si může každá instituce/podnik vyžádat krátkodobý **zkušební přístup zdarma** (na adrese www.aip.cz/vyzkousejte.php#7) a/nebo každý akademicky subjekt (VŠ, AV ČR a velká veřejná knihovna) může požádat o bezplatné časově neomezené zpřístupnění kolekce **CHEMessential** (Kontakt: Jiří Kadlecěk; e-mail: jiri.kadlecěk@aip.cz, tel.: 222 231 212).

Více informací o Knovelu viz Chemické listy 98, 45 (2004).

Kontakt: koordinátorka konzorcia a hlavní řešitelka grantového projektu RNDr. Alena Balvínová (Přf UK, Praha), e-mail: svi@natur.cuni.cz, tel.: 221 951 591.

*) financováno z grantového projektu programu LI Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR

RYCHLÉ CHLAZENÍ KOVŮ – VÝZNAM, TECHNOLOGIE A VYUŽITÍ

**DALIBOR VOJTĚCH, BARBORA BÁRTOVÁ,
JAN VERNER a JAN ŠERÁK**

*Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
dalibor.vojtech@vscht.cz*

Došlo 14.2.03, přepracováno 20.11.03, přijato 15.1.04.

Klíčová slova: rychlé chlazení, prášková metalurgie, slitiny hliníku, rovinné lití, atomizace tavenin, nanokrystalická struktura, amorfni struktura

Obsah

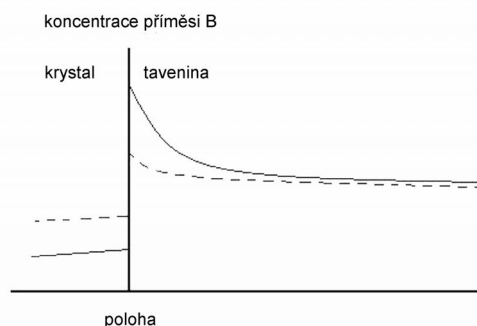
1. Struktura a vlastnosti rychle ztuhlých slitin
2. Významné průmyslové technologie rychlého chlazení
3. Popis zařízení pro chlazení metodou rovinného lití
4. Závěr

1. Struktura a vlastnosti rychle ztuhlých slitin

Výzkum systematicky zaměřený na strukturu a vlastnosti slitin připravených rychlým ztuhnutím z kapalného stavu započal již v 60. letech 20. století. Stimulem byly práce Pola Duweze, který zjistil, že při prudkém nárazu drobných kapek roztavených kovů na chladný substrát dochází k jejich velmi rychlému ztuhnutí a že takto připravené slitiny se vyznačují řadou nových strukturních vlastností, které do té doby nebyly pozorovány¹.

Pokud ochlazujeme roztavenou slitinu dostatečnou rychlostí, dosáhneme stavu vysokého podchlazení taveniny pod teplotu likvidu. Za těchto podmínek tavenina tuhne vysokou rychlostí a vzniklý metastabilní stav slitiny je charakterizován:

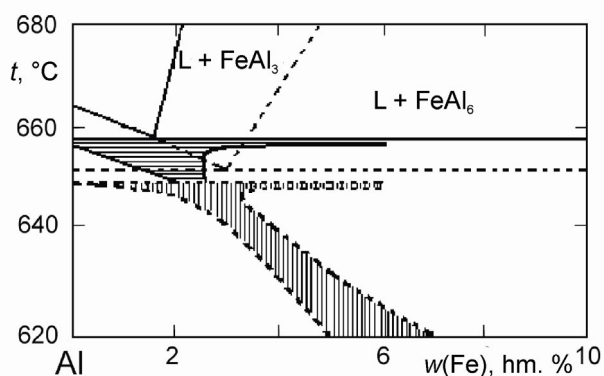
1. Tvorbou metastabilních nanokrystalických, nanokvazi-kystalických nebo amorfních fází. Disperzita fází je jednoznačně pozitivní s ohledem na dosahované vysoké hodnoty mechanických vlastností zkompaktizovaných slitin.
2. Tvorbou metastabilních tuhých roztoků přesycených legujícími prvky. Pomalý rozpad přesyceného tuhého roztoku, ke kterému dochází při zvýšených teplotách, může vést k precipitačnímu vytvrzení.
3. Potlačení mikrosegregace a vznikem homogennější dendritické nebo buněčné mikrostruktury.
4. Změnou mechanismu krystalizace např. z nadeutektického na podeutektický, která vede k tvorbě relativně plastického tuhého roztoku namísto tvrdých primárních intermetalických fází.



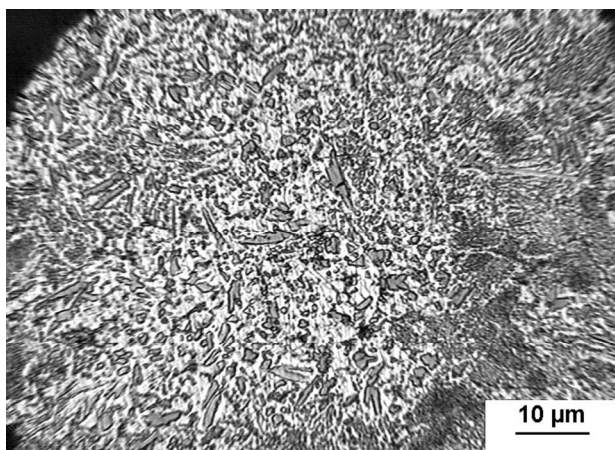
Obr. 1. Koncentrační profily legujícího prvku B v okolí rozhraní rostoucí krystal/tavenina v podmínkách nízkých (plně čáry) a vysokých (přerušované čáry) rychlostí krystalizace (směr růstu zleva doprava)

K tvorbě přesycených tuhých roztoků a k omezení mikrosegregace dochází v důsledku jevu nazývaného „solute trapping“^{2,3}. Tento jev se vyskytuje při vysokých růstových rychlostech krystalů a je schématicky popsán na obr. 1. Plně čáry znázorňují profily koncentrace legujícího prvku v okolí rozhraní rostoucí krystal/tavenina v podmínkách lokální termodynamické rovnováhy. Těmto podmínkám se systémy blíží při relativně nízkých rychlostech krystalizace, které jsou obvykle dosahovány v průmyslových slévárenských procesech. Obsah legujícího prvku v tavenině a v tuhém roztoku na jejich rozhraní odpovídá bodům na křivkách likvidu a solidu při dané teplotě. Přerušované čáry na obr. 1 znázorňují koncentrační profily v podmínkách vysoké rychlosti krystalizace. Složení kapalné a tuhé fáze na rozhraní se vzájemně přibližují, a to díky omezené rychlosti vytěšňování legujícího prvku z rostoucího krystalu do taveniny. Výsledkem je zvýšená koncentrace legujícího prvku a jeho snížený koncentrační gradient v tuhém roztoku. V extrémním případě se obě koncentrace na rozhraní sobě rovnají a vzniká mikrostruktura bez mikrosegregace.

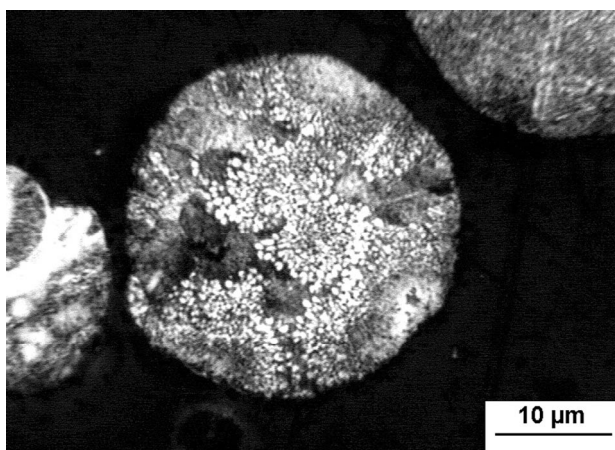
Změna mechanismu krystalizace slitiny je významná z hlediska jejího dalšího zpracování, neboť plasticita přesyceného tuhého roztoku umožňuje např. použití nižších teplot lisování prášku. Příčinou toho, že slitina nadeutektického složení může krystalizovat za vzniku podeutektické struktury, je existence asymetrické sdružené zóny eutektické krystalizace. Obvykle se tato asymetrická sdružená oblast vyskytuje u systémů s eutektikem skládajícím se z tuhého roztoku na bázi kovu a z intermetalické fáze. Na obr. 2 jsou ukázány sdružené oblasti stabilního ($\alpha + \text{FeAl}_3$) a metastabilního ($\alpha + \text{FeAl}_6$) eutektika v systému Al-Fe. Podle tohoto obrázku bude např. nadeutektická slitina obsahující 4 % Fe při dostatečně vysoké ochlazovací rychlosti (podchlazení) krystalizovat s podeutektickou strukturou skládající se z primárních krystalů tuhého roztoku α a eutektika $\alpha + \text{FeAl}_6$. Uvedený jev dokumentují také obr. 3 a 4, na kterých jsou ukázány mikrostruktury rychle ztuhlých částic z prášku



Obr. 2. Sdružené oblasti stabilního $\alpha + \text{FeAl}_3$ (horizontálně šrafováno) a metastabilního $\alpha + \text{FeAl}_6$ (vertikálně šrafováno) eutektika v systému Al-Fe (cit.⁴)



Obr. 3. Nadeutektická mikrostruktura částice prášku slitiny Al-Fe7Cr2Si1 z velikostní frakce 90–100 μm



Obr. 4. Podeutektická mikrostruktura částice prášku slitiny AlFe7Cr2Si1 z velikostní frakce < 45 μm

slitiny AlFe7Cr2Si1 (údaje v hmotn. %). Na obr. 3 vidíme částici z velikostní frakce 90–100 μm , jejíž mikrostruktura je díky nižší ochlazovací rychlosti nadeutektická (primární intermetalická fáze + eutektikum). Obr. 4 ukazuje mikrostrukturu částice z frakce < 45 μm . Extrémně vysoká ochlazovací rychlost této částice vedla ke změně mechanismu krystalizace z nadeutektického na podeutektický, a mikrostruktura je nyní tvořena primárním tuhým roztokem α (světlý) a velmi disperzním eutektikem (tmavé).

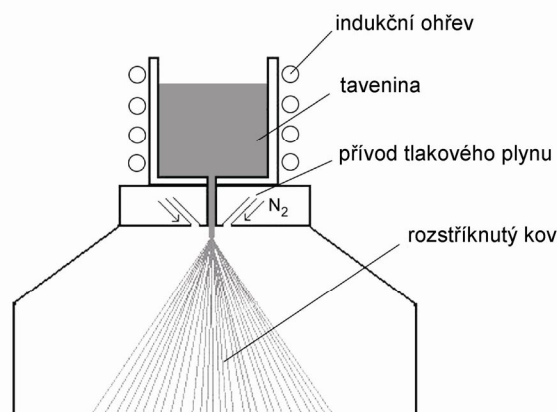
Z výše uvedených faktů plyne, že procesy rychlého tuhnutí umožňují zpracování slitin zcela nekonvenčního chemického složení, které nelze zpracovávat klasickými slévárenskými technologiemi. Takové slitiny jsou významné jak v praktických aplikacích pro náročné provozní podmínky, tak pro teoretická studia v oboru fyziky pevných látek.

2. Významné průmyslové technologie rychlého chlazení

Vysokých ochlazovacích rychlostí lze v praxi dosáhnout pomocí řady metod, z nichž však některé našly širší průmyslové uplatnění. Všechny metody mají jeden společný rys: vysokých ochlazovacích rychlostí dosahujeme pouze v relativně omezených objemech tavenin. Znamená to, že součástí technologie zpracování rychle ztuhlých slitin bývá velmi často proces jejich kompaktizace do požadovaného tvaru, např. lisování nebo extruze.

Průmyslové praxi současnosti vévodí zejména čtyři technologie rychlého chlazení kovových tavenin: 1. atomizace tavenin tlakovým médiem, 2. rovinné lití, 3. nástřík roztaveného kovu na substrát a 4. natavování tenkých povrchových vrstev¹.

Atomizace (rozstřík) tavenin tlakovým plynem (vzduch, dusík) nebo kapalinou (voda) je metoda využívaná pro výrobu kovových prášků a je tedy nedílnou součástí perspektivní technologie práškové metalurgie⁵. Proces je schématicky znázorněn na obr. 5. Proud taveniny vstupuje



Obr. 5. Schématické znázornění procesu atomizace taveniny tlakovým plynem

otvorem mezi trysky tlakového plynu a je rozstříknut na drobné kapky, které velmi rychle tuhnou. Vzniklý prášek bývá obvykle charakterizován určitým rozmezím velikostí částic, které závisí na viskozitě a povrchovém napětí výchozí taveniny a na tlaku plynu. Metoda atomizace je využívána pro výrobu širokého spektra prášků ocelí, lehkých slitin, slitin mědi, niklu atd. Pro vysoce reaktivní slitiny existují modifikace tohoto procesu. Například při výrobě prášků z titanových slitin je využívána tzv. odstředivá atomizace, při které je tavenina atomizována působením odstředivé síly. Pro získání požadovaného tvaru konkrétní součásti jsou prášky kompaktnizovány, k čemuž byla vyvinuta řada metod, jako je lisování a slinování, extruze, izostatické lisování za tepla (HIP) a další. V porovnání s materiály vyrobenými konvenčními metalurgickými postupy, např. kokilovým litím s následným kováním, se výrobky získané technologií práškové metalurgie vyznačují výrazně jemnější a rovnoměrnější strukturou, což v konečném důsledku vede ke znatelnému zvýšení pevnosti, houževnatosti, únavové životnosti, odolnosti proti otěru a dalších užitečných vlastností. Kromě toho prášková metalurgie umožňuje výrobu materiálů nekonvenčního složení, které nelze vyrobit běžnými metalurgickými postupy, jako jsou vysocelegované nástrojové oceli, vysokotavitelné kovy a slitiny, slitiny s řízenou porozitou, kompozity kov-uhlík atd.

Metoda rovinného lití (planar flow casting) slouží k výrobě tenkých pásek rychle ztuhlých slitin. Princip metody a popis zařízení budou podrobně popsány v kap. 3. Na tomto místě se tedy omezíme pouze na informaci o současném komerčním využití metody, které je soustředěno zejména do výroby magneticky měkkých materiálů v současné době zcela dominujících trhu s amorfními slitinami⁶. Jsou využívány např. pro výrobu jader transformátorů, snímacích hlav, měničů atd. Jedná se o rychle ztuhlé amorfni slitiny na bázi železa, niklu nebo kobaltu legované vysokými obsahy křemíku, boru, fosforu popř. uhlíku. Výhodné magnetické vlastnosti těchto slitin (nízká koerzivní síla) jsou dány jejich amorfni strukturou, která neobsahuje strukturní defekty (hranice zrn) a která způsobuje snadný pohyb stěn magnetických domén při změně orientace magnetického pole. Kromě toho je elektrická vodivost těchto materiálů výrazně nižší v porovnání s klasickými krystalickými materiály, což přispívá k významnému snížení celkových energetických ztrát.

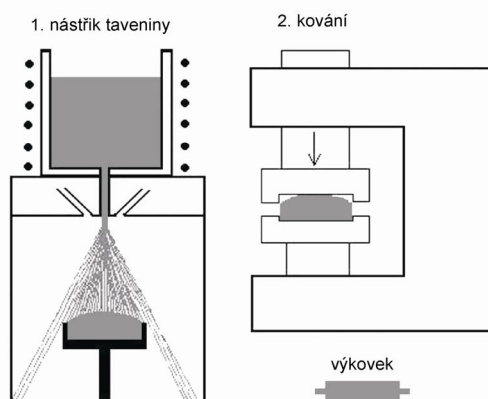
Nástříkem roztaveného kovu na vhodný substrát získáváme tuhý polotovár, který bývá obvykle dále zpracováván např. kováním nebo extruzí⁷, viz. obr. 6. Díky rychlému ztuhnutí nástříkané taveniny je výsledná struktura materiálu rovnoměrná a velmi jemná, což umožňuje zpracovávat slitiny s vysokými obsahy legujících prvků. Pokud jsou do proudů taveniny dávkována krátká vlákna, vzniká kompozitní materiál, který může být vystaven náročnějším podmínkám. Příkladem aplikace této technologie je automobilový průmysl, který ji využívá pro výrobu některých částí spalovacích motorů (písty, vložky válců atd.). Využívá přitom slitin Al-Si (až 25 % Si) vyztužených krátkými vlákny SiC s vysokou odolností proti opotřebení.

Technologie natavování tenkých povrchových vrstev

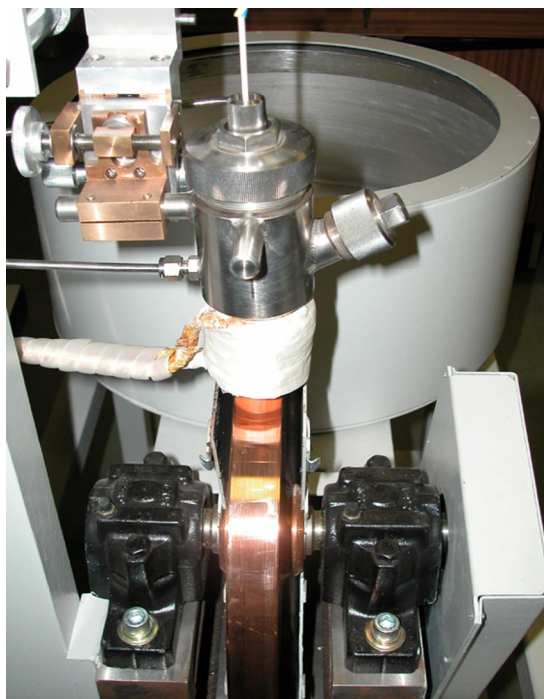
laserem nebo elektronovým paprskem modifikuje vlastnosti (tvrdost, oteruvzdornost, korozní odolnost) a případně také chemické složení povrchu (povrchové legování) již vyrobené součásti. Tím se odlišuje od výše uvedených technologií, a proto je v této práci zmíněna pouze okrajově.

3. Popis zařízení pro chlazení metodou rovinného lití

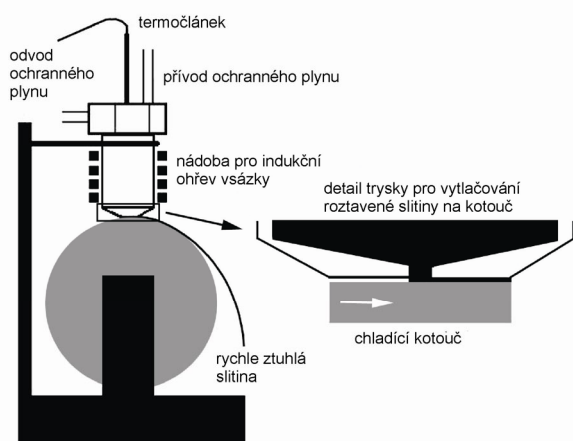
Zařízení pro chlazení metodou rovinného lití bylo zkonstruováno na Ústavu kovových materiálů a korozního



Obr. 6. Schématické znázornění technologie nástříku taveniny na substrát s následným kováním



Obr. 7. Zařízení pro rychlé chlazení kovů metodou rovinného lití zkonstruované na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze



Obr. 8. Schématické znázornění metody rovinného lití (planar flow casting)

inženýrství, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a je v současné době jediné svého druhu v ČR, viz obr. 7. Schématicky je metoda rovinného lití znázorněna na obr. 8. Zařízení bylo zkonstruováno pro rychlé chlazení zejména hliníkových slitin. Je však možno jej využít také pro jiné druhy slitin s teplotami tání do cca 1200 °C.

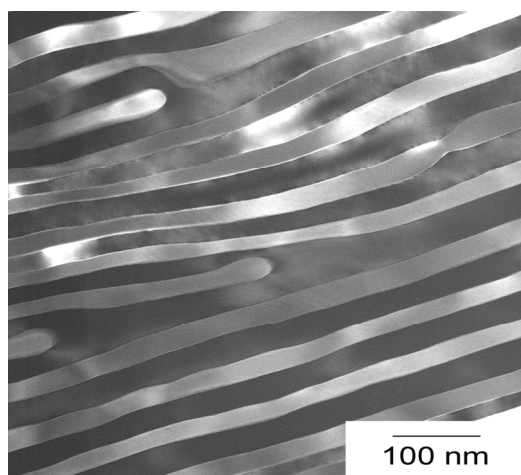
Vsázka je roztavena v trubici, kolem které je cívka indukčního ohřevu. Během tavení je trubice proplachována inertním plynem. Po dosažení požadované teploty je tavenina tlakovým plynem vytlačena skrz vhodně tvarovaný otvor na rychle rotující chladicí kotouč z měděné slitiny. Vzdálenost mezi povrchem kotouče a ústím trysky je u této metody velmi malá, řádově desetiny mm. Výsledkem je rychle ztuhlý kov ve formě tenkého pásku.

Pro zajištění bezpečného provozu zařízení jsou kladeny vysoké nároky zejména na materiál chladicího kotouče. V první řadě je nutné, aby se vyznačoval vysokou tepelnou vodivostí, která ovlivňuje ochlazovací rychlost kovu. Dále musí mít dostatečné pevnostní vlastnosti, neboť obvodová rychlost kotouče v okamžiku chlazení dosahuje více než $28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Z hlediska tepelné vodivosti by byla ideální materiál čistá měď, která však nevyhovuje z důvodu malé pevnosti a odolnosti proti otěru. Zvolili jsme proto nízkolegovanou slitinu CuCr1Zr0,1 (chrom-zirkoniový bronz). Nízká úroveň legování této slitiny zajišťuje dostatečnou tepelnou vodivost, která je srovnatelná s čistou mědí. Kromě toho je slitina schopná precipitačně vytvrdit při použití vhodného tepelného zpracování⁸. Výroba kotouče o průměru 330 mm a tloušťce 30 mm proběhla ve čtyřech etapách: odlití slitiny požadovaného složení, kování, tepelné zpracování a finální obrobení do požadovaného tvaru.

Vsázka o hmotnosti cca 20–50 g je ohřívána elektromagnetickou indukcí (výkon generátoru je 4 kW) v keramické trubici zakončené tryskou pro vytlačení taveniny. Otvor trysky má obdélníkový tvar o délce 10 mm a šířce 1 mm. Při chlazení musí být delší strana obdélníkového otvoru kolmá ke směru rotace chladicího kotouče. Zařízení umožňuje posun trysky ve směru horizontálním i vertikálním. Vertikální posun se děje pomocí mikrometrického



Obr. 9. Pásek rychle ztuhlé slitiny AlNi20



Obr. 10. Mikrostruktura rychle ztuhlé slitiny AlNi20 (transmisní elektronový mikroskop)

šroubu a k nastavení požadované vzdálenosti (méně než 0,3 mm) ústí trysky od povrchu kotouče slouží kalibrované měrné destičky. Teplota je měřena během celého procesu tavení termočlánekem Ni-NiCr umístěným v korundové kapi-láře.

Jako ochranná atmosféra je používán argon technické čistoty. Systém elektromagnetických ventilů umožňuje proudění plynu ve dvou režimech. V prvním proplachovacím režimu plyn vstupuje se zanedbatelným přetlakem a volně z prostoru tavení vystupuje, čímž pouze chrání roztavenou slitinu před nadměrnou oxidací. Při druhém režimu, který slouží k vytlačení roztavené slitiny, je výstupní plynové vedení uzavřeno a do prostoru tavení je vpuštěn plyn o přetlaku cca 200 kPa. Dojde k vytlačení roztavené slitiny na rotující kotouč a k jejímu rychlému ztuhnutí ve formě pásku, viz. obr. 9.

Činnost zařízení byla ověřena na čistém hliníku i na řadě hliníkových slitin. Zajímavé jsou zejména slitiny hliníku s přechodnými kovy, které jsou intenzivně studovány, neboť dosahují v rychle ztuhlém stavu popřípadě po vhod-

ném tepelném zpracování ultravysokých pevností⁹ a také vysoké tepelné stability^{10,11}. Náš zájem o tyto slitiny je rovněž motivován jejich relativní ochotou tvořit v rychle ztuhlém stavu nanokrystalické, nanokvazikrystalické popř. amorfni fáze^{12,13}. Pro ilustraci je na obr. 10 ukázána nanokrystalická lamelární struktura rychle ztuhlé slitiny AlNi20, ve které jsou zřetelné střídající se lamely fáze NiAl₃ (světlejší) a tuhého roztoku α (Al).

4. Závěr

Předložená práce dokumentuje velký význam procesu rychlého chlazení kovů jak pro vývoj nových materiálů, tak pro teoretická studia procesů probíhajících v pevných látkách. Od prvních prací v této oblasti publikovaných kolem roku 1960 vývoj výrazně pokročil. Zatímco v 60. letech byly připravovány v amorfni stavu pouze exotické slitiny (např. Au-Si), dnes již jsou vyráběna mnohatunová množství amorfni slitin pro náročné aplikace. Kromě toho se neustále rozšiřuje spektrum vyráběných amorfni slitin. Tento vývoj jednoznačně svědčí o tom, že výzkum rychle ztuhlých slitin je perspektivním a rychle se rozvíjejícím materiálovým oborem.

Výzkum, jehož výsledky jsou prezentovány v této práci, byl finančně podpořen výzkumným projektem MSM223100002. Zařízení pro rychlé chlazení metodou rovinného lití bylo zkonstruováno v rámci řešení grantového projektu GA ČR č. 106/00/0571.

LITERATURA

1. Jones H.: Mat. Sci. Eng. *A304-306*, 11 (2001).
2. Aziz M. J., Kaplan T.: Acta Metall. *36*, 2335 (1988).
3. Vojtěch D., Barta Č., Barta Č. jr., Görler G. P., Otto G., Wittmann K.: Mater. Sci. Tech. Ser. *15*, 1266 (1999).
4. Cahn R. W., Haasen P. (Eds): *Physical Metallurgy*, 4th Edition. Elsevier Science B. V., Amsterdam 1996.
5. Schatt W., Wieters K. P.: *Powder metallurgy, Processing and Materials*. EPMA, Shrewsbury 1997.
6. Davis J. R. (Ed): *ASM Handbook, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, Materials Park 1990.
7. Davies J. R. (Ed): *Aluminium and Aluminium Alloys*, ASM International, Materials Park 1993.
8. Rowley M. T. (Ed): *Casting Copper-Base Alloys*. AFS (American Foundrymen's Society), Des Plaines 1998.
9. Inoue A., Kimura H.: J. Light Met. *1*, 31 (2001).
10. Vojtěch D., Maixner J., Hejdová H., Barta Č., Barta Č. jr.: Kovove Mater. *39*, 149 (2001).
11. Kawamura Y.: Mat. Trans. JIM *40*, 392 (1999).
12. Wu R. I., Wilde G., Perepezko J. H.: Mat. Sci. Eng. *A301*, 12 (2001).
13. Das S. K., Perepezko J. H., Wu R. I., Wilde G.: Mat. Sci. Eng. *A304-306*, 159 (2001).

D. Vojtěch, B. Bártová, J. Verner, and J. Šerák
(Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Rapid Cooling of Alloys – Importance, Technology and Utilization**

The process of rapid cooling of metal alloys and its utilization in technical practice are the topics of the review. The most significant features of the rapidly solidified alloys are described in detail. These features which can be conveniently used in designing materials with improved mechanical properties and high performance have been of great interest for solid-state physicists. In addition, the four industrial processes of rapid cooling that are the most widely utilized until the present time are characterised: melt atomization by a pressure medium, planar flow casting, melt spraying and surface remelting. The last part of the paper is devoted to a detailed description of the planar flow casting facility designed and constructed at the Institute.

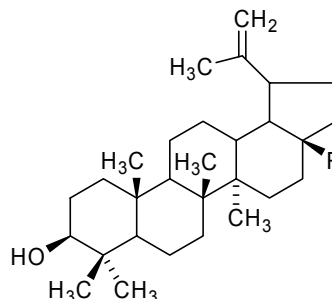
KYSELINA BETULINOVÁ: PERSPEKTIVNÍ CYTOSTATIKUM

JIŘÍ PATOČKA^a a MARIE STIBOROVÁ^b

^a Katedra toxikologie, Vojenská lékařská akademie, Hradec Králové a Katedra radiologie, Zdravotně sociální fakulta, Jihočeská univerzita, České Budějovice, ^b Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta UK, Praha
patocka@pmfhk.cz; stiborova@natur.cuni.cz

Došlo 4.3.03, přepracováno 18.11.03, přijato 24.1.04.

Klíčová slova: pentacyklické triterpeny, betulin, kyselina betulinová, perspektivní kancerostatikum, mechanismus působení, apoptosa, melanom, HIV



kyselina betulinová I, R = COOH
betulin II, R = CH₂OH

1. Úvod

Triterpeny tvoří početnou skupinu přírodních látek, z nichž nejvýznamnější je skupina tetracyklických derivátů odvozených od lanostanu, cykloartanu, dammaranu, eufanu a protostanu a skupina pentacyklických derivátů odvozených od ursanu, oleananu, β -amyrinu, gammaceranu, lupanu a hopanu. Zájem o tyto látky je mimo jiné podmíněn skutečností, že vykazují pestré spektrum biologických aktivit¹. Nacházíme mezi nimi velmi často látky s baktericidním, fungicidním i antivirovým účinkem. Mnohé z nich jsou cytotoxické a mohou být využity v medicíně jako kancerostatika, některé ovlivňují kardiovaskulární systém, jiné zase mají protizánětlivý účinek apod. Triterpeny jsou často účinnými principy léčivých čajů a své místo nachází i v moderní medicíně. Takovým příkladem může být i kyselina betulinová, které je věnován tento článek.

2. Kyselina betulinová

Kyselina betulinová (3 β -hydroxylup-20(29)-en-28-ová, I) je krystalická látka o b.t. 279–284 °C (za rozkladu)², špatně rozpustná v ethanolu a acetonu a nerozpustná ve vodě, $[\alpha]_D^{20} + 8,4^\circ$ ($c = 0,83$, pyridin)². Byla izolována např. z afrického keře *Ziziphus mauritiana* Lam. (*Rhamnaceae*)³, je však dostupná i z jiných zdrojů, např. z kůry platanu (*Platanus acerifolia*), která vedle kyseliny platanové obsahuje až 2,4 % kyseliny betulinové⁴. Dostupným a levným zdrojem může být i kůra břízy (*Betula alba*, *B. papyrifera*) obsahující betulin (lup-20(29)-en-3 β ,28-diol, II), který lze snadno oxidací^{5,6} převést na kyselinu I. Betulin byl jednou z prvních přírodních látek, kterou se podařilo získat z rostlin jako čistou chemickou substanci. Byl izolován Löwitzenem v roce 1788 sublimací z březové kůry, kde se nachází v množství od 10 do 30 %. Jeho lupanová struktura byla

objasněna v roce 1952. Později byla látka nalezena v celé řadě dalších rostlin. V současné době je betulin získáván ve velkých množstvích jako vedlejší produkt při zpracování březové kůry a nachází uplatnění v řadě aplikací.

2.1. Kyselina betulinová a apoptóza

Zjištění, že kyselina betulinová vyvolává apoptózu bylo publikováno v roce 1995 (cit.⁷). Jde o typ apoptózy vyvolaný přímým účinkem na mitochondrie⁸⁻¹⁰, nezávisle na akumulaci proteinu p53 a nezávisle na indukovaných systémech ligand/receptor, jako je např. CD95. Účinkem kyseliny betulinové se z mitochondrií uvolňují do cytosolu rozpustné apoptogenní faktory jako je cytochrom c nebo ARF (alternative reading frame), kde aktivují kaspasy^{11,12}.

2.2. Toxikologie kyseliny betulinové

Kyseliny betulinová je prakticky netoxická a tím, že nepůsobí na zdravé buňky a apoptózu vyvolává pouze u buněk rakovinných, je považována za bezpečné léčivo.

2.3. Kyselina betulinová a potlačení růstu melanomů

Kyselina betulinová rovněž vykazuje protinádorovou aktivitu. Nejúčinnější je vůči melanomům¹³. Melanomy jsou nejčastějším druhem kožní rakoviny a např. v USA tímto onemocněním trpí každý devadesátý Američan¹⁴. Ročně je v USA zaznamenáno 800 tisíc nových případů a je to zde nejčastěji se vyskytující druh rakoviny. Podle dosavadních zkušeností je kyselina betulinová selektivním inhibitorem růstu melanomu¹⁵, ale také neuroektodermálních a maligních mozkových tumorů, aniž je toxická pro zdravé buňky¹³. Také některé deriváty kyseliny betulinové vykazují vysokou účinnost proti melanomu, jako např. konjugáty její karboxy-

lové skupiny s aminokyselinami. Tyto konjugáty jsou lépe rozpustné ve vodě a mají vyšší selektivní cytotoxicitu¹⁶. Mechanismus působení proti těmto typům rakoviny vyplývá z výše uvedené indukce apoptózy^{9,10}. Efektivní je kyselina betulinová i v parciální inhibici promoční fáze karcinogeneze¹⁷.

2.4. Kyselina betulinová a inhibice HIV

Kyselina betulinová vykazuje také anti-HIV aktivitu^{18,19}, podobně jako některé její deriváty, a představuje novou skupinu léčiv AIDS²⁰⁻²². Její antivirový účinek spočívá na schopnosti vyvolávat fúzi virových částic tím, že se váže na virový glykoprotein gp41 (cit.²³). Kyselina betulinová tak rozšiřuje spektrum současných léčiv AIDS²⁴.

2.5. Další možnosti uplatnění kyseliny betulinové

Kyselina betulinová byla testována také jako potenciální antimalarikum. *In vitro* vykazovala inhibiční aktivitu proti kmenům *Plasmodium falciparum* senzitivním na chlorochin (T9-96) i rezistentním (K1), ale aktivita *in vivo* na modelu myši malárie (*P. betghei*) byla nízká²⁵. Potenciální využití kyseliny betulinové tkví rovněž v jejím protizánětlivém účinku vyvolaném inhibicí fosfolipasy A (cit.²⁶). Protizánětlivý účinek může vyplývat i z inhibice cyklooxygenasy 1 a 2 (cit.²⁷).

3. Závěr

Předkládaný článek stručně informuje o farmakologických aktivitách přírodního triterpenu kyseliny betulinové a ukazuje, že tato sloučenina je potenciálně velmi vhodným agens k terapii dvou typů často se vyskytujících nádorových onemocnění, maligních melanomů a nádorů mozku. Vzhledem k tomu, že prakticky nevykazuje žádné vedlejší toxické účinky, je uvedená sloučenina vysoce slibná pro klinické použití v humánní medicíně. Vedle potenciálního terapeutického využití, může být použita i k základnímu výzkumu v laboratořích studujících mechanismus apoptózy, jako modelová sloučenina indukující tento proces přímým vlivem na mitochondrie. Pro chemické laboratoře je kyselina betulinová cenným zdrojem inspirace vývoje nových farmakologicky účinných sloučenin na bázi terpenů.

LITERATURA

- Patočka J.: *J. Appl. Biomed.* 1, 7 (2003).
- Seidel V., Bailleul F., Waterman P. G.: *Phytochemistry* 55, 439 (2000).
- Simonsen J., Ross W. C. J.(Eds.): *The Terpenes, sv. V*, str. 316. Cambridge Univ. Press, 1957.
- Dräger B., Galgon T., Neubert R., Wohlrab W.: *Ger. Offen.* DE 19,713,768; *US Patent* 6,175,035, 2001.
- Kim D. S. H. L., Chen Z. D., Nguyen V. T., Pezzuto J. M., Qiu S. X., Lu Z. Z.: *Synth. Commun.* 27, 1607 (1997).
- Son L. B., Kaplun A. P., Spilevskii A. A., Andia-Pravdivyi Iu. E., Alekseeva S. G., Gribor'ev V. B., Shvets V. I.: *Bioorg. Khim.* 24, 7 (1998).
- Pisha E., Chai H., Lee I. S., Chagwedera T. E., Farnsworth N. R., Cordell G. A., Beecher C. W., Fong H. H., Kinghorn A. D., Brown D. M., Wani M. C., Wall M. E., Hieken T. J., Dasgupta T. K., Pezzuto J. M.: *Nat. Med.* 1, 1046 (1995).
- Fulda S., Debatin K. M.: *Med. Pediatr. Oncol.* 35, 616 (2000).
- Marchetti P., Mortier L., Beauvillain V., Formstecher P.: *Ann. Biol. Clin.* 60, 391 (2002).
- Kwon H. J., Shim J. S., Kim J. H., Cho H. Y., Yum Y. N., Kim S. H., Yu J.: *Jpn. J. Cancer Res.* 93, 417 (2002).
- Fulda S., Friesen C., Los M., Scaffidi C., Mier W., Benedict M., Nunez G., Krammer P. H., Peter M. E., Debatin K. M.: *Cancer Res.* 57, 4956 (1997).
- Raisova M., Hossini A. M., Eberle J., Riebeling C., Wieder T., Sturm I., Daniel P. T., Orfanos C. E., Geilen C. C.: *J. Invest. Dermatol.* 117, 333 (2001).
- Zuco V., Supino R., Righetti S. C., Cleris L., Marchesi E., Gambacorti-Passerini C., Formelli F.: *Cancer Lett.* 175, 17 (2002).
- Martinez J. C., Otley C. C.: *Mayo Clin. Proc.* 76, 1253 (2001).
- Salti G. I., Kichina J. V., Das Gupta T. K., Uddin S., Bratescu L., Pezzuro J. M., Mehta R. G., Constantinou A. L.: *Melanoma Res.* 11, 99 (2001).
- Jeong H. J., Chai H. B., Park S. Y., Kim D. S.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9, 1201 (1999).
- Akihisa T., Takamine Y., Yoshizumi K., Tokuda H., Kimura Y., Ukiya M., Nakahara T., Yokochi T., Ichiishi E., Nishino H.: *J. Nat. Prod.* 65, 278 (2002).
- Fujioka T., Kashiwada Y., Kilkuskie R. E., Cosentino L. M., Ballas L. M., Jiang J. B., Janzen W. P., Chen I. S., Lee K. H.: *J. Nat. Prod.* 57, 243 (1994).
- Kashiwada Y., Hashimoto F., Cosentino L. M., Chen C. H., Garrett P. E., Lee K. H.: *J. Med. Chem.* 39, 1016 (1996).
- Evers M., Poujade C., Soler F., Ribeill Y., James C., Lelievre Y., Gueguen J. C., Reisdorf D., Morize I., Pauwels R., De Clercq E., Henin Y.: *J. Med. Chem.* 39, 1054 (1996).
- Hashimoto F., Kashiwada Y., Cosentino L. M., Chen C. H., Garrett P. E., Lee K. H.: *Bioorg. Med. Chem.* 5, 2133 (1997).
- De Clercq E.: *Rev. Med. Virol.* 10, 255 (2000).
- Holz-Smith S. L., Sun I. C., Jin L., Matthews T. J., Lee K. H., Chen C. H.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 45, 60 (2001).
- De Clercq E.: *Curr. Med. Chem.* 8, 1543 (2001).
- Steele J. C., Warhurst D. C., Kirby G. C., Simmonds M. S.: *Phytother. Res.* 13, 115 (1999).
- Bernard P., Scile T., Didier B., Hibert M., Berthon J. Z.: *Phytochemistry* 58, 865 (2001).

27. Su B. N., Cuender M., Farnsworth N. R., Fong H. H. S., Pezzuto J. M., Kinghorn A. D.: *Planta Med.* 68, 1125 (2002).

J. Patočka^a and M. Stiborová^b (^a*Department of Toxicology, Military Medical Academy, Hradec Králové and Department of Radiology, Faculty of Health and Social Care, University of South Bohemia, České Budějovice,* ^b*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Betulinic Acid: Prospective Cytostatic Agent**

Betulinic acid, a pentacyclic triterpene of the lupane type, is a cytotoxic agent for malignant melanoma. It was identified as a selective inhibitor of melanoma inducing apoptosis by a direct effect on mitochondria independent of accumulation of wild-type p53 protein and independent of death-inducing ligand/receptor systems such as CD95. Mitochondrial perturbations on treatment with betulinic acid resulted in the release of soluble apoptogenic factors such as cytochrome c or alternative reading frame from mitochondria into cytosol, where they induced activation of caspases. Betulinic acid may be a promising new agent in the treatment of neuroectodermal tumors including neuroblastoma.

MEZINÁRODNÍ SLOVENSKÝ A ČESKÝ KALORIMETRICKÝ SEMINÁŘ 2004

Seminář se koná v termínu od 24. května – 28. května 2004 v areálu hotelu Repiská, Demänovská dolina. Akci pořádá Česká společnost chemická – OS pro termodynamiku za bezprostřední spoluúčasti „Hornonitrianské bane Prievidza, a.s., Bana Nováky“.

Bližší informace na www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/ nebo přímo podá

prof. Ing. Boleslav Taraba, CSc.

Ostravská univerzita, Katedra chemie

30. dubna 22

701 03 Ostrava 1

tel: 596 160 246

e-mail: Boleslav.taraba@osu.cz

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VOLTAMETRICKÝ SYSTÉM PRO SIMULTÁNNÍ MĚŘENÍ VÍCE VZORKŮ

MICHAL DŘEVÍNEK^a a FRANTIŠEK TROJÁNEK^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^bKatedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Ke Karlovu 3, 120 00 Praha 2
polarczech@seznam.cz

Došlo 28.2.2003, přepracováno 20.5.2003, přijato 26.6.03.

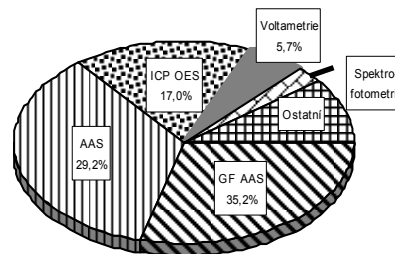
Klíčová slova: rozpouštěcí voltametrie, simultánní měření

Úvod

Výhody polarografických a voltametrických metod, zejména jejich vysoká citlivost, možnost stanovení jednotlivých oxidačních stavů analytů a jejich speciace, použitelnost v širokém koncentračním rozmezí, možnost vícesložkové analýzy, dostupnost a nízká cena instrumentace¹ a v neposlední řadě i velmi nízké provozní náklady spočívající v občasném doplnění rtuti do rezervoáru pracovní elektrody v případě použití rtuťových elektrod předurčují tyto techniky k rozsáhlému využití v analytických laboratořích. Literatura navíc nashromáždila za více než 80 let, které uplynuly od objevu polarografie, nepřehledné množství aplikací, a i v současné době je ročně publikováno několik set prací z tohoto oboru. Z těchto důvodů by bylo možné usuzovat, že polarografie a zvláště voltametrie patří mezi běžně používané techniky ve většině laboratořích, zejména pak v laboratořích zabývajících se analýzou životního prostředí. Realita je však zcela odlišná.

Podle souhrnných dat z mezilaboratorního porovnávání zkoušek („okružních rozborů“) v oblasti chemických metod OR-CH-3/02 Speciální anorganická analýza, kterého se zúčastnilo více než 100 laboratořích z celé ČR a pořádaného ASLAB Střediskem pro posuzování způsobilosti laboratořích v roce 2002, vyplývá, že pouze méně než 6 % stanovení kovů ve vodách na koncentračních úrovních pitných a odpadních vod bylo při tomto porovnávání prováděno některou z elektroanalytických technik (obr. 1). Důvodů, proč jsou přes všechny výše zmíněné výhody tyto techniky v praxi tak málo používány, je několik:

1. Interference – voltametrická měření jsou v porovnání se spektrálními metodami (AAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS) citlivější na přítomnost povrchově aktivních látek (PAL) obsažených v matrici vzorku. Proto je při vyš-



Obr. 1. Podíl metod použitých ke stanovení kovů v okružním rozboru pitných a povrchových vod OR-CH-3/02 Speciální anorganická analýza

- ších koncentracích těchto látek nutná mineralizace. Interference PAL lze do značné míry eliminovat použitím potenciometrické rozpouštěcí analýzy nebo měřením v průtokovém uspořádání s výměnou elektrolytu.
2. Merkurofobie – přes veškeré úsilí o nalezení jiných elektrodoých materiálů je rtuťová elektroda (ať už ve formě HMDE nebo MFE) stále pro stanovení většiny kovů zdaleka nevhodnější z důvodu širokého katodického rozsahu a snadné obnovitelnosti povrchu. V poslední době je často vývoj nových elektrodoých materiálů zdůvodňován zákazem používání rtuti v laboratořích z důvodu její toxicity (Skandinávie, USA)^{2,3}. Skutečnost je taková, že kovová rtuť je prakticky netoxická (výrazně toxičtější často bývají komponenty analyzovaných vzorků), při měření je v částečně uzavřeném systému a při správném nakládání s laboratorním odpadem nehrozí ani kontaminace životního prostředí. Autorům předkládané práce se navíc dosud nepodařilo nalézt jediný relevantní legislativní předpis, který by používání rtuti v laboratořích ve výše uvedených zemích v současné době zakazoval.
3. Nároky na obsluhu – vzhledem k větší univerzálnosti elektrochemických metod a tudíž k většímu počtu volitelných parametrů v porovnání např. s AAS je nezbytná kvalifikovaná obsluha systému se znalostí principů elektroanalytických technik a dějů.
4. Nízká produktivita – patrně nejzásadnější problém. Při stopové analýze, kdy jsou používány rozpouštěcí techniky, je doba jedné analýzy okolo 20 minut (10 min. odstranění kyslíku, 3×2 min akumulace a 3×1 min vlastní měření), což odpovídá 3 analyzovaným vzorkům za hodinu, a to při použití metody kalibrační křivky; u metody standardního přídavku je situace ještě nepříznivější. I když lze často při jednom měření stanovit současně několik prvků a dobu měření zkrátit např. předběžným odstraněním rozpuštěného O₂ během ana-

lýzy jiného vzorku, stále je doba potřebná ke stanovení jednoho analytu srovnatelná s technikou GFAAS (AAS s grafitovou píčkou) a výrazně delší než AAS nebo ICP-OES (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).

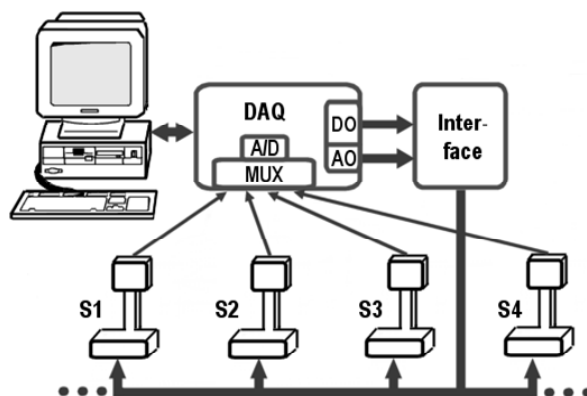
Cílem této práce bylo navrhnout, sestavit a odzkoušet elektroanalytický systém, který by při zachování všech výhod voltametrické rozpouštěcí analýzy umožňoval výrazné zvýšení produktivity měření. Průtokový systém s on-line odstraněním O_2 přes semipermeabilní membránu do prostoru s nulovým parciálním tlakem kyslíku⁴ vede ke zkrácení doby zhruba na polovinu (analogie s předběžným odstraněním kyslíku v dávkovém uspořádání), nicméně tento systém je vhodný pouze pro sériová měření vzorků se stejnou nebo podobnou maticí a přibližně stejným obsahem analytů. V takovémto případě lze použít metodu kalibrační křivky a nehrozí problémy se vzájemnou kontaminací mezi jednotlivými vzorky.

V případě, že jsou zpracovávány vzorky často velmi různé povahy, s výrazně odlišnými obsahy analytů (což je případ environmentálních laboratoří), metodu kalibrační křivky nelze použít a je třeba pracovat technikou standardních přídavek. Vzhledem k tomu, že signál vzorku se standardním přídávkem by měl být přibližně dvojnásobkem původního signálu analytu, je třeba jej přidávat až po registraci původního signálu. Pro takováto měření je tedy vhodnější klasické uspořádání s polarografickou nádobkou. Zkrácení doby analýzy v tomto uspořádání je pak možné dosáhnout kromě předběžného odstranění kyslíku i zvýšením konvekce k pracovní elektrodě, ovšem to je limitováno stabilitou rtuťové kapky nebo filmu. Proto byl navržen systém, umožňující paralelní analýzu více vzorků, s jednotným řízením a automatickým zpracováním dat.

Experimentální část

Jako základ systému byl použit Eco-Tribo Polarograf (Polaro-Sensors Praha), resp. jeho elektrodové stojany, obsahující zároveň základní analogové obvody (potenciostat, proudový sledovač, mikrospínače pro připojení elektrod a přepínání proudových rozsahů, obvody pro ovládání periférií). Počítačová ISA karta, zajišťující původně propojení řídicího počítače se stojánkem, byla nahrazena rychlou multifunkční kartou pro sběr dat pro PCI sběrnici s 16-bitovým A/D převodníkem PCI-9111HR (ADLink Technology Inc., Taipei, Taiwan). Tato karta obsahuje 16 analogových vstupů, umožňujících připojení až 16 elektrodových systémů. Z praktických důvodů byla pro signály z proudových sledovačů jednotlivých stojánků použita pouze polovina vstupů (AI0–AI7).

Připojení stojánků s kartou bylo realizováno jednoduchým rozhraním, které fungovalo v podstatě jako rozbočovač řídicích digitálních signálů (obr. 2). Jelikož ale některé elektromechanické prvky elektrodového systému (elektromagnety klepátka, ventilu HMDE a ventilu inertního plynu, elektromotor míchadla) mají v aktivovaném stavu značný odběr proudu, došlo by při přímém připojení více systémů na kartě k přetížení proudového odběru. Z tohoto



Obr. 2. Schéma zapojení systému pro paralelní voltametrickou analýzu. S1-S4 – jednotlivé elektrodové systémy

důvodu bylo rozhraní osazeno dostatečně silným zdrojem stejnosměrného napětí, které bylo použito pro napájení obvodů výše uvedených elektromechanických prvků. Řídicí signál potenciostatu z D/A převodníku byl v rozhraní rozbočen stejným způsobem, jako signály digitální. Jelikož potenciostat je realizován operačním zesilovačem s FET tranzistory na vstupu, a tudíž vysokým vstupním odporem, nedochází ani při připojení více systémů k proudové zátěži analogového výstupu a jednotlivé potenciostaty tak mohou být připojeny přímo k němu tak, že na všech jejich vstupech je vždy stejné řídicí napětí.

Měření proudů protékajících jednotlivými elektrodovými systémy je realizováno proudovými sledovači, jejichž výstupy jsou přivedeny na jednotlivé analogové vstupy karty. Analogové vstupy jsou připojeny na vstupní multiplexer, který zajišťuje přepínání jednotlivých vstupů k A/D převodníku. Signál pro každý kanál je tedy zpracováván odděleně v čase. Při vzorkovací frekvenci 10 kHz a 8 použitých kanálech je pak např. při diferenčním pulzním měření s vzorkovacím intervalem 20 ms napětí z proudového sledovače pro každý kanál vzorkováno $25\times$ a průměrná hodnota zpracovávána řídicím programem.

Celý systém je řízen nastavbou grafického uživatelského rozhraní⁵ PolarPro 4.0 nazvanou PolarStation. Nastavba byla stejně jako samotné rozhraní vytvořena v prostředí Borland Delphi a pracuje pod 32-bitovými operačními systémy Microsoft Windows 9x/Me/XP. Program pracuje podobným způsobem jako při běžném měření s jedním polarografickým stojánkem a sérií vzorků; nejprve však musí být zadán počet stojánků a definovány jednotlivé vzorky série (označení vzorků, číslo stojánku, objem, ředění, aj.). Po spuštění analýzy jsou současně aktivovány na všech stojáncích stejné funkce a po ukončení měření jsou získané voltametrické křivky uloženy do příslušných souborů odpovídajících jednotlivým vzorkům. Vyhodnocení signálů je možné provádět jak metodou standardních přídavek, tak metodou kalibrační křivky. Při použití kalibrační křivky je však nutno zohlednit rozdíly v odezvách jednotlivých elektrodových systémů, dané zejména rozdílnými velikostmi povrchů pracovních elektrod. Je proto možné vytvořit

pro každý analyt a každý elektrodový systém vlastní kalibrační křivku nebo vytvořit jednu kalibrační křivku pro jeden referenční systém a výsledky z ostatních systémů korigovat pomocí odezvoých faktorů.

Celý systém je koncipován jako otevřený a vysoce modulární, takže je možno libovolně postupně zvyšovat nebo snižovat počet připojených (nebo jen aktivních) elektrodových systémů. Zároveň lze jednoduchou modifikací rozhraní upravovat řídicí napětí vybraných potenciostatů, takže je možné provádět paralelně i různé typy stanovení.

Systém byl odzkoušen při stanovení těžkých kovů (Cd, Pb, Cu) ve vodách (pitných, povrchových a odpadních) metodou diferenční pulzní anodické rozpouštěcí voltametrie (DPASV). Přestože bylo pracováno metodou vícenásobného standardního přídatku, bylo možno provést více než 40 stanovení za hodinu. Při použití metody kalibrační křivky při stanovení těchto kovů pouze v pitných vodách pak bylo provedeno téměř 80 stanovení za hodinu.

Závěr

Byl navržen, zkonstruován a odzkoušen elektroanalytický systém, vyznačující se výrazným zvýšením produktivity měření. Systém je založen na paralelním zpracování proudových signálů většího počtu elektrodových systémů pomocí multiplexeru počítačové karty pro získávání dat. Se systémem lze dosáhnout srovnatelného počtu analýz za jednotku času jako technikou AAS a několikanásobně vyššího počtu ve srovnání s GFAAS při zachování všech výhod voltametrických technik, zejména pak vysoké citlivosti a nízkých provozních nákladů.

Autoři děkují A. Nižnanské z ASLAB Praha za poskytnutí přehledu analytických metod používaných laboratorně při mezilaboratorním porovnávání zkoušek.

LITERATURA

1. Budnikov G. K., Kazakov V. E.: *Ind. Lab.* 65, 689 (1999).
2. Mikkelsen O., Schroder K. H., Aarhaug T. A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 465 (2001).
3. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
4. Trojánek A., Holub K.: *Anal. Chim. Acta* 121, 23 (1980).
5. Dřevínek M., Trojánek F.: *Chem. Listy* 95, 231 (2001).

M. Dřevínek^a and F. Trojánek^b (^a*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,* ^b*Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague*): **A Voltammetric System for Simultaneous Measurement of Several Samples**

A new electroanalytical system for parallel processing of several samples is described. The system is based on simultaneous measurement of currents in a number of voltammetric cells. Signals of current followers connected to each working electrode are read using a data acquisition card multiplexer. The current signals are therefore sampled separately in time and processed with a program PolarStation designed for the control of experiment and the data acquisition. Up to 8 electrode systems (16 theoretically) can be connected to the data acquisition card and therefore up to 8 samples processed simultaneously. The system was used for determination of heavy metals by differential pulse anodic stripping voltammetry in natural and waste waters with throughput of more than 40 determinations per hour, which is comparable with flame AAS measurement. High sensitivity and low cost of analysis are retained.

SIMPLEX

Human & Computer

VEDOUcí ANALYTICKÉHO VÝVOJE SUBSTANCÍ

Pro společnost, zabývající se vývojem farmaceutických substancí hledáme zkušeného odborníka, který bude na výše uvedeném postu přímo podřízen řediteli společnosti.

Náplní práce bude:

- Řídit vývoj analytických metod pro chemické syntézy
- Vést skupinu dvaceti analytiků specialistů (ve věku 25-55 let)
- Řídit rozvoj přístrojového vybavení a zajišťovat jeho optimální využití

Odborné požadavky:

- VŠ vzdělání chemického nebo farmaceutického směru se zaměřením na analytiku nebo syntézu farmaceutických látek
- Praxi v chem. laboratoři (organická syntéza nebo analytika) cca 10 let
- Znalost analytických metod HPLC, GC, NMR, IR, MS

- Spolupracovat s týmy syntetiků, technologů a s týmem DMF
- Zodpovídat za správnost a včasnost vyvinutých metod dle harmonogramu projektů

- Zkušenosti s vedením podřízených
- Dobrou znalost práce s PC
- Dobrou znalost AJ
- Dobrý zdravotní stav

Společnost nabízí:

velmi dobře technicky vybavené zázemí, práci na klíčových firemních projektech, možnost ovlivnění výzkumné praxe ve společnosti, zázemí silné společnosti, neustálý profesní rozvoj, možnost ubytování, automobil i k soukromému použití, mobilní telefon, výborné platové ohodnocení a další firemní výhody, místo pracoviště Praha

Kontakt: SIMPLEX Czech s.r.o., Sokolská 46, 120 00 Praha 2 jana.novotna@simplex.cz, tel./fax 224266042

STANOVENÍ VYBRANÝCH KATIONTŮ V MINERÁLNÍCH VODÁCH A INFÚZ-NÍM ROZTOKU PROKAINU KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU S BEZKONTAKTNÍ VODIVOSTNÍ DETEKČÍ

VERONIKA ŠOLÍNOVÁ^{a,b}, IVAN JELÍNEK^a,
FRANTIŠEK OPEKAR^a a VÁCLAV KAŠIČKA^b

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2, ^b Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6
zimova@uochb.cas.cz

Došlo 20.3.03, přijato 24.11.03.

Klíčová slova: kapilární elektroforéza, bezkontaktní vodivostní detekce, prokain, minerální vody

Úvod

Kapilární zónová elektroforéza (CZE) je dnes díky své vysoké separační účinnosti, citlivosti a rychlosti často využívanou analytickou metodou¹. Při analýze látek v tenkých křemenných kapilárách o vnitřním průměru 50–100 μm, do nichž lze kvůli zachování vysoké separační účinnosti dávkovat jen velmi malé objemy vzorku, jsou kladeny vysoké nároky na detekci, především na její citlivost. Nejčastěji užívanými detekčními technikami jsou spektrofotometrická detekce v UV oblasti a fluorescenční detekce. Tyto techniky jsou vhodné pro látky, které obsahují chromofory nebo fluorofory. Pro látky, které chromofory nebo fluorofory neobsahují, je jednou z alternativních detekčních metod detekce založená na měření elektrické vodivosti. Nejčastěji se jí detegují malé anorganické a organické ionty, které mají velkou elektroforetickou pohyblivost a vyvolávají relativně velké změny elektrické vodivosti ve svých zónách. První vodivostní detektory měly elektrody v kontaktu s nosným (základním) elektrolytem². V tomto uspořádání se na detekci nepříznivě projevovaly dva jevy: *i*) průchodem proudu docházelo na elektrodách k elektrodoým jevům a adsorpci látek, což způsobovalo poruchy a nízkou reprodukovatelnost signálu; *ii*) elektrické separační pole interferovalo s měřeným signálem. Uvedeným jevům bylo možno alespoň částečně zabránit vhodným geometrickým uspořádáním detekční cely. Zlepšené šumové charakteristiky a vyšší stabilitu prokázal postkolonový kontaktní vodivostní detektor³ a vláknový vodivostní detektor^{4,5}. Uvedené problémy se úplně odstranily až při vysokofrekvenčním měření vodivosti přes stěnu separační kapiláry u bezkontaktního vodivostního detektoru.

První prototyp bezkontaktního vodivostního detektoru byl zkonstruován pro kapilární izotachoforézu (CITP)^{6–8}.

Detektor měl čtyři elektrody kapacitního typu z měděných vodičů, které byly přiloženy ke kapiláře z vnější strany v jedné rovině kolmo ke stěně kapiláry. Nevýhodou tohoto uspořádání je především malý rozměr detekční cely daný vnitřním průměrem použité kapiláry a odtud i relativně malá citlivost. Nový prototyp bezkontaktního vodivostního detektoru, vhodný pro CZE, sestrojili se svými spolupracovníky Zemann⁹ a da Silva¹⁰. Detektor se skládal ze dvou tubulárních elektrod umístěných sériově kolem křemenné kapiláry, přičemž k detekci docházelo v krátkém úseku kapiláry mezi elektrodami. Na tyto dva původní prototypy navázali další autoři, kteří upravovali geometrii a další parametry detekční cely s cílem zlepšit reprodukovatelnost a zvýšit citlivost bezkontaktních vodivostních detektorů pro CITP (cit.¹¹), CZE (cit.^{12–15}) a mikročipovou kapilární elektroforézu^{16,17}. Zjednodušení výměny separační kapiláry při zachování citlivosti detektoru přinesl návrh detekční cely se semitubulárními elektrodami^{18,19}. Bezkontaktní vodivostní detektor tohoto typu byl úspěšně aplikován i v elektroforéze na čipu^{20,21}. Bezkontaktní vodivostní detektor byl rovněž úspěšně kombinován s fotometrickým detektorem a byla navržena a prakticky otestována duální vodivostně fotometrická detekční cely²².

Cílem této práce bylo využít bezkontaktní vodivostní detektor vlastní konstrukce^{18,19,22} a ověřit možnosti jeho využití pro stanovení vybraných anorganických iontů v minerálních vodách a infúzním roztoku prokainu kapilární elektroforézou.

Studie zabývající se stanovením iontů v minerálních vodách kapilární elektroforézou byly provedeny ve Francii, USA, Malajsii a Slovinsku²³. Nejčastější detekční metodou byla nepřímá UV absorpční detekce²⁴. Jako alternativní se nabízí bezkontaktní vodivostní^{4,5} detekce, která již byla využita ke stanovení složení dešťových, povrchových a odpadních vod¹³.

Prokain je lokální anestetikum s krátkým účinkem, k jehož stanovení byla vyvinuta řada analytických metod, např. kapalinová chromatografie s fluorimetrickou detekcí²⁵, micelární kapilární chromatografie²⁶, kapalinová a plynová chromatografie se spektrometrickou detekcí²⁷ a CITP (cit.^{28,29}). CZE byla použita i ke stanovení jeho některých fyzikálně chemických parametrů, např. zdánlivých vazebných konstant prokainu s β-cyklohexanem³⁰ a metodou CITP s bezkontaktní vodivostní detekcí byla určena jeho iontová pohyblivost a disociační konstanta³¹.

Experimentální část

Chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Modelová směs byla připravena z chloridu draselného a chloridu cesného (Lachema, Neratovice, ČR) a byla využita k zjišťování šumových vlastností detektoru se semitubulárními elektrodami. Pro přípravu roztoků pro praktické aplikace byl použit chlorid draselný, sodný, vápenatý, hořečnatý (Lachema, Neratovice, ČR) a prokain-hydrochlorid (99,8%, Ardeapharma, Ševětín, ČR). Pro přípravu nosných elektrolytů (NE)

Tabulka I
Přehled testovaných nosných elektrolytů

Nosný elektrolyt	pH	Složka 1 a její výsledná koncentrace	Složka 2 a její výsledná koncentrace
NE- 1	2,9	20 mM kyselina citronová	10 mM hydroxid lithný
NE- 2	3,6	30 mM β -alanin	30 mM asparagová kyselina
NE- 3	4,0	7,7 mM hydrogenfosforečnan sodný	6,2 mM citronová kyselina
NE- 4	4,5	9 mM hydrogenfosforečnan sodný	5,5 mM citronová kyselina
NE- 5	5,0	9,8 mM hydrogenfosforečnan sodný	5,1 mM citronová kyselina
NE- 6	5,5	10,3 mM hydrogenfosforečnan sodný	4,8 mM citronová kyselina
NE- 7	6,0	20 mM L-histidin	20 mM MES
NE- 8	7,5	10 mM tetraboritan sodný	kyselina boritá
NE- 9	8,1	30 mM Tris	30 mM Tricine
NE- 10	8,6	10 mM tetraboritan sodný	kyselina boritá
NE- 11	9,2	20 mM kyselina boritá	10 mM hydroxid lithný

byla použita deionizovaná voda (Milli-Q, Millipore, Bedford, USA), monohydrát citronové kyseliny, dekahydrát tetraboritanu sodného, kyselina boritá, kyselina chlorovodíková (Lachema, Neratovice, ČR), hydroxid lithný, L-histidin, 2-morfolinoethan-1-sulfonová kyselina (MES), *N*-[tris(hydroxymethyl)methyl]glycin (Tricine) (Merck, Darmstadt, Německo), kyselina asparagová (Reanal Rt, Budapešť, Maďarsko), β -alanin (Carlo Erba, Milano, Itálie), tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris) (Sigma Chemical Comp., St. Louis, USA). Složení použitých NE je uvedeno v tabulce I. Jako aditiva do NE byla přidávána (2-hydroxypropyl) methylcelulosa (HPMC), hexan-1,6-diylbis[trimethylamonium-bromid] (hexamethonium-bromid, HMB), trimethyltetradecylamonium-bromid (TTAB) a natrium-dodecylsulfát (SDS) (Sigma Chemical Comp., St. Louis, USA) v koncentracích 0,1–1,0 mmol.l⁻¹.

A p a r a t u r a

Měření byla prováděna na přístroji Crystal 310 CE System (ATI Unicam, Cambridge, UK). Výstupní signál z detektoru byl zpracováván systémem pro sběr dat přístroje Crystal 310. Dávkování vzorku bylo hydrodynamické, tlak a čas dávkování jsou uvedeny u každého měření. Vlastní separace probíhala v křemenné kapiláře s vnějším polyimidovým povlakem s vnitřním průměrem 75 μ m a vnějším průměrem 375 μ m. Celková délka kapiláry l a její efektivní délka (délka k detektoru) l_d jsou uvedeny u každého měření. Před každým měřením byla kapilára promývána deionizovanou vodou (2 min), 0,1 M hydroxidem sodným (5 min), deionizovanou vodou (2 min) a nakonec nosným elektrolytem (8 min).

Byly testovány dvě konstrukční varianty bezkontaktní

Tabulka II
Parametry vodivostního detektoru v různých nosných elektrolytech

Nosný elektrolyt	Vodivost [mS]	$m_{\text{eof}} \times 10^9$ [m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	Šum [mV]	Výška píku K ⁺ [mV]	Signál / šum
NE – 1	0,49	16,5	2,62 (0,162) ^a	60,30 (4,81) ^a	23,01
NE – 2	0,55	19,5	2,55 (0,166) ^a	41,99 (3,22) ^a	16,47
NE – 3	0,94	23,7	1,03 (0,081) ^a	16,74 (1,02) ^a	16,26
NE – 4	1,10	28,5	1,00 (0,074) ^a	15,25 (0,89) ^a	15,25
NE – 5	1,26	30,3	0,90 (0,072) ^a	10,31 (0,81) ^a	11,45
NE – 6	1,45	33,9	0,97 (0,089) ^a	9,91 (0,63) ^a	10,22
NE – 7	0,28	34,5	3,36 (0,151) ^a	57,62 (2,99) ^a	17,15
NE – 8	1,04	53,1	0,85 (0,065) ^a	9,66 (0,70) ^a	11,36
NE – 9	0,50	54,6	3,12 (0,190) ^a	37,53 (2,65) ^a	12,03
NE – 10	1,10	67,8	1,00 (0,088) ^a	18,44 (1,13) ^a	18,44
NE – 11	0,37	75,3	4,64 (0,236) ^a	81,48 (5,26) ^a	17,56

^a Směrodatná odchylka je uvedena v závorce ; m_{eof} elektroosmotická pohyblivost

vodivostní cely vyvinuté na katedře analytické chemie PřF UK v Praze: cela se semitubulárními elektrodami dle^{18,19} (s elektrodami z hliníkové folie o tloušťce 10 μm , širokými 2 mm, vzdálenými od sebe 1 mm, vkládaný signál sinusového tvaru o amplitudě ± 10 V a frekvenci 230 kHz) a cela s tubulárními elektrodami dle²² (s elektrodami o délce 3 mm, vzdálenými od sebe 2 mm, vytvořenými těsným ovinutím kapiláry měděným drátkem o průměru 15 μm , stejný budicí signál jako v předchozím případě, frekvence 200 kHz).

Vodivost používaných NE byla měřena na kondukto-
metru Radiometer CDM-2 (Copenhagen, Dánsko) a pH na
pH-metru Orion 370 (Thermo Orion, Beverly, USA).

Výsledky a diskuse

Studium šumových vlastností detektoru se semitubulárními elektrodami

U modelové směsi byly testovány nosné elektrolyty NE-1 až NE-11 v rozsahu pH 2,9–9,2. Šum byl vyhodnocen jako průměrná hodnota amplitudy šumu ve dvou 30 s intervalech. Naměřených hodnot bylo 10 a byly otestovány Studentovým t-testem na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. V tabulce II jsou uvedeny naměřené hodnoty vodivosti nosných elektrolytů, elektroosmotické pohyblivosti nosných elektrolytů m_{eof} , hodnoty šumu, výšky píku draselného iontu K^+ a poměru signál/šum (S/N) pro K^+ . Hodnoty získané pro cesný ion jsou analogické hodnotám pro draselný ion. Byla zjištěna nepřímá úměrnost mezi výškou píku draselného iontu a vodivostí nosného elektrolytu (obr. 1), ale poměr signál/šum závislost na složení nosného elektrolytu nevykazoval (obr. 2). Dále z dat vyplývá, že velikost šumu nezávisí na rychlosti elektroosmotického toku ani na pH nosného elektrolytu.

Přidávkem ionogenních aditivů se poněkud zvýšila vodivost nosného elektrolytu, což vedlo ke snížení šumu. Aditivy ovlivňují vnitřní povrch kapiláry sorpcí na stěnu

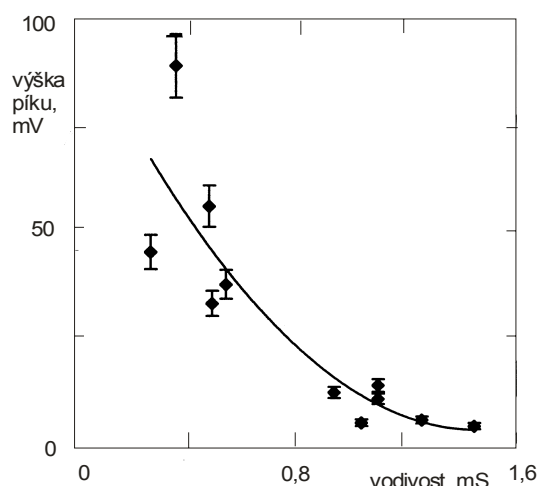
Tabulka III

Parametry kalibračních přímků vápenatých a hořečnatých kationtů

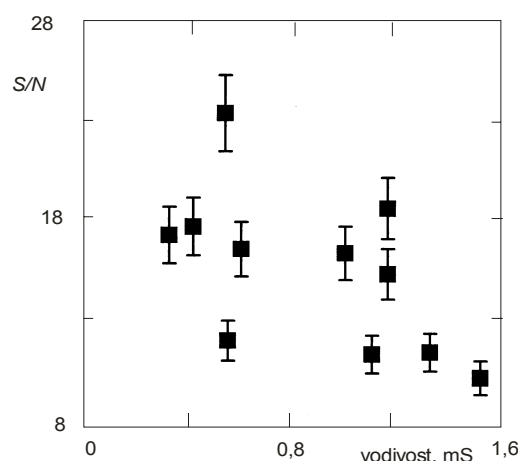
Parametr	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Koncentrační rozsah, mg.l^{-1}	0,1–5,0	0,1–5,0
Úsek, mV.s	-1,8 (4,3) ^{a,b}	3,4 (6,6) ^{a,b}
Směrnice n , $\text{mV.s.mg}^{-1}.\text{ml}$	260,6 (13,5) ^b	304,4 (22,8) ^b
Standardní chyba $s_{x/y}$, mV.s	0,36	0,96
Korelační koeficient	0,999	0,998
Počet kalibračních bodů	5	5
Detekční limit, mg.l^{-1}	4,1	9,4

^a nulová hodnota úseku leží uvnitř intervalu spolehlivosti,

^b v závorkách je uvedena směrodatná odchylka



Obr. 1. Závislost výšky píku draselného iontu na vodivosti nosného elektrolytu; experimentální podmínky: detektor se semitubulárními elektrodami, separační napětí 20 kV, nosné elektrolyty NE-1 až NE-11, teplota 25 °C, hydrodynamické dávkování 20 mbar \times 6 s, křemenná kapilára $l = 60$ cm, $l_d = 50$ cm

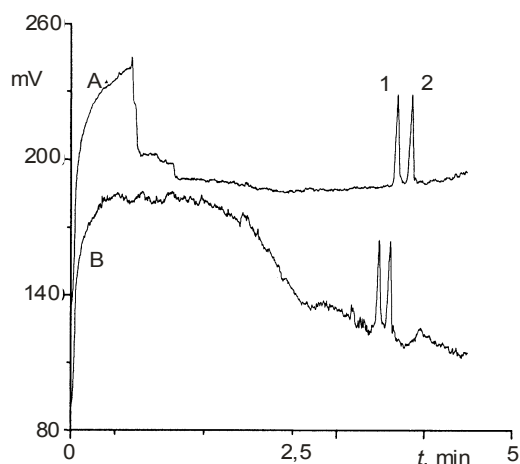


Obr. 2. Závislost poměru signál/šum (S/N) na vodivosti nosného elektrolytu pro draselný ion; experimentální podmínky jako u obr. 1

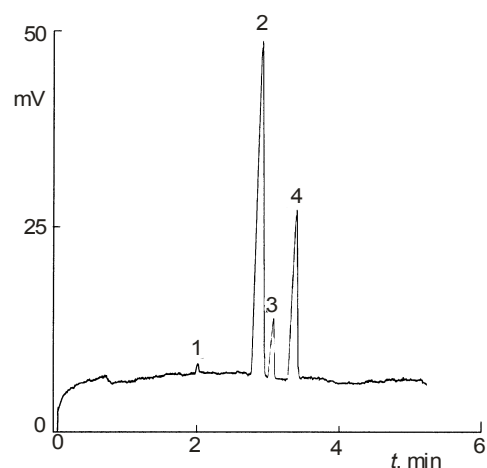
kapiláry. Na obr. 3 je zobrazen elektroforeogram modelové směsi v nosném elektrolytu NE-11 bez přidavku a s přidávkem HMB. Je patrné snížení šumu po přidávku tenzidu do nosného elektrolytu.

Stanovení obsahu vápenatých a hořečnatých iontů v minerálních vodách

CZE s bezkontaktním vodivostním detektorem se semitubulárními elektrodami byla využita pro stanovení anorganických kationtů v minerálních vodách Mattoni a Magnesia. Nejprve byly optimalizovány experimentální podmínky, přičemž jako nejlepší byly vybrány tyto: separační napětí 20 kV, nosný elektrolyt NE-7 s přidávkem 0,1 mM TTAB,



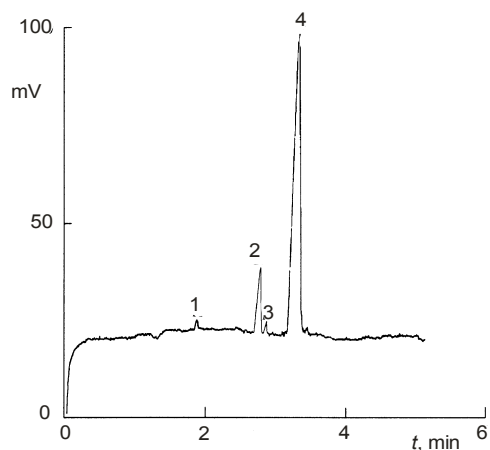
Obr. 3. Elektroforeogram cesných a draselných iontů; 1 – Cs⁺, 2 – K⁺, koncentrace obou iontů: 1.10⁻⁴ mol.l⁻¹, (A) nosný elektrolyt NE-11 s přidavkem 0,1 mM hexamethoniumbromidu, (B) nosný elektrolyt NE-11. Experimentální podmínky jako u obr. 1



Obr. 4. Elektroforeogram minerální vody Mattoni; 1 – K⁺, 2 – Ca²⁺, 3 – Na⁺, 4 – Mg²⁺. Experimentální podmínky: nosný elektrolyt NE-7 + 0,1 mM TTAB, teplota 30 °C, křemenná kapilára $l = 60$ cm, $l_d = 45$ cm, ostatní podmínky jako u obr. 1

teplota 30 °C, hydrodynamické dávkování 20 mbar × 6 s, křemenná kapilára $l = 60$ cm, $l_d = 45$ cm. Parametry kalibračních křivek určené z ploch píků jsou uvedeny v tabulce III. Koncentrační detekční limit (LOD) byl vypočítán podle vzorce $LOD = 3 s_{xy} / n$, kde s_{xy} je standardní chyba a n je směrnice kalibrační přímky.

Vzorky minerálních vod byly před vlastním stanovením 50× zředěny deionizovanou vodou. Na obr. 4 a 5 jsou elektroforeogramy minerálních vod. Na obou záznamech jsou detegovány píky iontů draselných, vápenatých, sodných a hořečnatých. Pro každý vzorek byla provedena tři paralelní stanovení a statistické vyhodnocení na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. V tabulce IV jsou porovnány deklarované a naměřené hodnoty vápenatých a hořečnatých kationtů a vypočtené rozdíly mezi nimi.



Obr. 5. Elektroforeogram minerální vody Magnesia; 1 – K⁺, 2 – Ca²⁺, 3 – Na⁺, 4 – Mg²⁺. Experimentální podmínky jako u obr. 1

Stanovení složek infúzního roztoku prokainu

CZE s bezkontaktním vodivostním detektorem s tubulárními elektrodami byla použita pro stanovení vybraných složek roztoku prokainu. Nejdříve byla provedena optimalizace separačních podmínek, přičemž jako nejvhodnější byly zvoleny následující: separační napětí 20 kV, nosný elektro-

Tabulka IV

Deklarované a CZE stanovené koncentrace vápenatých a hořečnatých iontů v minerálních vodách Mattoni a Magnesia

Ion	Mattoni			Magnesia		
	deklarováno [mg.l ⁻¹]	nalezeno [mg.l ⁻¹]	rozdíl [%]	deklarováno [mg.l ⁻¹]	nalezeno [mg.l ⁻¹]	rozdíl [%]
Ca ²⁺	98,7	88,4 ± 6,3	-11,6	37,7	32,5 ± 5,1	-16,0
Mg ²⁺	25,2	28,5 ± 4,7	3,1	234,0	211,2 ± 13,0	-10,8

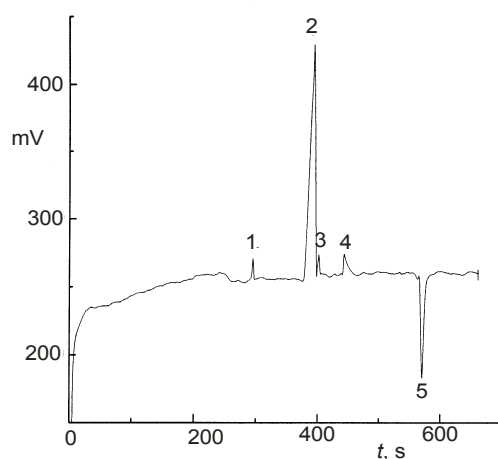
Tabulka V
Parametry kalibračních závislostí jednotlivých složek roztoku prokainu

Parametr	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Prokain
Koncentrační rozsah, mg.l ⁻¹	0,3.10 ⁻³ – 7,5.10 ⁻³	0,02 – 0,5	0,5.10 ⁻³ – 1,3.10 ⁻³	0,01 – 0,25
Úsek, mV.s	-0,59 (0,92) ^a	-1,89 (4,21) ^a	0,061 (0,09) ^a	0,186 (0,09) ^a
Směrnice <i>n</i> , mV.s.mg ⁻¹ .ml	9112,82 (540,1) ^a	562,51 (28,3) ^a	297,46 (20,8) ^a	22,15 (1,4) ^a
Standardní chyba <i>s_{x/y}</i> , mV.s	0,90	2,61	0,11	0,10
Korelační koeficient	0,998	0,999	0,998	0,997
Počet kalibračních bodů	8	8	8	8
Detekční limit, mg.l ⁻¹	0,3	13,9	1,1	13,5

^a Směrodatná odchylka je uvedena v závorkách

Tabulka VI
Deklarované a metodou CZE stanovené koncentrace iontů infúzního roztoku prokainu (počet měření *N* = 4)

Analyt	Deklarováno [mg.ml ⁻¹]	Nalezeno [mg.ml ⁻¹]	Rozdíl [%]
Na ⁺	5,000	5,178 ± 0,160	+3,6
K ⁺	0,075	0,078 ± 0,003	+4,0
Ca ²⁺	0,125	0,119 ± 0,004	-4,8
Prokain.HCl	2,500	2,665 ± 0,800	+6,6



Obr. 6. Elektroforeogram infúzního roztoku prokainu; 1 – K⁺, 2 – Na⁺, 3 – Ca²⁺, 4 – neidentifikovaná složka, 5 – prokain-hydrochlorid. Experimentální podmínky: nosný elektrolyt NE-1, křemenná kapilára *l* = 60 cm, *l_d* = 45 cm, ostatní podmínky jako u obr. 1

lyt NE-1, teplota 25 °C, hydrodynamické dávkování 20 mbar × 6 s, křemenná kapilára *l* = 60 cm, *l_d* = 45 cm.

Poté byly proměřeny kalibrační závislosti pro chlorid sodný, draselný, vápenatý a prokain-hydrochlorid. V každém koncentračním rozmezí bylo 8 kalibračních bodů pro každou látku. V tabulce V jsou uvedeny parametry kalibračních přímk. Z elektroforeogramu prokainu (obr. 6) byly získány hodnoty ploch pík jednotlivých složek a z kalibračních přímk odečteny jejich koncentrace. Rozdíly mezi naměřenými a deklaroványi hodnotami jsou uvedeny v tabulce VI. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a otestovány Studentovým t-testem na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Kationty kovů poskytovaly pozitivní píky, prokain-hydrochlorid byl detegován jako negativní pík.

Závěr

Byl prokázán vliv složení nosného elektrolytu na amplitudu šumu bezkontaktního vodivostního detektoru se semitubulárními elektrodami. S rostoucí vodivostí se snížila velikost šumu a výška píky. Velikost šumu však nebyla závislá na elektroosmotickém toku ani na pH nosného elektrolytu. Přidávky ionogenních tenzidů do nosného elektrolytu měly pozitivní vliv na šumové charakteristiky.

Bezkontaktní vodivostní detektory se semitubulárními a tubulárními elektrodami se ukázaly jako vhodné pro analýzu reálných vzorků. Jejich využitím byly metodou CZE stanoveny kationtové složky infúzního roztoku prokainu a anorganické kationty v minerálních vodách Mattoni a Magnesia. Rozdíl naměřených a deklarováných hodnot prokainu byl 3–7 %. Naměřené hodnoty pro vápenaté a hořečnaté ionty v minerálních vodách se lišily o 11–16 % oproti hodnotám deklarováným výrobcem.

LITERATURA

1. El Rassi Z.: Electrophoresis 22 (19) (2001).
2. Huang X., Pang T. K. J., Gordon M. J., Zare R. N.: Anal. Chem. 59, 2747 (1987).

3. Müller D., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* 8, 722 (1996).
4. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Chem. Listy* 93, 533 (1999).
5. Tůma P., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Electroanalysis* 11, 1022 (1999).
6. Gaš B., Vacík J.: *Chem. Listy* 74, 652 (1980).
7. Gaš B., Demjaněnko M., Vacík J.: *J. Chromatogr.* 192, 253 (1980).
8. Vacík J., Zuzka J., Muselasova I.: *J. Chromatogr.* 320, 233 (1985).
9. Zemann A. J., Schnell E., Volgger D., Bonn G. K.: *Anal. Chem.* 70, 563 (1998).
10. da Silva J. A. F., do Lago C. L.: *Anal. Chem.* 70, 4339 (1998).
11. Kaniansky D., Zelenská V., Masár M., Iványi F., Gazdíkova Š.: *J. Chromatogr., A* 844, 349 (1999).
12. da Silva J. A. F., Guzman N., do Lago C. L.: *J. Chromatogr., A* 924, 249 (2002).
13. Kubáň P., Karlberg B., Kubáň P., Kubáň V.: *J. Chromatogr., A* 964, 227 (2002).
14. Hilder E. F., Zemann A. J., Macka M., Haddad P. R.: *Electroanalysis* 22, 1273 (2001).
15. Gaš B., Zuzka J., Coufal P., van de Goor T.: *Electrophoresis* 23, 3520 (2002).
16. Guijt R. M., Baltussen E., van der Steen G., Frank H., Billiet H., Schalkhammer T., Laugere F., Vellekoop M. J., Berthold A., Sarro L., van Dedem G. W. K.: *Electrophoresis* 22, 2537 (2001).
17. Lichtenberg J., de Rooij N. F., Verpoorte E.: *Electrophoresis* 23, 3769 (2002).
18. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Electroanalysis* 13, 989 (2001).
19. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 3718 (2002).
20. Pumera M., Wang J., Opekar F., Jelínek I., Feldman J., Lowe H., Hardt S.: *Anal. Chem.* 74, 1968 (2002).
21. Wang J., Pumera M., Collins G., Opekar F., Jelínek I.: *Analyst* 127, 719 (2002).
22. Chvojka T., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 433, 13 (2001).
23. Saad B., Pok W. F., Sujari A. N. A., Saleh M. I.: *Food Chem.* 61, 249 (1998).
24. Johns C., Macka M., Haddad P. R.: *Electrophoresis* 21, 1312 (2000).
25. Shuang S. M., Choi M. M. F.: *J. Chromatogr., A* 919, 321 (2001).
26. Escuder-Gilabert L., Sagrado S., Vallanueva-Camanas R. M.: *Chromatographia* 49, 85 (1999).
27. Atay O., Oztop F.: *Anal. Lett.* 30, 565 (1997).
28. Klein H.: *Arzneimittelforschung* 32, 795 (1982).
29. Fanali S., Foret F., Boček P.: *J. Chromatogr.* 330, 436 (1982).
30. Bellini M. S., Deyl Z., Manetto G.: *J. Chromatogr., A* 924, 483 (2001).
31. Polášek M., Gaš B., Hirokawa T., Vacík J.: *J. Chromatogr.* 596, 265 (1992).

V. Šolínová^{a,b}, I. Jelínek^a, F. Opekar^a, and V. Kašička^b (^a *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic*, ^b *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*): **Determination of Selected Cations in Mineral Waters and Infusion Solutions of Procaine by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection**

Capillary electrophoresis (CE) with two types of contactless conductivity detector, with semitubular or tubular electrodes, was employed for the determination of selected cations in mineral waters and in procaine infusion solutions. First the composition of the background electrolyte (BGE) was optimised with respect to the noise and signal/noise ratio of the detectors. Additions of tensides (hexamethonium bromide, sodium dodecyl sulfate) to the BGE had a positive influence on the noise characteristics of the detectors. The optimised CE separation conditions were applied to the analysis of real samples, particularly for the determination of calcium and magnesium ions in mineral waters (Mattoni and Magnesia) and for the determination of sodium, potassium, calcium and procaine hydrochloride ions in the infusion solutions. The differences between the determined and declared calcium and magnesium concentrations in the mineral waters ranged between 11 and 16 % and the concentrations of ionic components in procaine solutions between 3 and 7 %.

VÝUKA CHEMIE

ELEKTRONICKÁ SBÍRKA PŘÍKLADŮ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE

STANISLAV LABÍK, MICHAL BUREŠ, PAVEL
CHUCHVALEC, JIŘÍ KOLAFA, JOSEF NOVÁK
a KAREL ŘEHÁK

*Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-
technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Stanislav.Labik@vscht.cz*

Došlo 20.2.03, přijato 21.6.03.

Klíčová slova: výuka fyzikální chemie, sbírka příkladů,
elektronická pomůcka

1. Úvod

V současné době prochází vysokoškolské studium chemických oborů řadou změn. Mění se forma studia, rychle se vyvíjejí technické výukové pomůcky, mění se ale i podmínky a životní styl studentů. Bakalářské a magisterské studium, které probíhalo doposud paralelně, se restrukturalizací studia dostanou do vztahu následnosti. Student tak bude mít větší volnost v rozhodování o dosaženém stupni vzdělání (může se rozhodnout až v průběhu vlastního vysokoškolského studia). Studium je pro studenta výrazně finančně náročnější - ať již z hlediska výdajů za ubytování, stravování a dopravu nebo nákladů na odborné knihy a skripta. Stále více našich studentů má proto při studiu i vedlejší zaměstnání a přirozeně tak vytváří tlak na „rozvolňování“ studia a osobní docházku omezuje především na předměty, kde je jejich účast bezpodmínečně nutná (např. laboratoře). Na druhé straně se stává běžnou záležitostí, že student je doma či na koleji vybaven osobním počítačem a má možnost internetového spojení se svou školou. Tyto faktory, spolu s rychlým rozvojem využívání internetu, výrazně ovlivňují i přístup k organizaci studia a metodice výuky. Klasické způsoby výuky (přednášky, semináře) je vhodné doplňovat elektronickými pomůckami, ke kterým má student přístup prostřednictvím sítě své vysoké školy, nebo které si má možnost přímo stáhnout na domácí počítač či přenést prostřednictvím paměťového média. Vývoj těchto elektronických pomůcek je zatím poměrně nákladný, resp. předpokládá vybavení pracoviště kvalitní výpočetní technikou (pro rozumné ladění větších projektů je vhodné mít k dispozici vlastní server) a dobrým technickým programovým vybavením (grafika, animace, zápis matematických a chemických vzorců a jejich převod do HTML). Finanční podporu takto zaměřených projek-

tů je možno získat prostřednictvím Fondu rozvoje vysokých škol.

V tomto článku chceme seznámit širší chemickou veřejnost s projektem Vývoj interaktivního problémově orientovaného systému pro výuku předmětu Fyzikální chemie (grant FRVŠ 261 / F4, 2002), který byl obhájěn v únoru 2003 s velmi dobrým hodnocením, a poskytnout jeho výstup k širšímu použití. Výsledkem řešení je elektronická pomůcka pro výuku předmětu Fyzikální chemie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Tento výstup dáváme k dispozici i pro studenty jiných vysokých škol. Domníváme se dále, že některé partie mohou být užitečné i studentům středních škol s chemickým zaměřením a účastníkům chemických olympiád. Systém je koncipován modulárně tak, aby jej bylo možno používat také po zavedení etapového studia na VŠCHT, kdy se struktura a osnovy předmětů základní výuky výrazně změní. Elektronický systém řešených úloh je nyní k dispozici ve dvou variantách: jako soustava internetových stránek na WWW serveru Ústavu fyzikální chemie VŠCHT a rovněž jako řada souborů, určených ke stažení do domácího počítače. Stávající internetová URL adresa, kde je možno daný systém využívat nebo odkud jej lze stáhnout je: <http://www.vscht.cz/fch/frvs>

Ve spolupráci s Výpočetním střediskem VŠCHT poskytneme na požádání systém i na CD nosiči.

2. Řešení projektu

2.1. Obsah elektronické sbírky

Obsahová stránka projektu vychází z posledních vydání skript Příkladů z fyzikální chemie^{1,2} a Breviáře z fyzikální chemie³, používaných v současné době k výuce na VŠCHT Praha a k jejichž spoluautorům patří i někteří řešitelé projektu. Materiál skript byl revidován a v mnoha směrech přepracován, aby byl vhodný pro elektronickou prezentaci. U jednotlivých kapitol byla řada příkladů vypuštěna (zejména obdobné příklady stejného typu, příklady příliš obtížné a ryze teoretické úlohy) a některé nové příklady byly přidány. Obtížnější příklady, a to jak z hlediska metodiky řešení, tak i z hlediska náročnosti a objemu výpočtů, jsou v elektronickém příkladníku graficky odlišeny. U mnoha úloh byla ze zadání úmyslně vypuštěna vstupní data a uživatel dostává pokyn, aby je samostatně vyhledal v tabulkové části.

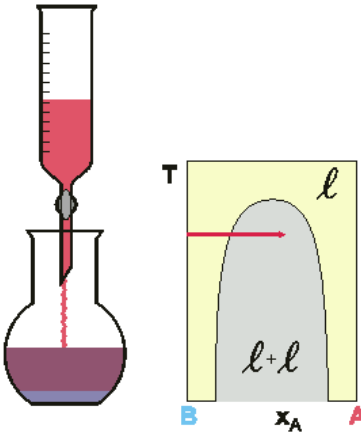
Celkové uspořádání látky je ve srovnání s tištěnou formou příkladníku zcela odlišné. U řešených příkladů převzatých ze sbírky byl ponechán popis postupu řešení. U všech neřešených úloh byl přidán stručný návod, jak úlohu řešit (zpravidla několik potřebných výchozích vztahů s krátkým komentářem). Některé úlohy vyžadují pro řešení použít numerický způsob výpočtu. Takovéto příklady byly vždy doplněny řešením pomocí matematického softwaru MAPLE, na

10 Fázové rovnováhy 10.6 Rovnováha kapalina – kapalina
 10.6.2 Rovnováha kapalina–kapalina – bilance 10.6.4 Rovnováha v systému obsahujícím tři ...

10.6.3 Rovnováha kapalina–kapalina – títrace

Koexistující kapalné fáze v systému voda(1) + 1–butanol(2) mají při 25 °C složení vyjádřené molárním zlomkem vody $\bar{x}_1 = 0,511$ a $\bar{x}_1 = 0,981$.

Zjistěte, zda v systému vzniknou dvě kapalné fáze, jestliže smícháme 100 g vody a 100 g 1–butanolu. Pokud ano, určete jejich látkové množství a hmotnost vody (v g), kterou musíme přidat, aby vymizela butanolvá fáze. ($M_{\text{butanol}} = 74,08 \text{ g mol}^{-1}$).



[Výsledek](#) [Postup](#) [Maple](#)

Postup

Provedeme látkovou bilanci obou složek za použití vztahu

$$n_i = \bar{x}_i \bar{n} + \bar{x}_i \bar{n}_i,$$

kde index i označuje složku a pruhy nad symboly odlišují obě fáze. Látková množství obou látek určíme z jejich hmotností podle $n = m/M$. Tuto soustavu vyřešíme pro neznámé \bar{n} a \bar{n}_i . Pokud obě látková množství budou kladná, rozpadne se systém do dvou fází.

Látkové množství vody v okamžiku vymizení butanolvé fáze určíme při znalosti látkového množství butanolu ze vztahu

$$\bar{x}_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Hmotnost přidané vody pak vypočteme jako rozdíl odpovídající celkové hmotnosti vody a její hmotnosti na počátku.

Obr.1. Snímek obrazovky se zadáním a postupem řešení jednoho z příkladů

ktej má VŠCHT Praha multilicenci a který se zde používá jako jeden z hlavních prostředků počítačové algebry. V současné době se vyučuje jako předmět specializačního studia a s přechodem na strukturované studium bude pro studenty zařazen jako volitelný předmět. Ukázka řešení složitějších příkladů pomocí tohoto softwaru tudíž může také sloužit k ilustraci algoritimizace problému. U některých příkladů je tak požadována dvojí varianta řešení: standardní se zjednodušeným zadáním a komplikovanější (přesnější údaje, korekce na reálné chování látek, složitější teplotní závislosti veličin atd.), které vyžaduje použití numerického způsobu výpočtu.

Na rozdíl od tištěné sbírky, kde jednotlivé kapitoly byly uspořádány v pořadí „Řešené příklady“ \Rightarrow „Neřešené úlohy“ \Rightarrow „Výsledky“, tvoří každý příklad v elektronické sbírce samostatný celek. Je uvozen názvem a zadáním, a dále následují další body (maximálně čtyři):

- výsledek – uveden jako první u všech úloh, tedy i u vzorových řešených příkladů,
- řešení – podrobný popis řešení s komentářem a diskusí, používaný u vzorových příkladů,

- postup – stručný návod k řešení (viz výše),
- MAPLE – u příkladů, vyžadujících numerické výpočty.

Další změnou proti tištěné verzi je vnitřní členění jednotlivých kapitol. Poměrně velké kapitoly v tištěné sbírce, které tvořily jeden celek a které jsou totožné s tematickými okruhy uvedenými v návrhu projektu, byly rozděleny do několika menších dílčích úseků, které byly uspořádány vždy tak, aby byly nejprve uvedeny vzorové příklady a potom následovaly úlohy pro samostatné procvičování, doplněné popisem postupu. Ilustrativní obrazovka je uvedena na obr. 1.

Jednotlivé tematické kapitoly a podkapitoly byly na začátku opatřeny přehledem potřebných výpočetních vztahů. Na tyto vztahy je v popisech řešení a postupu odkazováno pomocí hypertextových odkazů. Obdobně je u úloh pro samostatnou práci často odkazováno na vzorový příklad s podrobným popisem řešení.

Rada příkladů byla doplněna obrázky popisujícími podrobněji řešení příkladu nebo ilustrujícími zadání. Přitom jsme využili také možnosti animace. Sbíрка je dále doplněna několika obrázky sloužícími pro zpestření a určitému odleh-

čení textu; domníváme se, že to může studentům zpříjemnit práci se sbírkou.

2.2. Zpracování jednotlivých kapitol

Ideální plyn

V první části kapitoly jsou probírány standardní úlohy využívající stavovou rovnici ideálního plynu. V druhé části jsou definovány a aplikovány různé koncentrační jednotky u směsi plynů.

Reálné chování tekutin

Kapitola obsahuje nejdůležitější úlohy popisu stavového reálného chování čistých plynů a kapalin a základy výpočtu stavového chování plyných směsí a kapalin za vyšších tlaků. V příkladech se pracuje se základními stavovými rovnicemi – viriálním rozvojem a van der Waalsovou a Redlichovou-Kwongovou stavovou rovnicí. Studenti jsou seznámeni s jejich numerickým řešením a určováním konstant z podmínek v kritickém bodě. Pro kapalnou směs jsou použity metody založené na koeficientech teplotní roztažnosti a stlačitelnosti, Rackettově rovnici a pro směs také na Amagatově zákonu.

První věta termodynamická

Kapitola je rozdělena do šesti částí: vnitřní energie a entalpie, práce plynu, adiabatický děj, Hessův zákon, Kirchhoffův zákon, entalpická bilance. Ve druhé části, věnované práci plynu, jsou zařazeny příklady popisující jak ideální plyn, tak i příklady s reálným stavovým chováním. Těžiště kapitoly je věnováno termochemickým výpočtům. V poslední části věnované entalpickým bilancím se studenti setkají i se složitějšími úlohami zahrnujícími nestechiometrický vstup a neúplný průběh reakce. Většina příkladů vyžaduje nalezení potřebných fyzikálních dat v tabulkové části elektronické sbírky.

Druhá a třetí věta termodynamiky

Tato partie zahrnuje výpočty entropie jednosložkových soustav, entropie směsí, Gibbsovy a Helmholtzovy energie, termodynamiky reálných tekutin a aplikace třetí věty termodynamické. Výpočet entropie plyných soustav je demonstrován na ideálním plynu; výpočet entropie reálného plynu je probírán souběžně s výpočtem dalších termodynamických veličin. Protože tato část kapitoly je náročnější z hlediska numerických výpočtů, je část příkladů zadána ve dvou variantách: pro zjednodušené stavové chování, umožňující jednoduchý výpočet, a pro zpřesněné stavové chování, zpracované pomocí softwaru MAPLE.

Termodynamika roztoků

V kapitole jsou probírány postupy dovolující výpočet termodynamických veličin směsí na základě hodnot čistých látek. Dále jsou definovány směšovací, dodatkové a rozpouštěcí veličiny a ty aplikovány při výpočtu parciálních molárních veličin. Větší pozornost je věnována výpočtu chemického potenciálu, fugacity, aktivity a aktivitních koeficientů u plyných event. kondenzovaných soustav. Kapitola zakončuje stručný popis termodynamického chování roztoků elektrolytů.

ficiantů u plyných event. kondenzovaných soustav. Kapitola zakončuje stručný popis termodynamického chování roztoků elektrolytů.

Chemické rovnováhy

Tato partie se soustřeďuje na výpočet složení chemických reakcí v rovnováze na základě znalosti rovnovážné konstanty a na úlohy inverzního charakteru, kdy ze složení soustavy v rovnováze se stanovuje hodnota rovnovážné konstanty. Důraz byl kladen na správné vyjádření látkové bilance v rovnováze pomocí počátečního složení a rozsahu reakce. První část je věnována rovnováhám v plyných soustavách, kde je v jednotlivých příkladech ilustrován vliv počátečního složení, přítomnosti inertních látek, tlaku a teploty soustavy na rovnovážný výtěžek. Druhá část se zabývá rovnováhami ve vodných roztocích elektrolytů (zejména problematikou výpočtu pH a rozpustnosti solí v ideálních i v neideálních systémech).

Chemická kinetika

V první části jsou probírány standardní úlohy z chemické kinetiky (reakce různých řádů, určování rychlostních konstant apod.). Další část je věnována simultánnímu průběhu chemických reakcí. Na závěr jsou uvedeny podkapitoly, které jsou věnovány reakčnímu mechanismu, katalýze a výpočtu objemu izotermních typů reaktorů.

Fázové rovnováhy

Obsahem této části jsou úlohy zabývající se nejdůležitějšími fázovými rovnováhami v systémech obsahujících plyné, kapalnou a tuhou fázi. Jedná se především o rovnováhu kapalina-pára a kapalina-plyn, jako základ destilace a rozpouštění plynů, rovnováhy kapalina-kapalina a kapalina-kapalina-tuhá látka pro výpočty extrakce a rovnováhy kapalina-tuhá látka. Jsou uvedeny aplikace Gibbsova fázového pravidla a základních koligativních vlastností – kryoskopie a ebullioskopie.

Elektrochemie

Kapitola je rozdělena do dvou částí: transportní jevy v roztocích elektrolytů a galvanické články. První část zahrnuje aplikace Faradayova zákona, převodová čísla a vodivost, demonstrovanou především na součinu rozpustnosti tuhých látek a na disociaci slabých kyselin a zásad. Část věnovaná galvanickým článkům má těžiště v chemických člancích včetně teplotní závislosti elektromotorického napětí a výpočtu odpovídajících termodynamických veličin. Část příkladů je řešena zjednodušeným způsobem pro ideální roztok, část vyžaduje zahrnutí aktivitních koeficientů. Tato partie úzce navazuje na kapitolu Termodynamický popis roztoků elektrolytů a na pasáže o chemické rovnováze.

Kinetika fyzikálních dějů

V této části je věnována pozornost především prvnímu Fickovu zákonu a jeho aplikacím. Rovnice toku při jednorozměrné difúzi je využita v aplikacích na rozpouštění tuhých látek, a to jak jednotlivého krystalu tak i vytváření nasyceného roztoku.

Fyzikální chemie povrchů

Kapitola Fyzikální chemie povrchů je rozdělena na dvě podkapitoly. V první části jsou vybrány příklady převážně související s problematikou mezifázového napětí. Jsou v ní uvedeny základní aplikace Laplaceovy-Youngovy rovnice, Kelvinovy rovnice a kohezni či adhezni práce (tzn. kapilární elevace, tenze par nad zakřiveným rozhraním, smáčení povrchů apod.). Druhá část kapitoly pak zahrnuje adsorpční rovnováhy. Příklady jsou zaměřeny na použití dvou základních modelů adsorpce – Langmuirovy a Freundlichovy izotermy.

Disperzní systémy

Kapitola Disperzní systémy uvádí charakterizaci disperzních systémů formou distribuční funkce velikosti částic. Dále jsou uvedeny příklady řešící rychlosti sedimentace a sedimentační rovnováhy v gravitačním poli a v odstředivém poli ultracentrifugy.

Vlastnosti molekul

Partie Vlastnosti molekul zahrnuje pojmy molekulové fyziky, které mohou být užitečné pro výpočty ve fyzikální chemii. Všimá si elektrických vlastností (permitivita, polarizovatelnost atomová, elektronová a orientační), vlnových vlastností látek a základů spektroskopie (výpočet nejjednodušších elektronových, vibračních i rotačních spekter).

2.3. Tabulková část – zdroje fyzikálně-chemických dat

Jak již bylo uvedeno, značná část příkladů byla přepracována tak, aby jejich zadání neobsahovalo všechny potřebné údaje, ale bylo je nutné najít v odpovídajících datových zdrojích. Proto je součástí elektronické sbírky také kolekce tabulek s fyzikálně-chemickými daty. Tyto tabulky jsou orientovány jednak podle vlastností, jednak podle látek, což umožňuje studentům rychle vyhledat řadu veličin pro zvolenou látku. Orientace v tabulkách je usnadněna seznamem tabulek a seznamem chemických látek, pro které jsou data k dispozici.

Kromě toho jsou zde uvedeny také odkazy na některé často používané internetové stránky obsahující fyzikálně-chemická data; jedná se vesměs o stránky v anglickém jazyce. Náš výběr jsme omezili na prestižní neplacené služby. Upustili jsme od odkazů na informační zdroje v rámci počítačové sítě VŠCHT přístupné pouze v rámci interní sítě (intranetu) VŠCHT, neboť se domníváme, že elektronická sbírka bude studentům sloužit především v domácí přípravě na počítači, případně i studentům na jiných vysokých nebo středních školách. Práci s příkladníkem usnadňuje seznam symbolů, který je možné kdykoli vyvolat v nezávislém okně.

2.4. Technické řešení projektu

Žijeme v době překotně se rozvíjejících informačních technologií. To s sebou kromě zřejmých výhod přináší také nevýhody. Existují sice velmi sofistikované softwarové pro-

středky s dokonalým uživatelským komfortem, nejsou však vhodné, pokud se má zajistit, aby je mohl využít každý uživatel. Proto jsme si stanovili z technického hlediska následující požadavky:

- Produkt bude založen na technologii HTML, protože to je v současné době nejuniverzálnější platforma.
- Musí fungovat ve všech běžných webových prohlížečích a pro všechny běžné operační systémy.
- Nesmí vyžadovat od uživatele jakýkoliv zásah do systému (jako je instalace fontů či pluginů).

Tyto požadavky však nejsou bez problémů. Neexistující podpora matematické sazby ve standardním HTML vede k nutnosti nahradit chybějící řecká písmena a složitější vzorce malými obrázky. Bohužel existuje nekompatibilita mezi prohlížeči (dokonce mezi různými verzemi téhož prohlížeče) při umísťování těchto obrázků do řádky. To nás donutilo vytvořit několik verzí systému pro různé prohlížeče. Jsme si také vědomi, že toto maximálně kompatibilní řešení je na úkor estetiky a typografické kvality.

Vzhledem k tomu, že většina podkladů byla napsána v LaTeXu, byl tento systém zvolen jako platforma pro psaní elektronického příkladníku. Jeho výhodou je ve strukturovanosti, automatizovatelnosti (makra) a snadném zápisu matematických vzorců. Dostupné programové prostředky pro automatický převod z LaTeXu do HTML se v průběhu práce ukázaly být nepoužitelnými pro větší objem zpracovávaných dat, a proto jsme za cenu značné námahy byli nuceni vyvinout překladač vlastní, zato však na míru šitý řešení úlohy.

3. Závěr

Způsob, který jsme pro zpracování uvedeného projektu zvolili, je důsledně stavebnicový. Každý tematický okruh přitom tvoří samostatný celek nejen obsahově, ale i z hlediska členění potřebných souborů. Elektronická sbírka proto může být v budoucnu průběžně doplňována a upravována. Je možná spolupráce s jinou vysokou školou tak, aby se předkládaný systém mohl stát základem pomůcky, používané v širším měřítku v celé České republice.

Do budoucna předpokládáme další vývoj této pomůcky, doplnění o kontrolní otázky a testy k jednotlivým témátům. Kromě obsahové stránky chceme rozvíjet také grafiku a jednotlivé příklady doplňovat dalšími obrázky. Uvítáme ohlasy a připomínky od uživatelů elektronické sbírky na e-mailové adrese uvedené v záhlaví článku.

Autoři děkují za finanční podporu Fondu rozvoje vysokých škol (projekt č. 261 /2002 F4).

LITERATURA

1. Novák J.: *Příklady a úlohy z fyzikální chemie I.* Skripta VŠCHT Praha 2000.
2. Bartovská L.: *Příklady z fyzikální chemie II.* Skripta VŠCHT Praha 2002.
3. Malijeveský A.: *Breviář z fyzikální chemie.* Skripta VŠCHT Praha 2000.

SCHOPNOSŤ ŠTUDENTOV APLIKOVAŤ VEDOMOSTI NA REÁLNE SITUÁCIE

JÁN REGULI

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, 812 37 Bratislava, Slovenská republika reguli@chtf.stuba.sk

Došlo 19.12.02, prepracované 28.5.03, prijaté 10.7.03.

Mnoho rokov sa celosvetovo poukazuje na nízku účinnosť prírodovedného a technického vzdelávania z hľadiska schopnosti žiakov a študentov aplikovať naučené vedomosti v situáciách a na javy, s ktorými sa môžu stretnúť v každodennom živote. V posledných rokoch sa takto v študijných plánoch našich základných a stredných škôl zväčšuje priestor pre chémiu bežného života. Napriek tomu odtrhnutosť školskej chémie od každodennej reality je stále veľká.

Žiaci a študenti v snahe pochopiť svet okolo seba si potom sami vytvárajú „naivné teórie“. Tieto teórie sú často nekompletné, navzájom izolované a obsahujú množstvo mylných predstáv, spôsobených nedospelosťou, obmedzenými skúsenosťami, nepozornosťou k relevantným premenným apod. Sú tiež pomerne odolné voči zmenám, dokonca aj pri konfrontácii so „správnymi“ myšlienkami. Pri konfrontácii s nezrovnalosťou alebo anomálnym javom študenti reinterprejú udalosť tak, aby súhlasili s ich pôvodnou teóriou. Ak sa učiteľ vyjadruje najmä prostredníctvom abstraktných slov a rovníc (tj. uprednostňuje teoretické princípy pred skutočným svetom pozorovateľných udalostí), študenti dokonca nepocítia rozpor. V ich mysli sa vedecké pojmy používajú len v škole na hodinách daných predmetov a nie v reálnom svete¹ (ešte horšie je, keď sa takýmto spôsobom vyjadrujú aj učebnice).

Niektorí učitelia sa sťažujú práve na to, že oveľa ľahšie je naučiť niečo nevedomého, ako vyhnúť z hláv študentov mylné predstavy. Z uvedených dôvodov sa veľká pozornosť venuje štúdiu chápania pojmov, tvorbe a najmä možnostiam zabránenia tvorby chybných predstáv. Špeciálna pozornosť sa tiež venuje zlým vysvetleniam v učebniciach a kurzoch – napr. na www stránkach pod hlavičkou *Bad Science*².

Ak požiadame študentov o vysvetlenie rôznych javov, podstaty fungovania predmetov, s ktorými sa stretávajú (alebo vlastných demonštrácií a pokusov), môžeme zistiť, nakoľko danej problematike skutočne rozumejú. Zlepšia sa tým aj ich komunikačné schopnosti.

Niekedy sa však ukáže, že ani čínske porekadlo „Čo počujem, to zabudnem, čo uvidím, to si zapamätám, čo urobím, tomu porozumiem“ nemusí byť vždy pravdivé. V projekte Mysli – urob – ukáž³ si žiaci základných škôl sami pripravili rôzne fyzikálne experimenty alebo interaktívne exponáty (vedecké hračky). Keď pri predvádzaní mali svoj pokus okomentovať a vysvetliť, ukázalo sa, že len veľmi málo žiakov pochopilo podstatu svojho pokusu – ich komentáre boli väčšinou úplne nesprávne⁴.

Americký stredoškolský profesor požiadala svojich stu-

dentov o písomnú odpoveď vymyslenej staršej tete, ktorá potrebovala jednoduché zrozumiteľné vysvetlenie podstaty fungovania nejakého predmetu, javu apod.⁵

Na niečo podobné – vysvetlenie podstaty javov a procesov okolo nás, ktoré majú fyzikálno-chemickú podstatu – som využil Korešpondenčný seminár z chémie (pre stredoškóľakov ho organizuje Iuventa v spolupráci so Spolkom prírodovedcov v Bratislave, pod odborným dohľadom Slovenskej chemickej spoločnosti). Cez korešpondenčný seminár sa jeho autori snažia pritiahnúť k chémii čo najviac stredoškóľských študentov. Jeho úlohy by sa preto mali voliť tak, aby študentov zaujali, niekedy aj pobavili, prinútili k hľadaniu riešenia v literatúre, podnietili k diskusií so spolužiakmi i s učiteľmi. Seminár by sa mal vyvarovať ťažkých úloh, odrádzajúcich študentov od účasti. Toto sa žiaľ nie vždy darí, pretože autormi úloh sú najmä vysokoškóľáci, bývalí úspešní riešitelia úloh chemickej olympiády, ktorí sa radi predvádzajú. Je potrebné upozorniť, že štúdium prostredníctvom korešpondenčného semináru neposkytuje reprezentatívnu vzorku stredoškóľakov. Účasť na seminári je dobrovoľná a teda zapájajú sa doň študenti, ktorí už určitý vzťah k chémii nadobudli. Dá sa očakávať, že výsledky takejto štúdia v celých triedach študentov by boli výrazne horšie.

V štyroch zo šiesti kôl dvoch ročníkov korešpondenčného seminára z chémie dostali účastníci sériu otázok ako tretiu úlohu z fyzikálnej chémie. Otázky boli uvedené nasledovne: „Na osobitný papier skúste napísať váš názor resp. vaše vysvetlenie, týkajúce sa daných javov. Nepíšte kolektívne odpovede, skúste odpoveď zoštylizovať každý za seba (nezabudnite, že dané problémy súvisia s fyzikálnou chémiou)“. Požadovanie slovných odpovedí na zadané otázky lepšie preverí pochopenie danej problematiky a prispieva k spoznaniu a k rozvoju komunikačnej schopnosti študentov. Otázky jednotlivých kôl sú v tomto príspevku označené A, B, C, resp. D.

- A
1. Prečo sa jašteričky rady vyhrievajú na slniečku?
 2. Prečo potraviny varíme?
 3. Ako nám pri varení pomáha tlakový hrniec?
 4. Prečo voda horolezcom v Himalájach zovrie už pri oveľa nižšej teplote?
 5. Obed sa im uvarí skôr alebo neskôr?
- B
1. Načo sa do majonézy dáva vajíčko (resp. aspoň žĺtok)?
 2. Ako nám pomáhajú čistiace prostriedky (mydlá, saponáty, pracie prostriedky)? Aký je mechanizmus ich pôsobenia?
 3. Ako predchádzajúce otázky spolu súvisia?
- C
1. Prečo sa v zime posypajú cesty soľou?
 2. Zmes soli (NaCl), vody (kvapalnej) a ľadu sa používa ako chladiaca zmes. Ako táto zmes funguje?
 3. Čo je to fyziologický roztok? Prečo sa musí používať?
- D
1. Ktorá z anorganických kyselín sa používa v potravinárstve (napr. obsahujú ju rôzne kolové nápoje)? Prečo nám na rozdiel od iných kyselín neublíži?

2. Prečo si dávame „sódu bikarbónu“ keď nás „páli záha“?
3. Prečo je lepšie si dať tabletky alebo suspenzie (napr. gastrogel, anacid) než sódu bikarbónu? Čo je aktívnou zložkou týchto prípravkov?

Vyhodnotenie odpovedí prinášajú tabuľky I až III.

Napriek tomu, že otázky boli uvedené ako 3. úloha z fyzikálnej chémie, mnohí študenti nepostrehli, že otázky A smerujú k vplyvu teploty na rýchlosť chemickej reakcie (príslušné upozornenie v zátvorke bolo uvedené od otázok B). Odpovede typu „jašteričky, tak ako všetci, sú rady v teple“, alebo „varením sa koagulujú bielkoviny“ sú v spoločnej skupine s chýbajúcimi odpoveďami (tab. I).

Závislosť teploty varu vody od tlaku (je náplňou fyziky v druhom ročníku gymnázií) je dobre známa väčšine študentov – to, že vo vyšších výškach vrije voda pri nižšom tlaku a teda pri nižšej teplote, vedelo až 85 % študentov. Funkciu tlakového hrnca chápalo už len necelých 60 % študentov. Síce 65 % študentov vedelo, že varenie pri nižšej teplote

musí trvať dlhšie, súčasne však až štvrtina študentov na túto otázku odpovedala nesprávne.

Druhý súbor otázok (B) sa zamerl na povrchovo aktívne látky a na dva spôsoby ich využitia – ako detergentov a ako emulgátorov (tabuľka I). Všeobecnú štruktúru molekúl povrchovo aktívnych látok – pozostávajúcich z polárnej a nepolárnej časti – poznali takmer všetci študenti (85 %), oveľa horšie výsledky sú v znalosti emulgačnej funkcie vaječného žĺtka (alebo schopnosti vyhľadať informácie o ňom) – toto sa prejavilo najmä vo zvýšenom počte nesprávnych odpovedí. Táto otázka ale vyžadovala hlbšie vedomosti, vrátane poznania, že emulgačnú schopnosť vaječného žĺtka spôsobuje lecitín (fosfatidylcholín), majúci tiež typickú polárno-nepolárnu štruktúru tenzidov. Pochopiť súvislosť oboch otázok mohli samozrejme iba tí študenti, ktorí na ne odpovedali správne (a zrejme sa to všetkým z nich nepodarilo).

Nie všetci študenti poslúchli výzvu a napísali obširnejšiu slovnú odpoveď. Našli sa aj takí, ktorí odpoveď zoštylizovali do peknej celostranovej slohovej práce (našťastie títo študenti patrili medzi tých, ktorých odpovede boli aj obsahovo správne)⁶. Prednosťou týchto „slovných“ úloh bolo aj podstatne menšie množstvo „spoločných odpovedí“ všetkých účastníkov z jednej školy (tj. opisovania).

Tretí súbor otázok (C) sa venoval koligatívnym vlastnostiam roztokov – zníženiu teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku a osmotickému tlaku. Doprostred sa dostala otázka na využitie chladiacich zmesí na báze NaCl, ľadu a vody – jednoducho preto, že ide v podstate o rovnakú sústavu ako v prvej otázke. Pri vyhodnotení odpovedí sa ukázalo potrebným odpovede rozdeliť do piatich kategórií (tabuľka II). Odpovede, v podstate správne, sa členia na tie, ktoré len skonštatovali, o čo ide a na tie, v ktorých autori aj vysvetlili podstatu daného javu. Osobitne je vyčlenená skupina odpovedí, ktoré sa nedajú hodnotiť ani ako správne, ani ako nesprávne – jednoducho autori síce neodpovedali nesprávne, ale ich odpoveď nie je odpoveďou na položenú otázku. V tabuľke sú tieto odpovede zaradené v stĺpci „Mimo“. Štvrtú skupinu tvoria nesprávne (tj. chybné) odpovede a piatu chýbajúce odpovede.

Dôvod zimného posypu ciest pozná takmer 60 % študentov; len desatina z nich napísala aj aspoň čiastočné vysvetlenie tohto javu. Zarážajúci bol veľký počet nesprávnych odpovedí – a to najmä od starších študentov, kde nesprávne a nepatričné odpovede tvorili vyše 50 % (najmä odpovede o reakcii NaCl s vodou svedčia o divnej úrovni chémie na danej škole).

Otázka na podstatu fungovania chladiacich zmesí na báze soli, ľadu a vody sa ukázala byť najnáročnejšou. Stre-

Tabuľka I

Vyhodnotenie odpovedí na otázky A a B

Otázka	Správna odpoveď		Chýbajúca odpoveď		Nesprávna odpoveď	
	počet	%	počet	%	počet	%
<i>A spolu 34 odpovedí</i>						
1	6	17,65	28	82,35	0	0
2	0	0	34	100	0	0
3	20	58,8	12	35,3	2	5,9
4	29	85,3	4	11,7	1	3,0
5	22	64,7	3	8,8	9	26,5
<i>B spolu 27 odpovedí</i>						
1	15	55,6	4	14,8	8	29,6
2	23	85,2	1	3,7	3	11,1
3	12	44,44	10	37,04	5	18,52

Tabuľka II

Vyhodnotenie odpovedí na otázku C (107 odpovedí)

Otázka	Vysvetlenie		Opis		Mimo		Nesprávne		Bez odpovede	
	počet	%	počet	%	počet	%	počet	%	počet	%
1	6	5,61	58	54,20	10	9,35	22	20,56	11	10,28
2	11	10,28	20	18,60	38	35,50	12	11,21	26	24,30
3	64	59,81	30	28,04	0	0	4	3,74	9	8,41

Tabuľka III
Vyhodnotenie odpovedí na otázku D
(86 odpovedí)

Otázka	Správne		Mimo		Nesprávne		Bez odpovede	
	počet	%	počet	%	počet	%	počet	%
1	50	58,14	32	37,21	4	4,65	0	0
2	81	94,19	–	–	3	3,49	2	2,33
3 nevýhody	38	44,19	–	–	6	6,98	42	48,80
zloženie	69	80,23	–	–	4	4,65	13	15,12
vysvetlenie	39	45,35	–	–	1	1,16	46	53,49

doškolské gymnaziálne učebnice odpoveď na ňu neposkytujú. Napriek tomu je to otázka, ktorá zodpovedá požiadavkám na úlohy korešpondenčného semináru – nejde o ťažkú úlohu, len si vyžaduje vyhľadanie odpovede v literatúre. Za správne sa dalo považovať len asi 30 % odpovedí. Tretina z nich obsahovala viac-menej správne vysvetlenie pôsobenia chladiacich zmesí. Autormi týchto odpovedí boli však alebo študenti chemickej priemyselky alebo úspešní riešitelia úloh chemickej olympiády – tj. jedni z najlepších stredoškôlkov v chémii. O obtiažnosti tejto otázky svedčí aj takmer štvrtina neodpovedajúcich a 11 % nesprávnych odpovedí, ktorých autori nevedeli o čo ide a písali najmä o zmesiach do chladičov áut.

Najlepšie zvládnutou bola otázka na fyziologický roztok. Správne na ňu odpovedalo 88 % študentov, väčšina z nich nielen s uvedením, kde a prečo sa používa (a s uvedením zloženia), ale aj so spomenutím osmotického tlaku a izotonického roztoku.

Otázky série D boli skôr zo všeobecnej a anorganickej chémie než z fyzikálnej chémie (tab. III). Prvá otázka chcela poukázať na to, že aj medzi klasickými anorganickými kyselinami, ktoré sa chápu ako typické nejedlé chemikálie, je možné nájsť látku, ktorá je súčasťou často používanej potravy. Už samotná otázka nasmerovala študentov pozrieť sa na fľaše od kolových nápojov. Takmer 60 % študentov spoznalo v otázke kyselinu fosforečnú (niektorí v tvare HPO_3), viac než tretina však písala o kyseline uhličitej (aj keď tú obsahuje každá sóda) a takmer 5 % odpovedalo nesprávne – uvádzali napr. kyselinu citrónovú, pričom v otázke sa písalo o anorganickej kyseline. Odpoveď *lebo H_3PO_4 sa v tele rozloží, fosfor putuje do krvi a potom sa zabuduje do kostí* síce vyzerá celkom logicky, ale práve toto je škodlivým dôsledkom nadmerného príjmu fosforu!! Úlohu sódy bikarbóny (hydrogénuhličitanu sodného $NaHCO_3$) na neutralizáciu žalúdočnej kyseliny pozná 95 % študentov. Zloženie komerčných prípravkov opísalo 80 % riešiteľov. Len okolo 45 % študentov sa pokúsilo uviesť nevýhody a riziká používania sódy bikarbóny a výhody prípravkov na báze horčička a hliníka. Zaujímavým poznatkom bolo, že mnoho študen-

tov si pozrelo zloženie komerčných prípravkov a do odpovede ho opísali tak, ako si ho prečítali – v latinskej forme. Neunúvali sa o tomto názve považovať a nepokúsili sa dešifrovať o akú zlúčeninu ide a uviesť jej slovenský názov alebo vzorec – aj keď by to iste zvládli.

Záha obsahuje veľké množstvo HCl v žalúdku a „sóda bikarbóna“ = $NaHCO_3$, čo je soľ NaOH (NaOH je silná zásada), ktorá zneutralizuje silnú kyselinu HCl. Sóda bikarbóna je chemikália a je škodlivá, pretože dráždi žalúdočné steny. Je lepšie dať si tabletky alebo suspenzie z lekárne, lebo nedráždia žalúdočné steny, ale ich naopak ukladujú. Aktívnou zložkou týchto preparátov bývajú aluminium hydroxidum a magnesium aluminas.

Najmä pri sérii C sa ukázalo, že zaujímavé poznatky môže poskytnúť aj vyhodnotenie nesprávnych odpovedí. Mnohé svedčili nielen o nepochopení danej problematiky študentmi, ale aj o nízkej úrovni vyučovania chémie. Podrobnejšie sa nesprávnym odpovediam venuje príspevok⁷, tu si ukážeme len niektoré príklady.

Podľa viacerých študentov sa pri rozpúšťaní zvyšuje teplota (niekedy aj napriek explicitne uvedenej endotermickej reakcii): *Rozpúšťanie bezkyslíkatých solí je exotermický proces. Pri rozpustení NaCl dôjde k tepelnej výmene medzi Na^+ a Cl^- a H_2O (s). Častice vody (ľadu) sa začnú pohybovať rýchlejšie, čím sa zmení jej skupenstvo na kvapalné.* Ten istý študent na nasledujúcu otázku (chladiace zmesi $NaCl - H_2O$) ale píše: *Viac energie sa spotrebuje na disociáciu, ako sa uvoľní pri hydratácii – rozpúšťanie bude endotermický proces.*

Nepříjemným prekvapením boli odpovede, predpokladajúce reakciu soli s vodou: *NaCl sa používa na posýpanie ciest, pretože reaguje s H_2O (s) a mení jeho štruktúru, čím sa ľad rozpúšťa: $2 NaCl + 2 H_2O = 2 NaOH + Cl_2 + H_2$. Asi preto, že $NaCl + H_2O = HCl + NaOH$. Zo snehu sa tak stáva HCl a NaOH, kvapaliny.*

Nasledujúca odpoveď sa vyskytovala u viacerých študentov z rôznych škôl. Musela byť teda opísaná z nejakej učebnice: *Chladí sa vodou a zimotvornými zmesami (NaCl a ľad). Chladenie tu spočíva vo vyparovaní kvapalného*

chladiva, pričom sa výparné teplo odníma ochladzovanej látke.

Táto odpoveď vyvoláva pochybnosť o platnosti 2. zákona termodynamiky (teplo prechádza len z teplejšieho telesa na chladnejšie): *Sol' (NaCl), ktorá sa vo vode rozpúšťa, odoberá teplo chladnejšiemu telesu (ladu) a teplo odovzdáva okoliu. Tým je vlastne táto zmes ešte chladnejšia.*

Podľa väčšiny stredoškólkov musí byť chladiaca zmes kvapalná. Čím je sústava chladnejšia, tým lepšie chladí: *Vzhľadom na to, že roztok soli vo vode má nižší bod tuhnutia ako samotná voda, môže sa spolu s ľadom používať ako chladiaca zmes. Bežne sa však používa ako chladiaca zmes tekutý čpavok, napr. umelé ľadové plochy, ktorý má výdatnejšie chladiace účinky. Zmes soli (NaCl) a vody vytvorí ionizovaný roztok, čím sa zníži teplota tuhnutia tejto zmesi na približne -7°C . To zabezpečuje, že táto zmes zostane tekutá, aj keď nebude dlhšie v pohybe, resp. že voda si medzi kúskami ľadu zachová kvapalnú skupenstvo aj pri nižších teplotách.*

Nič nepovedať sa dá aj veľmi učene. Vždy je vhodné si odpoveď po sebe prečítať a zamyslieť sa nad ňou. Inak odhalí aj tápanie v pojme rovnováha: *Na dosiahnutie chladiaceho účinku musí nastať rovnováha medzi kvapalnou a tuhú fázou, v tomto prípade medzi H_2O (l) a H_2O (s). Vtedy môže daná sústava fungovať ako chladič, tj. „odčerpávať“ energiu z okolia. Na docelenie tejto rovnováhy zároveň použijeme aj NaCl, ktorá dokáže znížiť bod tuhnutia vody, čo zároveň umožní vytvorenie rovnovážneho stavu v systéme. Na porušenie rovnováhy je nutné dodávať energiu vo forme tepla, a tým sa okolité prostredie ochladzuje.*

Vodný roztok NaCl má vyššiu teplotu varu ako čistá voda, preto ľad v ňom vydrží v tuhom stave dlhšie aj ak sa daný roztok zohrieva. Tým sa udržuje teplota nižšia ako je bod varu vody a preto sa môže používať ako chladiaca zmes.

Chladiaca zmes podľa mnohých znamenala zmes do chladiča: *Chladiacu zmes využívajú najmä motoristi, na za-*

medzenie zníženia nebezpečenstva roztrhnutia (!?!) bloku motora zapríčinené mrazom, pretože teplota tuhnutia zmesi vody s danými látkami sa výrazne znižuje až na -40°C .

Odpovede na takéto otázky predstavujú veľmi dobrý zdroj údajov o úrovni vedomostí študentov a o ich schopnosti aplikovať naučené vedomosti na reálne situácie. Získané poznatky umožnia identifikovať slabé miesta, na ktoré je potrebné sa zamerať, napríklad zistiť, vysvetlenia ktorých javov sú podávané nejednoznačne a vedú u študentov k chybným záverom.

Význam takejto komunikácie so študentmi je ale najmä v tom, že hľadanie odpovedí na podobné otázky im ukazuje, že poznatky a vzťahy, ktoré spoznávajú v rámci školských predmetov, im pomáhajú v každodennom živote – že ich každodenne, i keď často nevedomky, využívajú. Ukazuje im, že sa učia pre seba a pre život. Na záver jeden tip, ako byť úspešný vo vysvetľovaní, „ako veci fungujú“. Navštívte stránku americkej spoločnosti Howstuffworks. Na ich adrese www-howstuffworks.com nájdete podrobné, ale pritom zrozumiteľné (samozrejme v angličtine) vysvetlenia fungovania obrovského množstva predmetov, prístrojov, dejov, atď. Prípadne im môžete napísať a požiadať o vysvetlenie toho, čo potrebujete.

LITERATÚRA

1. O'Brien T.: J. Chem. Educ. 68, 933 (1991).
2. www.ems.psu.edu/~fraser/bad/bad_science
3. Biznárová V.: 4th ESERA Summer school, 26.8.-2.9.1998, Marly le Roy, Francie.
4. Biznárová V., Teplanová K.: 11th General Conference of the European Physical Society: Trends in Physics. Londýn, 6.-10.9.1999. Abstract Book, str. 55.
5. Ritter M.: J. Chem. Educ. 65, 1054 (1988).
6. Reguli J.: *Biológia, ekológia, chémia*. (v tlači).
7. Reguli J.: *Aktuální otázky výuky chemie XII. Mezinárodní konference o výuce chemie, Hradec Králové, 10.-12.9.2002*, str. 325. Gaudeamus, Hradec Králové 2002.

CHEMICKÝ PRŮMYSL

PERSPEKTIVY VÝROBY A VYUŽITÍ VODÍKU

IVA PALMOVÁ a JIŘÍ SCHÖNGUT

CHEMOPETROL, a.s., DS 518, 436 70 Litvínov – Záluží 1
Jiri.Schongut@chemopetrol.cz

Obsah

1. Úvod
2. Způsoby výroby vodíku
3. Použití vodíku
4. Perspektiva – způsoby výroby vodíku
5. Perspektiva – využití vodíku
 - 5.1. Použití vodíku v automobilovém průmyslu
 - 5.2. Použití vodíku jako motorového paliva
 - 5.3. Praktické aspekty využití vodíku jako motorového paliva
6. Budování vodíkové infrastruktury
7. Závěr

1. Úvod

Vodík je velmi atraktivní komoditou. Důvodů, proč se výroba vodíku stává předmětem zájmu mnoha světových výrobních společností je více: ekonomický zájem, spotřeba vodíku rychle roste. Během příštích tří let se očekává nárůst až 6 % ročně¹. V horizontu pěti let pak některé zdroje² uvádějí roční nárůst až 10 %. V současné době je celková roční spotřeba vodíku asi 50 milionů tun³. Téměř 73 % z ní připadá na chemické výroby amoniaku a methanolu, více než 24 % odebírá rafinérský průmysl. Tento podíl stále roste, příčinou je rostoucí váha kladená na ochranu životního prostředí, vodík je využíván k odstranění síry z rafinérských produktů procesem označovaným jako hydrodesulfurizace a ke konverzi těžkých nedestilovatelných podílů ropy na čisté destilovatelné frakce, např. procesem hydrokrakování. Vodík je také využíván k hydrogenační úpravě motorových paliv. Jistá část vodíku je používána v jiných odvětvích průmyslu, např. v průmyslu metalurgickém, elektronickém, farmaceutickém a potravinářském^{4,5}.

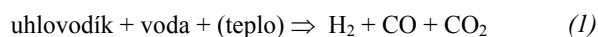
V posledních letech roste zájem o vodík i v automobilovém průmyslu, kde jsou vyvíjeny automobily využívající vodík jako nosič energie. Atraktivní je zejména jeho využití ve spojení s palivovými články. Vodík však může být použit i k modifikaci spalovacích procesů směřujících k zvýšení environmentální účinnosti spalovacích motorů. Tak např. bylo zjištěno, že vodík může snížit emise oxidu uhličitého ze spalovacích procesů, tzv. dekarbonizací spalovacích pro-

cesů, přičemž současně vzroste účinnost až o 50 % a klesnou emise NO_x. Zajímavá informace přichází z automobilového průmyslu – přidání pouhých 5 % vodíku k benzínu či zemnímu plynu způsobí pokles množství škodlivých zplodin o 30–40 % (cit.⁶).

Spolu s rostoucí spotřebou vodíku stoupá rovněž jeho cena a očekává se, že se tento trend udrží i v nejbližší budoucnosti. Uvedené skutečnosti vedly k tomu, že již více než 30 zemí (v čele s Německem, Japonskem a USA) zahájilo výzkum a vývoj vodíkových technologií a mnoho firem zřídilo samostatné vodíkové divize⁷.

2. Způsoby výroby vodíku

Jednou z nejrozšířenějších technologií pro získání vodíku je parní reforming. Tímto procesem je v současné době vyráběno více než 90 % zužitkovaného vodíku^{2,4,8–11}. Důvodem je vysoká efektivita procesu a nízké provozní a výrobní náklady. Surovinou pro parní reforming jsou lehčí uhlovodíky, nejčastější surovinou je zemní plyn. Parní reforming je založen na endotermické reakci uhlovodíkové suroviny a vodní páry^{3,4}. Tato reakce je vedena při vysoké provozní teplotě za přítomnosti katalyzátoru. V první fázi této technologie je získáván syntézní plyn – směs oxidu uhelnatého a vodíku (1):



Reakce probíhá zpravidla na niklovém katalyzátoru při teplotách nad 800 °C v trubkách reaktoru vyhříváných spalováním topného plynu v reaktorové peci. Aby byla snížena spotřeba tepla a omezeny emise ze spalování topného plynu, jsou vyvíjeny a používány reaktory s vnitřním spalováním části suroviny, tyto reaktory jsou někdy označovány názvem autotermní reforming. Teplo nezbytné k reakci je dodáváno spalováním části suroviny kyslíkem uvnitř reaktoru. Při výrobě syntézního plynu pro výrobu amoniaku je možné část kyslíku nahradit vzduchem v stechiometrickém množství, které odpovídá syntéze amoniaku. Vnitřní spalování umožňuje snížit emise NO_x.

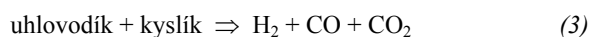
V druhé fázi výroby vodíku je pak oxid uhelnatý v syntézním plynu převeden reakcí s vodní parou na vodík a oxid uhličitý. Tento proces je označován názvem konverze oxidu uhelnatého. Reakce (2) je slabě exotermní.



Suroviny pro parní reforming jsou charakterizovány poměrem H : C. Čím je tento poměr vyšší, tím nižší je produkce odpadního oxidu uhličitého. Vzhledem k rostoucímu tlaku na snižování emisí CO₂ je proto snaha přecházet k surovinám, které mají tento poměr co nejvyšší. Proto je

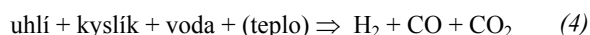
nejběžnější surovinou methan.

Jiným postupem výroby vodíku je proces parciální oxidace ropných frakcí. Postup je využíván k výrobě vodíku z těžkých uhlovodíkových frakcí. Parciální oxidace je nekatalytický proces. Výsledným produktem první fáze – tedy reakce suroviny s kyslíkem, k němuž je jako moderátor přidáváno malé množství vodní páry – je syntézní plyn (3), směs vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého.



Oxid uhelnatý je pak tzv. konverzí, tj. reakcí s vodní parou, převeden na vodík a oxid uhličitý. Ačkoliv je provoz reaktoru levnější než u parního reformingu, následná konverze činí tuto technologii celkově nákladnější. Protože podíl vznikajícího oxidu uhličitého je tím vyšší, čím je nižší obsah vodíku v surovině, i v procesu parciální oxidace je zřejmá snaha výrobců na přechod k surovinám s výhodnějším poměrem H : C.

Vodík je možné vyrábět i z uhlí nebo koksu redukcí vody uhlíkem. Proces je označován názvem zplyňování uhlí. Je analogií parciální oxidace těžkých uhlovodíkových frakcí. Základem zplynění je reakce uhlí nebo koksu s kyslíkem a vodou na syntézní plyn (4).



Zplyňování uhlí je procesem, který má velký význam pro ochranu ovzduší, protože umožňuje získat z uhlí s vysokým obsahem síry odsířený topný plyn, který je využitelný k výrobě energie v plynové turbíně. Pokud je syntézní plyn využíván k výrobě vodíku, je v druhém stupni oxid uhelnatý vodní parou převeden na vodík a oxid uhličitý. Oxid uhličitý je oddělen.

Vodík je možné získat izolací z rafinérských odpadních plynů. K izolaci je možné využít tři postupy, které se liší čistotou a výtěžkem vodíku i náklady^{10,14}. Všechny tři metody lze rovněž použít pro dočištění již vyrobeného vodíku. Pro získání ultračistého vodíku (99,99+ %) je vhodnou volbou technologie adsorpce při střídání tlaku (PSA – Pressure Swing Adsorption). Základem je využití selektivních sorbentů, které při zvýšeném tlaku adsorbují vodík, který je pak uvolněn snížením tlaku. Pomocí této technologie je možné získat vodík o čistotě až 99,99 % (viz níže). Jedná se o středně nákladný proces. Pro proudy o vyšších tlacích je k získání vodíku vhodná a nejméně nákladná membránová technologie. Tato metoda využívá k rozdělení složek rozdílné prostupové rychlosti složek plynu selektivní membránou. V případě dělení vodíkových směsí je vodík složkou s nejvyšší dostupovou rychlostí. Kryogenní technologie se používá k rozdělení složitých směsí, kdy produktem jsou kromě vodíku především ethylen a propylen. Postup je energeticky náročný, protože je nutné směs chladit na nízké teploty a některé složky zkapalnit. Vedle vodíku jsou získávány i další cenné složky.

Již dlouhou dobu známou metodou výroby vodíku je elektrolyza vody. Je to proces, kdy je voda pomocí dodané elektrické energie štěpena na vodík a kyslík. Účinnost procesu je obvykle vysoká (kolem 85 %) a je možné ji zvýšit přidávkou elektrolytu (např. soli), který zvýší vodivosti vody. Vodík je vedlejším produktem výroby chloru a louhu elektrolyzou. Ve srovnání s předešlými způsoby výroby vodíku je elektrolyza nákladnější technologií. Srovnatelných výrobních nákladů s ostatními procesy lze u elektrolyzy dosáhnout pouze v případě, že je dostupný zdroj velmi levné elektrické energie. Právě na její ceně jsou totiž výrobní náklady elektrolyzy silně závislé.

Emise oxidu uhličitého z výroby vodíku a možnosti jejich omezení

Jedním ze sledovaných aspektů výrob vodíku jsou v současné době emise oxidu uhličitého, který je skleníkovým plynem. Oxid uhličitý vzniká jako vedlejší produkt při všech výrobních postupech. Výjimkou zdánlivě představuje výroba elektrolyzou vody. To však platí pouze v případě, že elektrická energie potřebná pro proces není vyráběna spalováním fosilních paliv. V současné době jsou zdrojem takové elektrické energie pouze jaderné a vodní elektrárny. Je-li elektrická energie vyráběna v tepelné elektrárně spalováním fosilních paliv, je při porovnávání emisí oxidu uhličitého nutné brát v úvahu skutečnost, že při výrobě elektrické energie v tepelné elektrárně se do emisí promítá účinnost tepelné elektrárny.

V souvislosti s výrobou vodíku byly a jsou hledány možnosti zneškodnění oxidu uhličitého jiným způsobem, než vypouštěním do ovzduší. Z tohoto hlediska by mohlo být řešení jednodušší u výrob vodíku, při nichž se využívá vnitřní spalování části suroviny (autotermní reforming, parciální oxidace, zplyňování uhlí). Při těchto postupech je totiž oxid uhličitý uvnitř zařízení a bylo by možné jej zneškodnit jednodušeji než oxid uhličitý ve spalínách, který by bylo nutné před zneškodněním nejprve izolovat. Ve světě jsou navrhována různá řešení: uložení do uhelných slojí, do vyčerpaných ložisek ropy nebo zemního plynu či jiných podzemních prostor, využití k zvýšení výtěžnosti ložisek ropy, vedení do hlubinných mořských proudů, využití jako suroviny pro výrobu syntézního plynu reakcí s methanem^{12,13}. Všechna uvedená řešení jsou zatím příliš drahá.

3. Použití vodíku

Zatímco v roce 1999 činila spotřeba vodíku necelých 41 mil. tun, v současnosti už dosáhla 50 mil. tun ročně^{2,3}. Téměř 97 % z vyráběného množství vodíku je zužitkováváno v chemických výrobcích, tj. v produkci amoniaku (cca 63,1 %), methanolu (cca 9,3 %), a v rafinérském průmyslu (cca 24,3 %)². Zbývající malé množství vodíku využívají jiná průmyslová odvětví, jako jsou např. metalurgický, elektronický, potravinářský či farmaceutický průmysl^{4,5}. Zajímavý je fakt, že v USA se využívá téměř shodné množství

Tabulka I
Struktura spotřeby vodíku (v %) ve vybraných státech

Způsob užití	USA	Japonsko	Zbytek světa
Chemické výroby (čpavek, methanol)	53,5	21,2	85,9
Rafinérský průmysl	41,9	68,6	14,1
Ostatní odvětví	4,6	10,2	≈ 0,0

vodíku v chemických výroбах jako v rafinériích, v Japonsku dokonce rafinérský průmysl chemické výroby ve spotřebě vodíku daleko předčí (tabulka I). Struktura využití vodíku souvisí s úrovní rafinérského průmyslu a se spotřebou motorových paliv v zemi. V zemích s vyspělým rafinérským průmyslem a v zemích s vysokou spotřebou motorových paliv je velký podíl výroby vodíku používán pro odsíření motorových paliv, pro hydrogenační úpravu motorových paliv (hydrogenaci nenasycených sloučenin) a hluboké zpracování ropy. Dá se očekávat, že nastíněný trend se zanedlouho promítne i v ostatních zemích, že tedy spotřeba vodíku pro hydrogenační úpravy motorových paliv, odsíření a hydrokrakování těžkých ropných frakcí postupně poroste.

4. Perspektiva vývoje technologie výroby vodíku

Nárůst poptávky po vodíku a růst spotřeby vodíku nutí výrobce reagovat na tento trend úpravou zařízení a jeho režimu. Cíle úprav zařízení je možné shrnout do těchto bodů⁹:

- zvýšení kapacity výroby vodíku,
- zvýšení flexibility výrobních jednotek k používané surovině. Obecně lze konstatovat, že trendem v současné době je odklon od surovin s nízkým poměrem H:C. To souvisí rovněž s otázkou emisí CO₂, jehož likvidaci bude nutné řešit,
- zvýšení energetické účinnosti výrobních jednotek a jejich modernizace.

Protože parní reforming je nejrozšířenější technologií výroby vodíku, právě na jeho vývoji se nejvíce odráží snaha o intenzifikaci a zefektivnění výrobního procesu. Mezi způsoby, jak toho dosáhnout, je mimo jiné snížení podílu pára/surovina. Na výrobu pomocné technologické páry je totiž nutné vynaložit velký podíl tepla spotřebovaného v procesu. Jinou možností je instalace tzv. předřazeného reformingového reaktoru před výrobní linku. V tomto reaktoru je využíváno zjevné teplo vstupující suroviny jako reakční teplo. Analogicky jsou hledány cesty, jak zlepšit proces výroby vodíku parciální oxidací ropných frakcí. Jednou z možností je využití katalyzátoru v procesu parciální oxidace s cílem snížit procesní teplotu a snížit tak výrobní náklady.

Racionalizační úsilí se dále soustřeďuje na zlepšení

metod oddělování vodíku z reakčních směsí. Jednou z možností je zdokonalení metod PSA – separace vodíku v adsorpčních jednotkách se střídáním tlaku⁸.

Je nepochybné, že nejčistším zdrojem vodíku je elektrolyza, pokud ovšem je potřebná elektrická energie vyráběna jinak než spalováním fosilních paliv, tj. např. v atomových elektrárnách, ve vodních, solárních nebo větrných elektrárnách. Očekává se, že i účinnost elektrolyzy postupně vzroste ze současných 85 % až na 95 % v roce 2050. Vývoj zdrojů výroby elektrické energie z jiných zdrojů než jsou teď známy, např. s využitím termonukleární energie, je věcí daleké budoucnosti, kterou je obtížné odhadnout.

5. Perspektiva využití vodíku

5.1. Použití vodíku v petrochemickém průmyslu

Vodík patří k nejdůležitějším meziproductům petrochemického průmyslu. Jak již bylo zmíněno v úvodu, spotřeba vodíku rychle roste. Zatímco její nárůst se v horizontu tří let očekává na úrovni 6 % ročně, v pětiletém horizontu má tento nárůst činit až 10 % (cit.^{1,2}). Výroba vodíku by mohla sehrát roli i ve využití obnovitelných zdrojů, např. vodních elektráren, větrných elektráren a slunečních baterií. Předpokládá se, že v roce 2050 by 16 % primární energie měly obstarat právě obnovitelné zdroje¹⁵. Dá se konstatovat, že vzhledem k měnící se struktuře spotřebitelů není tento odhad nijak nadnesený. Očekává se, že v nejbližší době neporoste spotřeba vodíku v oblastech petrochemických výrob, tj. spotřeba na výrobu methanolu a amoniaku (tabulka II). Poroste spotřeba vodíku v rafinérském průmyslu (odsířování paliv, hydrogenační procesy) stejně jako v ostatních odvětvích, zejména v energetickém a automobilovém průmyslu⁴. Vodík bude tedy jedním z prodejných produktů petrochemického průmyslu.

Tabulka II
Předpokládaný růst spotřeby vodíku (v %) v jednotlivých odvětvích

Chemické výroby (čpavek, methanol)	Rafinérský průmysl	Ostatní odvětví
0	5–7	4–6

5.2. Použití vodíku jako motorového paliva

Vodík může být využit jako pohonná hmota třemi způsoby:

- jako palivo ve spalovacích motorech, a to samotný, nebo v kombinaci s benzinem nebo methanem,
- jako zdroj energie pro motory s palivovými články⁷,

– jako zdroj energie pro hybridní motory schopné využívat jak vodík pro palivové články, tak jiná paliva.

Asi nejatraktivnějším způsobem využití vodíku pro pohon automobilů je vodíkový palivový článek. Palivový článek je elektrochemické zařízení, které pracuje na opačném principu než elektrolýza vody: vstupující vodík a kyslík se slučují na vodu, přičemž se uvolňuje elektrická energie¹⁶. Protože palivový článek pracuje bez spalování, jedná se skutečně o zcela „čistý“ zdroj energie. Výhodou palivových článků je skutečnost, že jsou schopny energii vyrábět kontinuálně. Palivový článek je zajímavou alternativou pohonu automobilů, proto se jimi v poslední době zabývají přední výrobci vozidel. Důvodů je hned několik:

- získává se „čistá“ energie, kdy výstupem z palivového článku je pouze voda, elektrická energie a teplo. Palivový článek totiž nevyžaduje žádné mazací oleje, neodehrává se v něm žádné spalování, které by vedlo ke vzniku oxidů dusíku,
- palivové články mohou mít vysokou účinnost, která se pohybuje kolem 40 %, zatímco účinnost běžných diesellových motorů je na úrovni 25–32 % (cit.¹⁷),
- články nemají žádné pohyblivé části, jsou spolehlivými a téměř nehluknými zdroji energie (pohyblivé součásti mají ovšem ostatní součásti motoru).

5.3. Praktické aspekty využití vodíku jako motorového paliva

Vývoj automobilů ve vyspělých státech je ovlivněn snahou snížit nebezpečnost výfukových plynů a snížit emise oxidu uhličitého. Např. nová legislativa státu Kalifornie a dalších států USA předpisuje, že od roku 2003 musí být 10 % automobilů bezemisních, tzv. „zero-emission vehicle“^{5,7}. Jednou z možností, jak toho dosáhnout, je pohánět vozy právě vodíkovým palivovým článkem. Automobilové koncerny, které na vývoji tohoto typu automobilů pracují, jsou kvůli konkurenci dosti skoupé na informace. První vozy na palivový článek se již na trhu objevily, zatím jsou však příliš drahé. V následujících letech bude jistě následovat rychlý rozvoj ve výrobě a uvádění takto poháněných automobilů na trh. V roce 2010 by mělo jezdit po silnicích až 11,4 mil. automobilů tohoto typu (jejich spotřeba vodíku by činila 34 000 t vodíku/ za den)^{16,18,19}. Je nutné podotknout, že první autobusy poháněné vodíkovým palivovým článkem již jezdí po silnicích od roku 1997. V roce 2010 má jejich počet vzrůst na 22 000 (spotřebují cca 400 t vodíku za den)¹⁸. O tom, že vodíkový palivový článek je vhodným kandidátem pro pohon automobilů, hovoří fakt, že se jeho užitím v této oblasti zabývají přední výrobci vozidel, jako jsou Daimler-Benz, Chrysler, Mercedes, Mazda, Honda, Toyota, General Motors, Ford Motor Co. a jiné.

Vodík jako motorové palivo pro pohon motorových vozidel má jednu zásadní přednost, nezávisle na tom, zda je použit jako palivo ve vznětovém motoru nebo jako palivo pro palivový článek. Produktem spalování vodíku je voda, nevznikají tedy škodlivé uhlíkaté zplodiny jako oxid uhelnatý, aldehydy, kyseliny a další látky. Při použití vodíku jako

paliva ve vznětovém motoru mohou ovšem vznikat oxidy dusíku. Pro praktické využití vodíku jako motorového paliva je však nutné řešit praktické problémy, vytvoření infrastruktury zásobování vodíkem (systém čerpadel), vyřešit způsob skladování vodíku v automobilu, případně návaznost využití vodíku na existující park vozidel a existující infrastrukturu zásobování motorovými palivy.

Pro řešení uvedených problémů bylo vypracováno více alternativ, z nichž některé se mohou jevit jako technicky neschůdné:

- Varianta I. Instalovat ve vozidlech reformingový reaktor, který by umožňoval výrobu vodíku z běžných uhlovodíkových zdrojů přímo ve vozidle. Vozidlo by tedy tankovalo běžné druhy paliv (benzin nebo methan), což znamená, že by nebylo nutné vytvářet novou infrastrukturu zásobování vodíkem. Řešení je však spojeno s mnoha nevyřešenými problémy, neeliminuje emise, je to tedy nepravděpodobná varianta. Přesto se někteří výrobci automobilů vydávají právě touto cestou, příkladem může být firma Daimler-Benz a jejich sedan NECAR III. Důvodem je nepochybně snaha o co nejrychlejší proniknutí na trh. Výhodou je možnost využít existující sítě zásobování motorovými palivy.
- Varianta II. Instalovat v automobilech nádrž na vodík. Tato varianta s sebou přináší nutnost vybudování vodíkové infrastruktury, což se zatím ukazuje jako dlouhodobá záležitost.

6. Budování infrastruktury zásobování vodíkem

Pro řešení je nutné vyřešit otázku výroby, přepravy a vlastního uskladnění vodíku. Na první dvě otázky je možné hledat odpověď mezi následujícími řešeními^{11,18,20}.

Centrální jednotka výroby vodíku

Vodík bude vyráběn v centrálním závodě (zatím asi z petrochemických surovin). Bude přepravován do rozvodných stanic jako kapalný v přepravných kontejnerech či jako plyn potrubím. V případě dopravy potrubím by náklady na vybudování infrastruktury byly až o 50 % vyšší, než je tomu v případě potrubí pro zemní plyn (je nutné použít odolnou ocel, průměr potrubí musí být o 20 % větší, aby bylo dosaženo stejné průtokové rychlosti), stejně jako by byla nákladnější jeho instalace (vzhledem k speciálním podmínkám na svařování)¹¹. Celkově se dá předpokládat, že by náklady na vybudování vodíkového potrubí byly o 40 % vyšší než potrubí pro zemní plyn.

Přes uvedená fakta se dá konstatovat, že na dlouhé vzdálenosti a pro větší množství vodíku je tento způsob distribuce vhodnější než přeprava kapalného vodíku kontejnery. Ty jsou v současnosti dimenzovány pro přepravu 35 až 60 m³ vodíku silniční, železniční či lodní dopravou. Pro začlenění tohoto způsobu dopravy vodíku do vodíkové infrastruktury by však bylo nutné uvažovat o válcovitých kontejnerech o objemu 270–600 m³.

Centrální jednotka parního reformingu či parciální oxidace zemního plynu

Syntézní plyn bude potrubím rozváděn do distribučních stanic. Teprve tam by nastala následná konverze syntézního plynu vodní parou za vzniku vodíku a oxidu uhličitého.

Klasický rozvoz zemního plynu či benzínu

Suroviny by byly přepravovány do rozvodných stanic, kde by byly podrobeny parnímu reformingu nebo parciální oxidaci. Vzniklý syntézní plyn by byl reakcí s vodní parou převeden na vodík a oxid uhličitý.

Obecně připadají v úvahu všechny varianty řešení. Při jejich posuzování je nutné přihlížet mimo jiné také k žádané produkci vodíku. Je nutné si uvědomit, že u všech variant je nutné řešit problém, jak naložit se vznikajícím CO₂.

Skladování vodíku

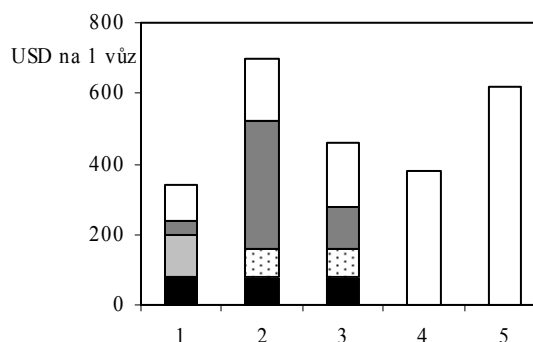
Klíčovou otázkou ve vývoji vodíkové infrastruktury zůstává bezpečné uskladnění vodíku. V praxi se používá několik metod skladování vodíku.

Potenciálně nejúčinnější metodou je skladování ve formě hydridů. Jedná se o chemické sloučeniny vodíku s jinými materiály. Hustota uskladnění vodíku je v případě hydridů vyšší než v případě kapalného či plynného vodíku. Protože se jedná o velmi bezpečnou variantu skladování vodíku (není potřeba vysoký tlak), je tato metoda vhodná rovněž pro uskladnění vodíku přímo v automobilech¹⁷. Zároveň je nutné si však uvědomit, že čas potřebný pro plnění automobilu je poměrně dlouhý (10–20 min) a metoda skladování je dosti nákladná¹¹.

Varianta skladování kapalného vodíku je sice schůdná, jedná se však o velmi složitou záležitost. Vodík totiž musí být ochlazen na –253 °C. Proces ochlazení a komprese při tom znamená až 30% ztrátu energie, kterou kapalný vodík v sobě uchovává¹¹. Sečteme-li náklady na proces převedení plynného vodíku do kapalné fáze a náklady na výstavbu tepelně izolovaných nádrží, pak skladování vodíku v kapalné formě se stává velmi drahou záležitostí v porovnání s ostatními možnostmi skladování.

Energetická náročnost skladování stlačeného plynného vodíku je nižší než v předchozí alternativě. V současné době jsou stále ještě dosti vysoké náklady na výrobu vysokotlakých nádrží, také náklady na kompresi jsou dosti vysoké, a proto i tato varianta představuje drahý způsob skladování vodíku. Přes tuto skutečnost se však jedná o variantu nejčastěji používanou. Použití této metody pro automobily zvyšuje nároky na bezpečnost provozu. Výhodou této metody je to, že plnění vodíkem probíhá velmi rychle a nádoba na uskladnění 3,9 kg vodíku (s nímž je automobil střední třídy schopen ujet kolem 600 km) zatíží vůz méně než 40 kg (cit.¹¹).

Výzkum nových možností, jak vodík uskladnit, nabízí



Obr. 1. **Struktura nákladů na vybudování infrastruktury zásobování vodíkem;** osa x: 1 – centrální parní reforming zemního plynu, kontejnerová doprava, 2 – centrální parní reforming zemního plynu, potrubní doprava H₂ (nízká hustota), 3 – centrální parní reforming zemního plynu, potrubní doprava H₂ (vysoká hustota), 4 – lokální parní reforming zemního plynu, 5 – lokální elektrolýza
 □ plnicí stanice, ■ doprava, ▨ komprese + skladování, □ zkvalnění, ■ výroba H₂

jeho skladování v uhlíkových materiálech, ve formě nanostruktur (mikroskopické dutinky o průměru 2 nm), či v drobných dutých skleněných mikrosférách.

Struktura nákladů na zajištění zásobování vodíkem

Při odhadu nákladů na vybudování infrastruktury je nutné uvažovat všechny její složky, jako je výroba vodíku, doprava, skladování či náklady na provoz plnicích stanic¹¹. Podle dostupných informací se jeví jako pravděpodobná varianta, že se bude vodík v automobilech přímo skladovat. Tato skutečnost znamená nákladné vybudování vodíkové infrastruktury zajišťující vytvoření systému plnicích stanic. Výroba vodíku v petrochemických závodech a doprava vodíku jsou již zvládnutými procesy. Pro vytvoření infrastruktury bude nutné dořešit skladování vodíku v čerpacích stanicích a bezpečné skladování v automobilových nádržích. Výhodou této alternativy je to, že je vodík vyráběn v centralizovaných petrochemických výrobnách, kde je možné dosáhnout vysoké úrovně regenerace tepla a ochrany životního prostředí. Příklad struktury nákladů je uveden na obr. 1.

7. Závěr

Na závěr lze konstatovat, že spotřeba vodíku ve světě v poslední době radikálně stoupla a i do budoucna je reálný předpoklad, že tento trend bude trvat. Úroveň spotřeby vodíku odráží úroveň průmyslu zpracování ropy a průmyslu petrochemického a úroveň péče o životní prostředí, protože vodík je využíván zejména na odsiřování paliv a na transformaci siřných topných olejů na ušlechtilá odsiřovaná paliva. Příčinou růstu poptávky po vodíku není ale jen vyšší spotřeba vodíku v rafinářském průmyslu, která souvisí se zvýše-

ním významu výroby odsířených zušlechtěných paliv, ale i perspektiva využití vodíku jako motorového paliva šetrného k životnímu prostředí. I když je použití vodíku jako motorového paliva zatím jen ve vývoji, všichni významní výrobci automobilů se připravují na situaci, kdy bude žádáno dodávat na trh automobily využívající jako palivo vodík.

LITERATURA

1. Chemical Market Reporter 2001.
2. Parkinson G.: Chem. Eng. 108, 29 (2001).
3. Stoll R. E., Linde F.: Hydrocarbon Process 79, 42 (2000).
4. Olimpia Loiacono, Technip KTI SpA, Italy: Hydrocarbon Eng. 2001, 45.
5. Straka F.: Plyn LXXVIII, 184 (1998).
6. Hydrogen Energy. Energy Fact Sheet, National Energy Education Development Project.
7. Raman V.: Chem. Ind. 1997, 771.
8. Davis R. A., Garodz L. J., Patel N. M.: Hydrocarbon Eng. 6, 91 (2001).
9. Ratan S.: Hydrocarbon Eng. 5, 64 (2000).
10. Morris P.: European Fuels Week. Meeting, Sicily, 11–13 April 2000.
11. Ogden J. M.: Annual review of Energy and the Environment, 1999.
12. Ruckenstein E., Hu H. Y.: Chem. Innovation 2000, 39.
13. Zhu J., Zhang D., King K. D.: Fuel 80, 899 (2001).
14. Davis R. A., Garodz L. J., Patel N. M.: Hydrocarbon Eng. 6, 55 (2001).
15. Wurster R., Zittel W.: Workshop „Energy technologies to reduce CO₂ emissions in Europe: prospects, competition, synergy“, April 11–12th, 1994.
16. Tullo A. H.: Chem. Eng. News 79, 19 (2001).
17. Raman V.: Oil Gas J. 97, 54 (1999).
18. Chohey N. P.: Chem. Eng. 108, 37 (2001).
19. Dunn S.: Worldwatch Paper 157, Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System, August 2001.
20. Bauquis P. R.: Erdoel Erdgas Kohle 117, 89 (2001). Redakční komentář k práci

Redakční kruh časopisu si velice cení skutečnosti, že může čtenářům nabídnout práci specialistů z oboru petrochemie o využití vodíku v budoucnosti. Informace v tomto oboru je účelná. V některých pořadech televize, v denním tisku i některých populárních časopisech je někdy vyvolávána neoprávněná iluze, že použití vodíku jako motorového paliva může vyřešit nyní tak často diskutované problémy globálního oteplování klimatu emisemi oxidu uhličitého. Využití vodíku může řešit lokální problémy čistoty ovzduší, tedy např. ovzduší v ulicích měst. Nemůže však řešit problém emisí oxidu uhličitého a s ním spojené riziko globálního oteplování vlivem růstu intenzity skleníkového efektu. Informovat o tom odbornou veřejnost je tedy účelné.

Jak je zřejmé z článku, současné metody výroby vodíku jsou spojeny s emisemi oxidu uhličitého. Na 1 t vodíku odpadá až 10 t oxidu uhličitého.

I. Palmová and J. Schöngut (Chemopetrol Co., Litvinov): Outlook of Production and Utilization of Hydrogen

The following technological processes for hydrogen manufacture are reviewed and compared: steam reforming of methane and light oil fractions, partial oxidation of heavy oil fractions, coal gasification by reaction with oxygen and steam, isolation of hydrogen from refinery gases and electrolysis of water. Trends and outlook of hydrogen consumption are analysed and growing demands for hydrogen production in coming years are predicted. In the second part technical problems associated with utilisation of hydrogen as motor fuel, both in internal combustion engines and fuel cells, are discussed.

NOVINKY Z PRŮMYSLU

Na tomto místě čtenářům předkládáme výběr zpráv z podnikových novin.

Rozšíření varovacího systému veřejnosti v Kralupích nad Vltavou

Systémy včasného varování obyvatel v případech průmyslových havárií jsou středem zájmu obyvatel.

Rada města Kralupy na svém zasedání schválila rozšíření vyznamovacího a varovacího systému města. V současné době zahrnuje sedm elektronických sirén, jednu rotační sirénu. Systém je navázán na městskou policii. Pro varování je možné využít i městské kabelové televize. Jak však ukázaly zkušenosti z povodní v roce 2002, není tento systém varování dostatečný. Signál sirén nepokrývá celé území města. Město se touto situací zabývalo a schválilo uvolnění částky 950 000 Kč z povodňové sbírky na zdokonalení dorozumovacího systému. Doporučený systém se skládá z 46 venkovních hlásičů dislokovaných po celém území města a 100 domovních hlásičů umístěných ve školách a veřejných budovách. Systém bude bezdrátový a digitální. Bude do něj vstupovat policie a městský úřad. Počítá se s propojením s dispečinkem místních podniků. O finanční podporu k výstavbě systémů bylo požádáno 5 podniků, které jsou podle analýzy jistým rizikem pro okolí.

Zdroj: Kaučuk noviny č. 1, ročník 39, leden 2004

Ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu byla schválena zpráva o vlivu na životní prostředí pro „Výrobu polyesterových pryskyřic (nenasycených polyesterů a alkydů)“

Zpráva o vlivu stavby na životní prostředí je základním dokumentem nezbytným ke schválení stavebního povolení. Je běžně označována zkratkou EIA (Environmental Impact Assessment). Veřejné projednávání textu, posudků a dokumentace zprávy o vlivu stavby na životní prostředí se konalo na rektorátu Univerzity J. E. Purkyně, řídila je Ing. Jaroslava Honová, ředitelka odboru IPPC (Integrated Prevention and Pollution Control) a projektové EIA na Ministerstvu životního prostředí. Proces posuzování vlivu záměru „Polyesteryů“ na životní prostředí byl zahájen v srpnu 2003 oznámením celého záměru. V celém posudku se k záměru výstavby jednotky vyjadřovaly dotčené správní úřady, samosprávné celky, k záměru se mohli vyjádřit i zástupci veřejnosti. Úvodní prezentaci záměru přednesl ředitel projektu Epoxidy Ing. Luboš Knechl. Kompletní záměr počítá s roční výrobou 40 000 t alkydů a 25 000 t nenasyčených polyesterů ročně. Návrh byl schválen s konstatováním, že emise z výroby budou nevýznamné. Součástí schvalovacího protokolu jsou i opatření, která je nutné dodržet v dalších fázích realizace záměru.

Zdroj: My z chemie č. 1, ročník 57, leden 2004

Stupeň rozvoje chemického průmyslu v České republice v porovnání s ostatními státy

Úlohu chemického průmyslu v národním hospodářství je možné posoudit porovnáním obrátu na jednoho obyvatele. Údaje jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka

Obrat chemického průmyslu přepočítaný na EUR na 1 obyvatele

Světové regiony	Státy EU	Státy střední Evropy
EU celkem	1410	Belgie 3490 Slovensko 935
USA	1571	Nizozemí 2074 Slovensko 481
Japonsko	1518	Německo 1609 Maďarsko 325
		Francie 1453 Česká republika 314
		Finsko 1128 Polsko 201
		Španělsko 954
		Portugalsko 435
		Řecko 259

Zdroj: Informace Svazu chemického průmyslu České republiky č. 6, prosinec 2003

Manažerská praxe studentů

Unipetrol se dohodl s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, že letos umožní studentům doktorského stupně studia (nejvyššího stupně studia) i studentům magisterského studia absolvovat tuto formu výcviku. Personální ředitel Unipetrolu Ing. Vít Šubert vysvětlil cíl spolupráce takto: Chceme umožnit studentům, aby poznali způsob práce manažerů ve firmě, aby se podívali do praxe a viděli jak ve skutečnosti vypadá pracovní den špičkového manažera, co vlastně manažer v průběhu pracovního dne řeší. Je to jeden ze způsobů získávání manažerských zkušeností. Studenti stráví pět pracovních dní s vybranými manažery skupiny podniků. Budou s nimi chodit i na jednání, pokud jednání nebudou důvěrného charakteru. Na druhou stranu mohou projevit manažerovi svoje názory a stanoviska na řešené problémy. To může být manažerům prospěšné, protože získají názor nezaujatého člověka. Bude to pro ně příležitost si otestovat mladé lidi a navázat s nimi spolupráci i pro případné nastoupení do firmy po ukončení studia. Tuto, u nás zatím nezvyklou praxi, nastoupili studenti v Synthesii, v České rafinérské, Kaučuku Kralupy a některých jiných podnicích. Pro projekt byli vybráni manažeři se schopností komunikovat s mladými odborníky.

Zdroj: Spolana noviny č. 2, ročník 2, únor 2004



56. sjezd chemických společností

„Chemie uhlí a uhlíkatých materiálů pro 21. století”

Ostrava

6. – 9. září 2004

pod záštitou

Ing. Evžena Tošenovského,
hejtmana Moravskoslezského kraje

a

prof. Ing. Václava Roubíčka, CSc.,
senátora ČR a protektora VŠB-TU Ostrava

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
Sekce mladých

Termín uzavření závazných přihlášek na sjezd byl prodloužen do **30.4.2004**. Do tétoho data musí být zaplacen
vložné a zaslán abstrakt. Bližší informace na www.osu.cz/prf/schs

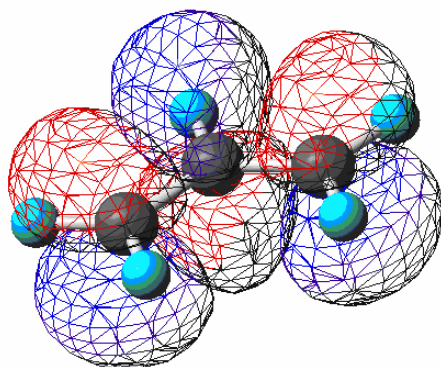


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 35

Číslo 4

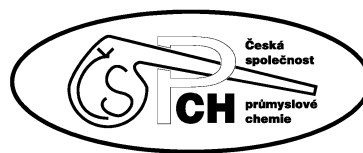


Ústřední komise
ÚKCHO
chemické olympiády

Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2004, číslo 2 a 3

ČÍSLO 2/2004

ÚVODNÍK	67
REFERÁTY	
Kde roste adamantan R. Vícha a M. Potáček	68
Unikátní lipidy a štruktúry membrán archaebaktérií E. Čuboňová a P. Šmigáň	75
Postupy izolace polyaromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenylů při jejich stanovení J. Mikošková, L. Čáp a K. Lemr	80
Hodnotení úspěšnosti laboratorních metod B. Balla, J. Mocák, E. Varmusová, D. Kavková a I. Tudík	86
Optimalizace analytických postupů pomocí Plackettova-Burmanova plánu M. Holík	92
Hans Hellmann: životní příběh vědce ve 20. století R. Zahradník	98
Pyridoxalfosfát – katalyzátor přeměn aminokyselin M. Marková a B. Králová	102
CHEMICKÝ PRŮMYSL	
Hodnocení popílku pomocí vyluhovacího testu „Toxicity characteristic leaching procedure“ J. Seidlerová, M. Nováčková a Z. Weiss	108
ZPRÁVY	113

ČÍSLO 3/2004

ÚVODNÍK	115
REFERÁTY	
Chemické vlastnosti, biologické účinky a metody detekce biologického oxidu dusnatého Z. Kupková a L. Beneš	116
Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii M. Miňaljevič, L. Strnad a O. Šebek	123
CHEMICKÝ PRŮMYSL	
Možnosti rozšíření programu pro simulaci chemických procesů J. Poživil a J. Chudoba	131
Teoretický výpočet vzniku metánu z komunálního odpadu P. Horbaj	137
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Krystalizace a skelný přechod kandytů vyrobených z isomaltu I. Šmídová, J. Čopíková, A. Sikora a M. Maryška	142
Účinek biskvartérnych amóniových solí na rast a metabolické procesy <i>Salmonella enterica</i> subspecies <i>enterica</i> sérovar Typhimurium DT104 T. Majtán, E. Majtánová a D. Mlynarčík	148
Studium stability <i>p</i>-aminofenolu jako dominantního rozkladného produktu paracetamolu L. Hanyšová, P. Kastner a J. Klimeš	152
RECENZE	157

NAHLÉDNUTÍ DO NOVÉ VERZE PROGRAMŮ Z KUCHYNĚ ACD/LABS

PAVEL DRAŠAR

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Na letošní výstavě Pittcon[®] 2004 se odehrálo slavnostní „vypuštění“ verze 8 známého balíku programů fy ACD/Labs. Prvé dodávky budou v květnu 2004. Ten, kdo si do té doby koupí předchozí verzi, dostane upgrade zdarma. Mezi základní atributy patří: *a)* rozšíření možností balíku, *b)* zvýšení počtu formátů originálních výrobců, který je importován, *c)* zpracování výsledků spřažených technik, *d)* rozmnožení předpovědních schopností.

Jako konkrétní případy uvedme: ACD/LC Simulator umožňuje nyní předpověď a vývin metod HPLC s optimalizací pH, ACD/MS Manager získal usnadněnou obsluhu a rozšířil počet strojů MS, jejichž formát přímo čte, ACD/Web Librarian znásobil faktor IT bezpečnosti pro komunikaci na webu, ACD/Name přidal možnost pojmenovávání anorganických a organometalických sloučenin, ACD/HNMR & CNMR Prediktory nabízejí zlepšené algoritmy pro přesnější předpověď. Podívejme se na některé součásti balíku:

Editor chemických struktur ACD/ChemSketch

Podporuje organometalické a anorganické sloučeniny s koordinačními a jinými specifickými vazbami. Umožňuje znázornit delokalizované struktury a správně je interpretovat, do periodické tabulky přibýly informace zajímavící spektroskopické odborníky, byla zdokonalena komunikace ve verzích ACD/ChemPalm & ACD/ChemPocket. U těchto aplikací se zlepšila bezpečnost autorizovaného přístupu k databázím a indexování databází. Encyklopedie ACD/Dictionary nyní obsahuje přes 120 000 triviálních chemických názvů a identifikátorů jako INN a USAN. Přibýlo 17000 hesel.

Chemické databáze, ACD/ChemFolder

Nová add-on technologie rozšiřuje významně funkčnost databáze, tvorbu zpráv, prohledávání, použití nomenklatury.

Chemická nomenklatura ACD/Name

Program byl rozšířen o nomenklaturu polymerů a polymerních struktur. Zahrnuty byly koordinační sloučeniny, neutrální a iontové sloučeniny, sloučeniny typu ferrocenu, porfyrinu, ftalokyaninu, porfyranzinu, forbinu, nukleotidů a nukleosidů. V podprogramu ACD/Name to Structure byla kromě výše zmíněných aspektů zdokonalena možnost použití názvů cyklických peptidů, přírodních látek s epoxidovým kruhem a rozšířena možnost použití triviálních a semisystematických názvů.

Balík pro fyzikální chemii PhysChem

ACD/LogD Suite a ACD/Solubility DB zvýšily rychlost výpočtu. Byl přidán program Assisted Multi-Generation (AMG) pro import až 999 struktur pro výpočet a možnost

počítat a prohlížet najednou predikované hodnoty. Databáze rozpuštěností nyní obsahuje přes 5000 údajů.

ACD/LogP DB získal podobně Assisted Multi-Generation (AMG) plus zahrnul do výpočtu volnou otáčivost vazeb (FRB). Bylo zdokonaleno zobrazení, komunikace a vyhledávání.

ACD/pKa DB je nyní až 10× rychlejší. I on má Assisted Multi-Generation (AMG). Byl doplněn algoritmus ACD/pKa Accuracy Extender.

ACD/PhysChem Batch je zrychlen 4×. Je kompatibilní s ACD/pKa Accuracy Extender.

Chromatografie

ACD/ChromGenius doplnil formáty OpenLynx, zlepšil výpočet souboru SD v módu Batch a zdokonalil použití Plate View. ACD/ChromManager & ACD/ChromProcessor nyní spolupracují s detektory s diodovým polem (PDA, DAD) a jejich záznamy. Importují i data s nepravidelnými mezerami. Je zdokonaleno zobrazení a interpretace dat. Databáze byla rozšířena, obsahuje přes 5300 HPLC, GC a CE záznamů. Byl doplněn ACD/Column Selector.

ACD/LC Simulator predikuje pKa analytu před vývojem metody. Byl zdokonalen nástroj „Suggest Gradient“ a možnost porovnání experimentálních chromatogramů v tabulkách.

ACD/Method Development Suite predikuje pKa analytu před vývojem metody a spolupracuje s detektory s diodovým polem. Vizualizace byla rozšířena o Contour Map, Dual Plots, Map and Plots a Aligned Plots. Umožňuje i srovnávání dat a ACD/Column Selector.

Spektroskopie a analytické techniky

NMR: ACD/1D NMR Manager & ACD/1D NMR Processor získaly komunikační schopnosti s rozšířeným spektrem strojů, umožňují „vendor-specific“ import dialog a zobrazování spekter před otevřením souboru, přenesení přiřazení mezi 1D a 2D spektry. Zdokonalen je i mechanismus integrace s tzv. „intelligent bucketing“. ACD/2D NMR Manager & ACD/2D NMR Processor získaly schopnost přenosu přiřazení mezi 2D spektrem a 1D či 2D experimentem, bucketing v 2D NMR spektrech a použití DEPT informace. ACD/2D NMR Predictor predikuje DEPT-edited 2D spektra, má zlepšenou predikci „coupled direct“ korelací. ACD/C a HNMR Predictory a ACD/C a HNMR DB mají zlepšené algoritmy a přesnost predikce. ACD/CNMR Predictor umožňuje i predikci závislou na rozpouštědle. Obě databáze vzrostly o více než 10 000 spekter a jejich prohledávání se zlepšilo.

ACD/Structure Elucidator automaticky určuje multiplacitu uhlíku. Nově je možnost omezit počet generovaných struktur či časového faktoru v generátoru CSB.

ACD/NNMR DB, ACD/FNMR DB a ACD/PNMR DB mají nyní pro N 8000+ struktur s 18,500+ chemickými posuny a 4400+ interakčními konstantami; pro F 13,800+; 29,300+; 20,600+ a pro P 22,600+; 28,200+ a 19,400+.

Hmotová spektrometrie, ACD/MS Fragmenter, má nové

možnosti tvorby zpráv, zapisuje schémata fragmentování a má rozšířený export dat. ACD/MS Manager & ACD/MS Processor mají větší počet filtrů na import, zdokonalené zacházení s chromatogramy obsahujícími hmotnostní informace, korelační analýzu, pracují s relativními retenčními časy a posunutými retenčními časy.

UV-IR. ACD/UV-IR Manager & ACD/UV-IR Processor podporují spřažené techniky, používají zdokonalený proces multivariantního rozlišení křivek SIMPLISMA. Zdokonalen je i mechanismus funkcí vibrační verifikace struktura-¹³C. Korekce základní čáry byla zlepšena.

ACD/Curve Manager & ACD/Curve Processor (manager a procesor pro přístroje neurčené fyzikální měřené hodnoty, jako např. CD). Umožňuje též použití pro spřažené techniky. Importuje i data Bruker AXS a PANalytical x-ray difrakce a formáty Enterprise Solutions a Software Integration.

ACD/Web Librarian

Podstatně rozšířil zobrazení analytických dat na rozhraní internetového prohlížeče. Podporuje nyní mnohostupňové reakce, kombinatoriální chemii, hledání struktur. Byla zlepšena bezpečnost IT, včetně bezpečného protokolu HTTPS a tzv. predetermined authentication. V balíku se objevily i produkty nové, které ještě nebylo možno zlepšit: ACD/Web Librarian Web Service, ACD/ChemCoder SDK a další, jako

ACD/MedChem Advisor

Balík programů a výpočetních nástrojů doplňujících chemickou expertizu medicínálních chemiků, který pomáhá rychle identifikovat chemicky relevantní modifikace sloučenin vedoucí k designu struktur s lepšími vlastnostmi ADME.

ACD/Workflow Manager

Designérský nástroj pro návrh logiky pracovních toků spojených se systémem „sample management“. Program vytváří formuláře pro dokumentaci informací o vzorku během jeho zpracování i tak, že je organizováno jeho automatické zpracování včetně analytických dat v integrovaném systému s použitím analytických databází přes ACD/Web Librarian a ACD/SpecManager SQL.

ACD/Automation Server

Analyzuje soubory se schopností nalézat nové a ty, u nichž uživatel změnil formát. Vytváří a synchronizuje databáze s novými informacemi a indexuje je. Inicjuje zpracování dat a jejich konverzi pomocí maker typu ACD/SpecManager. Vytváří automaticky databázi typu ACD/SpecManager z příslušného analytického přístroje.

Ze života chemických společností

FECS Lecture 2004 v ČR

Výkonný výbor FECS poctil ČSCH tím, že na její návrh zařadil mezi prestižní přednášky FECS Lecture 2004 i přednášku Josefa Michla: *Self-Assembly and Surface-Mounted Molecular Rotors*, kterou přednese na INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPRAMOLECULAR SCIENCE & TECHNOLOGY v Praze v září t.r. Podrobnosti na <http://www.csch.cz/icss/icss2004.htm>.

Asociace českých chemických společností

Asociace českých chemických společností (AČCHS, angl. Association of the Czech Chemical Societies) vznikla v roce 1998 na základě Smlouvy o zřízení AČCHS, kterou spolu uzavřely: Česká společnost chemická (ČSCH), Česká společnost průmyslové chemie (ČSPCH), Česká společnost chemického inženýrství (ČSCHI) a Český komitét pro chemii (ČKCH, česká přidružená organizace IUPAC). Asociace byla založena jako společný reprezentativní a koordinační orgán smluvních stran, který je bez právní subjektivity. Je to otevřený orgán, přístupný rozšíření o další organizace, spolky a právnické osoby s pozitivním vztahem k chemii. Předpokladem pro přistoupení je souhlas s obsahem smlouvy o vzniku Asociace z roku 1998. V roce 2002 se členem

AČCHS stala Ústřední komise chemické olympiády (ÚKCHO) a v roce 2003 byla zahájena spolupráce se Svazem chemického průmyslu (SCHP), který sdružuje zejména chemické výrobní podniky v ČR. Tiskovým orgánem Asociace se stal časopis Chemické listy.

Ideou stojící za založením AČCHS je předpoklad, že koordinací vybraných aktivit lze efektivněji dosáhnout společných cílů smluvních stran, především cílů v oblasti zvýšení znalostí odborné i laické veřejnosti o významu a přínosu chemie pro život v současném světě, o uplatnění chemie při ochraně životního prostředí a ekologicky udržitelného rozvoje společnosti, o jejím významu v oblastech školství, vzdělávání, vědy a výzkumu, při ochraně lidského zdraví, bezpečnosti práce v průmyslu, energetice, zemědělství, potravinářství, obchodu apod. Jedná se tedy o aktivity zaměřené na zvýšení pozitivního zájmu společnosti o chemii a zvýšení veřejné podpory chemie a technických disciplín vůbec. Prostředky, které ke splnění těchto úkolů AČCHS používá, jsou (i) propagace činnosti smluvních stran, (ii) koordinace odborných akcí a legislativního působení smluvních stran a (iii) koordinace a realizace publikační a popularizační činnosti v odborných časopisech a médiích.

Asociace iniciovala sérii jednání jejich zástupců s pracovníky a funkcionáři ministerstev (MŠMT, MPO, MZ,

MZd), z nichž vyplynulo několik návrhů na úpravy zákonů norem a také trvalá nabídka konzultací odborných otázek chemického charakteru pro orgány státní správy. AČCHS spolu se slovenskou partnerskou organizací (Asociácia chemických a farmaceutických spoločností) každoročně organizuje společné sjezdy, které se konají periodicky na Slovensku a v ČR. Minulý sjezd v roce 2003 se konal v Košicích, letošní se bude konat v Ostravě. Na těchto sjezdech se schází na 700 odborníků, kteří se zde seznamují s pokroky chemie doma i ve světě a nejmladší generace chemiků na nich získává cenné odborné zkušenosti a kontakty s kolegy z ostatních pracovišť. V rámci sjezdů se též konají plenární schůze členských organizací AČCHS.

Pod křídly Asociace pracují i odborné komise pro terminologii a české chemické názvosloví, které do českého jazyka převádějí nomenklaturní a terminologická doporučení vrcholové světové organizace chemiků, IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry, Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii). Tyto komise pracují v oborech anorganická chemie, organická a bioorga-

nická chemie a makromolekulární chemie. Do jejich činnosti patří i odborné konzultace pro legislativní orgány zaměřené na používání správné odborné terminologie a správných názvů chemických látek a procesů.

Orgány Asociace jsou Výbor AČCHS a Předseda AČCHS. Členové Výboru AČCHS jsou do této funkce jmenováni na dobu neurčitou svými mateřskými organizacemi, které je také z této funkce případně odvolávají. Funkce Předsedy AČCHS je obsazována na základě rotačního principu; v této funkci s funkčním obdobím 1 rok se zástupci členských společností periodicky střídají podle pořadí, které bylo stanoveno na prvním jednání Výboru tak, aby každá smluvní strana byla postupně zastoupena při výkonu této funkce. V současné době je předsedou AČCHS Prof. Dr. Jiří Vohlídal (ČKCH) vohlidal@natur.cuni.cz, tel. 221 951 310 a jeho zástupci (místopředsedy AČCHS) jsou dva poslední bývalí předsedové: doc. Dr. Pavel Drašar (ČSCH) Pavel.Drasar@vscht.cz resp. drasar@uochb.cas.cz a Dr. Ing. Tomáš Míšek (ČSCHI) misek@csvts.cz.

Jiří Vohlídal a Pavel Drašar

Z vědeckých, odborných a zahraničních společností

Ústřední kolo jubilejního 40. ročníku Chemické olympiády

Nejvyšší soutěž Chemické olympiády v jejím letošním jubilejním ročníku se uskutečnila na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Ústřední kolo proběhlo ve dnech 26. – 29. ledna 2004 pod záštitou primátora statutárního města Zlína Mgr. Tomáše Úlehly a rektora Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně prof. Ing. Petra Sáhy, CSc. Akci podpořili Isabela a Alfred Baderovi; Asociace českých chemických společností; National Geographic; Vesmír, s.r.o., Praha; Barum Continental, s.r.o., Otrokovice; Hotel Garní, Zlín; AliaChem, a.s, o.z. Fatra Napajedla; Magistrát města Zlína a Krajský úřad Zlín.

Stejně jako v minulých ročnících proběhly v ústředním kole soutěže v nejvyšších kategoriích Chemické olympiády, tj. v kategorii A určené pro studenty gymnázií a v kategorii E, která je určena studentům středních průmyslových škol s chemickým zaměřením. V kategorii A se utkalo 36 soutěžících ze všech krajů, a to sedm ze Středočeského, po čtyřech z Jihočeského, Karlovarského a Prahy, po třech z Královéhradeckého a Pardubického, po dvou z Moravskoslezského, Olomouckého a Plzeňského, a po jednom z Jihomoravského, Libereckého, Zlínského, Ústeckého a Vysočiny. V kategorii E soutěžilo pět studentů, po jednom soutěžícím ze Střední průmyslové školy keramické v Bečyni, ze Střední průmyslové školy chemické v Brně, ze Střední průmyslové školy v Hranicích, ze Střední průmyslové školy chemické akademika Heyrovského v Ostravě – Zábřehu a ze Střední průmyslové školy v Pardubicích.

V pondělí 26. ledna bylo ústřední kolo 40. ročníku Chemické olympiády slavnostně zahájeno v obřadní síni zlínské

radnice. Na zahájení vystoupili s krátkými projevy k soutěžícím náměstkyně primátora statutárního města Zlína Irena Ondrová, rektor UTB prof. Sába, děkan hostitelské Fakulty technologické prof. Ing. Josef Šimoník, CSc., předseda ČSCH prof. MUDr. RNDr. Vilím Šimánek, DrSc., generální ředitel odštěpného závodu Fatra a.s. Aliachem v Napajedlích Ing. Jaroslav Toufar, profesor Fakulty technologické, laureát mezinárodního ocenění Rolex Awards for Enterprise, prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc. a předseda Ústřední komise chemické olympiády RNDr. Karel Lichtenberg, CSc. Dále se zahájení zúčastnili náměstek hejtmana Zlínského kraje Ing. Michal Hanačík, vedoucí Oddělení mládeže a sportu Odboru školství, mládeže a sportu Krajského úřadu ve Zlíně Mgr. Ing. Jarmila Gabrielová spolu s referentkou pro soutěže, olympiády a volnočasové aktivity Mgr. Ludmilou Ševečkovou, členové Ústřední komise Chemické olympiády a pracovníci Fakulty technologické, kteří se podíleli na přípravě a zajištění průběhu ústředního kola. Součástí slavnostního zahájení bylo vystoupení pěveckého komorního souboru studentů Gymnázia T. G. Masaryka ve Vsetíně.

V následujících dvou dnech probíhala vlastní soutěž – v úterý společná teoretická část, ve středu dopoledne společná praktická část a ve středu odpoledne doplňková úloha praktické části v kategorii E. V teoretické části soutěžící řešili úlohy z anorganické chemie, organické chemie, fyzikální chemie a z biochemie. Úlohy v praktické části byly z chemie analytické. Zadání i řešení všech úloh je zveřejněno na <http://natur.cuni.cz/cho/>.

V kategorii A mohli soutěžící získat do celkového hodnocení 60 bodů v teoretické části a 40 bodů v praktické části.



Foto vpravo: vítězové 40. ročníku CHO zleva: O. Sedláček, T. Mikulka, M. Babuněk, O. Zemek, E. Pluhařová

Foto vlevo: Tomáš Baťa, Dr. h.c. v rozhovoru s RNDr. Karlem Lichtenbergem, CSc.

foto K. Ventura

Nejlepšího výsledku v teoretické části dosáhla, stejně jako v minulých dvou ročnících, Eva Pluhařová z gymnázia v Ostrově ziskem 58,25 bodu, která v praktické části obsadila druhé místo ziskem 38 bodů a s celkovým ziskem 96,25 bodu se stala absolutní vítězkou. Nejlepšího výsledku v praktické části, plných 40 bodů, dosáhl Ondřej Sedláček z Gymnázia v Uherském Hradišti, Velehradské ulici, který v teoretické části obsadil druhé místo ziskem 48,25 bodu a v celkovém hodnocení skončil s 88,25 bodu rovněž na druhém místě. Na dalších třech místech se umístili: Ondřej Zemek z gymnázia v Českých Budějovicích, Jírovcově ulici (76,75 b.), Tomáš Mikulka z Klvaňova gymnázia v Kyjově (76,25 b.) a David Beneš z gymnázia v Praze 5, Zborovské ulici (75,55 b.). Průměrný bodový zisk soutěžících v kategorii A byl 53,04 bodu z maximálně dosažitelných 100 bodů.

V kategorii E bylo celkové bodové hodnocení soutěžících vypočítáno jako průměr jeho úspěšnosti vyjádřených v procentech v teoretické části a v celé praktické části. Svě loňské vítězství v ústředním kole Chemické olympiády zopakoval Mario Babuněk ze Střední průmyslové školy v Hranicích ziskem 76,56 bodu. Na druhém místě skončila Michaela Crhová ze Střední průmyslové školy v Pardubicích s 56,96 bodu a třetí místo obsadil Jan Březina ze Střední průmyslové školy chemické v Brně s 51,82 bodu. Průměrný bodový zisk soutěžících v kategorii E byl 44,10 bodu z maximálně dosažitelných 100 bodů.

Po skončení teoretické části, v úterý odpoledne, si soutěžící prohlédli expozici Obuvnického muzea ve Zlíně. Prohlídka byla doplněna přednáškou o novodobé historii Zlína a o jeho funkcionalistické architektuře. Ve středu odpoledne, kdy soutěžící kategorie E vypracovávali doplňkovou úlohu

praktické části soutěže, soutěžící kategorie A absolvovali exkurzi do závodu Fatra v Napajedlích. Na středu večer byla pro všechny soutěžící i funkcionáře zajištěna návštěva divadelního představení v Divádelku v klubu Městského divadla ve Zlíně.

Ve čtvrtek 29. ledna dopoledne se konalo vyhlášení výsledků soutěže s předáním cen úspěšným soutěžícím, po němž následoval závěr celé akce. Důstojný a příjemný prostor pro děj posledního dne ústředního kola Chemické olympiády poskytla ve svém sídle, Baťově vile, Nadace Tomáše Bati, která se hlásí k poslání „Podporou kultury, vzdělání a mládeže rozvíjet hodnoty společnosti a podnikatelského ducha, díky kterému se jméno Baťa stalo slavným“. Vítězové obou kategorií převzali ceny z rukou předsedy Správní rady Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně Tomáše Bati, dr.h.c. Nejlepší soutěžící obdrželi tradičně věcné ceny (zejména odborné knihy a časopisy) věnované sponzory, předplatné časopisu Chemické listy, které věnovala Česká společnost chemická, a podobně jako loni dostali nejlepší soutěžící a učitelé, kteří se o jejich úspěch zasloužili, peněžitou cenu věnovanou manželí Isabelou a Alfredem Baderovými.

V závěru předseda Ústřední komise Chemické olympiády RNDr. Karel Lichtenberg, CSc. vyslovil uznání pracovníkům Fakulty technologické UTB, kteří bezvadně zajistili regulérní podmínky pro soutěž, v průběhu ústředního kola Chemické olympiády účinně napomáhali jeho zdárnému uskutečnění a vynasazili se vytvořit i příjemné prostředí jak pro soutěžící, tak pro členy Ústřední komise Chemické olympiády. K příjemné atmosféře, která doprovázela účastníky po čtyři dny, přispělo i velmi pěkné ubytování v hotelu Garni v centru Zlína. Dr. Lichtenberg předal diplomy pracovníci děkanátu fakulty Mgr. Pavle Čelůstkové, Fakultě

technologické UTB a Ústavu technologie životního prostředí a chemie FT UTB.

Pro řadu soutěžících letošní ročník Chemické olympiády ústředním kolem neskončil, neboť se mohou ještě ucházet o účast v mezinárodním klání. Ve dnech 22. – 27. března 2004 bude pozváno prvních patnáct nejúspěšnějších z kategorie A na první (teoretické) soustředění. Z nich bude vybráno podle výsledků závěrečného testu osm adeptů na druhé (praktické) soustředění, které proběhne v druhé polovině dubna. Tam z nich budou vybráni čtyři nejúspěšnější do letošní Mezinárodní chemické olympiády, která se uskuteční ve dnech 18. – 27. července v německém Kielu. Budou je doprovázet dva mentoři. V minulých letech dosáhla v této mezinárodní soutěži řada studentů z České republiky i z dřívějšího Československa velmi pěkného umístění. Loni v Athenách, kde se utkalo 232 soutěžících z 59 zemí, získali Eva Pluhařová z gymnázia v Ostrově (letošní vítězka ústředního kola v kategorii A), Ondřej Sedláček z gymnázia v Uherském Hradišti (2. místo v letošním ústředním kole v kategorii A) a Marek Sobotka z Gymnázia a střední pedagogické školy v Liberci stříbrné medaile, čtvrtý z našich reprezentantů, Tomáš Míkulka z Klvaňova gymnázia v Kyjově (4. místo v letošním ústředním kole v kategorii A) získal medaili bronzovou.

Není sporu, že příprava žáků a studentů na tyto soutěže je pro ně vysoce užitečnou náplní volného času úzce navazující na práci ve škole, přičemž u řady z nich vede jak k posílení nadšení pro studium chemie, tak k vytvoření předpokladů k dosažení vynikajících studijních výsledků a odborné úrovni při studiu na vyšších stupních škol. Proto vysoké školy s chemickými studijními programy Chemickou olympiádu podporují. Fakulta technologická UTB, která byla letos podruhé hostitelkou ústředního kola (poprvé tehdejší Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově VUT v Brně v roce 1987), umožňuje ve svých prostorách také konání krajských kol v kategoriích A, B, C a E a poskytuje pro ně materiální zajištění. Svým budoucím studentům prvního ročníku, kteří byli úspěšní v chemické olympiádě, nabízí Fakulta technologická stipendium.

U zrodu chemické olympiády stáli zanícení učitelé chemie, kteří počátkem šedesátých let začali organizovat soutěže na školách a posléze v okresech a krajích. Z Československa vyšla také iniciativa ke konání Mezinárodní chemické olympiády, jejíž první ročník se konal v roce 1968 v Praze a letos se uskuteční již po třicáté šesté. Více informací z historie lze nalézt na <http://natur.cuni.cz/cho/>. Úspěšné řešení úloh, které se neomezuje na osnovami předepsanou látku, předpokládá nemalou samostatnou přípravu a klade také zvýšené nároky na práci učitelů, bez jejichž pomoci se soutěžící neobejdou. Rozvoj školského systému, dosavadní soustavná a cílevědomá práce s talentovanými mladými lidmi a také vazba na mezinárodní soutěže vedly v průběhu let k podstatnému nárůstu náročnosti úloh, a tím i k nárůstu náročnosti práce učitelů. Učitelům, kteří se podílejí na organizaci Chemické olympiády na všech úrovních a věnují péči přípravě žáků a studentů, patří kromě díky a uznání také přání, aby v této nelehké práci organizační i pedagogické nacházeli také vlastní potěšení. Počty soutěžících v krajských kolech v kategorii

A nebývají však ve stejném poměru k počtu studentů ve všech krajích a podobně je to s počty soutěžících postupujících do ústředního kola. Je mým přáním, aby školní kola Chemické olympiády byla pořádána na více gymnáziích a více učitelů získalo zájem o tuto prospěšnou práci se studenty, zejména v krajích, které zatím zůstávají pozadu. Popularizaci Chemické olympiády a Mezinárodní chemické olympiády v celé komunitě českých chemiků by mohlo prospět zveřejnění podrobného článku z pera povolaného autora v tomto časopise o jejich historii, o dosavadních zkušenostech z nich a hlavně o jejich významu.

Děk patří všem sponzorům, bez jejichž přispění by uskutečnění letošního ústředního kola Chemické olympiády nebylo možné, a také představitelům statutárního města Zlína a Zlínského kraje za jejich pozornost a podporu.

Stanislav Kafka

Předání Ceny Shimadzu 2003

Ocenění za práci „Využití spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií pro stanovení a studium kanabinoidů v tělních tekutinách“ – Cenu Shimadzu 2003 převzala 25. listopadu 2003 v reprezentačních prostorách Univerzity Palackého v Olomouci doktorandka Katedry analytické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice **Ing. Barbora Maralíková**. Slavnostního aktu se zúčastnil předseda ČSCH profesor Vilím Šimánek, představitel firmy a další hosté. Jednalo se již o pátý ročník této ceny, která je vyhlášována firmou Shimadzu Praha a Českou společností chemickou a jejímž cílem je oslovit a motivovat mladé vědecké pracovníky.

Cílem prezentované práce bylo vyvinout LC/MS/MS metodu vhodnou pro stanovení tří nejvýznamnějších kanabinoidů: Δ^9 -tetrahydrokanabinolu, 11-hydroxy- Δ^9 -tetrahydro-



Laureátka Ing. Barbora Maralíková, předseda ČSCH prof. MUDr. RNDr. Vilím Šimánek, DrSc., představitel Shimadzu Handels GmbH Austria pan Robert Kaubek a zástupce japonské ambasády pan Kuniomi Sasaki

Foto K. Ventura

kanabinolu a 11-nor- Δ^9 -tetrahydrokanabinol-9-karboxylové kyseliny v krevní plazmě, popř. moči a dále ověřit možnost jejího použití pro reálné vzorky. Předložená metoda je jednoduchá, rychlá a dostatečně citlivá. Na rozdíl od GC-MS, která je používána pro většinu rutinních stanovení, nevyžaduje derivatizaci a analýza je také výrazně kratší. Na příkladech je ukázána možnost využití pro studium metabolismu kanabinoidů a vhodnost pro rutinní využití pro toxikologické analýzy.

kologické analýzy.

Před námi je šestý ročník a zároveň výzva pro všechny, kteří řeší zajímavý chemický problém – využívají libovolnou instrumentálně analytickou techniku a v roce 2004 nepřekročí třicet let. Další informace je možné najít např. v Průvodci pro členy České společnosti chemické.

Karel Ventura

Evropský koutek

Announcement of the Ignaz L. Lieben Award

1. History: In 1862 Ignaz L. Lieben instituted the award bearing his name. He intended it to be awarded in perpetuity by the Imperial Academy of Science, the predecessor of the Austrian Academy of Sciences (AAS). It was, however, terminated by the National Socialists in 1938. The Ignaz L. Lieben Award has now been re-established by Drs. Isabel and Alfred Bader.
2. Requirements and Qualifications: Eligible candidates for the Ignaz L. Lieben Award are scientists working on a permanent base in Austria, Bosnia-Herzegovina, Croatia, the Czech Republic, Hungary, Slovakia or Slovenia, not older than 36 (for applicants who interrupted their scientific work for reasons of childcare this limit is raised by four years) who have completed their doctorate and have made outstanding achievements in scientific research. AAS and the Academies of Sciences of the countries listed above may propose candidates, and scientists may apply themselves, but no full member of any academy is eligible.
3. Fields of Research: The Ignaz L. Lieben Award is granted to young scientists who have demonstrated the ability to contribute significantly to the fields of molecular biology, chemistry or physics.
4. Payment: The Ignaz L. Lieben Award amounts to \$ 18000,--

5. Acceptance: Each year, the winner of the Ignaz L. Lieben Award is chosen by the Ignaz L. Lieben Award Committee. In autumn of each year the recipient is honoured in an award ceremony at the Austrian Academy of Sciences.

6. Terms of Application: Applications are to be submitted to the Austrian Academy of Sciences. Applicants are free to apply for awards from other institutions, they are, however, obliged to inform the Office for Grants and Awards of the Austrian Academy of Sciences. Three copies of the required documents should be submitted to the Austrian Academy of Sciences by April 15 of each year (date as postmark).

Documents Required for Application: Online application form, Letter of nomination (optional), CV, List of publications, A selection of the most important publications (not more than five).

Contact and further information: Dr. Lottelis Moser Austrian Academy of Sciences, Office for Grants & Awards, A-1010 Vienna, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, Phone: +43-1/ 51 581/1207, Fax: +43-1/ 51 581/1264, E-Mail: lmoser@oeaw.ac.at, http://www.oeaw.ac.at/stipref/frame_lieben.html.

Jiří Damborský

Střípky a klípky o světových chemících

Výročí otce atomové bomby

Před sto lety 22. dubna 1904 se v New Yorku narodil americký fyzik Julius (Jacob) Robert Oppenheimer, jehož jméno je nejširší veřejnosti známo v souvislosti s vývojem první atomové pumy. Zabýval se kvantovou mechanikou, kosmickým zářením, interakcemi elektronů a neutronů s atomovým jádrem, propočítal model neutronové hvězdy. Společně s italským vědcem Enrico Fermim bombardovali v polovině třicátých let minulého století atomová jádra neutrony, což představovalo jeden z kroků k realizaci první řetězové reakce. S dánským fyzikem Nielsem Bohrem rozpracovali teorii dvouatomových molekul a podali výklad

reakce, vznikající při srážce deuteronu s atomovým jádrem.

Za druhé světové války vedl od roku 1943 ve středisku výzkumu jaderné energie v nevadském Los Alamos práce na výrobě atomové zbraně. Nakonec stál nejen před soudem vlastního svědomí („Co jsme dělali, byla práce ďáblová. A tedy se vracíme ke svým vlastním úkolům“ řekl těsně po válce), ale i před justicí skutečnou. Jeho pozdější poválečné záporné stanovisko k vývoji vodíkové bomby, nařčení z tzv. neamerické činnosti a ze sympatií ke komunismu vedlo v období let studené války na jaře roku 1954 k vyšetřování bezpečnostním výborem vládní Komise pro atomovou energii, jehož verdikt přes potvrzení loajality vůči USA znamenal

vlastně vyslovení nedůvěry a zavřel mu přístup ke všemu, co souviselo s jaderným výzkumem. Oficiálně byl rehabilitován v roce 1963. To všechno se stalo předmětem řady spekulací, publicistických studií i dramatického zpracování podivných Oppenheimerových životních osudů, majících tolik společného s Goethovým Faustem. Takových, jejichž celoživotním

výsledkem byl ve svých důsledcích vynález zkázy.

Později působil profesor Oppenheimer až do své předčasné smrti v roce 1967 jako ředitel Ústavu pro pokročilé bádání při univerzitě v Princetonu.

Bohumil Tesařík

Knihy

Nová publikace k rozšíření všeobecných znalostí o plynárenském oboru

Používání plynu má v naší zemi dlouholetou tradici a je v současné době neodmyslitelnou součástí národního hospodářství a vybavení domácností. Počátky českého plynárenství lze datovat do první poloviny 19. století, konkrétně do roku 1844, kdy byla mezi obcí pražskou a Vratislavskou plynárenskou společností uzavřena smlouva na výstavbu plynárny v Praze, která byla uvedena do provozu v roce 1847 v Karlíně. Výroba svítíplynu, tehdy orientovaná prakticky výlučně na za jištění provozu dvou stovek pouličních lamp, byla založena na karbonizaci černého uhlí. Mohutný rozvoj plynárenství nastal, ve všech odběratelských kategoriích, s příchodem éry zemního plynu zhruba před třiceti lety. Jeho těžba dosáhla v současné době ve světě obrovských rozměrů a zásluhou geologických průzkumů jsou zásoby odhadovány na několik desítek let. Je prakticky použitelný všude v domácnostech, dílnách, drobných živnostenských a ve velkých průmyslových podnicích. Vytápění, příprava teplé užitkové vody, chlazení a příprava pokrmů s užitím plynu jsou dnes běžné v milionech domácností. V průmyslu je používán jako zdroj tepla pro technologické procesy, ale i jako primární palivo pro výrobu elektrické energie. Ve srovnání s uhlím a topnými oleji odpadá zásluhou široké přepravní sítě plynovodů železniční a silniční přeprava, stejně jako skladování u odběratelů. Není pouze palivem ekonomickým, ale je nutno velmi příznivě hodnotit jeho ekologický přínos, neboť při spalování vzniká nejméně škodlivých emisí a oxidu uhličitého („skleníkového plynu“).

Při rozvodu a používání hořlavých plynů se však vzhledem k jejich vlastnostem vyžaduje striktní dodržování bez-

pečnostních zásad i odborných znalostí nejen u pracovníků, kteří zřizují plynová zařízení, provozují je a opravují, ale zásady správné obsluhy a údržby musí znát všichni i uživatelé. Záměrem nové publikace Ing. Jiřího Pertlíka *Instalace zařízení pro rozvod a použití plynu* (GAS, Říčany u Prahy 2003, 1. vyd., 264 str.) je přispět k rozšíření všeobecné i speciální znalosti celého plynárenského oboru. Těm, kteří dlouhodobě sledují odbornou plynárenskou literaturu, je jméno autora dobře známo díky jeho mnohaletým publikačním aktivitám (více než desítky monografií a dalších tisků v odborných časopisech), což platí také o spoluautorovi pasáže o plynových spotřebičích Ing. Josefu Fíkovi.

V patnácti kapitolách (1. Historie plynárenství, 2. Látky v plynném, kapalném a tuhém skupenství, 3. Vlastnosti zemního plynu, propanu, butanu a jejich směsí, 4. Doprava a rozvod plynu, 5. Odběrná plynová zařízení, 6. Zásobování LPG, 7. Měření provozních parametrů, 8. Plynové spotřebiče, 9. Použití plynu v dopravě, 10. Odvod spalin od plynových spotřebičů, 11. Zřizování plynových zařízení, provoz, dozor a kvalifikace pracovníků, 12. Provádění inspekcí (kontrol) podle obecně platných předpisů, technických norem a pravidel, 13. Ochrana plynových zařízení proti korozi, 14. Opravářské a údržbářské práce a 15. Přehled platných předpisů a další odborné literatury) najdou čtenáři všechny potřebné základní údaje jak teoretického, tak praktického zaměření, vztahující se k současnému stavu plynárenské techniky i souvisejících oborů (automatizace a regulace, doprava, stavebnictví, elektrotechnika, ochrana proti korozi, bezpečnost a hygiena práce, ochrana životního prostředí, legislativa aj.).

Bohumil Tesařík

Aprílový klub

Špatně rozpuštěné krystaly

Zarazil mne článek z reklamního časopisu Šťastný život, číslo 1/2004, str. 14. Propagují tam Koenzym Q 10 a píšou o výrobcích s různou biodostupností následující moudra: „Když se Q 10 nalije do sklenice jedlého oleje a zamíchá, prášek se rozpustí. Jak dobře se Q 10 rozpustí, také záleží na druhu použitého oleje a jeho teplotě. V tom je příčina rozdíl-

né vstřebatelnosti. Kdybyste chtěli vidět rozdíl, museli byste se podívat na roztok mikroskopem, ale pak by vám bylo rázem vše jasné. Když se Q 10 optimálně rozpustí, přetransformuje se do krystalů pravidelných tvarů. Krystaly špatně rozpuštěného koenzymu jsou velké nepravidelné a bez tvaru.“ Není to nádherna?

Ladislav Cvak

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/> a <http://www.csch.cz/akce9909.htm>. Pokud má některý čtenář potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

vaQum, 2. Mezinárodní veletrh vakuové techniky

Již podruhé je Magdeburg místem setkání firem z „Východu a Západu“ nabízejících a užívajících vakuovou techniku. Od 25. do 27. května se ve výstavních halách koná veletrh vaQum 2004, který je dosud jediným samostatným odborným veletrhem vakuové techniky a jejího využití v Evropě. Oblasti vystavování zahrnují celý obor vakuové techniky a jejího využití. Kromě samotného vystavování jednotlivých společností vakuového průmyslu informují semináře o nejnovějších trendech vakuové techniky. Na veletrhu vaQum, který je v Evropě jedinečným, budou představeny možnosti nejnovější techniky vakuového průmyslu. Město Magdeburg, které je rodištěm a působištěm Otty von Guericke (který se jako Magdeburský starosta stal před více než 400 lety zakladatelem vakuové techniky), se tak v květnu na tři dny stane barometrem trendů vakuové techniky.

Řada setkání bude zahájena dne 25. května „workshopem“ s názvem „Komponenty, přístroje a technologie pro úpravu povrchů“. Těžištěm semináře bude přednáška Dr. Urse Wälschliho a pana Martina Wueesta ze společnosti Inficon AG z Lichtenštejnska se zaměřením na „Průmyslový ionizační měřič tlaku“, který je ve vakuovém průmyslu klasickým přístrojem. Již v počátcích vývoje vědeckého a technického vakua se tento typ měření tlaku používal při charakterizování vakua. V uplynulých letech se v průmyslové technice měření tlaku častěji nasazují tzv. kombinované senzory, které obsahují kombinaci ionizačního měřiče tlaku a senzorů na měření tlaku. Tyto senzory překonávají množství nevýhod klasického způsobu, který pro měření vakua využívá několik samostatných senzorů.

V následujícím semináři s názvem „Vlastnosti a využití materiálů s modifikovanými povrchy“, který je na programu 26. května vystoupí mezi jinými profesor Günter Bräuer z Fraunhofer Gesellschaft s příspěvkem o aktuálním vývoji vakuové techniky pro úpravu povrchů. Jeho přednáška ozřejmuje aktuální stav jako i budoucí trendy v této problematice. Mnoho produktů běžného života jako počítače, kompaktní disky nebo zasklívání budov s použitím úsporných technologií, které šetří energii, by nemohly existovat bez vrstvouvací techniky založené na plazmě.

V semináři „Měření, řízení a regulace tlaku a toku plynu“, který je plánován na 26. května bude pan Dr. Karl Jouston z Fyzikálně-technického ústavu Spolkové republiky Německo, přednášet o přesnosti vakuového měření. Přednáška je zaměřená na možnosti dosahování maximálně přesných měření za pomoci vakuové techniky, jako i na upozornění, jak je možné se při měření vyhnout chybám. „Spektrometry na měření množství, jako senzor a metoda pro napojení dal-

ších senzorů“ je téma Dr. Petra Hofmanna z MKS Instruments Deutschland GmbH, Mnichov, který odbornému publiku představí produkt „e-Vision TM Serie“ od té samé společnosti, který je ve své produktové skupině prvním spektrometrem na měření množství, schopný pracovat i v rámci internetu a intranetu. Tento produkt je vybaven připojením k ethernetu a integrovaným web-serverem, čímž je umožněno připojení na každou TCP/IP síť, včetně internetu. Profesor Leonid N. Rozanov z Technické Univerzity v Sankt Peterburgu bude přednášet o možnostech využití vakua při hledání trhlin a prasklin a o vývoji této technologie v Rusku. Teto problematice se věnuje i Dipl.-Fyzik Werner Große Bley ze společnosti Inficon AG, Kolín. Speciálně bude hovořit o zkouškách těsnění za pomoci helia jako vakuového postupu. Tyto postupy jsou významné především při vakuových procesech v průmyslu polovodičů. Budou také představeny rozhodující trendy nové skupiny produktů pro detekci trhlin a prasklin za pomoci helia. Pan A. Kromka ze Slovenské vakuové společnosti, Bratislava, obohatí odborný program o přednášku na téma HF CVD Technologie pro výrobu diamantových vrstev.

Následující setkání dne 27. května se zabývá tématem „Přístroje a postupy pro výrobu vakua, komponenty pro vakuové přístroje a vakuové technologie“. Dipl.-Fyzik Karl-Heinz Bernhard ze společnosti Pfeiffer Vacuum GmbH, Aßlar, přednáší o svých zkušenostech s měřením sacích schopností přístrojů. Speciálně se věnuje problému standardizace. Společnost ISO TC 112 (Technical Committee – Vacuum Technology) stanovila novou strukturu norem pro vakuové pumpy. Podle těchto norem se výsledky měření za pomoci vakuových pump přepíší do bazické podoby. V rámci tohoto workshopu vystoupí ještě pan Dr. Hedbávný z České vakuové společnosti s přednáškou na téma „Triodové iontové getrovací vývěvy“.

Vystavovatelé a odborníci z řad návštěvníků, mají možnost zúčastnit se podniku s názvem „Evropská burza kontaktů“, na které se mohou informovat o aktuálních technologiích a inovačních trendech. Kromě toho mohou sami vystavovatelé a uživatelé nabídnout vlastní nejnovější inovace, a tak navázat nové kontakty s potenciálními partnery nejen z Evropy, ale i ze Spojených států a Singapuru.

Jako nový servis pro návštěvníky z odborné veřejnosti je připravena „Online-Registrace“, na URL <http://cz.vaqum.com/index/registrierung>, kde se od této chvíle mohou návštěvníci zaregistrovat. Bez dodatečných nákladů si každý návštěvník může objednat svou vstupenku, která mu bude zaslána poštou.

Všechno co potřebujete vědět: <http://cz.vaqum.com>. Výstaviště se nachází ve východní části Magdeburgu. Nejrychleji se k nám dostanete po dálnicích A 2 a A 14 – směr Magdeburg. Kontakt MESSE MAGDEBURG, Sebastian Pöttsch, tel.: 0391 / 8 86–29 91, fax: 0391 / 8 86–29 34, e-mail: info@messe-magdeburg.de

Sebastian Pöttsch

Odborná setkání

XXXV. Symposium o katalýze

Ve dnech 3. a 4. listopadu 2003 se v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, konalo XXXV. Symposium o katalýze. Cílem tohoto tradičního katalytického Symposia je setkání odborníků z oblasti katalýzy a blízkých oborů z České a Slovenské republiky.

Odborný program Symposia se skládal ze 4 plenárních přednášek, 16 krátkých sdělení a 38 posterů. V rámci XXXV. Symposia proběhla již potřetí soutěž nejlepších studentů doktorandských studijních programů o Cenu katalýzy organizovaná Odbornou skupinou katalýzy při České společnosti chemické. Letošního Symposia se zúčastnilo 105 odborníků, včetně 22 ze zahraničí.

Úvodní plenární přednášku přednesla Dr. Svetlana Mintova z Univerzity Ludwiga Maximiliana z Mnichova, ve které se zaměřila na možnosti studia přípravy nanočástic zeolitů, jejich charakterizaci pomocí různých experimentálních technik a následné využití např. v katalýze. Prof. Cyril T. O'Connor (Univerzita Kapské Město) ukázal nové možnosti využití zeolitických katalyzátorů pro cílenou syntézu kresolů a xylenolů. Využití přechodových kovů při tvorbě C-N, C-S a C-P vazeb v organických sloučeninách pro cílenou přípravu nových sloučenin shrnula prof. Irina I. Beletskaya (Státní univerzita Moskva) a prof. Jiří Vohlídal (Přírodovědecká fakulta, Praha) zhodnotil možnosti nových typů katalyzátorů na bázi rhodia pro přípravu speciálních typů polymerů.

V rámci XXXV. Symposia o katalýze byla opět udělena Cena za katalýzu, kterou uděluje Odborná skupina katalýzy nejlepšímu doktorandovi, zabývajícímu se tematikou katalýzy. Letošního ročníku se zúčastnilo 6 studentů z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského v Praze a z Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Příspěvky studentů hodnotila mezinárodní komise, skládající se ze zahraničních hostů konference (prof. Beletskaya, prof. O'Connor, prof. Hronec, Dr. Sastre). Všechny přednesené příspěvky měly vynikající úroveň, takže pro komisi nebylo snadné vybrat vítěze. Nakonec komise rozhodla, že nositelem Ceny katalýzy za rok 2003 se stala Ing. Pavla Prokešová z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, AV ČR, v Praze (školitel: doc. Jiří Čejka) za práci „Syntéza nových typů mikro/mesoporézních kompozitních materiálů“. Kromě nové nositelky Ceny katalýzy ocenila komise Ing. Gabrielu Košovou ze stejného ústavu za příspěvek na téma „Nové typy organických templátů pro syntézu zeolitů“.

Je mou milou povinností poděkovat následujícím firmám (Borsodchem MCHZ, Ostrava; DEZA a.s., Valašské Meziříčí; Sigma-Aldrich, Praha; Eurosupport Manufacturing Czechia, Litvínov a Safina, a.s., Praha) za jejich pomoc při organizaci této soutěže a celého Symposia.

XXXVI. Symposium o katalýze se bude konat 8. – 9.

listopadu 2004 v Praze. Zájemci mohou nalézt příslušné informace na adrese <http://www.jh-inst.cas.cz/~catsymp>.

Jiří Čejka

8. Mezioborová česko-slovenská toxikologická konference

V Praze v Lékařském domě se konala 8. mezioborová česko-slovenská toxikologická konference ve dnech 3. – 5. září 2003. Konferenci organizovala odborná skupina analytické toxikologie ČSCH. Spoluorganizace odborné skupiny analytické toxikologie ČSCH s toxikologickou sekci Společnosti pro experimentální a klinickou farmakologii a toxikologii České lékařské společnosti JEP se ukázala jako velmi efektivní. Na konání se spoluúčastnila toxikologická sekce Slovenské farmakologické společnosti, Slovenské lékařské společnosti, Státní zdravotní ústav, Ústav experimentální farmakologie SAV v Bratislavě a Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze. Příspěvky byly všechny předneseny ústně a bohatá diskuse se přenesla do přestávek. Čestnou přednášku přednesla prof. Helena Rašková na téma „Překvapení, omyly, opomenutí a zapomenutí v toxikologii“ se spoluautory Zdeňkem Zídkem a Františkem Perlíkem.

Příspěvky zájemců, a těch je většina zúčastněných, budou publikovány v Central European Journal of Public Health. Celkem zaznělo 56 příspěvků v češtině a slovenštině, počet účastníků byl 92. Asi třetina účastníků byla ze Slovenska. Příspěvky byly předneseny v sekcích: předklinická a klinická toxikologie, experimentální toxikologie, průmyslová toxikologie, oxidační stres, radikály a antioxidanty, cholinergní interakce a analytická toxikologie.

Úvodem byla přednáška o validaci a kontrole kvality testů a pokusů toxikologického a farmakologického charakteru. Většina prezentací se týkala analytické toxikologie. Byly prezentovány chromatografické techniky pro stanovení analytů v biologických materiálech pro účely soudní nebo průmyslové toxikologie. Dále to byly techniky testování toxicity jak *in vivo* (experimentální testování toxicity v pokusech, jako je jednogenerační studie a subchronická toxicita u potkanů, metody testování fototoxicity), tak *in vitro* (testování akutní toxicity na nitěnkách *Tubifex tubifex*, dechový test s aminopyrinem pro hodnocení hepatotoxicity při expozici tetrachlormethanu). Epidemiologické studie byly zastoupeny přehledem lékových intoxikací s fatálním zakončením, epidemiologickou studií otrav u dětí na Slovensku nebo přehledem sledování expozice české populace vybraným polutantům prostředí (výsledky 10 let biologického monitorování).

Příspěvky na téma oxidačního stresu zachycovaly pohled na klinické aspekty antioxidantů, vlivy melatoninu, na oxidační stres způsobený alkoholem a jeho prevenci buď na ochranu novorozenců nebo zaměřenou na seniory. Genotoxicité byly věnovány příspěvky o prachových částicích a mine-

rálních vlákních a stanovení jejich hustoty, ale i riziku kombinace UV-B záření a terapeutického dehtu nebo vnímavosti pracovníků gumárenského průmyslu k genotoxickým účinkům. Vojenská toxikologie byla soustředěna hlavně na cholinergní účinky sledované v experimentu a jejich profylaxi. Zazněla zde úvaha o chemických látkách a chemickém terorismu.

Bylo dohodnuto organizování 9. mezioborové slovensko-české toxikologické konference na Slovensku Toxikologickou sekcí Slovenské farmakologické společnosti SLS a Ústavem experimentální farmakologie SAV z Bratislavy. Bude se konat v září 2004 v okolí Modré pod záštitou Výzkumného ústavu léčiv, a.s. (kontaktní osoby: Ing. Jana Navarová, CSc., Ústav experimentálnej farmakológie SAV, Dúbravská cesta 9, 84104 Bratislava, e-mail: exfajana@savba.sk, RNDr. Eduard Ujházy, CSc., exfaujha@savba.sk).

Miloň Tichý

Česká republika je oficiálním partnerem rakouského veletrhu Intertool

Veletrh Intertool, který se koná jednou za dva roky, je velkou příležitostí pro odborné návštěvníky seznámit se s nejzřetlivějšími novinkami v kovoobráběcích technologiích, s moderními stroji, nástroji a zařízeními a s know-how strojírenských firem, které se počítají k evropské i světové špičce ve strojírenských oborech. Zaměření na odbornou veřejnost vytváří na Intertoolu příležitost k poučeným debatám, věcným jednáním a cílenému získávání nejnovějších informací v oboru.

Minulého ročníku Intertool 2002 se zúčastnilo 15 120

odborných návštěvníků. Přivítalo je na svých expozicích 914 vystavovatelů, Letošní ročník Intertoolu má i nové, výrazné charakteristiky. První z nich je rozšíření Evropské unie. Veletrh si klade za cíl stát se platformou pro nově přistupující země k EU. Pro to, aby podporoval jejich vztahy a spolupráci se zeměmi nynější Patnáctky, se letos znovu uskuteční Kontaktní fórum (poprvé bylo zřízeno již na minulém ročníku v roce 2002).

Důležitou novinkou je také to, že letos poprvé byla oficiální partnerskou zemí Intertoolu jmenována Česká republika. Obzvláště velký význam má Česká republika pro obor nástrojů a přesných přístrojů. Tradiční je spolupráce rakouských firem a profesních organizací s českými sdruženími kovoobráběcích firem a s Hospodářskou komorou.

V České republice veletrh Intertool zastupuje marketingová společnost Schwarz & Partner, s.r.o. Tato firma rovněž organizuje účast tuzemských návštěvníků Intertoolu. Ve spolupráci s Reed Messe Wien je spolupořadatelem Kontaktního fóra. Kromě toho dle požadavků zájemců zajistí dopravu na veletrh i ubytování. V rámci Kontaktního fóra nabízí vyhledávání vhodných zahraničních partnerů pro české firmy, sjednání schůzek, tlumočnické služby a v neposlední řadě i propagaci českých firem na stánku Kontaktního fóra, který je umístěn v centru veletržních hal.

Základní informace: termín konání: středa 12. – 15. 5. 2004, místo konání: veletržní středisko Vídeň, haly A, B. Podrobnější informace získáte na internetových stránkách společnosti Schwarz & Partner www.termíny.cz nebo od pracovníků společnosti (604 243 010).

Lenka Kotlířová

Zprávy z redakce

Vážené kolegyně a kolegové, pokud ve svém okolí máte kolegu, doktoranda či studenta, který nedostává Chemické listy spojené s členským Bulletinem, upozorněte jej laskavě na následující sdělení.

Chemické listy spojené s Bulletinem dostávají pouze ti členové, kteří mají uhrazeny členské příspěvky na kalendářní rok a jejichž platba byla identifikována. V případě nesrovnalostí prosím kontaktujte sekretariát Společnosti (Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1, tel/fax 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz).

Členské příspěvky pro rok 2004

Člen (včetně doktorandů a studentů PGS)	400 Kč
Důchodce (na základě žádosti)	150 Kč
Student řádného studia SŠ, VŠ po zaslání dokladu o studiu	100 Kč

Číslo účtu 135496437/0300, variabilní symbol Evidenční číslo člena (členské číslo).

Příspěvky možno uhradit složenkou, převodem na účet či v hotovosti na sekretariátu.

sekretariát

Poděkování

Předsednictvo České společnosti chemické děkuje dlouholetému členu Společnosti panu Ing. Jaromíru Vítovi z Kralup nad Vltavou, který u příležitosti svého životního jubilea opa-

kovaně věnoval Společnosti finanční příspěvek.

sekretariát

Osobní zprávy

Prof. Ing. Jan Káš, DrSc., jubilující

Přední český biochemik prof. Jan Káš se 26. května dožívá v pilné práci sedmdesátí let. Po absolvování VŠCHT v r. 1957 pracoval v různých řídicích funkcích v Mrazířnách, n.p. v Táboře a později v Praze.

V roce 1964 zahájil kariéru vysokoškolského učitele a stal se duší vznikající katedry biochemie na VŠCHT; v letech 1994 až 2000 pak jejím vedoucím. Jeho iniciativa byla a stále je velmi široká a sahá od pedagogické práce přes vědecko-výzkumnou činnost až po rozsáhlé aktivity organizační. Přednášel biochemii, biotechnologii a řadu specializovaných přednášek z oblasti enzymologie a imunochemie. Je školitelem studentů doktorského studia, předsedou oborové rady v oboru biochemie na FPBT VŠCHT v Praze a členem oborových rad na PŘF UK v Praze a UP v Olomouci. Jeho mnohaleté zkušenosti vysokoškolského učitele byly zúročeny při koordinování 5 mezinárodních projektů TEMPUS.

Prof. Káš se významným způsobem podílel na budování a vzniku Katedry biochemie PŘF UP v Olomouci a jeho činnost byla oceněna rektorem univerzity pamětní medailí UP. Získal však i další ocenění: Čestné uznání České rady ČSVTS, Plaketu Výzkumného ústavu potravinářského průmyslu, Pamětní medaili FPBT VŠCHT a Ballingovu medaili. Získal též několik stipendií, včetně prestižního Fulbrightova, které mu umožnily dlouhodobé působení v Dánsku (Carlsberg Laboratory), v Holandsku (University of Amsterdam) a v USA (City College of the New York University). Je rovněž hostujícím profesorem University of Luton (U.K.).

V oblasti vědecko-výzkumné se věnoval zejména enzymologii, imunochemii a biosenzorům. Publikoval více než 200 původních sdělení, převážně v zahraničních časopisech, více jak 70 přehledných článků a je spoluautorem 12 patentů. V posledních letech koordinoval dva projekty USA (USIA a CZ/US program), 2 granty EU (Copernicus) a několik projektů GA ČR.

Prof. Káš je členem a funkcionářem renomovaných domácích a zahraničních společností a organizací. Jmenujme alespoň nejvýznamnější: sekretář komise pro biotechnologii IUPAC, předseda Biotechnologické společnosti ČR a zástupce v European Federation of Biotechnology, člen redakční rady Food and Agricultural Immunology, Biotechnology Advances (Elsevier), Chemických listů a bulletinu Bioprospect. Je dlouholetým členem České společnosti chemické, Komitétu pro biochemii a molekulární biologii, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, Americké chemické společnosti a byl členem vědeckých rad VŠCHT, I. LF UK v Praze, Chemické fakulty Slovenské technické univerzity v Bratislavě a Ústavu genetiky a fyziologie AV ČR. Po několik období pracoval též jako proděkan FPBT VŠCHT, aj.

Tento suchý výčet aktivit jubilanta by mohl na první pohled připomínat jiné obdobné životopisy jubilantů. Nic

není tak pravdě vzdálené. Prof. Káš se stal klíčovou a nezměnitelnou osobností dějin Ústavu biochemie a mikrobiologie na VŠCHT. Veškerou svoji aktivitu vložil do budování katedry a později ústavu. Organizoval již v šedesátých letech minulého století kurzy s účastí zahraničních expertů, vybudoval laboratoře posluchačů, rozvíjel výzkum v oblasti enzymologie a později imunochemie, vyškolil řadu pracovníků, kteří se uplatnili na ústavech nejen doma, ale i v zahraničí a byl tak připraven převzít počátkem devadesátých let odpovědnost za ústav a vyvést ho na mezinárodní úroveň. Jeho zkušenosti mu umožnily se uplatnit i v mezinárodním kontextu.

Kolegové a přátelé přejí panu profesorovi stálou životní aktivitu, kterou udivuje své okolí a přejí si ještě dlouhou spolupráci pro rozvoj jeho milovaného ústavu.

Pavel Rauch

K pětasedmdesátinám Ing. Milana Wursta, DrSc.

Milan Wurst, donedávna vedoucí vědecký pracovník Mikrobiologického ústavu AV ČR, oslavil v březnu 2004 své pětasedmdesátiny (19.3.1929). V Mikrobiologickém ústavu působí dosud v plné svěžesti jako konzultant. Vystudoval nejprve Vyšší průmyslovou školu chemickou v Kolíně (1952) a poté analytickou chemii u prof. M. Jurečka na pardubické VŠCHT (1957), kde také získal vědeckou hodnost kandidáta chemických věd (1969). Jeho bohatá chemická a mikrobiologická kariéra je charakterizována neobyčejnou šíří zkušeností z různých typů odborných pracovišť. Již při studiu na vysoké škole se specializoval na analytickou chemii organických látek s použitím moderních separačních a identifikačních technik a této oblasti analytické chemie zůstal věrný na všech pracovištích. Po studiu na VŠCHT byl nejprve zaměstnán v Ústavu organických syntéz v Pardubicích (1957–1960) a potom byl vedoucím analytické laboratoře v závodě VCHZ Synthesia v Kolíně (1961–1971). Nejdéle však pracoval jako vedoucí chromatografické laboratoře (1972–1992) a vedoucí vědecký pracovník (2000) v Mikrobiologickém ústavu AV ČR. Po výzkumu chromatografického dělení a stanovení barvářských produktů a organokřemičitých sloučenin (silikonů) na prvních dvou pracovištích působil ve výzkumném centru koncernu Hoechst A.G. ve Frankfurtu n. M. v SRN na ročním studijním pobytu (1970), kde se věnoval moderním analytickým metodám, plynové chromatografii ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) a zejména pak vysokoúčinné kapalinové chromatografii (HPLC). Získané odborné zkušenosti a nové poznatky v oboru rozsáhle uplatňoval v MBÚ při zavádění moderních instrumentálních analytických separačních metod (GC, GC-MS, HPLC, EC) do mikrobiologického výzkumu a aplikoval při analytice mikrobiálních metabolitů různých druhů mikroorganismů (bakterie, kvasinky, houby, řasy); v prvních letech při studiu složení a struktury extracelulárních polysacharidů u řady půdních bakterií

(rodu *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*), dále při studiu obsahu vyšších mastných kyselin v lipidech zelených řas rodu *Chlorella*, *Scenedesmus* a obsahu kyselin citrátového cyklu u kvasinek rodu *Sacharomyces*. Později se věnoval studiu sekundární látkové přeměny v oblasti aromatických aminokyselin (fenylalanin, tyrosin, tryptofan) u hub a půdních bakterií. Zavádění mikroprocesorové (počítačové) techniky (80. léta) při hodnocení biologických experimentů a procesů přineslo MBÚ prioritní postavení v biologických vědách v rámci ČSAV a hlavně významné a pozoruhodné výsledky ve studiu sekundárního metabolismu při výzkumu nových biologicky aktivních přírodních látek u různých druhů hub a půdních bakterií, námelových alkaloidů (rod *Claviceps*), rostlinných hormonů typu auxinů (rod *Pseudomonas*) psychotropních indolalkylaminů tryptaminů (rod *Psilocybe*, *Inocybe*, *Amanita*). Počátkem 80. let Milan Wurst navrhl a prosadil v MBÚ uplatnění počítačové techniky u analytického hodnocení biologických experimentů a procesů metodou HPLC. Realizace tohoto návrhu komplexního zařízení podstatně ovlivnila názory biologické veřejnosti v ústavu k používání počítačové techniky nejen při experimentální práci. Tvůrčí vědeckou práci a výsledky experimentů široké aplikace instrumentálních chromatografických metod za použití počítačové techniky při analýze biologicky zajímavých mikrobiálních metabolitů některých druhů hub a půdních bakterií (uvedených výše), ve výzkumu látkové přeměny aromatických aminokyselin a izolaci i přípravě biologicky aktivních přírodních látek v mikrobiologii popsal a shrnul ve své doktorské dizertační práci, kterou obhájil v roce 1989.

Milan Wurst je zkušený vědecký pracovník ve výzkumu přírodních látek v oboru mikrobiologie. Je to analytik, který je nesmírně erudovaný v oblasti výzkumných i průmyslových aplikací a který obecně přispěl k rozvoji analytické chemie organických látek a k metodickému výzkumu chromatografických a elektroforézních separací. Jeho odborné schopnosti a pracovní nasazení ve výzkumu nových biologicky zajímavých přírodních látek mu získaly uznání nejen v MBÚ a na pracovištích AV doma, ale i v zahraničí. Dokladem toho je bohatá odborná publikační činnost (více jak 150 sdělení včetně řady patentů a souborných referátů), četná pozvání a účast na mezinárodních kongresech a sympoziích. Náleží mezi odborníky uznávané na celém světě. Je spoluautorem několika monografií: *Vybrané metody v mikrobiologii*, (J. Cudlín, ed.), Academia, Praha 1981; *Námelové alkaloidy a jejich deriváty*, (Z. Řeháček, P. Sajdl, ed.), Academia, Praha 1983; *Methoden der Pflanzenhormonanalyse*, (G. Sembdner, G. Schneider, K. Schreiber, ed.), VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1988. Jeho vědecká činnost a pracovní výsledky tvůrčího kolektivu, jehož byl členem, byly oceněny Cenou ČSAV v roce 1981 a Odměnami ČSAV (1987, 1989).

Milan Wurst působil řadu let (1980–1996) jako externí špičkový odborník v technické komisi mezinárodního chemického veletrhu INCHEBA v Bratislavě. Je dlouholetým členem České společnosti chemické (od r. 1977) a Československé společnosti mikrobiologické. Svě zkušenosti a nové

poznatky z oboru ochotně předával mladým spolupracovníkům jako školitel vědecké výchovy (1980–1992) a dosud předává jako konzultant studentům. Mnoho let (od r. 1975) odborně i pedagogicky spolupracoval s katedrou analytické chemie Přírodovědecké fakulty UK a v současné době nadále tak činí a podílí se na výchově doktorandů a studentů. Milan je a vždy byl velice čínorodý, čestný člověk, přímočarý v jednání. Kromě své profese má řadu zálib: velmi rád cestuje a po řadu let byl ve svém volném čase i profesionálním průvodcem turistů. Dále rád lyžuje a zahrádkáří a vůbec neposedí na místě.

Přejeme Ti, Milane, mnohá další léta v dobrém zdraví, pohodě a s jasnou hlavou, ať Ti všechny Tvé uvedené vlastnosti vydrží po dlouhou dobu.

Miroslav Flieger



Jaroslav Janák osmdesátiletý

Profesor Ing. Jaroslav Janák, DrSc., Dr. h. c. se narodil 27. května 1924 v Užhorodě, v tehdejší Československu. Jeho jméno je známé v odborném světě a takřka neodlučitelně spjaté s městem Brnem. Výsledky práce prof. Janáka byly oceněny různými domácími i zahraničními poctami. Vzorem činů mu byl profesor Otto Wichterle,

který organizací své činnosti dosáhl široce využívaného objevu. Jedna z význačných životních poct profesora Janáka proběhla ve čtvrtek 12. září 1996. Početně zastoupená akademická obec Vysokého učení technického v Brně v čele s rektorem prof. Ing. Petrem Vavřínem, DrSc. a děkany fakult školy se sešla v aule historické budovy na Veveří ulici, aby společně s akademickými hodnostáři jiných českých vysokých škol a dalšími významnými hosty byla přítomna inauguraci znovuotevření fakulty. Čestný doktorát, Doktor honoris causa (Dr. h.c.) Vysokého učení technického, převzal profesor Jaroslav Janák. V rozsáhlé vědeckovýzkumné činnosti se proslavil v oblasti chromatografických a separačních metod a analýz v plynném stavu v semimikro a mikro měřítku. Jeho metoda byla ověřena v petrochemickém průmyslu Velké Británie (British Petroleum), Holandska (SHELL) a Německa (Badische Anilin und Soda Fabrik). Je považován za zakladatele české (M. Rusek, J. Novák, M. Krejčí, S. Wičár, P. Boček, V. Rezl) a slovenské (L. Soják, J. Krupčík) školy plynové chromatografie. Význam Janákovy chromatografu spočívá v tom, že přesvědčil průmyslovou veřejnost o praktické užitečnosti plynové chromatografie. S týmem spolupracovníků dokázal nejen odvést množství práce, ale podařilo se mu ještě založit nynější Ústav analytické chemie Akademie věd České republiky.

Druhým významným uznáním byl poctěn v roce 2001. V uvedené době vyšla kniha profesorů Charlese W. Gehrkeho, Roberta L. Wixona a Ernsta Bayera, kde je zhodnocen vývoj chromatografie v letech 1900 až do 2000. V knize je zhodnocen přínos Jaroslava Janáka v oblasti separačních metod. Komplex jeho prací z chromatografických analýz

plynů ovlivnil světový vývoj analytické chemie plynů a v určité době založil průmyslovou výrobu přístrojové techniky chromatografie v Československu^{1,2} (z České republiky je také věnována podobná kapitola doc. RNDr. Karlu Mackovi, DrSc.). Nedávnou životní poctou je, že se dostal do Pantheonu světové vědy Amerického biografického ústavu, kde doktor Jaroslav Janák byl uznán za výkony na poli chemie v roce 2003 (cit.³).

Trvalé zůstávají mé osobní vzpomínky na spolupráci v Československé, později České společnosti chemické, zejména v brněnské pobočce při pořádání řady kurzů a seminářů plynové chromatografie⁴ a České společnosti pro dějiny vědy a techniky, pobočky Brno při zpracování historie vývoje chemie v moravskoslezském regionu⁵.

Co přát dále milému oslavenci? Ať léta mu v dobré víře klidně plynou a má mysl vždy optimismem ozářenou.

Adolf G. Pokorný

Julius Pouchlý

LITERATURA

1. Gebrke Ch. W., Wixon R. L., Bayer E.: *Chromatography – a Century of Discovery 1900 – 2000 – The Bridge to the Science / Technology*. Elsevier, Amsterdam 2001.
2. Janák J.: *Přístroj ke kvantitativní a kvalitativní analýze uhlovodíkových a jiných plynů*. (Plynový chromatograf) Čs. patent 83991, 1952. Chem. Listy 47, 464 (1953); Engl. Sum. Collect. Czech. Chem. Commun. 18, 798 (1953).
3. American Biographical Institute: *500 Leaders of Science Permanent Record at the U.S. Library of Congress*, Washington 2003.
4. Janák J., Pokorný A. G.: Chem. Listy 93, 345 (1999).
5. Janák J., Pokorný A. G.: *Chemické vědy v dějinách Moravy a Slezska. Kolokvium „Hledání kontinuity vědeckého poznání na Moravě a ve Slezsku“* (redaktor Květ R.) Česká společnost pro dějiny věd a techniky, pobočka Brno, 1998.

Památce RNDr. Miloslava Bohdaneckého, DrSc.

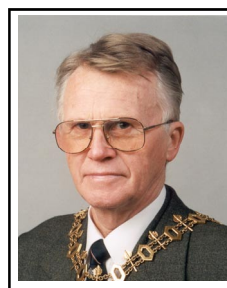
Dne 2. března 2004 skonal ve věku 79 let RNDr. Miloslav Bohdanecký, DrSc., emeritní vědecký pracovník Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Jeho odchod ohromil kolegy a přátele svou nenadálostí i velikostí pocíťované ztráty. Odešel vynikající znalec makromolekulární fyzikální chemie a autor závažného vědeckého díla v tomto oboru, ale také člověk ryzí povahy. O vynikajících lidských i vědeckých kvalitách M. Bohdaneckého bylo pojednáno v blahopřejném článku k jeho padesátinám¹. Protože jsem se v posledních letech těšil výsadě sdílet s ním pracovní, cítím se zavázán podat alespoň krátké svědectví o tomto období, kdy Míla popíral svůj vyšší věk neúnavnou prací na poli reologie roztoků polymerů. V letech 2000–2003 se jako

emeritus stal spoluautorem 4 časopiseckých článků a 7 konferenčních sdělení, a to z jedné třetiny v mezinárodní spolupráci. Školil doktorandy pro Univerzitu Tomáše Bati ve Zlíně, konzultoval s kolegy, s nevšední svědomitostí psal recenzní posudky publikací pro světové vědecké časopisy.

V poslední den jeho pobytu na ústavu jsem si s Mílou popřál veselé vánoce, aniž jsem tušil, co bude následovat. Po vánocích a oslavě svých 79. narozenin byl Míla hospitalizován, ale i v první fázi nemocničního pobytu pokračoval ve svých aktivitách. Osud mu nedovolil dokončit poslední články životního díla; avšak jeho již uzavřená část přetrvává – ať v knižně a časopisecky dokumentované formě či ve znalostech a životním postoji těch, které učil, vychovával nebo jako kolega ovlivňoval. Tohoto odkazu si my, přátelé a spolupracovníci zesnulého, nesmírně vážíme.

LITERATURA

1. Pouchlý J., Kratochvíl P.: Chem. Listy 93, 815 (1999).



Jaroslav Churáček (1930 – † 2004)
prof., Ing., DrSc., člen Učené společnosti ČR

Poslední lednový pátek se v obřadní síni pardubického krematoria shromáždilo nebyvalé množství lidí. Přišli navzdory sněhovým překážkám (ten den byla zrovna zima) rozloučit se s člověkem, kterého měli rádi, kterého si vážili, který mnohdy pozitivně ovlivnil jejich život a který je snad poprvé zarmoutil.

Vnitřně se většina z nás rozloučila už dříve, když bylo zřejmé, že zdravotní stav neumožňuje další aktivní kontakt, a tak jsme s pohledem na velkou barevnou fotografii z doby, kdy byl na vrcholu, uprostřed spousty krásných květin tiše stáli a vzpomínali. Takového jsme ho znali a takový pro nás zůstane.

Napadá mě paralela s nekomerčním nizozemským filmem Křídla slávy (1990) s Peterem O'Toolem. Pojednává o posmrtném světě, kde další formy existence jsou závislé na tom, jak a kolik lidí v pozemském světě na zemřelého vzpomíná. Pokud by to tak bylo, není to tak špatné, protože Jaroslav zůstane v našich myslích napořád.

PS.: Profesionální a životní profil našeho pana profesora bych přešel odkazem na Bulletin ČSCH 31, 2 (2000) (Chemické listy 94, 260 (2000)).

Karel Ventura

Výročí a jubilea

Životní jubilea členů společnosti ve 3. čtvrtletí 2004

85 let

Dr. Ing. Jan Dvořák, (23.9.), dříve VÚMCH Brno, nyní v důchodu Brno

80 let

Ing. Dušan Liska, (25.8.), dříve VÚ uhelný Ostrava, nyní v důchodu Ostrava

75 let

Doc. RNDr. Adolf Zeman, CSc., (13.7.), ČVUT FJFI Praha

Ing. Kazimír Linek, CSc., (15.7.), Chemický ústav SAV Bratislava, Slovensko

Doc. Ing. Budimír Veruovič, CSc., (27.7.), dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Vladimír Veverka, CSc., (30.7.), dříve VÚAnCh Ústí nad Labem, nyní v důchodu Ústí nad Labem

PhMr. Věra Černá, CSc., (31.7.), dříve SZÚ Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. František Šmirous, CSc., (7.8.), dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Jiří Čejka, DrSc., (2.9.), dříve Národní muzeum Praha, nyní v důchodu Roudnice nad Labem

RNDr. Miroslav Lébl, CSc., (11.9.), dříve VÚ Experimentální chemie Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Antonín Maštálka, CSc., (19.9.), dříve ÚJV AVČR Řež u Prahy, nyní v důchodu Praha

Prof. RNDr. Miloslav Černý, DrSc., (21.9.), PšF UK Praha

Ing. Libor Kuča, CSc., (26.9.), dříve ÚJV AV ČR Řež u Prahy, nyní v důchodu Praha

70 let

Ing. Jiří Baše, CSc., (21.7.), dříve IKEM Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Milan Franz, CSc., (14.8.), dříve VÚAnCh Ústí nad Labem, nyní v důchodu Liberec

Prof. Ing. Josef Horák, DrSc., (28.9.), VŠCHT Praha

65 let

Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc., (14.7.), dříve VŠSE Plzeň, nyní v důchodu Plzeň

RNDr. Jana Zachová, CSc., (26.7.), FU UK Praha

Ing. Zdeňka Kučerová, CSc., (7.8.), FVL UK, Ústav patologické fyziologie Praha

RNDr. Václav Všetěčka, CSc., (17.8.), PšF UK Praha

Ing. Ivan Wichterle, DrSc., (9.9.), ÚCHP AV ČR Praha

Doc. PhDr. Ph.D. Emílie Musilová, CSc., (14.9.), PšF MU Brno

Mgr. Josef Frdlík, (16.9.), dříve SOU Gastronomické Plzeň, nyní v důchodu Plzeň

RNDr. Jaroslav Holoubek, CSc., (26.9.), ÚMCH AV ČR Praha

Ing. Jiří Pendl, (28.9.), Lachema Kaznějov

60 let

Alexandra Červinková, (4.8.), dříve ČSCH nyní v důchodu Lázně Toušeň

Ing. Jan Krátký, (7.8.), Budějovický Budvar, České Budějovice

Ing. František Straka, CSc., (12.8.), VÚ pro výzkum paliv Praha-Běchovice

Ing. Jiří Bielavský, (13.8.), VLVDU Hradec Králové

RNDr. Hana Malaniková, (15.8.), Gymnázium Praha

Ing. Jana Šauliová, CSc., (19.8.), PšF UJEP, Ústí nad Labem

Doc. Ing. Václav Richtr, CSc., (19.8.), PedF ZČU Plzeň

RNDr. Jaroslav Julák, CSc., (3.9.), Lab. lékařské mikrobiologie UK Praha

Ing. Jaroslava Polednová, (4.9.), NEKAP,s.s.r.o. Praha

Prof. RNDr. Milan Potáček, CSc., (4.9.), PšF MU Brno

Ing. Zdenka Vdovcová, (5.9.), ČEU Praha

RNDr. Eva Tvrzická, CSc., (9.9.), Lipidová laboratoř UK Praha

RNDr. Ivan Hladík, (10.9.), Mezinárodní agentura pro atomovou energii Vídeň

Ing. Petr Mamula, CSc., (10.9.), Praha

MUDr. Oldřich Sojka, (20.9.), ZÚ se sídlem v Plzni

Prof. Ing. Ladislav Tichý, DrSc., (25.9.), Univerzita Pardubice

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Prof. Ing. Jaroslav Churáček, DrSc., člen Učené společnosti ČR, Univerzita Pardubice, zemřel dne 24. ledna 2004 ve věku 74 let

RNDr. Miloslav Bohdanecký, DrSc., Ústav makromolekulární chemie AV ČR Praha, zemřel dne 2. března 2004 ve věku 79 let

RNDr. Jan Vrkoč, CSc., UOCHB AV ČR Praha, zemřel dne 27. března 2004 ve věku 70 let

Čest jejich památce

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	159	EDITORIAL	159
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Poly(amidoaminové) dendriméry: syntéza, vlastnosti a možnosti samousporiadania L. Svobodová a M. Šnejdárková	161	Poly(amidoamine) Dendrimers: Synthesis, Properties and Self-assembly L. Svobodová and M. Šnejdárková	161
Využití katalytických reakcí na rtuťové elektrodě pro elektrochemické stanovení metalothioneinů R. Kizek, J. Vacek, L. Trnková, B. Klejdus a L. Havel	166	Application of Catalytic Reactions on a Mercury Electrode for Electrochemical Detection of Metallothioneins R. Kizek, J. Vacek, L. Trnková, B. Klejdus, and L. Havel	166
Metody stanovení antioxidační aktivity přírodních látek <i>in vitro</i> H. Paulová, H. Bochořáková a E. Táborská	174	<i>In vitro</i> Methods for Estimation of the Antioxidant Activity of Natural Compounds H. Paulová, H. Bochořáková, and E. Táborská	174
Rychlé chlazení kovů – význam, technologie a využití D. Vojtěch, B. Bártová, J. Verner a J. Šerák	180	Rapid Cooling of Alloys – Importance, Technology and Utilization D. Vojtěch, B. Bártová, J. Verner, and J. Šerák	180
Kyselina betulínová: perspektivní cytostatikum J. Patočka a M. Stiborová	185	Betulinic Acid: Prospective Cytostatic Agent J. Patočka and M. Stiborová	185
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Voltametrický systém pro simultánní měření více vzorků M. Dřevínek a F. Trojánek	188	A Voltammetric System for Simultaneous Measurement of Several Samples M. Dřevínek and F. Trojánek	188
Stanovení vybraných kationtů v minerálních vodách a infúzním roztoku prokainu kapilární elektroforézou s bezkontaktní vodivostní detekcí V. Šolínová, I. Jelínek, F. Opekar a V. Kašička	191	Determination of Selected Cations in Mineral Waters and Infusion Solutions of Procaine by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection V. Šolínová, I. Jelínek, F. Opekar, and V. Kašička	191
VÝUKA CHEMIE		EDUCATION IN CHEMISTRY	
Elektronická sbírka příkladů z fyzikální chemie S. Labík, M. Bureš, P. Chuchvalec, J. Kolafa, J. Novák a K. Řehák	197	Electronic Collection of Physicochemical Problems S. Labík, M. Bureš, P. Chuchvalec, J. Kolafa, J. Novák, and K. Řehák	197
Schopnosť študentov aplikovať vedomosti na reálne situácie J. Reguli	201	The Ability of Students to Apply Knowledge to Real Situations J. Reguli	201
CHEMICKÝ PRŮMYSL		CHEMICAL INDUSTRY	
Perspektivy výroby a využití vodíku I. Palmová a J. Schöngut	205	Outlook of Production and Utilization of Hydrogen I. Palmová and J. Schöngut	205
Novinky z průmyslu	211	News from Industry	211

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Nahlédnutí do nové verze programů z kuchyně	215	What is New in the Last Version of ACD/Labs	215
ACD/Labs		Package	
Ze života chemických společností	216	From the Chemical Societies	216
Z vědeckých, odborných a zahraničních společností	217	From the Learned, Professional and Foreign Societies	217
Evropský koutek	220	European Column	220
Střípky a klípky o světových chemících	220	Biographical Sketches of World Chemists	220
Knihy	221	Books	221
Aprílový klub	221	Club of Jokes	221
Akce v ČR a v zahraničí	222	Meetings Calendar	222
Odborná setkání	223	Meetings and Conferences	223
Zprávy z redakce	224	News	224
Poděkování	224	Acknowledgement	224
Osobní zprávy	225	Personal News	225
Výročí a jubilea	228	Anniversaries and Jubilees	228

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 98 (2004), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 128, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 114 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, M. Ferles, B. Valter, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/ EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, J. Churáček, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE OPŘEDPLATNĚM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 140 Kč, roční plně předplatné 2004 (12 čísel) 1440 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 720 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2004 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností.