

Kongresy evropských chemiků



Je až s podivem, že teprve až v devadesátých letech minulého století si všiml tehdejší ředitel GDCh Prof. Heindirk tom Dieck, že organizovaných chemiků v evropských národních společnostech je ca 180 tisíc, tedy podobný počet jako členů Americké chemické společnosti a že je to tedy „značný počet odborníků a zároveň

oslovitelných zákazníků“. Jeho nástupce, Prof. Wolfram Koch byl poté, již kolem roku 2004 jedním z těch, kteří propagovali přeměnu FECS (Federation of European Chemical Societies) na EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences), jejíž zakládací listina byla registrována v Bruselu 7. prosince 2005 tak, aby se EuCheMS mohl věnovat do jisté míry i aktivitám, jako je pořádání akcí a přijímání grantů, které FECS, jakožto vágní sdružení činit nemohl.

Současně se většina národních chemických společností shodla na tom, že je nutno organizovat evropský kongres, podobně, jako to organizují například Američané a Japonci. A bylo, od 27. do 31. srpna 2006 se v Budapešti sešlo 2348 chemiků z 57 zemí celého světa a tradice začala. Dva roky poté, v italském Torinu se od 16. do 20. srpna 2008, opět přes 2000 chemiků potvrdilo tradici.

Letos se v německém Norimberku sešlo přes 2500 chemiků z více než 60 zemí světa pod mottem "Chemistry – The Creative Force" a ve 140 hodinovém maratonu přednášek spolu s více než 1400 posterů předvedli výsledky své odborné práce. Na kongresu zazněla letošní „EuCheMS Lecture“, již přednesl Michael Graetzel na téma „Molecular Photovoltaics and Mesoscopic Solar Cells“ a byla poprvé udělena, mezi jinými oceněními, též „European Sustainable Chemistry Award“ Matthiasi Bellerovi, řediteli Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT).



Technicky velmi dobře provedená konference v hezkém prostředí Norimberka měla máloco, co by se dalo organizátorům vytknout. Vynikající odborný program, pěkný koncert, příjemná organizace posterové sekce s „pívem a preclíky“ v inovovaném Norimberském výstavním a kongresovém areálu byly dohromady kongresem, jehož úroveň bude v Evropě těžko předstížitelná.

Český tým ve svém stánku, při závěrečném slově i na pozvání s připitkem pozval všechny účastníky na kongres do Prahy, který se bude konat ve dnech 26. až 30. srpna 2012 v Kongresovém paláci v Praze. Předregistrace, která zaručí zaslání informací o kongresu a uzávěrkách, byla otevřena na <http://www.euchems-prague2012.cz/>. Účast českého týmu v Norimberku byla podpořena finančními příspěvky grantu INGO (LA10014 – Zapojení ČSCH do evropských struktur a účast při společném řešení projektů) a příspěvkem agentury CzechTourism. Organizátoři předpokládají, že všichni čeští chemici zařadí tuto prestižní akci do svých kalendářů, aby účast a reprezentace české vědy a techniky byla odpovídající minimálně citění největších optimistů.

Následovat bude „5th EuCheMS Chemistry Congress“, od 31. srpna do 4. září 2014 v Istanbulu v Turecku. Organizátoři 4. i 5. kongresu žádají všechny chemiky, aby v uvedené data pokud možno organizovali pouze účast v Praze a Istanbulu a nikoli paralelní kongresy.

Jitka Ulrichová, Jiří Barek a Pavel Drašar

MOŽNOSTI VYUŽITÍ PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ V MEDICINÁLNÍCH APLIKACÍCH

BOHUMILA JAKUBÍKOVÁ
a FRANTIŠEK KOVANDA

Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

bohumila.jakubikova@vscht.cz,
Frantisek.Kovanda@vscht.cz

Došlo 29.3.10, přijato 19.5.10.

Klíčová slova: podvojně vrstevnaté hydroxidy, hydrotalcit, interkalace, nosiče léčiv

Obsah

1. Úvod
2. Příprava podvojných vrstevnatých hydroxidů a interkalace aniontů do jejich struktury
3. Podvojně vrstevnaté hydroxidy jako nosiče léčiv
4. Interkalace biologicky významných látek
5. Další aplikace
6. Závěr

1. Úvod

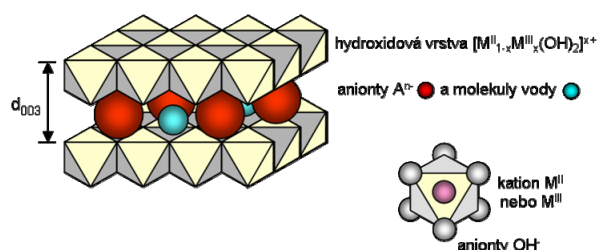
Podvojně vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides, LDHs), známé také jako sloučeniny typu hydrotalcitu (hydrotalcite-like compounds, hydrotalcites) nebo aniontové jíly (anionic clays), tvoří důležitou skupinu vrstevnatých materiálů s širokým spektrem využití. Jejich chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2O]^{x-}$, kde M^{II} a M^{III} značí dvojmocný a trojmocný kovový kation a A^{n-} n -mocný anion. Z krystalochemického hlediska je struktura podvojných vrstevnatých hydroxidů odvozena ze struktury hydroxidů hořečnatého (brucitu), v němž jsou kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány šesti anionty OH^- . Tato oktaedrická seskupení $[Mg(OH)_6]$ vytváří nekonečné ploché vrstvy vzájemně spojené vodíkovými vazbami. V podvojných vrstevnatých hydroxidech je část dvojmocných kationtů M^{II} izomorfně nahrazena trojmocnými kationty M^{III} . Původně elektroneutrální hydroxidové vrstvy tak získávají pozitivní náboj, který je kompenzován nábojem aniontů A^{n-} nacházejících se v mezivrstvi spolu s molekulami krystalové vody (obr. 1). Hodnota x ve výše uvedeném vzorci je rovna podílu molárního zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidových vrstvách, $M^{III}/(M^{II} + M^{III})$, a obvykle leží v rozmezí 0,20 až 0,33.

Asi nejznámějším zástupcem podvojných vrstevnatých hydroxidů je minerál hydrotalcit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$) a jeho synteticky připravené analogy s různým molárním poměrem Mg/Al. Bylo připraveno a popsáno mnoho podvojných vrstevnatých hydroxidů různého chemického složení a tedy i rozmanitých fyzikálně-chemických vlastností využitelných v řadě aplikací. Největší praktické využití našly tyto sloučeniny ve výrobě a zpracování polymerů, zejména jako součást stabilizačních směsí pro zpracování PVC, neutralizační aditiva a retardéry hoření. Velmi široké využití nacházejí v heterogenní katalýze, především jako prekurzory pro přípravu katalyzátorů na bázi směsných oxidů. Uplatnit se mohou také v sorpčních a dekontaminačních procesech¹⁻⁴.

Vazba mezi hydroxidovými vrstvami a anionty v mezivrstvi je poměrně slabá a za vhodných podmínek může docházet k jejich výměně. Podvojně vrstevnaté hydroxidy tak mohou sloužit jako hostitelské struktury pro interkalaci rozmanitých látek včetně léčiv a biologicky významných molekul^{5,6}. Anorganicko-organickým hybridním materiálům⁷ je věnováno stále více pozornosti nejen ze strany výzkumných pracovišť, ale i z komerční sféry. Cílem této práce je seznámit čtenáře s přípravou a vlastnostmi podvojných vrstevnatých hydroxidů, v jejichž struktuře jsou zabudovány substance zajímavé z hlediska medicánálního využití.

2. Příprava podvojných vrstevnatých hydroxidů a interkalace aniontů do jejich struktury

K přípravě podvojných vrstevnatých hydroxidů lze využít řadu metod. Poměrně jednoduchou a velmi často používanou metodou je koprecipitační reakce roztoků solí kovů M^{II} a M^{III} v alkalickém prostředí. Kvalita získaných produktů závisí na různých podmínkách, zejména na pH reakce, které se během srážení zpravidla udržuje na kon-



Obr. 1. Struktura podvojně vrstevnatého hydroxidů

stantní hodnotě. Mezi další důležité parametry patří teplota reakce, koncentrace vstupních roztoků, rychlost jejich dávkování, intenzita míchání reakční směsi a doba zrání sraženiny^{1,3}. Modifikací koprecipitační reakce je sražení rozpuštěných solí kovů M^{II} a M^{III} v prostředí hydrolyzující močoviny⁸. Produkty připravené touto metodou se vyznačují velmi dobrou krystalinitou a úzkou distribucí velikosti částic.

Pro přípravu podvojných vrstevnatých hydroxidů lze využít také reakce roztoků solí s oxidy nebo hydroxidy (postupy označované jako indukovaná hydrolyza a „salt-oxide method“), reakci směsi hydroxidů kovů M^{II} a M^{III} ve vodné suspenzi za hydrotermálních podmínek (známou jako „wet crystallization“) nebo metodu sol-gel založenou na hydrolyze vhodných organických sloučenin (např. alkoholů) kovů M^{II} a M^{III} (cit.^{1,3,9,10}).

Přímá syntéza produktů interkalovaných požadovaných anionty bývá často málo efektivní nebo produkt vůbec nevzniká. Pak se interkalace běžně provádí pomocí aniontově-výměnné reakce. Tato metoda využívá slabých vazeb mezi anionty a kladně nabitými hydroxidovými vrstvami. Volí se vhodné formy prekurzorů obsahující snadno vyměnitelné anionty, např. NO_3^- nebo Cl^- . Úspěšná interkalace rozměrnějších aniontů se projeví zvětšením bazální meziorovinné vzdálenosti d_{003} ve srovnání s použitým prekurzorem (obr. 1). Při aniontově-výměnných reakcích vykazují podvojně vrstevnaté hydroxidy nejvyšší afinitu vůči uhlíkatým aniontům¹¹. Pokud mají být připraveny produkty s jinými anionty, musí být reakce prováděna v roztocích, z nichž byly uhlíkaty odstraněny, a pod ochrannou atmosférou, která zabrání rozpouštění vzdušného CO_2 v reakční směsi.

Alternativní metodou přípravy interkalovaných podvojných vrstevnatých hydroxidů je rehydratační reakce směsných oxidů kovů M^{II} a M^{III} vznikajících tepelným rozkladem prekurzorů obsahujících rozložitelné anionty (např. CO_3^{2-} nebo NO_3^-). Typickou hostitelskou strukturou, do níž lze interkalovat anionty pomocí rehydratační reakce, je Mg-Al hydrotalcit. Tepelný rozklad hydrotalcitu probíhá ve dvou krocích. Nejprve se z mezivrstev při teplotách kolem 200 °C uvolní molekuly krystalové vody. Při 350–450 °C pak dojde k dehydroxylaci hydroxidových vrstev doprovázené rozkladem aniontů v mezivrstev, což má za následek zhroucení krystalové struktury hydrotalcitu. Při kontaktu takto vzniklého směsného oxidu Mg a Al s vodným roztokem se původní vrstevnatá krystalová struktura obnoví a do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami se zabudují anionty přítomné v roztoku. Vhodným výběrem a kombinací výše uvedených postupů lze připravit podvojně vrstevnaté hydroxidy interkalované v podstatě libovolnými anionty. Rehydratační reakci se do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů Mg-Al a Zn-Al podařilo interkalovat také neionizované molekuly cukrů¹², což otevírá možnosti interkalace látek nejen ve formě aniontů.

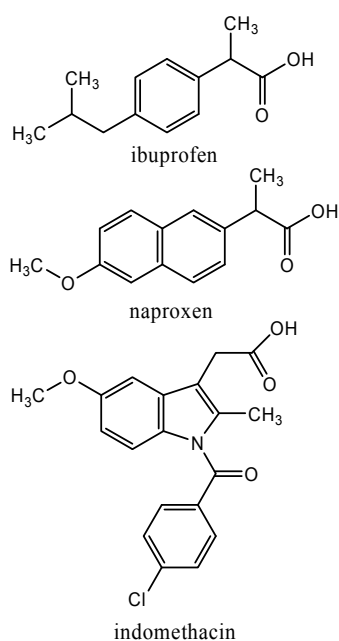
3. Podvojně vrstevnaté hydroxidy jako nosiče léčiv

Ve farmacii se Mg-Al hydrotalcit používá již řadu let jako antacidum. Indikuje se při obtížích trávicího traktu způsobených překyselením, užívá se také při léčbě peptidických vředů a při akutní i chronické gastritidě. V kyselém prostředí žaludku dochází k uvolnění uhlíkatých aniontů ze struktury hydrotalcitu a jejich nahrazení anionty chloridovými. Částečně se mohou rozpouštět i hydroxidové vrstvy. Současně dochází k inhibici pepsinu a výsledkem je snížení koncentrace kyseliny chlorovodíkové v žaludku. Hydrotalcit se v organismu neabsorbuje, prochází gastrointestinálním traktem a následně je z těla vyloučen¹³.

Podvojně vrstevnaté hydroxidy typu hydrotalcitu jsou ve farmacii využívány také jako excipienty a stabilizátory při formulaci pevných, kapalných i polotuhých lékových forem podávaných orálně i topicky. Intenzivně jsou studovány také možnosti využití těchto struktur jako nosičů léčiv. Interkalací do mezivrstev lze dosáhnout stabilizace a postupného uvolňování léčivých látek v organismu. Zamezí se tak lokálnímu přesycení daným léčivem a dochází ke zmírnění nežádoucích účinků především v oblasti gastrointestinálního traktu a kůže (u topických přípravků) nebo je naopak dosaženo zlepšení rozpustnosti látek špatně rozpustných ve vodě⁶.

Poměrně velký podíl prací zabývajících se imobilizací léčivých látek v podvojných vrstevnatých hydroxidech je věnován interkalaci látek ze skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv. Indikují se zejména v případech zánětlivých onemocnění kloubů, ale i v případě akutních bolestí kloubů, kostí nebo svalů. Tyto látky ale nepříznivě působí na centrální nervovou soustavu a z důvodu vysoké kyselosti je jejich orální podávání do značné míry omezeno nežádoucími účinky na gastrointestinální trakt^{6,14}. Často se proto aplikují ve formě polotuhých topických přípravků (mastí, krémů nebo gelů). Nežádoucí účinky nesteroidních protizánětlivých léčiv mohou být zmírněny interkalací do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů, které kombinací postupného uvolňování léčiva a antacidních účinků nosiče omezují dráždění žaludeční sliznice. Z chemického hlediska se většinou jedná o deriváty karboxylových kyselin (obr. 2), které lze snadno převést do aniontové formy.

Typickým zástupcem nesteroidních protizánětlivých léčiv je ibuprofen. Do struktury Mg-Al hydrotalcitu se jej podařilo interkalovat rehydratační metodou i aniontově-výměnnou reakcí s využitím prekurzoru v dusičnanové formě. Úspěšná byla také přímá syntéza interkalátu srážecí reakcí dusičnanu hořečnatého a hlinitého při pH ~ 10 pod ochrannou atmosférou v přítomnosti rozpuštěného ibuprofenu¹⁴. V závislosti na metodě přípravy se množství interkalovaného ibuprofenu pohybovalo v rozmezí 10–35 %. Určité množství (kolem 5 %) může být také adsorbováno na povrchu částic hydrotalcitu. Disoluční testy prokázaly, že interkalovaný ibuprofen se ze struktury hydrotalcitu uvolňuje postupně: po 20 minutách se ve fosfátovém pufru



Obr. 2. Příklady nesteroidních protizánětlivých léčiv

(pH ~ 7,5) simulujícím prostředí tenkého střeva uvolnilo 60 % léčiva a k jeho úplnému uvolnění do roztoku došlo po 100 minutách¹⁵. Do struktury Mg-Al hydroxalcitu byla interkalována také další léčiva ze skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv – diklofenak, flurbiprofen, kyselina thiaprofenová, mefenamová, meklofenamová a 5-aminosalicylová^{16–19}. Podobně jako v případě ibuprofenu bylo disolučními testy prokázáno postupné uvolňování diklofenaku ve fosfátovém pufru o pH ~ 7,5: po 15 minutách se ze struktury hydroxalcitu uvolnilo 38 % diklofenaku, po 90 minutách 60 % a po 9 hodinách 90 % (cit.¹⁷). Kyselina 5-aminosalicylová, která vykazuje značnou nestabilitu v kyselém prostředí žaludku, byla do podvojných vrstevnatého hydroxidu typu Zn-Al interkalována koprecipitační reakcí¹⁹.

Klíčovou roli pro uvolňování z lékové formy a vstřebávání léčiva v organismu hraje jeho rozpustnost. Bylo prokázáno, že při interkalaci léčiva do Mg-Al hydroxalcitu dochází při hodnotách pH nižších než 4 k rozpouštění hydroxidových vrstev a následnému uvolnění léčiva ve vstřebatelné formě⁶. Tento postup byl aplikován zejména u špatně rozpustných léčiv, např. naproxenu, ketoprofenu, indomethacinu či fenbufenu. Del Arco a spol.²⁰ popsali interkalaci naproxenu a kyseliny salicylové do struktury Mg-Al hydroxalcitu rehydratační i srážecí reakcí. Bylo zjištěno, že tepelná stabilita naproxenu se po interkalaci výrazně zvýšila. Přímou syntézou byl připraven také interkalát fenbufenu, jako hostitelské struktury byly použity podvojných vrstevnaté hydroxidy typu Mg-Al, Zn-Al, Fe-Al, a Li-Al. V simulované střevní tekutině o pH ~ 7–8 se pro-

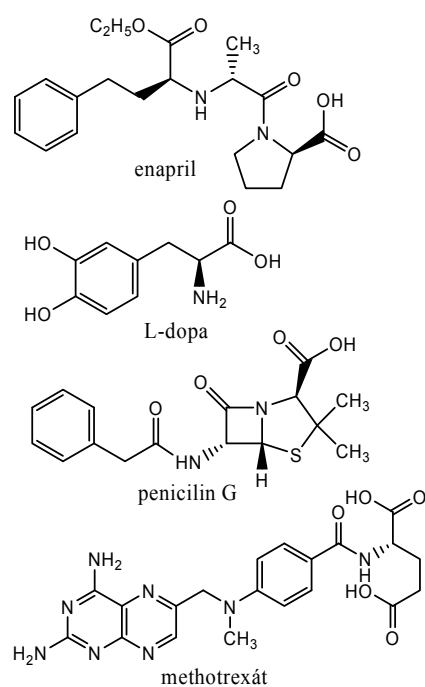
kázalo postupné uvolňování fenbufenu ze struktury Mg-Al hydroxalcitu²¹. Indomethacin interkalovaný ve strukturu Mg-Al hydroxalcitu byl testován v rámci farmakologické studie na myších²². Byla porovnána míra poškození žaludku po podání volného a interkalovaného indomethacinu. Volný indomethacin způsobil hemoragické poškození žaludku u 88 % myší. V případě podávání interkalovaného indomethacinu se poškození žaludku projevilo u nižšího počtu myší (70 %), zároveň byl pozorován menší rozsah poškozené plochy žaludku – přibližně čtvrtinový v porovnání s podáváním volné formy indomethacinu.

Do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů byla interkalována i další léčiva, např. antihypertenziva, antiparkinsonika, antibiotika nebo cytostatika (obr. 3). Xia a spol.²³ popsali úspěšnou interkalaci antihypertenziv – enaprilu, lisinoprilu, kaptoprilu a ramiprilu do struktury Zn-Al hydroxalcitu, přičemž byly využity postupy přímé srážecí reakce i aniontové výměny. Bylo pozorováno rozdílné uspořádání aniontů v mezivrstvích: enapril a lisinopril byly uspořádány v jedné vrstvě, zatímco kaptopril a ramipril ve dvou vrstvách. Tento fakt měl vliv na rychlost uvolňování – enapril a lisinopril se uvolňovaly o něco déle ve srovnání s kaptoprilem a ramipriem. Všechny interkaláty však vykazovaly postupné uvolňování ve srovnání s volnými formami léčiv a také byla zvýšena jejich tepelná stabilita a odolnost v kyselém prostředí.

Mezi nejčastěji indikovaná antiparkinsonika patří L-dopa. Tato látka je ale velmi nestabilní, snadno podléhá oxidaci, fotodegradaci, tepelné degradaci a racemizaci. Enantiomer D-dopa je však toxický a užití racemické směsi může být spojeno s řadou závažných nežádoucích účinků. Stabilita L-dopy se významně zvýšila po interkalaci do struktury Mg-Al hydroxalcitu, přičemž bylo využito aniontové výměny za NO₃⁻ pod ochrannou dusíkovou atmosférou bez přístupu světla²⁴. L-dopa se k hydroxidovým vrstvám váže vodíkovými můstky přes karboxylovou skupinu, která tak už dále nemůže fungovat jako akceptor vodíku. Interkalace chirálních sloučenin do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů tak může zabránit jejich racemizaci. Disoluční testy provedené při pH ~ 6,4 a 7,6 prokázaly postupné uvolňování L-dopy z pevné fáze.

Antibiotika jsou léčiva s antimikrobiálními účinky, obvykle se jedná o metabolity mikroorganismů²⁵. Řadu z nich nelze běžně aplikovat z důvodů jejich vysoké toxicity, rovněž antibiotika běžně používaná v lékařské praxi mají mnoho nežádoucích účinků. Při léčbě antibiotiky je nutné udržovat minimální efektivní koncentraci léčiva v těle. Bylo provedeno mnoho pokusů o vývoj lékové formy, která by poskytovala požadovaný prodloužený účinek. Osvědčily se například želatinové mikrokapsle či polymerní matrice. Alternativní možností je interkalace do struktury anorganických nosičů typu hydroxalcitu.

V odborné literatuře byla popsána zejména interkalace β-laktamových antibiotik – penicilinu V a G. Rehydratační metodou se do struktury Mg-Al hydroxalcitu podařilo interkalovat phenoxymethylpenicilin²⁶. Zkouška antibakteriálních účinků v médiu obsahujícím bakterie *Staphylococcus aureus* a disoluční test prokázaly, že antibakteriál-



Obr. 3. Vybraná léčiva interkalovaná do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů: enapril (antihypertenzivum), L-dopa (antiparkinsonikum), penicilin G (antibiotikum), methotrexát (cytostatikum)

ní účinky jsou po interkalaci zachovány a že v mírně kyselých podmínkách dochází k postupnému uvolňování léčiva. Wang a spol.²⁷ použili jako hostitelskou strukturu podvojný vrstevnatý hydroxid Zn-Al. Produkt byl během srážecí reakce modifikován nanočásticemi Fe₃O₄, čímž získal magnetické vlastnosti potenciálně využitelné při cíleném transportu léčiv. Rehydratační metodou byl do této struktury následně interkalován amoxicilin. Disoluční test ve fosfátovém pufru (pH 7,4) prokázal postupné uvolňování – léčivo se ze struktury uvolnilo až po dvou hodinách. Trikeriotis a spol.²⁸ popsali interkalaci čtyř zástupců různých typů antibiotik. Aniontově-výměnnou reakcí byly do struktury Mg-Al hydrotalcitu zabudovány ampicilin (β-laktamové antibiotikum) a kyselina nalidixová ze skupiny chinolonových antibiotik. Při interkalaci polypeptidického antibiotika gramicidinu a polyenového antibiotika amfotericinu B bylo nutno postup upravit. Tato antibiotika jsou hydrofobní, proto byla nejdříve zabudována do cholátových micel, které umožnily následnou interkalaci do struktury hydrotalcitu aniontovou výměnou.

Do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů se podařilo interkalovat také léčiva ze skupiny cytostatik. Tyto látky zpomalují či zastavují růst buněk, případně způsobují jejich destrukci. Významnou skupinou cytostatik jsou antimetabolity. Jedná se o strukturální analogy přirozených metabolitů, které jsou schopny po vstupu do metabolických procesů některý z jejich kroků zablokovat. Nejčastěji se využívají antimetabolity kyseliny listové a anta-

gonisté pyrimidinových a purinových nukleotidů²⁵. Příkladem antimetabolitu kyseliny listové je methotrexát (obr. 3) Po jeho interkalaci do struktury Mg-Al hydrotalcitu bylo dosaženo zvýšení efektivity léčby osteosarkomu ve srovnání s volným methotrexátem²⁹. Interkalát byl připraven koprecipitační reakcí. Stejným způsobem byl do struktury hydrotalcitu zabudován 5-fluorouracil, jeden z nejvýznamnějších antagonistů nukleových bází a nukleotidů³⁰. Ve srovnávací studii pak byla sledována účinnost volných a interkalovaných forem 5-fluorouracilu a methotrexátu, do studie byl zahrnut také doxorubicin jako jedno z neefektivnějších a nejběžněji používaných cytostatik. Účinnost všech léčiv byla ověřena na rakovinných buňkách plicního adenosarkomu, osteosarkomu a jaterního karcinomu. Ve všech třech případech klesala účinnost inhibice buněčné proliferace v následujícím pořadí: imobilizovaný methotrexát > volný methotrexát > doxorubicin > imobilizovaný 5-fluorouracil > volný 5-fluorouracil.

Špatně rozpustné cytostatikum camptothecin se do struktury Mg-Al hydrotalcitu podařilo zabudovat aniontovou výměnou pomocí záporně nabitých micel vytvořených v systému olej-voda³¹. Camptothecin a jeho deriváty jsou schopny inhibovat DNA topoisomerasu I – enzym, který umožňuje uspořádání dvojšroubovice DNA do chromosomů. Podofylotoxin a jeho deriváty představují další skupinu klinicky používaných cytostatik. Patří do skupiny lignanů, což je poměrně rozsáhlá skupina sekundárních metabolitů cévnatých rostlin³². Jedná se o známé mitotické jedy působící jako inhibitory polymerace tubulinu. Zabraňují tvorbě dělicího vřetenka a zastavují tak buněčné dělení v metafázi³³. Xue a spol.³⁴ popisují interkalaci podofylotoxinu do Mg-Al hydrotalcitu. Srážecí reakcí byl nejprve připraven tyrosinový prekurzor a do rozšířeného mezivrstevného prostoru bylo interkalováno léčivo aniontově-výměnnou reakcí. Stejně jako v řadě výše uvedených případů potvrdily disoluční testy postupné uvolňování podofylotoxinu z hostitelské struktury a testy srovnávací účinnost jasně prokázaly intenzivnější protinádorové působení u interkalované formy cytostatika. Jako pomocná léčba u mnoha typů nádorových onemocnění se používá prednison patřící mezi adenokortikoidy. Z chemického hlediska se jedná se o neutrální molekulu málo rozpustnou ve vodě. Pro jeho interkalaci bylo využito cholátových micel, které se do struktury Mg-Al hydrotalcitu zabudovaly během koprecipitační reakce³⁵.

4. Interkalace biologicky významných látek

Hybridní materiály kombinující anorganické nosiče s molekulami důležitými pro správný průběh řady biochemických procesů jsou velmi zajímavé z výzkumného i aplikačního hlediska. Mezi biologicky významné látky interkalované do podvojných vrstevnatých hydroxidů se řadí aminokyseliny, oligopeptidy, enzymy, vitaminy, fragmenty DNA aj.

Aisawa a spol.³⁶ připravili srážecí reakcí různé podvojně vrstevnaté hydroxidy (Mg-Al, Ni-Al, Mn-Al,

Zn-Al, Zn-Cr) interkalované fenylalaninem. V hostitelské struktuře typu Mg-Al byla pozorována odlišná orientace interkalovaného aniontu ve srovnání s ostatními produkty, kde byly anionty orientovány přibližně kolmo k hydroxidovým vrstvám. Při interkalaci aminokyselin s postranním alifatickým řetězcem (např. glycinu, alaninu, valinu, leucinu nebo isoleucinu) se zvyšovalo množství interkalovaných aniontů s rostoucím počtem atomů uhlíku v postranním řetězci. Interkalace fenylalaninu a dalších aminokyselin byla provedena také rehydratační reakcí. Množství interkalovaného fenylalaninu bylo výrazně ovlivněno hodnotou pH roztoku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v roztocích o neutrálním až slabě zásaditém pH. Bylo zjištěno, že hodnota pH ovlivňuje orientaci fenylalaninu v hostitelské struktuře. U produktů připravených při pH ~ 7 indikovala větší bazální meziovinová vzdálenost d_{003} (1,58 nm) kolmou orientaci fenylalaninu vůči hydroxidovým vrstvám, zatímco v produktech připravených při pH ~ 10,5 byly anionty fenylalaninu orientovány paralelně s hydroxidovými vrstvami ($d_{003} = 0,80$ nm). Arginin a histidin se interkalovaly obtížně a v případě β -alaninu a kyseliny γ -aminomáselné k zabudování vůbec nedošlo³⁷. Interkalaci aminokyselin do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů bude zřejmě věnována pozornost i v budoucnu, protože tak lze připravit materiály s bioaktivními či biodegradabilními vlastnostmi.

Z dalších biologicky významných látek, které se podařilo zabudovat do struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů, lze zmínit adenosintrifosfát (ATP). Interkalace této látky do struktury Mg-Al hydrotalcitu byla provedena koprecipitační reakcí a aniontově-výměnnou reakcí za dusičnanové anionty. ATP se váže k hydroxidovým vrstvám negativně nabitou trifosfátovou skupinou^{38,39}.

Z vitamínů byly do mezivrstev podvojných vrstevnatých hydroxidů zabudovány kyselina retinová (vitamin A), kyselina L-askorbová (vitamin C) a vitamin E ve formě α -tokoferol sukcinátu^{5,40}. Uvedené vitamíny jsou náchylné k oxidaci a tepelné i světelné degradaci. Interkalací do hostitelské struktury typu Zn-Al byla zvýšena jejich stabilita vůči uvedeným vlivům.

Ren a spol.^{41,42} popsali interkalaci penicilinamidasy, která hydrolyzuje fermentačně připravený penicilin G na kyselinu 6-aminopenicilanovou – důležitý intermediát pro přípravu semisyntetických penicilinů. Pro interkalaci metodou aniontové výměny byl použit prekurzor v glutamátové formě. Penicilinamidasu si zachovala velkou část své aktivity a vykazovala velmi dobrou tepelnou stabilitu a acidorezistenci. Interkalací enzymů může být získán velmi čistý produkt ve vysoké koncentraci s minimálním množstvím vedlejších složek.

Podvojně vrstevnaté hydroxidy mohou být využity také jako hostitelské struktury pro interkalaci fragmentů DNA^{5,43,44}. Vlákna DNA jsou během manipulace a skladování velmi náchylná k degradaci a denaturaci. Bylo prokázáno, že interkalovaná DNA je účinně chráněna před nepříznivým působením silných zásad, slabých kyselin a DNasy⁴³. Provedené testy *in vivo* ukázaly, že částice podvojných vrstevnatých hydroxidů nejsou pro buňky

toxické a mohou být aplikovány intravenózně⁴⁵. Interakce nukleových kyselin s podvojnými vrstevnatými hydroxidy tak lze využít k vytvoření systémů vhodných pro cílený přenos informace v genové terapii^{46,47}.

5. Další aplikace

Kromě výše popsaných aplikací lze v odborné literatuře nalézt informace o dalších hybridních materiálech tohoto typu využitelných ve farmácii a medicíně. Patří mezi ně např. produkty interkalované anionty kyseliny 2-hydroxy-4-methylbenzofenon-5-sulfonové nebo kyseliny ferulové, které absorbují záření v ultrafialové oblasti^{48,49}. Takové interkaláty lze využít v prostředcích pro ochranu kůže. Jejich výhodou je absorpce záření v širší oblasti vlnových délek v porovnání se samotnou účinnou látkou, současně se zamezí přímému kontaktu těchto látek s kůží a případné alergické reakci. Jako velmi zajímavá se jeví interkalace fotosenzitizátorů, mezi něž patří některá barviva a makrocyclické sloučeniny (např. porfyriny). Fotosenzitizátor se excituje světlem ve viditelné oblasti světla a během jeho následné interakce s molekulárním kyslíkem dojde k přenosu absorbované energie za vzniku singletového kyslíku $^1\text{O}_2$. Tato elektronicky excitovaná forma molekulárního kyslíku představuje velmi reaktivní oxidační činidlo s cytotoxickým efektem, čehož lze využít např. ve fotodynamické léčbě nebo k desinfekčním účelům⁵⁰. Interkalované porfyriny si zachovávají své fotoaktivní vlastnosti i po zabudování do mezivrstev podvojných vrstevnatých hydroxidů a lze tak připravit materiály schopné produkovat singletový kyslík^{51,52}. Imobilizace enzymů a dalších bioaktivních molekul ve struktuře podvojných vrstevnatých hydroxidů lze využít také při přípravě modifikovaných elektrod a biosenzorů vhodných např. pro detekci glukosy nebo močoviny. Podrobnější informace o těchto materiálech lze najít v nedávno zveřejněné přehledné práci⁵³.

6. Závěr

Podvojně vrstevnaté hydroxidy představují velmi perspektivní skupinu nosičů léčiv a dalších biologicky významných látek. Jako hostitelská struktura se nejčastěji uplatňuje syntetický Mg-Al hydrotalcit. Do mezivrstev podvojných vrstevnatých hydroxidů lze interkalovat široké spektrum látek s různými fyzikálními, chemickými a biochemickými vlastnostmi. Interkaláty lze poměrně snadno připravit buď přímo srážecí reakcí nebo s využitím vhodného prekurzoru pomocí aniontově-výměnné či rehydratační reakce. Mezi nesporné výhody využití podvojných vrstevnatých hydroxidů jako hostitelských struktur patří biokompatibilita a nízká toxicita (LD_{50} orálně, krysa > 5000 mg kg^{-1}), navíc se jedná o poměrně levné a dostupné materiály. Bylo prokázáno, že imobilizované substance jsou stabilnější ve srovnání s jejich volnou formou, lépe odolávají nepříznivému působení okolního prostředí

a tepelné i světelné degradaci. Z hostitelské struktury se uvolňují postupně, čímž lze zmírnit jejich nežádoucí účinky na gastrointestinální trakt. K dalším pozitivům patří jejich schopnost zlepšit rozpustnost ve vodě špatně rozpustných léčiv a zvýšit tak jejich biologickou dostupnost.

Zajímavé možnosti nabízí využití rehydratační reakce pro interkalaci neionizovaných molekul¹². K interkalaci léčiv nerozpustných ve vodě je možné využít jejich interakce s vhodnými anionty, např. funkcionalizovanými cyklodextriny s hydrofobní kavitou⁵⁴. Další zajímavou alternativou je uzavření molekul léčiva do anionických micel^{28,31,35}. Závěrem lze tedy konstatovat, že hybridní materiály na bázi interkalovaných podvojných vrstevnatých hydroxidů představují zajímavou cestu při vývoji nových lékových forem.

Autoři děkují Grantové agentuře ČR (P207/10/1447) a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 6046137302) za finanční podporu.

LITERATURA

- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: *Catal. Today* 11, 173 (1991).
- Rives V. (ed.): *Layered double hydroxides: Present and future*. Nova Science Publishers, Inc., New York 2001.
- Kovanda F., Jiráková K., Kalousková R., v knize: *Advances in Chemistry Research*, Vol. 1, (Gérard F. L., ed.), str. 89. Nova Science Publisher, Inc., New York 2006.
- Li F., Duan X., v knize: *Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding*, Vol. 119 (Duan X., Evans D. G., ed.), str. 193. Springer, Berlin 2006.
- Choy J. H., Park M., v knize: *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* (Wypych F., Satyanarayana K. G., ed.), str. 403. Elsevier, Amsterdam 2004.
- Del Hoyo C.: *Appl. Clay Sci.* 36, 103 (2007).
- Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M.: *J. Mater. Chem.* 15, 3559 (2005).
- Constantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 10, 1439 (1998).
- De Roy A., Forano C., Besse J. P., v knize: *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Rives V., ed.), str. 1. Nova Science Publishers, Inc., New York 2001.
- Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C., v knize: *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Vol. 1, (Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G., ed.), str. 1021. Elsevier, Amsterdam 2006.
- Reichle W. T.: *Chemtech* 16, 58 (1986).
- Aisawa S., Hirahara H., Ushiyama K., Ogasawara W., Umetsu Y., Narita E.: *J. Solid State Chem.* 174, 342 (2003).
- <http://www.sukl.cz>, staženo 24.11.2008.
- Gordijo C. R., Barbora C. A., da Costa Ferriera A. M., Constantino V. R., de Oliveira Silva D.: *J. Pharm. Sci.* 94, 1135 (2005).
- Ambrogio V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L.: *Int. J. Pharm.* 220, 23 (2001).
- Dupin J. C., Martiney H., Guimon C., Dumitriu E., Fechete I.: *Appl. Clay Sci.* 27, 95 (2004).
- Constantino U., Ambrogio V., Nocchetti M., Perioli L.: *Macropor. Mesopor. Mater.* 107, 149 (2008).
- Del Arco M., Fernández A., Martin C., Rives V.: *Appl. Clay Sci.* 36, 133 (2007).
- Zhang H., Zou K., Sun H., Duan X.: *J. Solid State Chem.* 178, 3485 (2005).
- Del Arco M., Gutiérrez S., Martin C., Rives V., Rocha J.: *J. Solid State Chem.* 177, 3954 (2004).
- Li B., He J., Evans D. G., Duan X.: *Appl. Clay Sci.* 27, 99 (2004).
- Del Arco M., Cebadera E., Gutiérrez S., Martin C., Montero M. J., Rives V., Rocha J., Sevilla M. A.: *J. Pharm. Sci.* 93, 1649 (2004).
- Xia S. J., Ni Z. M., Xu Q., Hu B. X., Hu J.: *J. Solid State Chem.* 181, 2610 (2008).
- Wei M., Pu M., Guo J., Han J., Li F., He J., Evans D. G., Duan X.: *Chem. Mater.* 20, 5169 (2008).
- HAMPL F., RÁDL S., PALEČEK J.: *Farmakochemie*, 2. vyd. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007.
- Li W. Z., Lu J., Chen J. S., Li G. D., Juany Y. S., Li L. S., Juany B. Q.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 89 (2006).
- Wang J., Liu Q., Zhang G., Li Z., Yang P., Jing X., Zhang M., Liu T., Jiang Z.: *Solid State Sci.* 11, 1597 (2009).
- Trikeriotis M., Ghanotakis D. F.: *Int. J. Pharm.* 332, 176 (2007).
- Oh J. M., Park M., Kim S. T., Jung J. Y., Kang Y. G., Choy J. H.: *J. Phys. Chem. Sol.* 67, 1024 (2006).
- Choi S. J., Oh J. M., Choy J. H.: *J. Phys. Chem. Sol.* 69, 1528.
- Tyner K. M., Schiffman S. R., Geanellis E. P.: *J. Control. Release* 95, 501 (2004).
- Slanina J.: *Chem. Listy* 94, 111 (2000).
- Viklický V., Hašek J., Streiblová E., Nečas O., v knize: *Cytoskelet* (Nečas O., ed.), str. 47. Academia, Praha 1991.
- Xue Y. H., Zhang R., Xiao Y. S.: *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 19, 1197 (2008).
- Li F., Jin L., Han J., Wei M., Li C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 5590 (2009).
- Aisawa S., Takahashi S., Ogasawara W., Umetsu Y., Narita E.: *J. Solid State Chem.* 162, 52 (2001).
- Aisawa S., Kudo H., Hoshi T., Takahashi S., Hirahara H., Umetsu Y., Narita E.: *J. Solid State Chem.* 177, 3987 (2004).
- Tamura H., Chiba J., Ito M., Takeda T., Kikkawa S.: *Solid State Ionics* 172, 607 (2004).
- Tamura H., Chiba J., Ito M., Takeda T., Kikkawa S., Mawatari Y., Tabata M.: *J. Colloid Interface Sci.* 300, 648 (2006).
- Hwang S. H., Han Y. S., Choy J. H.: *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22, 1019 (2001).
- Ren L., He J., Evans D. G., Duan X., Ma R.: *J. Mol.*

- Catal. B: Enzym. 16, 65 (2001).
42. Ren L., He J., Zhang S., Evans D. G., Duan X.: J. Mol. Catal. B: Enzym. 18, 3 (2002).
 43. Choy J. H., Kwak S. Y., Park J. S., Jeong Y. J., Portier J.: J. Am. Chem. Soc. 121, 1400 (1999).
 44. Choy J. H., Choi S. J., Oh J. M., Park T.: Appl. Clay Sci. 36, 122 (2007).
 45. Kwak S. Y., Kriven W. M., Wallig M. A., Choy J. H.: Biomaterials 25, 5995 (2004).
 46. Ladewig K., Niebert M., Xu Z. P., Gray P. P., Lu G. Q. M.: Appl. Clay Sci. 48, 280 (2010).
 47. Ladewig K., Niebert M., Xu Z. P., Gray P. P., Lu G. Q. M.: Biomaterials 31, 1821 (2010).
 48. Feng Y., Li D., Wang Y., Evans D. G., Duan X.: Polym. Degrad. Stab. 91, 789 (2006).
 49. Rosi C., Schoubben A., Ricci M., Perioli L., Amborgi V., Latterini L., Aloisi G. G., Rossi A.: Int. J. Pharm. 295, 47 (2005).
 50. Lang K., Mosinger J., Wagnerová D. M.: Chem. Listy 100, 169 (2006).
 51. Lang K., Bezdička P., Bourdelande J. L., Hernando J., Jirka I., Káfuňková E., Kovanda F., Kubát P., Mosinger J., Wagnerová D. M.: Chem. Mater. 19, 3822 (2007).
 52. Lang K., Kubát P., Mosinger J., Bujdák J., Hof M., Janda P., Sýkora J., Iyi N.: Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 4429 (2008).
 53. Mousty C.: Anal. Bioanal. Chem. 396, 315 (2010).
 54. Jin L., Ni X., Liu X., Wei M.: Chem. Eng. Technol. 33, 82 (2010).

B. Jakubíková and F. Kovanda (*Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*): **Utilization of Layered Double Hydroxides in Medical Applications**

The paper reviews preparation of pharmaceutically active substances intercalated in layered double hydroxides (LDH). A number of such reports have been published mainly in the last decade. The intercalation of various pharmaceuticals, e.g. nonsteroidal anti-inflammatory drugs, antihypertensives, antibiotics, or anticancer drugs in LDH hosts is described. The hybrid materials containing bioactive compounds such as amino acids, vitamins, enzymes, or DNA fragments intercalated in LDH are also mentioned. The active substances are intercalated mostly as water-soluble carboxylate salts. The host LDH particles are nontoxic and biocompatible, and the intercalated substances are more stable to chemical, thermal and light degradation. Intercalated LDH are prospective drug carriers and drug delivery systems with controlled release of active substances.

**Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze upozorňuje
na přijímací řízení do
bakalářských studijních programů
Chemie, Biochemie a KATA
pro akademický rok 2011/2012.**

Ke studiu budou přijati uchazeči s ukončeným úplným středním nebo úplným středním odborným vzděláním, kteří splní požadavky testu všeobecných studijních předpokladů. Přihlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PČF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Přihlášky ke studiu se přijímají do 28. února 2011.

Další informace naleznete na webových stránkách PČF UK – www.natur.cuni.cz

HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA S NEGATÍVNOU CHEMICKOU IONIZÁCIOU A JEJ VYUŽITIE V GC-MS ANALÝZE ORGANICKÝCH POLUTANTOV

RENÁTA HÚŠKOVÁ, EVA MATISOVÁ
a SVETLANA HROUZKOVÁ

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovenská republika
svetlana.hrouzkova@stuba.sk, eva.matisova@stuba.sk

Došlo 18.2.09, prepracované 6.8.09, prijaté 29.10.09.

Kľúčové slová: plynová chromatografia, hmotnostná spektrometria, negatívna chemická ionizácia, organické polutanty

Obsah

1. Úvod
2. Hmotnostná spektrometria s negatívnou chemickou ionizáciou
 - 2.1. Negatívna chemická ionizácia
 - 2.2. Voľba parametrov negatívnej chemickej ionizácie
 - 2.2.1. Typ a prietok reakčného plynu
 - 2.2.2. Teplota iónového zdroja
 - 2.2.3. Energia elektrónov a emisný prúd
3. GC-NCI-MS analýza organických polutantov
 - 3.1. Negatívna chemická ionizácia v oblasti biológie a medicíny
 - 3.2. Negatívna chemická ionizácia v oblasti poľnohospodárstva a potravinárstva
 - 3.3. Negatívna chemická ionizácia v oblasti životného prostredia
4. Záver

1. Úvod

V ostatných rokoch sa negatívnej chemickej ionizácii (NCI) venovali viaceré skupiny vedcov na celom svete a vzhľadom na málo preskúmanú oblasť možností využitia techniky NCI v praxi bolo publikované veľké množstvo prác z oblasti medicíny, biológie, poľnohospodárstva a potravinárstva a životného prostredia.

V oblasti medicíny a biológie je záujem vyvíjať metódy, ktoré sú schopné poskytovať rýchle a spoľahlivé výsledky analýz, aby bolo možné sledovať prítomnosť nebezpečných chemických látok v tele ľudí a zvierat. Najbežnejšími vzorkami v tejto oblasti sú krv, krvná plazma, krvné sérum, ale napr. pri analýzach drog v ľudskom tele, pri určovaní príčiny úmrtia ľudí alebo zvierat sú to aj sli-

ny, kosti, tkanivá, vlasy, srst' a podobne. Vývoj metód na stanovovanie polychlórovaných bifenylov, reziduí organochlórovaných, organofosforových, pyretroidových pesticídov a iných polutantov, ktoré sa vyskytujú všade okolo nás, má veľký význam pre sledovanie zdravia alebo pre zisťovanie rôznych príčin chorôb.

V potravinárstve je hlavným cieľom sledovanie a monitorovanie koncentračných hladín najčastejšie používaných látok pre ochranu rastlín a plodín – pesticídov. Tieto látky majú na jednej strane výborné ochranné schopnosti pre rastliny, proti chorobám a škodcom, no na druhej strane ich fyzikálne a chemické vlastnosti môžu ohrozovať zdravie ľudí. Prítomnosť reziduí pesticídov v rastlinách a potravinách určených na konzumáciu (ovocie, zelenina, obilniny a mnohé ďalšie) je celosvetovým problémom. Jednotlivé krajiny majú vo svojich legislatívach prísne a presne stanovené povolené maximálne reziduálne limity pre tieto látky. Preto sa mnohí vedci venujú vyvíjaniu metód, ktoré sú schopné analyzovať stopové a ultrastopové koncentrácie reziduí pesticídov v poľnohospodárskych rastlinách, plodinách a v potravinách.

Životné prostredie zahŕňa všetky spomínané oblasti, pretože podstatou života na zemi je voda, pôda a vzduch. Sledovanie „čistoty“ týchto troch najdôležitejších faktorov je výzvou pre vedcov. V záujme celej spoločnosti je preto tejto oblasti venovaný veľký dôraz. Vzhľadom na to, že v priemysle, ale aj v poľnohospodárstve a potravinárstve sa používa veľké množstvo nebezpečných chemických látok, dochádza ku kontaminácii vody, pôdy a vzduchu. Podobne ako pre reziduá pesticídov v potravinách, tak aj pre ostatné látky sú v legislatívach krajín stanovené prísne limity, ktoré by nemali byť prekračované, aby sa neohrozilo zdravie a životy ľudí a zvierat. Je veľmi dôležité venovať sa vyvíjaniu analytických metód, ktoré dokážu identifikovať a stanovovať environmentálne polutanty vo vzorkách životného prostredia aj na hladinách zodpovedajúcich ultrastopovým koncentráciám.

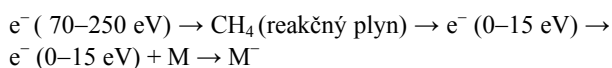
2. Hmotnostná spektrometria s negatívnou chemickou ionizáciou

2.1. Negatívna chemická ionizácia

Techniku chemickej ionizácie ako prvý uviedol Munson a Field v roku 1966 (cit.¹) ako priamy dôsledok hĺbkovej štúdie iónových a molekulových interakcií. Od prvej zmienky vo svete ionizačných techník prešla hmotnostná spektrometria s chemickou ionizáciou (CI-MS – Chemical Ionization – Mass Spectrometry) významným vývojom a stala sa všestranným nástrojom na identifikáciu a kvantifikáciu organických molekúl pre rozsiahle aplikácie v rôznych odboroch chémie, biochémie, v medicíne a v životnom prostredí.

CI je ionizácia vzorky založená na interakciách medzi neutrálnymi molekulami analytu a nízkoenergetickými elektrónmi alebo iónmi reakčného plynu, ktoré vznikli po náraze elektrónov do molekúl reakčného plynu. K interakciám dochádza v plynnej fáze podobne ako pri ionizácii elektrónmi (EI – Electron Ionization), avšak v prostredí, kde je prítomný veľký nadbytok pomocného reakčného plynu, najčastejšie metánu. Najvýznamnejším rozdielom medzi oboma ionizačnými technikami je získané hmotnostné spektrum. CI-MS poskytuje oveľa jednoduchšie hmotnostné spektrum v porovnaní so spektrom získaným EI-MS, pretože v chemickej ionizácii dochádza v menšom rozsahu k fragmentácii molekúl, a to predovšetkým v dôsledku vzniku prevažne molekulových iónov s nižším obsahom vnútornej energie. V počiatočných chemickej ionizácie boli používané skôr reakcie so vznikom pozitívnych iónov (PCI – Positive Chemical Ionization), avšak v posledných desiatich rokoch sa zvýšil záujem o reakcie so vznikom negatívnych iónov (NCI – Negative Chemical Ionization), ktoré sa vo veľkej miere využívajú ako ionizačná technika v hmotnostnej spektrometrii².

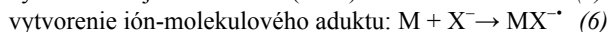
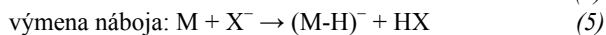
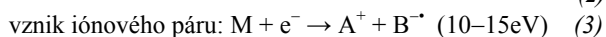
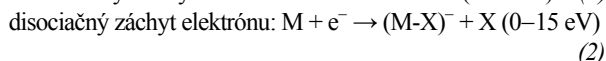
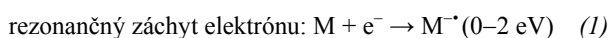
NCI umožňuje vysokoselektívnu detekciu niektorých organických zlúčenín na ultrastopových koncentračných hladinách (až ppt koncentrácie). Vo väčšine prípadov matrica vzorky neobsahuje molekuly, ktoré sú schopné interagovať s iónmi vzniknutými pri chemickej ionizácii. Príčinou sú štruktúrne požiadavky na tvorbu negatívnych iónov, ktoré zahŕňajú podmienku silnej elektrónovej afinity zlúčeniny. Všeobecne ide o látky s heterocyklickými atómami v molekulovej štruktúre, ktoré sa bežne v matrici vzorky nevyskytujú³. Pri NCI dochádza ku vzniku nízkoenergetických elektrónov (s energiou v rozsahu 0–15 eV), ktoré vznikajú v dôsledku interakcie medzi vysokoenergetickými elektrónmi emitovanými z iónového zdroja (ktorým je energia pridelená elektrickým poľom spravidla v rozsahu 70–250 eV)³ a molekulami reakčného plynu, ktoré sú v reakčnom priestore v nadbytku oproti molekulám analytu. Vzniknuté nízkoenergetické elektróny následne interagujú s molekulami analytu a dochádza ku vzniku molekulových iónov, ktoré sú potom zaznamenávané hmotnostným detektorom a získavame hmotnostné spektrum. Schématicky možno tento proces vyjadriť zjednodušeným modelom:



Vzhľadom na to, že k ionizácii molekúl dochádza prostredníctvom elektrónov s nízkou energiou, technika NCI sa radí medzi tzv. jemné (alebo mäkké) ionizačné techniky. Analyty s vysokou elektrónovou afinitou sú stále a preto z nich môžu vzniknúť negatívne molekulové ióny, ktoré následne zaznamenáva hmotnostný spektrometer. Takto získané hmotnostné spektrum je veľmi jednoduché, pretože fragmentácia je minimálna. Vzniknuté nízkoenergetické elektróny s energiou okolo 15 eV už spôsobujú disociačné reakcie ($e^- (15 \text{ eV}) + \text{MX} \rightarrow \text{M} + \text{X}^-$). Hmotnostné spektrum zaznamenané po takejto reakcii predsta-

vuje intenzívnejšiu fragmentáciu molekuly analytu ako pri iónoch s energiou < 15 eV.

Proces NCI môžeme detailne opísať nasledovnými reakciami⁴⁻⁶:



Pre NCI sa najčastejšie používa ako reakčný plyn metán, pretože počas chemickej ionizácie vznikajú výlučne ióny s nízkou vnútornou energiou. Počas NCI metán slúži aj ako zdroj elektrónov, ktoré môžu byť následne zachytené molekulou analytu s vysokou elektrónovou afinitou. Reakcie v NCI, pri ktorých vznikajú molekulové ióny procesom záchytu nízkoenergetických elektrónov, sa nazývajú aj reakcie negatívnej ionizácie so záchytom elektrónov (ECNI – Electron Capture Negative Ionization).

Je ťažké predpovedať, ktoré analyty sú vhodné pre NCI merania. Dobré výsledky je možné získať pre látky, ktoré boli už merané plynovou chromatografiou s detektorom elektrónového záchytu (GC-ECD) a ktoré mali pri tomto spôsobe analyzovania vysokú odozvu. Preto analyty, ktoré sú vhodné pre NCI, majú mať silnú elektrónovú afinitu. Vhodné sú látky, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú atómy halogénových prvkov, alebo zlúčeniny, ktoré sa môžu transformovať do formy halogénovaných derivátov, ďalej napr. zlúčeniny s nitroskupinami a s dvojitými väzbami³. V niektorých prípadoch je vhodné použiť proces derivatizácie na zvýšenie elektrónovej aktivity.

Využívanie NCI uskutočňovanej pomocou rôznych druhov reakčných plynov môže viesť ku získaniu vysoko citlivej detekcie hmotnostnou spektrometriou. V priebehu NCI vznikajú negatívne reakčné ióny produkované v procese ionizácie pri nárazoch elektrónov z iónového zdroja s molekulami reakčného plynu²⁻⁴. Cesta, ktorá vedie ku vzniku ión-molekulových reakcií závisí od použitého reakčného plynu. Použitie NCI pre stanovenie zlúčenín s vysokou elektrónovou afinitou vedie ku zvýšeniu citlivosti hmotnostného detektora NCI-MS v porovnaní s EI alebo PCI ionizáciou. Detekčné limity v NCI-MS sú dokonca porovnateľné s vysokorozlišovacou hmotnostnou spektrometriou s elektrónovou ionizáciou (HRMS – High Resolution Mass Spectrometry). Nespornými výhodami HRMS je jej mnohostranné použitie, presnejšie meranie hmotností, analýza metastabilných iónov, široký rozsah merania hmotností (viac ako 2000 daltonov). Výhodou NCI MS oproti HRMS je nízka cena inštrumentácie, jednoduchšia obsluha prístroja a možnosť využitia chemických reakcií na identifikáciu izomérov. Na druhej strane, NCI-MS má limitovaný lineárny rozsah. Zlepšiť lineárny rozsah a optimalizovať citlivosť merania je však možné dosiahnuť vhodnou voľbou podmienok a parametrov pre NCI-MS (napr. výber reakčného plynu a jeho prietoku,

teplota iónového zdroja, energia elektrónov, emisný prúd)⁷ a elimináciou rušivých vplyvov pri detekcii⁴.

2.2. Voľba parametrov negatívnej chemickej ionizácie

2.2.1. Typ a prietok reakčného plynu

Voľbe vhodného reakčného plynu treba venovať náležitú pozornosť. Pre NCI ako reakčný plyn možno použiť CH₄, NH₃, i-C₄H₁₀, H₂, O₂, He, N₂, Ar a CO₂. Najčastejšie používanými reakčnými plynmi sú uhlíkovodíky (metán, izobután) a amoniak⁴.

Metán je preferovaný z dôvodu jeho schopnosti vytvárať predovšetkým nízkoenergetické ióny, ktoré sú vhodné a potrebné na ionizáciu molekúl analytu. Prítomnosť kyslíka, ktorý je ťažké oddeliť od metánu, môže spôsobovať značné rozdiely v získanom hmotnostnom spektre^{4,6}. Pravdepodobnosť vzniku termického elektrónového záchytu na molekule analytu a tvorba molekulového iónu sa zvyšuje, ak sa znižuje teplota iónového zdroja. V mnohých publikáciách je možné pozorovať rozdiely vo výsledkoch (napr. v detekčných limitoch a v citlivosti pri analýze látok ako sú dibenzofurány, bifenyly a polychlórované dibenzo-*p*-dioxíny) získaných NCI s metánom ako reakčným plynom, čo možno vysvetliť najmä tým, že výsledky sú veľmi závislé od experimentálnych podmienok, ako sú teplota, tlak plynu v iónovom zdroji, koncentrácia látok vo vzorkách, elektrónová energia atď. Avšak aj napriek tomu je metán najčastejšie používaným a študovaným reakčným plynom pri NCI analýzach⁴.

Pre použitie amoniaku ako reakčného plynu sú typické ECNI reakcie, ale poskytuje vyššiu vnútornú energiu ako metán a teda sa môže použiť pri nižších tlakoch v zdroji. Navyše amoniak poskytuje aj ďalší mechanizmus NCI reakcií tým, že sa v zdroji tvorí NH₂⁻ ión a výsledné spektrum nám zvyčajne poskytuje aj ďalšie informácie o štruktúre analytu, napríklad pre dioktylfталát poskytuje NCI spektrum s NH₃ ako reakčným plynom nielen molekulový ión, ale aj výrazný fragmentový ión 277 *m/z* (cit.⁸).

Zlepšenie selektivity detekcie je dosahované aj použitím kyslíka ako reakčného plynu v NCI. V tomto prípade je nevyhnutný špeciálny (modifikovaný) iónový zdroj, pretože prítomnosť kyslíka vedie ku značnému znižovaniu životnosti žeraviaceho vlákna a ku kontaminácii povrchu iónového zdroja vznikajúcimi oxidmi^{4,9}. V porovnaní s výsledkami získanými klasickou NCI s kyslíkom ako reakčným plynom (nemodifikovaný iónový zdroj) sú dosahované značné rozdiely najmä v energii elektrónov a tiež vo frekvenciách interakcií reakčného plynu s molekulami analyzovaných zlúčenín^{4,10}.

Pri unikani reakčného plynu v CI systéme z dôvodu netesnosti dochádza k difúzii kyslíka (zo vzduchu) a následne k zvyšovaniu jeho obsahu v reakčnom plyne, a preto sa kyslíkové ióny objavujú v hmotnostnom spektre analytov, i keď sa použije metán s dostatočnou čistotou^{4,6}. Používanie zmesi metánu a kyslíka namiesto čistého metánu sa využíva pre zvýšenie pravdepodobnosti elektrónové-

ho záchytu a interakcie iónov s molekulami. Táto technika je často nazývaná aj „metán-kyslíkovou negatívnou chemickou ionizáciou“. Avšak je potrebné venovať zvýšenú pozornosť zavádzaniu kyslíka do iónového zdroja, aby sa zabránilo signifikantnému zhoršovaniu životnosti žeraviaceho vlákna^{4,11}.

Výhodou používania zmesi CH₄ a N₂O oproti zmesi CH₄ a O₂ je, že sa nevyžaduje veľmi časté čistenie iónového zdroja, pretože dochádza k oveľa menším korozívnym procesom na povrchu vlákna⁴.

Zmes izobutánu, dichlórmetánu a kyslíka bola použitá ako reakčná zmes plynov na analýzy zmesí rôznych toxických látok v NCI móde hmotnostného spektrometra. Dichlórmetán bol pridaný do zmesi reakčného plynu na stanovenie alifatických zlúčenín a kyslík bol pridaný na stanovenie polyaromatických zlúčenín a na vytváranie špecifických iónov^{4,5}.

Používanie vodíka ako reakčného plynu vedie až k 30% zníženiu citlivosti a zároveň poskytuje nízku reprodukovateľnosť v porovnaní s metánom. Vodík sa preto v praxi oveľa menej využíva aj napriek tomu, že používanie metánu si vyžaduje časté čistenie iónového zdroja (v dôsledku postupnej kontaminácie iónového zdroja)⁴.

Prietok reakčného plynu určuje tlak v zdroji a tým koncentráciu iónov, ktoré sú zodpovedné za priebeh ionizačných reakcií v iónovom zdroji⁸. Požadovaná čistota reakčných plynov by sa mala pohybovať v rozmedzí 99,95 až 99,995 %. Prímеси kyslíka a vody môžu spôsobovať interferujúce reakcie, preto ich treba minimalizovať.

2.2.2. Teplota iónového zdroja

Teplota iónového zdroja signifikantne ovplyvňuje priebeh reakcií v iónovom zdroji, nakoľko reakcie záchytu elektrónov sú teplotne závislé. Teplota má zásadný vplyv na priebeh fragmentácie. Nízka teplota iónového zdroja podporuje predovšetkým reakcie záchytu elektrónu. Teplota ale nemôže klesnúť z praktických dôvodov pod určité minimum, nakoľko zdrojom tepla je žeraviace vlákno a efluent z plynového chromatografu vchádza do iónového zdroja s vysokou teplotou. Z týchto dôvodov sa ako najnižšia teplota iónového zdroja najčastejšie volí 150 °C. Nesprávnou voľbou príliš nízkej teploty iónového zdroja na hodnotu pod elučnú teplotu analytov môže stena iónového zdroja pôsobiť ako „cold spot“ – miesto, kde analyt kondenzuje a toto môže byť príčina chvostujúcich tvarov píkov. Na výber teploty treba teda vo veľkej miere prihliadať z chromatografického hľadiska.

2.2.3. Energia elektrónov a emisný prúd

Nastavenie hodnoty energie elektrónov (eV) ovplyvňuje pohyblivosť elektrónov, predovšetkým ako prenikajú reakčnou komorou zdroja. Je známe z praxe, že modifikovaním tohto parametra sa citlivosť merania nezvyšuje³. Emisný prúd (μA) reguluje počet elektrónov, ktoré sú emitované z vlákna. Zvýšením emisného prúdu sa zvýši citlivosť merania. Na druhej strane však pri vysokých hodnotách emisného prúdu sa vlákno silnejšie zohrieva a môže sa meniť jeho tvar.

3. GC-NCI-MS analýza organických polutantov

V nasledujúcich kapitolách je uvedený prehľad publikovaných prác, ktoré sa venovali vývoju, optimalizovaniu a hodnoteniu analytickej metódy GC-NCI-MS v kombinácii s rôznymi metódami prípravy rôznych typov vzoriek pre oblasti medicíny a biológie, poľnohospodárstva a potravinárstva a pre oblasť životného prostredia.

3.1. Negatívna chemická ionizácia v oblasti biológie a medicíny

Rivera-Rodríguez a spol.¹² kvantifikovali organochlórované pesticídy metódou GC-ECD a GC-NCI-MS v SIM móde (použili metán ako reakčný plyn) vo vzorkách plazmy vtákov žijúcich vo voľnej prírode v okolí púšte Baja v Kalifornii, kde sa do značnej miery aplikujú pesticídy na rôzne plodiny. Objem plazmy, ktorú mali k dispozícii, bol veľmi malý a koncentrácie analytov boli na veľmi nízkych koncentračných hladinách ($\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$). Po denaturácii proteínov močovinou vo vzorke plazmy nasledovalo čistenie extraktu technikou extrakcie tuhou fázou (SPE – Solid Phase Extraction), kde bola použitá SPE kolónka Oasis HLB. Ako elučné činidlo bol použitý dichlórmetán. Vzorka plazmy bola riedená deionizovanou vodou (100 μl plazmy a 1 ml vody) pre zjednodušenie procesu extrakcie a následnej izolácie analytov extrakčným činidlom. Dichlórmetánový extrakt organochlórovaných pesticídov po čistení s SPE bol analyzovaný GC-NCI-MS metódou. Výsledky potvrdili, že riedenie vzoriek deionizovanou vodou, použitie SPE kolónky pre čistenie vzorky a použitie dichlórmetánu ako extrakčného činidla pomáha redukovať zložky matrice (plazmy) a zvyšuje sa výťažnosť pesticídov. Kombinácia účinnej metódy extrakcie a detektora s vysokou selektivitou (NCI-MS) dovoľuje identifikáciu a stanovenie organochlórovaných pesticídov na veľmi nízkych koncentračných hladinách vo veľmi malých objemoch vzorky. Dosiahnuté výsledky medzi detekcie (LOD – Limit of Detection) boli v rozsahu 0,012 až 0,102 $\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$ a hodnoty medzi stanovenia (LOQ – Limit of Quantification) sa pohybovali v rozmedzí 0,036 až 0,307 $\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$ pre pesticídy ako heptachlór, aldrín, endosulfan, dieldrín a ďalšie.

Organochlórovaným a pyretroidovým pesticídom (56 látok) sa venovali aj Tagami a spol.¹³, ktorí analyzovali uvedené skupiny látok vo vzorkách z oblasti prírodnej medicíny metódou GC-NCI-MS (použili metán ako reakčný plyn). Prírodná medicína môže pre svoje účely využívať aj potravinové doplnky (najmä bylinky, korene a kôru pre ich vysokú koncentráciu životne dôležitých liečivých látok), ktoré by mali byť bezpečné najmä z hľadiska obsahu cudzorodých organických látok, predovšetkým najbežnejšie používaných pesticídov. Samotné pesticídy nemusia byť aplikované priamo na tieto druhy plodín, ale v dôsledku vysokej frekvencie používania pesticídov na mnohé iné komodity sa pesticídy môžu do rastlín dostať kontamináciou vodou a vzduchom. Mnohé choroby sa

liečia prírodnou medicínou, a preto je potrebné sledovať bezpečnosť potravinových prípravkov, ktoré sa k tomuto cieľu využívajú. Metóda GC-NCI-MS umožňuje analyzovať halogenované pesticídy, a preto je vhodná pre detekciu organochlórovaných pesticídov ako napr. izoméry BHC (benzén hexachlór), DDE (dichlórdifenyldichlóretylén), DDT (dichlórdifenyiltrichlóróetán) a DDD (dichlórdifenyldichlóróetán), aldrín, heptachlór epoxid, dieldrín, quintozen a ďalšie¹³. Pre monitorovanie iónov v SIM móde autori pre každý pesticíd vybrali 2 ióny a matricové štandardné roztoky pre kalibráciu pripravili na rôznych koncentračných hladinách v rozsahu 10–500 ppb. Výsledky korelačných koeficientov dosiahli v rozmedzí 0,9912 až 0,9999. Píky pesticídov boli veľmi dobre a jasne detegovateľné využitím NCI-MS detektora. Výťažnosti z rôznych matric testovali na hladinách 0,2 a 0,4 ppm a boli v rozmedzí 70 až 112,5 %. Hodnoty relatívnych smerodajných odchýliek (RSD) výťažností nepresahovali 20 %. Medza stanovenia bola < 50 ppb. Pre porovnanie uskutočnili experiment aj s GC-ECD¹³, kde pozorovali aj určité množstvo interferujúcich píkov. GC-NCI-MS umožňuje vyššiu selektivitu pre organochlórované pesticídy v porovnaní s metódou GC-ECD.

Campbell a spol.¹⁴ sa vo svojej práci zamerali na vývoj analytickej metódy pre detekciu a kvantifikáciu chlórpyrifosu, jedného z najpoužívanejších organofosforových insekticídov, a jeho hlavného metabolitu 3,5,6-trichlór-2-pyridinolu (TCP). Výskum uskutočňovali vo vzorkách slín získaných z potkanov vystavených účinku chlórpyrifosu. Dospelý samec potkana bol vystavený účinkom chlórpyrifosu a jeho krv a sliny boli humánne odobrané pre analýzu chlórpyrifosu a TCP. TCP bol detegovaný a kvantifikovaný v slinách potkana. Analyty boli derivatizované (použili *N*-metyl-*N*-(*t*-butyldimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MTBSTFA) ako derivatizačné činidlo) a následne analyzované pomocou metódy GC-NCI-MS v SIM móde (metán ako reakčný plyn). Medza stanovenia bola približne 5 ng ml^{-1} . Uvedená analytická metóda vrátane extrakcie (analyty extrahovali etylacetátom) a derivatizácie poskytuje zlepšenie selektivity a citlivosti analytickej metódy pre stanovenie TCP v biologických matriciach^{14,15}.

Russo a spol.¹⁶ analyzovali rezíduá organofosforových pesticídov (OPs) v ľudských tkanivách (pečeňové tkanivo, zdravé a rakovinové tkanivo z obličiek, tukové tkanivo u 24 pacientov s rôznymi príčinami smrti) metódou GC-NCI-MS v SIM móde (použili metán ako reakčný plyn). Študovali kvapalinovú extrakciu (etanol-etylacetát v pomere 1:1) s následným krokom čistiacej techniky – gélovou permeačnou chromatografiou. Metóda bola testovaná pre 37 organofosforových pesticídov a stanovené výťažnosti boli v rozmedzí 60 ± 2 až 106 ± 10 %. Uvedené hodnoty boli nezávislé od študovaného tkaniva. Opakovateľnosť meraní plochy píkov analytov vyjadrená ako RSD bola $\leq 4,8$ %. Pre určenie rozsahu linearity odozvy analyzovali koncentračné hladiny 1,0–500 $\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$ a získali $R^2 \geq 0,9878$. Medze detekcie pre 37 látok boli v rozmedzí 0,01

až 0,09 ng g⁻¹ s RSD ≤ 9,5 %. Počet identifikovaných OPs v reálnych vzorkách tkanív bol rôzny, maximálne však 20 látok v 1 vzorke. Vyššie koncentrácie boli zistené v pečeňových tkanivách (0,4–28,0 ng g⁻¹), zatiaľ čo nižšie koncentrácie boli v zdravých obličkových tkanivách (0,01–1,50 ng g⁻¹). V rakovinovom tkanive z obličiek boli namerané koncentrácie OPs na hladine 0,03–4,6 ng g⁻¹. Porovnanie medzi koncentraciami OPs v zdravom a rakovinovom tkanive z obličiek je veľmi zaujímavé, pretože ako vyplýva z výsledkov získaných metódou NCI-MS, koncentrácia v chorom obličkovom tkanive je 2× vyššia ako u zdravého tkaniva. Zistené vyššie koncentrácie OPs možno využiť ako ukazovateľ nízkej aktivity enzýmov v postihnutom tkanive, teda je možnosť predbežne diagnostikovať napadnutie organizmu chorobou. Tieto výsledky majú veľký význam pre aplikáciu metódy GC-NCI-MS v oblasti medicíny a pre sledovanie koncentračných hladín organofosforových pesticídov v ľudskom tele.

Dmitrovic a spol.^{17,18} vo svojich prácach popisujú pomerne jednoduchý proces stanovenia 25 polychlórovaných bifenylov (PCBs) a 15 chlórovaných pesticídov v krvnom sére¹⁷ a stanovenie PCBs v materskom mlieku¹⁸. V prvej práci¹⁷ proces analýzy zahŕňa prípravu vzorky (extrakcia hexánom) a čistenie krvného séra pomocou SPE (kombinácia C18 a NH₂ kolónky). Inštrumentálne techniky, ktoré použili a pre ktoré porovnávali výsledky, boli GC-EI-MS a GC-NCI-MS v SIM móde (použili metán ako reakčný plyn). NCI je technika, ktorá poskytuje vysokú citlivosť stanovenia chlórovaných zlúčenín pre analýzu PCBs. Autori získali významné zlepšenie pomeru signálu a šumu v analýze PCBs aj pesticídov v porovnaní s EI technikou. Pre väčšinu zlúčenín zo skupiny PCBs boli hodnoty LOQ 0,01 ng ml⁻¹ a pre pesticídy 0,05 ng ml⁻¹. Pre pesticídy analyzované EI technikou boli hodnoty LOQ 0,25 ng ml⁻¹ a vyššie. V ďalšej práci¹⁸ popisujú jednoduchú a účinnú metódu pre analýzu 25 PCBs metódou GC-NCI-MS v SIM móde vo vzorkách materského mlieka, pričom na prípravu a čistenie vzorky aplikovali SPE v kombinácii 3 kolóniek: C18, NH₂ a Bond Elut PCB. Podobne ako v prvej práci, aj v tejto štúdii použili hexán ako extrakčné činidlo. Výsledky výťažnosti boli okolo 100 % a hodnoty LOQ boli 0,01 až 0,1 ng ml⁻¹. Obe práce demonštrujú techniku NCI ako veľmi citlivú metódu pre analýzu PCBs (a pesticídov) v biologických vzorkách. Jej aplikácia v oblasti stanovovania stopových koncentrácií pre zdravie nebezpečných látok má veľký význam a potenciál.

Kontsas a spol.¹⁹ vo svojej práci stanovovali polychlórované bifenyly (PCBs) v sére použitím metódy GC-ECD a GC-NCI-MS (použili metán ako reakčný plyn). PCBs sú látky, ktoré sa označujú za všadeprítomné environmentálne polutanty a vzhľadom na ich chemickú stabilitu a lipofilné vlastnosti je veľmi dôležité sledovať ich prítomnosť a množstvo v ľudskom tele, pretože majú schopnosť sa akumulovať na vysokých koncentračných hladinách (60–3300 µg l⁻¹ tekutín v tele) a tým ohrozovať zdravie ľudí^{19,20}. Citlivosť a selektivita metódy pre analýzu 24 PCBs bola študovaná v krvnom sére ľudí, ktorí boli

vystavení účinkom spaľovacích produktov pri likvidácii odpadov. Medza detekcie pre 24 individuálnych zlúčenín bola v rozmedzí 0,01–0,08 µg l⁻¹, pričom výťažnosť metódy bola 113 ± 16 %. Testovali aj stabilitu a možnosti degradácie zlúčenín počas 6 týždňov a výsledok testu ukázal, že látky nepodliehajú degradácii. Porovnaním výsledkov získanými detekciou NCI-MS a ECD možno ukázať, že NCI-MS je selektívnejšia ako metóda s využitím ECD, poskytuje nižšie pozadie a vedie ku zlepšeniu pomeru signálu a šumu. NCI technika môže byť aplikovaná pre rutinnú analýzu vzoriek krvného séra, čo má veľký význam pre medicínu a odhaľovanie aj veľmi nízkych koncentrácií nebezpečných látok v krvi človeka. Týmto spôsobom je možné sledovať a kontrolovať zdravotný stav ľudí, ktorí sú vystavení účinkom zvlášť nebezpečných environmentálnych polutantov.

Jover a spol.²¹ analyzovali stopové množstvá 28 organochlórovaných, organofosforečných a pyretroidových pesticídov v lanolíne. Lanolín je vosk, zmes sterolov, alkoholov a ich esterov získavaných z ovčej vlny, ktorý sa používa v kozmetike ako prísada živočíšneho pôvodu do kozmetických prípravkov. Vzhľadom na to, že táto prísada má veľký význam pre kozmetický priemysel, je potrebné sledovať hladiny reziduí pesticídov, ktoré sa do lanolínu dostávajú prostredníctvom potravy skonzumovanej ovcami. Lanolín bol rozpustený v známom objeme (5 ml) mobilnej fázy (etylacetát : cyklohexán, 1:1) použitej pre GPC (Gel Permeation Chromatography). Po GPC a získaní pesticídov z lanolínu nasledovalo GC stanovenie analytov (s ECD a NPD (Nitrogen-Phosphorus Detector) detekciou). Identifikácia analytov v modelových a reálnych vzorkách bola uskutočnená metódou GC-NCI-MS (použili amoniak ako reakčný plyn). Metóda poskytovala vysokú selektivitu a citlivosť pre väčšinu pesticídov^{21,22}.

Mottaleb a spol.²³ porovnávali výsledky analýz uskutočnených metódami GC-EI-MS a GC-NCI-MS (použili metán ako reakčný plyn) v oblasti stanovenia nitroaromatických zlúčenín vrátane syntetických nitro-zlúčenín a ich metabolitov viazaných v hemoglobíne kapra. Nitrozlúčeniny sú dôležité vstupné suroviny a medzi produkty pri syntézach explózií, farbív, pesticídov, farmaceutických látok a prípravkov pre osobnú hygienu. Najmä nitrozlúčeniny (deriváty xylénov a ketónov) sú rozsiahle používané ako vonné ingrediencie v prípravkoch určených pre osobnú hygienu a tiež v iných toaletných potrebách. Oboja analytickými metódami GC-MS študovali a porovnávali možnosti identifikácie a kvantifikácie 4-amino-MX (metabolit MX – „Musk Xylene“) a 2-amino-MK (metabolit MK – „Musk Ketone“) viazaného v hemoglobíne kapra v SIM móde. Pri použití NCI boli detegované oba metabolity, zatiaľ čo pri EI sa podarilo detegovať len 4-amino-MX metabolit. Z výsledkov práce vyplýva, že metóda NCI-MS v porovnaní s EI-MS poskytuje niekoľkonásobne vyššiu odozvu analytov a nižšie interferencie z matrice. Umožňuje získavať veľmi nízke medze detekcie (NCI – 0,8 ng g⁻¹, EI – 4 ng g⁻¹) pre nitrozlúčeniny v biologických vzorkách.

Maurer²⁴ študoval úlohu GC-NCI-MS v oblasti klinickej a súdnej toxikológie, dopingovej kontroly a biomonitoringu. Práca predstavuje prehľad o detekcii a stanovení drog, pesticídov, polutantov a/alebo ich metabolitov v biologických vzorkách ako sú krv, plazma, moč, pot, vlasy, kosti a svalové tkanivo. GC-NCI-MS rozširuje možnosti aplikácie GC-MS, špeciálne pre uvedené analyty na veľmi nízkych koncentračných hladinách (v rozsahu pg až ng na 1 ml, alebo 1 mg vzorky) v oblasti biologických vzoriek. Pomocou NCI je možné niekoľkonásobne zlepšiť citlivosť analytickej metódy určenej pre stanovenie analytov v biologických vzorkách v porovnaní s EI technikou.

3.2. Negatívna chemická ionizácia v oblasti poľnohospodárstva a potravinárstva

Niessner a spol.²⁵ vypracovali multireziduálnu metódu pre stanovenie 28 pesticídov v rastlinných materiáloch (ovocie, bylinky, zelenina a oleje). Vzhľadom na zvyšujúce sa nároky na rýchlosť a spoľahlivosť analytickej metódy autori vyvinuli multireziduálnu metódu. Pre vzorky, ktoré obsahovali málo tuku, prípadne pre beztukové vzorky, bola použitá kvapalinová extrakcia zmesou acetón : voda (v pomere 2:1) a následné čistenie SPE (SPE kolónka s polystyrén-divinylbenzénovým sorbentom). Zmes analytov eluovaných etylacetátom bola ďalej čistená pomocou kolónky naplnenej Florisilom. V druhom prípade, kedy vzorka obsahovala veľa tuku, sa použila metóda MSPD (Matrix Solid Phase Dispersion) so silikagélom a polystyrén-divinylbenzénom. Ako elučné činidlo bola použitá zmes acetonitril : *n*-hexán (v pomere 1:1). Analyty eluované zmesou acetonitrilu a *n*-hexánu (v pomere 1:1) boli ďalej čistené pomocou kolónky naplnenej Florisilom. Extrakty vzoriek boli analyzované GC-ECD a GC-NCI-MS technikou a predovšetkým sa sledovala výťažnosť analytov. Výsledky pre NCI-MS boli v rozsahu 85–110 % s RSD okolo 7 %. Pre väčšinu sledovaných matric sa pomocou NCI techniky výrazne znížili interferencie matrice v porovnaní s ECD technikou. Analyzovanie pesticídov metódou NCI-MS je veľmi významné a zaujímavé pre environmentálnu chémiu a potravinárstvo, pretože rastlinné matrice sú veľmi komplexné a inými technikami detekcie nie je možné dosiahnuť dostatočnú elimináciu rušivých vplyvov z matrice. Preto je NCI technika veľmi vhodná najmä pre účely stanovenia stopových koncentrácií analytov.

Pre analýzu rezíduí EDCs pesticídov (EDCs – Endocrine Disrupting Chemicals) patriacich do rôznych chemických skupín boli vyvinuté a validované dve analytické metódy s využitím NCI ionizačnej techniky – konvenčná GC-NCI-MS (23 látok)²⁶ a rýchla GC-NCI-MS (26 látok)²⁷. Príprava vzoriek z beztukových potravín (jablká, pomaranče, jahody, slivky, hlávkový šalát) bola uskutočnená QuE-ChERS technikou²⁸, ktorá je založená na acetonitrilovej extrakcii a disperznej SPE (PSA sorbent (Primary and secondary amine – PSA)). Obe metódy umožnili analyzovať reziduá EDCs pesticídov na ultranízkych koncentračných hladinách: konvenčná 0,1–500 ng ml⁻¹ (0,1 až 500 µg kg⁻¹

v reálnej vzorke) a rýchla 0,01–150 ng ml⁻¹ (0,01 až 150 µg kg⁻¹ v reálnej vzorke). Navyiac, rýchla GC má v porovnaní s konvenčnou GC mnoho výhod, predovšetkým umožňuje analyzovať pomerne veľký počet látok v krátkom čase (niekoľko minút), vyššiu výkonnosť v laboratóriu a teda nižšie cenové náklady na vzorky, vyššiu presnosť a citlivosť²⁹. Súčasná GC prístroje umožňujú rýchle automatické dávkovanie, kontrolu tlaku, rýchle zohrievanie a chladenie prístroja a v spojení s vhodným detektorom aj veľmi rýchlu detekciu³⁰. Výsledky linearity NCI-MS detektora a opakovateľnosti meraní boli pre obe metódy porovnateľné, $R^2 > 0,999$ a RSDs < 10 % pre väčšinu sledovaných látok. Získané LOD hodnoty sa však poriadkovo odlišovali, pre konvenčnú metódu boli hodnoty v rozsahu 2–935 pg ml⁻¹ a pre rýchlu v rozsahu 0,15 až 88,82 pg ml⁻¹. Spojenie rýchlej GC a MS detektora v NCI móde predstavuje vysokocitlivú a selektívnu metódu pre analýzu rezíduí pesticídov.

3.3. Negatívna chemická ionizácia v oblasti životného prostredia

Bailey a Belzer³¹ opisali analytickú metódu pre analýzu fungicídov – captan, captafol a folpet vo vzorkách vzduchu. Tieto látky bežne podliehajú degradácii pri použití dávkovača bez deliča (splitless), preto využili dávkovanie veľkého objemu (LVI – Large Volume Injection) v kombinácii so studeným on-column dávkovaním (COC – cold on-column) s programovanou teplotou vyparovania (PTV – programmable temperature vaporizer) a s odvádzaním pár rozpúšťadla (solvent vent exit). Týmto spôsobom dávkovania sa minimalizuje proces degradácie pesticídov a pri použití GC-NCI-MS metódy (použili metán ako reaktívny plyn) sa výrazne zvyšuje možnosť ich spoľahlivej detekcie. Pre izoláciu analytov zo vzduchu použili filter s PUF („polyurethane foam plugs“) sorpčným materiálom a následne ich extrahovali etylacetátom. Pre zakoncentrovanie pesticídov použili SPE extrakciu s C18 sorbentom a hexán/acetón (50/50) ako zmesné elučné rozpúšťadlo. Cieľom práce bolo vytvoriť metódu, ktorá by umožňovala stanovovať pesticídy vo vzduchu na stopových koncentračných hladinách (< 100 pg m⁻³). Kalibrácia v rozsahu 2,5–100 µl l⁻¹ bola lineárna ($R^2 > 0,998$) a hodnoty LOD boli < 4 pg m⁻³, čo v porovnaní s GC-EI-MS metódou predstavuje niekoľkonásobne nižšiu koncentračnú hladinu a tým vysokú citlivosť aj pre problémové fungicídy.

Pitarch a spol.⁷ sa vo svojej práci zamerali predovšetkým na analýzu organochlórovaných pesticídov vo vodách (povrchových, podzemných a odpadových) metódou GC-EI-MS/MS a metódou GC-NCI-MS. NCI-MS metóda bola hodnotená z hľadiska identifikácie, selektivity a porovnaním citlivosti analýzy organochlórovaných pesticídov s výsledkami získanými metódou EI-MS/MS. Vzorka deionizovanej vody bola fortifikovaná na 2 koncentračných hladinách (25 a 250 ng l⁻¹) a sledovala sa výťažnosť organochlórovaných pesticídov. Výsledky pre väčšinu látok boli vyhovujúce s výnimkou heptachlóru, ktorý na

hladine 250 ng l⁻¹ dával výťažnosť len okolo 60 %. Aldrín a izodrín mali podobnú výťažnosť na koncentračnej hladine 25 ng l⁻¹ (aldrín – 65 % a izodrín – 61 %). Hodnoty RSD boli vyhovujúce (do 13 %) pre väčšinu sledovaných organochlórovaných pesticídov. Získané výsledky LOQ pre takmer všetky analyty boli pre NCI-MS na hladine 25 ng l⁻¹ (pre EI-MS/MS 250 ng l⁻¹) a LOD boli pre NCI-MS v rozsahu 0,2–10 ng l⁻¹ (pre EI-MS/MS 1–30 ng l⁻¹). Ako možno vidieť zo získaných výsledkov, NCI-MS technika umožňuje značne zlepšiť citlivosť analýzy organochlórovaných pesticídov.

Usenko a spol.³² vyvinuli analytickú metódu pre stanovenie semipruchavých organických zlúčenín vo vzorkách snehu z vysokohorského prostredia a vo vode z horského jazera (Rocky Mountain National Park v USA). Súbor látok, ktoré boli predmetom skúmania, obsahoval 75 zlúčenín patriacich do rôznych chemických skupín s rôznymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami (napr. polycyklické aromatické uhlovodíky, organochlórované pesticídy, amidy, triazíny, polychlórované bifenyly a tiokarbamáty). Analyty boli extrahované metódou SPE, pričom použili SPE kolónku s diskom hydrofóbného a hydrofilného divinylbenzenu. Ako elučné činidlo použili zmes acetónu a hexánu v pomere 1:1. Extrakty boli analyzované metódami GC-EI-MS a GC-NCI-MS, pričom hodnoty LOD pre NCI-MS boli pre sneh v rozsahu 0,2 až 125 pg l⁻¹ a pre vodu z jazera v rozsahu 0,5–400 pg l⁻¹. Výsledky výťažností boli v rozsahu 89–99 % s RSD ≤ 4,8 %. Ako vyplýva z výsledkov, metóda NCI umožňuje stanovovanie organických látok vo vodách na veľmi nízkych koncentračných hladinách, čo je veľmi dôležité pre sledovanie uvedených polutantov.

Ali a spol.^{33,34} vypracovali komplexnú štúdiu analýzy pyretroidov a mirexu, ktorý patrí do skupiny organochlórovaných pesticídov. V prvej práci sa zamerali na spôsob prípravy vzorky, pričom zmes syntetických pyretroidov extrahovali zo vzorky pôdy pomocou ultrazvukovej extrakcie. Testovali rôzne kombinácie dvoch rozpúšťadiel, ktoré predstavovali rozdielne triedy polarít. Za najvhodnejšiu binárnu zmes určili hexán : dichlórmetán, pretože dosiahli najvyššiu výťažnosť a dichlórmetán má vysokú kapacitu rozpustnosti pre pyretroidy³³. Pomocou výsledkov získaných GC-NCI-MS optimalizovali podmienky prípravy vzorky. V druhej práci³⁴ sa venovali štúdiu a hodnoteniu sorpčných a desorpčných procesov, ktoré prebiehajú medzi analytmi (pyretroidové pesticídy a mirex) a matricou (pôda). Použitou metódou separovali aj zlúčeniny, ktoré sa vyskytujú ako diastereoizoméry (permetrín, fenvelerát, deltametrín, cypermetrín a cyflutrín).

Zhao a spol.³⁵ vypracovali metódu stanovenia fenolicých endokrinných disruptorov, herbicídov a farmaceutík vo vodách. Fenoly boli z vody izolované metódou SPE a následne eluované metanolom a dichlórmetánom. Pred samotnou separáciou a detekciou metódou GC-NCI-MS boli fenoly derivatizované pentafluorobenzoyláciou, aby sa dosiahla vyššia citlivosť stanovenia. Dosiahnuté medze stanovenia sa pohybovali na úrovni ng l⁻¹.

Pri analýze fenolov v povrchových a odpadových vodách^{36,37} s využitím GC-EI-MS boli v literatúre publikované údaje o rušiacich vplyvoch matrice. Použitie NCI na analýzu fenolov zo skupiny endokrinných disruptorov prinieslo nielen zlepšenie detekčných limitov³⁸ až na úroveň 20–200 pg l⁻¹, ale predovšetkým redukcii interferencií matrice^{38,39}.

Worton a spol.⁴⁰ aplikovali metódu NCI-MS detekcie na analýzu alkylovaných nitrátov a halogenovaných uhľovodíkov v atmosfére. V porovnaní s EI ionizáciou dosiahli autori zvýšenie pomeru signál-šum v rozmedzí 2–300. Pre väčšinu sledovaných analytov bolo zvýšenie 10 až 100násobné. Detekčné limity boli pre všetky látky < 0,01 ppt, pre mnohé látky až 0,001 ppt.

4. Záver

Hmotnostná spektrometria ako detekčná technika má veľké uplatnenie v mnohých oblastiach chemických analýz. Jednou technikou ionizácie v hmotnostnej spektrometrii je negatívna chemická ionizácia, ktorá je založená na interakciách medzi iónmi pomocného (reakčného) plynu a molekulami analytov. Najčastejšie používaným reakčným plynom je metán pre jeho schopnosť vytvárať nízkoenergetické ióny. Analyty, ktoré možno detegovať metódou NCI-MS, patria do skupín organochlórovaných, organofosforových a pyretroidových pesticídov, polychlórovaných bifenylov a ich metabolitov, nitroaromatických zlúčenín a iných organických polutantov s elektrónovou afinitou. Vhodným separačným systémom pre tieto látky je plynová chromatografia v spojení s vysokoselektívnym a citlivým spôsobom detekcie NCI-MS. Touto analytickou metódou možno dosiahnuť výborné výsledky v oblasti ultrastopovej analýzy organických polutantov v komplexných matriciach z oblasti biológie, medicíny, poľnohospodárstva, potravinárstva a životného prostredia. V práci je uvedený prehľad (40 citovaných prác) o GC-NCI-MS technike a jej využití v uvedených oblastiach.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-20-000705 a Slovenskou grantovou agentúrou (VEGA projekt č. 1/0390/09).

LITERATÚRA

1. Munson M. S. B., Field F. H.: J. Am. Chem. Soc. 88, 2621 (1966).
2. Harisson A. G.: *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, str. 224. CRC Press, Boca Raton 1992.
3. Schulz H. J.: *Pesticide Analysis using the Agilent GC/MSD-a compendium of EI/PCI and NCI data*. Agilent Technologies Inc., Waldbronn 2004.
4. Chernetsova E. S., Revelsky A. I., Revelsky I. A., Mikhasenko I. A., Sobolevsky T. G.: Mass Spectrom. Rev. 21, 373 (2002).

5. Kuehl D. W., Dougherty R. C.: *Adv. Mass Spectrom.* 8B, 1451 (1980).
6. Oehme M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 544 (1994).
7. Pitarch E., Medina C., Portolés T., López F. J., Hernández F.: *Anal. Chim. Acta* 583, 246 (2007).
8. Sandy Ch., Gernier J.-F., Rothweiler B., Feyerherm F., Mahmoud S. B., Prest H. P.: *Am. Lab.* 39, 22 (2007).
9. Hunt D. F., McEven C. N.: *Anal. Chem.* 47, 1730 (1975).
10. Hass J. R., Friesen M. D., Hoffman M. K.: *Org. Mass Spectrom.* 14, 9 (1979).
11. Ong V. S., Hites R. A.: *Mass Spectrom. Rev.* 13, 259 (1994).
12. Rivera-Rodríguez L. B., Rodríguez-Estrella R., Ellington J. J., Evans J. J.: *Environ. Pollut.* 148, 654 (2007).
13. Tagami T., Kajimura K., Satsuki Y., Nakamura A., Okihashi M., Takatori S., Kakimoto K., Obana H., Kitagawa M.: *J. Nat. Med.* 62, 126 (2008).
14. Campbell J. A., Timchalk C., Kousba A. A., Wu H., Valenzuela B. R., Hoppe E. W.: *Anal. Lett.* 38, 939 (2005).
15. Brzak K. A., Harms D. W., Bartels M. J., Nolan R. J.: *J. Anal. Toxicol.* 32, 203 (1998).
16. Russo M. V., Campanella L., Avino P.: *J. Chromatogr., B* 780, 431 (2002).
17. Dmitrovic J., Chan S. C., Chan S. H. Y.: *Toxicol. Lett.* 134, 253 (2002).
18. Dmitrovic J., Chan S. C.: *J. Chromatogr., B* 778, 147 (2002).
19. Kontsas H., Pekari K.: *J. Chromatogr., B* 791, 117 (2003).
20. International Programme on Chemical Safety (IPCS), *Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls*, str. 682. World Health Organization, Geneva 1993.
21. Jover E., Bayona J. M.: *J. Chromatogr., A* 950, 213 (2002).
22. Carrasco P. B., Bayona J. M., Mayers R. A. (ed.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, str. 6158. Wiley, Chichester 2000.
23. Mottaleb M. A., Brumley W. C., Sovocool G. W.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 1069 (2004).
24. Maurer H. H.: *Ther. Drug Monit.* 24, 247 (2002).
25. Niessner G., Buchberger W., Eckerstorfer R.: *J. Chromatogr., A* 846, 341 (1999).
26. Húšková R., Matisová E., Švorc E., Mocák J., Kirchner M.: *J. Chromatogr., A* 1216, 4927 (2009).
27. Húšková R., Matisová E., Hrouzková S., Švorc E.: *J. Chromatogr., A* 1216, 6326 (2009).
28. Anastassiades M., Lehotay S. J., Štajnbaher D., Schenk F. J.: *J. AOAC Int.* 86, 412 (2003).
29. Matisová E., Dömötörová M.: *J. Chromatogr., A* 1000, 199 (2003).
30. Dömötörová M., Matisová E.: *J. Chromatogr., A* 1207, 1 (2008).
31. Bailey R., Belzer W.: *J. Agric. Food Chem.* 55, 1150 (2007).
32. Usenko S., Hagenam K. J., Schmedding D. W., Wilson G. R., Simonich S. L.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 6006 (2005).
33. Ali M. A., Baugh P. J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 83, 909 (2003).
34. Ali M. A., Baugh P. J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 83, 923 (2003).
35. Zhao J.-L., Ying G.-G., Wang L., Yang J.-F., Yang X.-B., Yang L.-H., Li X.: *Sci. Total Environ.* 407, 962 (2009).
36. Tan B. L. L., Hawker D. W., Muller J. F., Leusch F. D. L., Tremblay L. A., Chapman H. F.: *Environ. Int.* 33, 654 (2007).
37. Ying G. G., Kookana R. S., Kumar A.: *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 87 (2008).
38. Kuch H. M., Balschmitter K.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 3201 (2001).
39. Boitsov S., Mjos S. A., Meier S.: *Mar. Environ. Res.* 64, 651 (2007).
40. Worton D. R., Mills G. P., Oram D. E., Sturges W. T.: *J. Chromatogr., A* 1201, 112 (2008).

R. Húšková, E. Matisová, and S. Hrouzková
(Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Mass Spectrometry with Negative Chemical Ionization and Its Utilization in GC-MS Analysis of Organic Pollutants**

Mass spectrometry as a detection method has been widely used in various fields of chemistry. Negative chemical ionization (NCI), one of the techniques used in MS, is based on interactions between anions of a reagent gas (frequently methane) and analyte molecules. When coupled to GC, the technique is used in analysis of organic pollutants. The development of analytical methods appropriate for various complex matrices, selective to the analytes at very low concentrations is still needed. The review with 40 references shows the potentials of GC-NCI-MS in analytical practice.

METODA POSUZOVÁNÍ ŽIVOTNÍHO CYKLU A CHEMICKÝ PRŮMYSL

VLADIMÍR KOČÍ

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie
ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
Vladimir.Koci@vscht.cz*

Došlo 8.4.09, přepracováno 5.10.09, přijato 21.12.09.

Klíčová slova: posuzování životního cyklu, environmentální dopady, life cycle assessment, LCA

Obsah

1. Úvod
2. Podstata metody LCA
3. Historie metody LCA
4. LCA v technologiích odstraňování škodlivých látek
5. LCA vyžaduje chemické vzdělání
6. Závěr – přínosy metody

1. Úvod

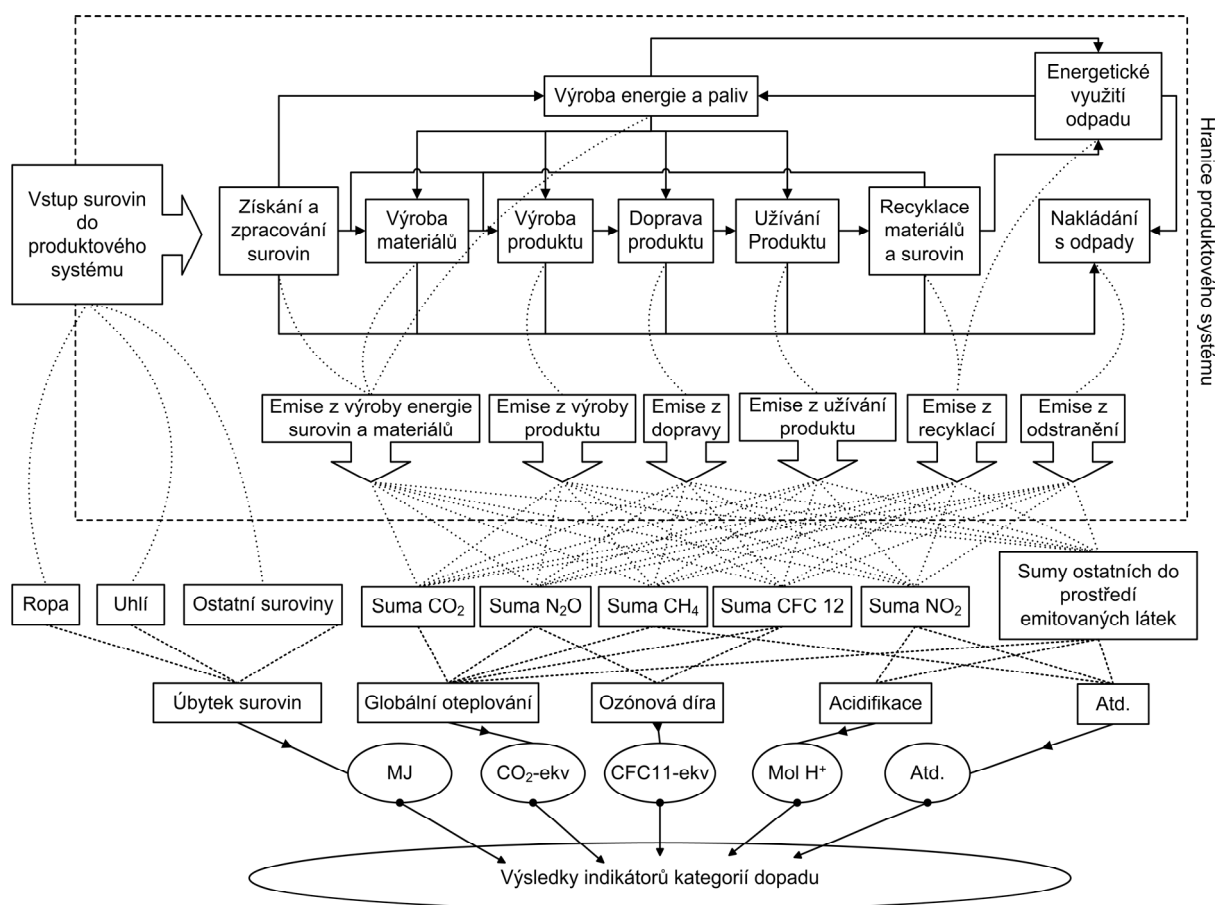
V současné době je kladen důraz na rozvoj environmentálně šetrných technologií. Nejedná se pouze o energeticky úspornější technologie, ale o koncepční přístup k minimalizaci všech nežádoucích environmentálních dopadů provozu určitých zařízení a používání daných produktů. Zajímá nás, jakým způsobem volit technologický postup, který je environmentálně šetrnější do všech dohlédnutelných důsledků, např. zda zavedením výroby elektrické energie pomocí fotovoltaiických článků ve snaze snížit emise skleníkových plynů spalováním fosilních paliv naopak nebude globální oteplování posilovat, neboť samotná výroba solárních panelů způsobí uvolnění většího množství skleníkových plynů než kolik jich provozem zařízení ušetříme. Je šetrnější katalytický proces výroby určité chemikálie nebo stechiometrická reakce s přebytkem vstupních chemikálií?

V současnosti se ve světě aplikuje analytická metoda environmentálního managementu s názvem Life Cycle Assessment – LCA, v češtině označovaná jako posuzování životního cyklu. Metoda byla např. použita pro posouzení environmentálních dopadů výroby cementu¹, průmyslového činění usní² či porovnání alternativních metod oxidačních postupů odstraňování organických látek z odpadních vod z výroby papíru³. Metoda LCA slouží nejenom k volbě environmentálně šetrnějších technologií, ale i pro volbu takových provozních látek, jejichž dopady budou s ohledem na celý životní cyklus menší. Jako příklad si

uvedme použití LCA pro volbu zpomalovačů hoření v elektronických výrobcích⁴. Jako aktuální využití LCA nelze opomenout otázku environmentálních dopadů používání biopaliv^{5,6}. Je škoda, že ačkoli byla metoda LCA v zahraničí aplikována v celé řadě technologických aplikací, není dosud v ČR častěji využívána ani ve výzkumu, ani v praxi. Nedostatek informací týkajících se LCA dostupných pro odbornou veřejnost se pokusím alespoň částečně napravit tímto článkem.

2. Podstata metody LCA

Základní principy metody nebudou pro procesního a systémového inženýra či technologa zabývajícího se navrhováním složitých technologických postupů překvapivé ani neznámé. LCA je analytická metoda hodnocení možných environmentálních dopadů spjatých s životním cyklem určitého výrobku, služby, technologie, obecně produktu. Každý produkt během své existence vstupuje do několika stádií majících různé dopady na životní prostředí. Podobně jako život organismu se skládá ze zrození, vývoje, aktivního života a končí smrtí, zahrnuje životní cyklus produktů následující čtyři hlavní stádia: získávání surovin pro výrobu potřebných materiálů, výrobu produktu z již vyrobených materiálů, užívání produktu spotřebitelem a závěrečné odstranění (obr. 1). V rámci metody LCA se souhrnně hodnotí environmentální dopady všech zmíněných stádií. Postupuje se tak, že se sčítají všechny emise látek do prostředí ve všech stádiích životního cyklu produktu a získané sumy hmotnostních toků emisí jsou vztaženy k určitému množství produktu. Tomuto souboru dat o množství jednotlivých emisí vztahených na jednotku produktu se říká inventarizační profil. Metoda LCA však jde ve vyjadřování environmentálních dopadů produktů dále tím, že inventarizační profil převádí na indikátory kategorií dopadu⁷. Kategorie dopadu je specifický problém životního prostředí, na jehož rozvoji se lidská činnost v důsledku výměny látek či energií s okolním prostředím podílí. Příklady kategorií dopadu jsou globální oteplování, úbytek stratosférického ozónu, eutrofizace, acidifikace, ekotoxicita či lidské zdraví. Indikátorem kategorie dopadu je určitá veličina popisující, jak silně se produkt podílí na rozvoji dané kategorie dopadu. Emise acidifikujících látek jsou např. vyjadřovány jako množství protonů, resp. z praktického hlediska hmotnostně jako ekvivalenty referenční látky SO₂. Obdobně se vyjadřují emise skleníkových plynů jako ekvivalenty CO₂ či emise látek podílejících se na rozkladu stratosférického ozónu jako ekvivalenty freonu CFC11. Zajímavým způsobem je vyjadřována spotřeba surovin. Některé metodiky LCA používají referenční látku, obdobně jak v předchozích příkladech. Pak se jedná o vyjadřování úbytku surovin jako ekvivalenty Sb.



Obr. 1. Zjednodušené schéma životního cyklu produktu a následného hodnocení environmentálních dopadů převedením množství do prostředí emitovaných látek na výsledky indikátorů kategorií dopadu

Jiné metodiky naopak vycházejí z předpokladu, že člověk nejprve spotřebovává suroviny dostupné s co nejmenším vynaložením energie. Každý v současnosti vytěžený kilogram suroviny tudíž vede k potřebě vynaložit v budoucnosti větší množství energie (MJ) na získání stejného množství dané suroviny. A právě tato zvýšená energetická náročnost budoucí těžby byla zvolena jako indikátor kategorie dopadu úbytek surovin.

3. Historie metody

První porovnávání environmentálních dopadů produktů prováděné metodou retrospektivně nazývanou proto-LCA bylo realizováno v Midwest Research Institute (MRI) a nazývalo se Resource and Environmental Profile Analysis (REPA). Samotná myšlenka hodnotit výrobky tzv. od kolébky do hrobu je připisována Harry Teasleymu. Prvním objednatelům studie REPA byla společnost Coca-Cola, jež si v roce 1969 nechala zpracovat studii na obalové materiály svých nápojů.

Z výzkumného ústavu MRI se v roce 1974 vyčlenili William E. Franklin a Marjorie A. Franklin, kteří pod hlavičkou Franklin Associates začali provádět studie REPA. Jejich společnost sídlící v Kansasu dodnes provedla asi nejvíce ucelených LCA studií. Začátkem 70. let vznikla v Evropě již řada studií tzv. „od kolébky do hrobu“, jež se zabývaly environmentálními dopady produktů během celého jejich životního cyklu. Jednalo se především o studie zaměřené na odpadové hospodářství a obaly. Během energetické a ropné krize v 70. letech začaly být sestavovány studie typu LCA zaměřené na suroviny (nazývané také studie ecobalance). Koncem 80. let již byly studie ecobalance prováděny poměrně často, což vedlo k potřebě jejich formálního i obsahového sjednocení. Zastřešeno Společností toxikologie a chemie životního prostředí (angl. Society of Environmental Toxicology and Chemistry – SETAC) došlo na tematických workshopech k setkání průmyslových společností (Procter and Gamble, Tetra Pak) s výzkumnými společnostmi (Battelle, Fraunhofer), s vědeckými ústavami (EMPA, CML) a konzultačními společnostmi provádějícími posuzování „od kolébky

ky do hrobu“ (Franklin Associates, Écobilan). Název Life Cycle Assessment byl poprvé použit na workshopu ve Smugglers Notch (Vermont) v srpnu roku 1990. Výstupem workshopu byla kniha A Technical Framework for Life Cycle Assessment⁸, jež poprvé definovala dodnes platné fáze LCA. Zhruba o měsíc později byl podobný workshop organizován v Belgické Lovani a měl za cíl začít sjednocovat metody založené na „životním cyklu“ produktů⁹. Od této doby je metoda „od kolébky do hrobu“ známá pod názvem LCA.

V letech 1990–1993 došlo k prudkému nárůstu zájmu odborníků o LCA. Koordinaci mezi skupinou zastřešenou SETAC –North America a nezávislou evropskou skupinou zastřešenou SETAC-Europe bylo třeba realizovat na platformě pracovních skupin jednotlivých společností. Nick de Oude se podílel na vzniku společnosti SPOLD (angl. Society for the Promotion of Lifecycle Development), která má velkou zásluhu na rozvoji a rozšiřování LCA, zejména v oblasti inventarizace. Jedním z hlavních přínosů společnosti SPOLD bylo vyvinutí metody přenosu a sdílení dat (angl. LCI data transfer format). SPOLD uzavřela svoji činnost v roce 2001 a na její aktivity navázala UNEP - SETAC iniciativa OSN a v komerční rovině Dánská společnost 2.-0 LCA consultants, kterou vede Bo P. Weidema.

Společnost SETAC se podílela především na rozpracování fáze posuzování dopadů a definování společného rámce LCA. Metody pro inventarizaci byly vyvinuty v návaznosti na předcházející studie REPA. Fáze posuzování dopadů životního cyklu prošla bouřlivým a intenzivně diskutovaným vývojem. Bylo navrženo několik způsobů, jak uchopit posuzování dopadů na životní prostředí od přístupů zaměřených výhradně na spotřebu surovin, zdrojů a tvorbu odpadů až po detailně rozpracované kategorie dopadu. V současnosti se rozšířil způsob navržený prof. Heliasem A. Udo de Haesem z Ústavu environmentálních věd University v Leidenu (angl. Institute of Environmental Sciences, CML). Tento přístup, byl poprvé představen veřejnosti na semináři v Leidenu v roce 1991. Jeho podstatou je přiřazení emisních toků jednotlivým kategoriím dopadů a precizní modelování výpočtu a určení charakterizačních faktorů jednotlivých elementárních toků pro zasažené kategorie dopadu. V Evropě byl tento přístup poměrně rychle přijat; v USA byl akceptován až po roce 2002. Sjednocování metody LCA na platformě SETAC bylo završeno vydáním souborných publikací týkajících se především hodnocení dopadů LCIA^{10–13}.

Na procesu standardizace LCA se začalo pracovat v USA i v Evropě již od roku 1993. Samotný proces standardizace byl nastartován úspěšným workshopem v Sesimbře, kde byl přijat klíčový dokument „A Code of Practice“¹⁴. Metoda LCA procházela zpočátku výrazným rozvojem. V současnosti jsou již její základní metodické postupy fixovány^{15,16} a vytvářejí se jednotné databázové přístupy, společná databázová rozhraní, referenční databáze a podobně.

První politický akt beroucí na vědomí environmentální posuzování produktových systémů bylo Memorandum nizozemského ministerstva životního prostředí v roce

1995. Podobně bylo v roce 1996 publikováno dánské doporučení k aplikaci produktově-orientované environmentální politiky. Mezi další iniciativy v této oblasti patřila příprava německých a nizozemských programů recyklace elektronického odpadu. Následně Evropská unie přijala zákon zaměřující se na obaly a jejich environmentální dopady během celého životního cyklu produktu.

Koncepcí životního cyklu je zahrnuta do rámce tzv. uvažování v životních cyklech LCT (angl. Life Cycle Thinking). Tento koncept uvažuje environmentální dopady činností z holistického pohledu s cílem redukovat jejich intenzitu v celém životním cyklu produktu či činnosti. LCT definuje zodpovědnost každého uživatele kterékoli fáze životního cyklu produktu či služby za environmentální dopady spojené s libovolnou fází životního cyklu. Uživatel libovolného produktu je zodpovědný za spotřebu surovin, která provázela výrobu tohoto produktu, stejně jako za environmentální dopady spojené s odstraněním produktu na konci jeho životního cyklu. Rozšířená zodpovědnost výrobců za dopady spojené s užíváním jejich výrobků a s jejich odstraňováním je jeden z aspektů LCT. Koncepcí LCT byla přijata Environmentálním programem OSN (angl. United Nations Environmental Programme – UNEP). Významným partnerem v této oblasti pro UNEP byla společnost SETAC. K oficiálnímu ustanovení společné iniciativy (UNEP – SETAC Life Cycle Initiative) došlo během konference SETAC Europe v roce 2002 v Praze. Iniciativu osobně v Praze podpořil tehdejší výkonný ředitel UNEP Klaus Töpfer.

Významným počinem pro uvedení metody LCA do praxe bylo založení Evropské platformy pro LCA (angl. European Platform on LCA) při Evropské komisi. Na internetových stránkách platformy¹⁷ jsou průběžně zveřejňovány metodické inovace a dále inventarizační data referenčních procesů a toků doporučených pro databáze LCA.

4. LCA v technologiích odstraňování škodlivých látek

V případě, že je naším cílem absolutní snižování kontaminační zátěže životního prostředí, musí nás zajímat i environmentální dopady spojené s provozem technologií odstraňujících v prostředí přítomné škodlivé látky (např. nežádoucí látky z kontaminovaných zemín nebo environmentální dopady spojené s provozem technologií odstraňujících škodlivé látky z médií do prostředí člověkem vypouštěných (odpadní vody, tuhé odpady, odpadní plyny). Každá taková technologie má za cíl snížit množství nežádoucích látek (obvykle toxických) v kontaminované lokalitě či médiu. Smyslem těchto technologií je tedy snížit environmentální zátěž v prostředí. Vyjádření environmentální zátěže kontaminace pouze vzhledem k poklesu koncentrace či množství přítomných kontaminantů v lokalitě či odpadním médiu není dostatečné, neboť se ukazuje, že samotný proces odstraňování škodlivin představuje spotřebou elektrické energie, pohonných hmot, materiálů, chemikálií a sekundárními emisemi rovněž zátěž životního pro-

středí. Tato zátěž ovšem dosud nebývá vnímána jako faktor ovlivňující účinnost a prospěšnost čistírenských technologií či sanačních zásahů. S provozem každého technologického provozu jsou spojeny rovněž aktivity spojené s výrobou všech potřebných zařízení, chemikálií, energií a rovněž všechny operace spojené s dopravou. Nezahrnutím dopadů z dopravy do vyjádření dopadů dané technologie podhodnocujeme její dopady na životní prostředí. Vzhledem ke schopnosti LCA vyjadřovat emisní toky v termínech kategorií dopadu, je možné identifikovat tzv. přenášení problému z místa na místo. V oblasti odstraňování škodlivých látek je tím míněno především:

- přenášení napříč kategoriemi dopadu – vyčištění určité lokality či odpadního média (pokles koncentrace či množství škodlivé látky) je doprovázeno produkcí emisí jiných látek, jež mají nepříznivý dopad na jinou kategorii dopadu (např. produkce odpadních vod, skleníkových plynů, acidifikujících látek, nutrientů),
- přenášení geografické – pro čistírenské a sanační technologie jsou často používány materiály či energie, jejichž výroba představuje zátěž pro životní prostředí v místě výroby. V místě aplikace, kterým může být i jiný stát, pak nemusí být tato environmentální zátěž započtena k negativům provozu dané technologie, a tudíž dochází k podhodnocování environmentálních dopadů technologie z regionálního či kontinentálního měřítko.

Metodou LCA lze rozpoznat environmentálně šetrnější variantu technologického uspořádání provozu či volit environmentálně šetrnější technologii. Hodnocení úspěšnosti sanačního zásahu či čistírenské technologie pouze s ohledem na pokles množství primárních kontaminantů může být krátkozraké a vést k nesprávnému hodnocení efektivnosti vynaložených prostředků na snižování zátěže životního prostředí. Z některých konkrétních sanačních zásahů, na které byly vypracovány studie LCA, např. vyplynulo, že neprovedení žádné sanační akce by mělo v daném případě stejné environmentální dopady jako použití energeticky náročné termické desorpce¹⁸. Jedná se pochopitelně o specifický případ na určité lokalitě. Podobné zkušenosti ovšem vedou k požadavku konkrétního hodnocení daných technologií s ohledem na místní specifika. Hodnocení úspěšnosti sanačního zásahu bývá totiž poměrně diskutabilní záležitostí.

Využitím metody LCA v sanačních a čistírenských technologiích je možné odpovědět na otázku, zda úbytek odstraňovaného kontaminantu z kontaminované lokality nebyl náhodou vykoupen zatížením životního prostředí v jiné geografické oblasti či v jiné kategorii dopadu. LCA se zde může stát argumentem pro použití přirozené atenuace, tedy samovolného rozkladu nežádoucích látek přírodními procesy. Provokativní otázku, zda by nebylo lepší toxické látky z prostředí neodstraňovat, ale nechat je přirozenému rozkladu, a tudíž se vyvarovat druhotným environmentálním dopadům způsobených samotným provozem sanačních technologií, si položili pro oblast kontaminovaných zemí již Diamond¹⁹, Vignes²⁰ a Owens¹⁸. Je zřejmé,

že sanační zásahy obvykle představují zlepšení kvality životního prostředí. Může se však jednat pouze o zlepšení na lokální úrovni, které již nemusí být přínosné z širšího geografického hlediska.

5. LCA vyžaduje chemické vzdělání

Sestavení studie LCA klade poměrně vysoké nároky na odbornost, a to nejen v oblasti metodiky LCA, ale i v širokém spektru environmentálních oborů a rovněž i v širším spektru chemických disciplín. Na první pohled se může zdát, že zpracování LCA studie je čistě databázovou prací *in-silico*, kde k získání výsledků stačí mít k dispozici kvalitní LCA software. Není tomu tak. Aby zpracovatel LCA studie dokázal během jejího sestavování volit správné předpoklady, je nutné, aby se dobře orientoval nejen ve spletitosti chemického názvosloví, a to i triviálního, ale měl dobré vědomosti o chemicko-fyzikálních vlastnostech zúčastněných látek, a to nejen těch významných pro oblast technologických postupů, ale i těch určujících jejich environmentální dopady. Znalost možných scénářů transportu a osudu látek v jednotlivých složkách prostředí je nezbytná např. pro alokaci emisí mezi různé kategorie dopadu či pro schopnost posouzení, zda ta či ona emitovaná látka je nebo není ve vodě rozpustná a tudíž jakým způsobem ji ve vzorcích analyzovat. Chemicko-technologické vzdělání zpracovatele LCA studií je téměř nezbytné. Velkou výhodou je však i znalost dalších disciplín, jako jsou např. environmentální chemie, ekotoxikologie, humánní a environmentální toxikologie a ekologie. Ne náhodou byla metoda LCA vytvořena se zásadním přispěním mezioborové společnosti SETAC. V případě, že pracovník sestavující studii LCA např. neovládá oficiální i triviální názvosloví chemických látek, obtížně se mu v LCA databázích vyhledávají správné elementární toky. Jedna a táž látka může být různě nazývána v praxi a zároveň jinak může být označena i v LCA databázi. Nehledě na to, že i různé verze oficiálního názvu látky mohou práci v databázi zkomplikovat. Z našich zkušeností víme, že „nechemicky“ vzdělaný pracovník jen obtížně dohledává názvoslovné varianty těžké látky jako perchlorethylen, tetrachlorethen či 1,1,2,2-tetrachlorethen. V případě, kdy se navíc jedná o elementární toky zdánlivě nevýznamné, může dojít k vyloučení látky ze studie z důvodu jejího malého množství. Bez znalosti, o jakou látku se jedná, pak může docházet k závažnému podhodnocení nebezpečnosti dané emise. Typickým příkladem jsou vysoce toxické dioxiny. Jestliže jsou u provozovatele zařízení označovány jako PCDD nebo jako skupiny TCDD, PCDD a podobně, nebo jako konkrétní látka 2,3,7,8-TCDD, nemusí je nechemicky vzdělaný pracovník v databázi pod pojmem dioxin najít a může je ze studie LCA vyloučit s odůvodněním, že se jedná o hmotnostně malý tok. Což by ovšem byla velká chyba a došlo by tak ke zkreslení výsledků v kategoriích dopadu toxicita a ekotoxicita.

6. Závěr – přínosy metody

Metoda LCA se v současnosti rychle vyvíjí, byť její základní postupy jsou již standardizované normami^{15,16}. Hlavní přínosy metody posuzování životního cyklu zahrnují:

- porovnávání environmentálních dopadů produktů s ohledem na jejich funkci,
- hodnocení environmentálních dopadů s ohledem na celý životní cyklus produktu,
- zavedení hranic systému pro jasné vyjádření rozsahu produktového systému,
- vyjadřování zásahů do životního prostředí nikoli výčtem emisních toků, ale použitím definovaných kategorií dopadu – převedení hmotnostně vyjádřených emisních toků na konkrétní hodnoty výsledků indikátorů kategorií dopadu,
- schopnost identifikovat přenašeni environmentálních problémů jak v prostoru, tak mezi různými kategoriemi dopadu.

Výstupy z konkrétní LCA studie nejsou platné obecně, ale vždy za daných a jasně specifikovaných podmínek. Přínosem metody LCA je právě jasná definice podmínek platnosti studií, zasazující dané poznatky o interakcích technologických procesů a životního prostředí do konkrétního technologického, environmentálního, ale i socioekonomického kontextu.

Aplikace metody LCA nás učí, že konzervativní členění problematiky interakcí „technosféry“ a životního prostředí na okruhy problémů typu: pevné odpady, odpadní vody či plynné emise, emise z průmyslu, emise z dopravy, emise z technologií nakládání s odpady není správné, logické ani udržitelné. Takové třídění sice kopíruje stávající kompetence jednotlivých resortů, ovšem nevede k lepší komunikaci odborníků různých odvětví. Naše snahy po nápravě environmentálních dopadů určitých produktů či technologických provozů sice vedou ke zlepšení v oblasti našeho primárního zájmu, často však jako vedlejší efekt vedou také ke zhoršení environmentální situace na jiném místě.

Práce vznikla s laskavou finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy z fondu NPVII MŠMT „Koncepty integrovaných systémů pro optimalizaci nakládání se směsnými komunálními odpady preferující moderní principy EU a jejich posouzení metodou LCA“ a dále díky podpoře grantem MSM 6046137308.

LITERATURA

1. Huntzinger D. N., Eatmon T. D.: *J. Clean. Prod.* 7, 668, (2009).
2. Morera J. M., Bacardit A., Ollé L., Bartolí E., Borràs M. D.: *Chemosphere* 72, 1681, (2008).
3. Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Domènech X.: *Chemosphere* 62, 9, (2006).
4. Simonson M., Tullin C., Stripple H.: *Chemosphere* 46, 737 (2002).
5. Davis S. C., Anderson-Teixeira K. J., DeLucia E. H.: *Trends Plant. Sci.* 14, 140 (2009).
6. Johnson E.: *Impact Assess. Rev.* 29, 165 (2009).
7. Kočí V.: *Posuzování životního cyklu – LCA*. Ekomonitor, Chrudim 2009.
8. Fava J. A. (ed.): *A Technical Framework for Life Cycle Assessment*. Washington 1991.
9. Procter & Gamble: *Life Cycle Analysis for Packaging Environmental Assessment. (Proceedings of the Specialised Workshop)*. Leuven, 1990.
10. Udo de Haes H. A. (ed.): *Towards a Methodology for Life Cycle Impact Assessment*. SETAC, Pensacola 1996.
11. Christiansen K. (ed.): *Simplifying LCA: Just a Cut?* SETAC, Pensacola 1997.
12. Barnthouse L., Fava J., Humphreys K., Hunt R., Laibson L., Noesen S., Norris G., Owens J., Todd J., Vigon B., Weitz K., Young J. (ed.): *Life-Cycle Impact Assessment: The State-of-the-Art*. SETAC, Pensacola 1998.
13. Todd J. A., Curran M. A. (ed.): *Streamlined Life-Cycle Assessment*. SETAC, Pensacola 1999.
14. Consoli F. (ed.): *Guidelines for Life-Cycle Assessment: A “Code of Practice”*. SETAC, Pensacola 1993.
15. ČSN EN ISO 14040 *Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Zásady a osnova* (2006).
16. ČSN EN ISO 14044 *Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Požadavky a směrnice* (2006).
17. <http://lca.jrc.ec.europa.eu/EPLCA/>, staženo 29.9.2009.
18. Owens J. W.: *Risk Anal.* 17, 359 (1997).
19. Diamond M. L., Page C. A., Campbell M., McKenna S., Lall R.: *Environ. Tox. Chem.* 18, 788 (1999).
20. Vignes R.: *Strategic Environ. Manage.* 1, 297 (1999).

V. Kočí (Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **Life Cycle Assessment in Chemical Industry**

Current technological innovations are focused on environmental aspects of human activities. Life cycle assessment (LCA) is an analytical method of calculation and determination of various environmental impacts of products, services and technologies in their whole life cycle, i.e., starting from resource depletion, material production, their use and final disposal. All the mentioned phases of product life cycle are specific environmental burdens, which should be evaluated and transparently summed up. For this purpose, an LCA method was developed. Contrary to other developed countries, no progress in application of LCA in chemical industry can be observed in the Czech Republic as yet.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

TVORBA KOKSU POČAS KOPYROLÝZY INDIVIDUÁLNYCH A ZMESNÝCH POLYMÉROV S PRIMÁRNÝM ŤAŽKÝM BENZÍNOM

BOŽENA MLYNKOVÁ, ELENA HÁJEKOVÁ
a MARTIN BAJUS

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Oddelenie technológie ropy a petrochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
bozena.mlynkova@azet.sk

Došlo 24.6.09, prijaté 29.10.09.

Kľúčové slová: kopyrolýza; tvorba koksu, polyméry, primárny ťažký benzín, olejovosk

Úvod

Pyrolýza/kopyrolýza uhl'ovodíkov je dôležitý priemyselný proces, pri ktorom vznikajú hlavne ľahké alkény (etylén, propylén), ale aj nenasýtené uhl'ovodíky C₄–C₅ a aromáty. Pri pyrolýze dochádza aj k nežiaducim sekundárnym reakciám, ktoré vedú k tvorbe koksu. Na ich priebeh majú značný vplyv vlastnosti východiskovej suroviny. Na zabránenie nežiaducich reakcií, ktoré sa prejavujú tvorbou koksu a znižujú selektivitu procesu sa používa prudké chladenie reaktantov. To sa uskutočňuje vo výmenníkoch prudkého chladenia (TLE, TLX – transfer line exchanger). Produkty sú následne separované na nízkomolekulové alkény a kvapalné (hlavne aromatické) produkty^{1,2}. Za účelom potlačenia sekundárnym reakcií sa používa vodná para ako aj inhibítory koksovania.

Mechanizmom tvorby koksu a jeho ukladaním v TLE, TLX ako aj charakterom vzniknutého koksu sa zaoberajú viaceré práce^{1–3}. Vo všeobecnosti však existujú:

a) štyri mechanizmy tvorby koksu³:

- pyrolytická tvorba koksu,
- katalytická tvorba koksu,
- kondenzácia vysokovriacich zložiek,
- ukládanie mechanicky prenášaného koksu v smere prúdenia v zariadení.

b) dva mechanizmy ukladania koksu¹:

- chemický, koks vzniká chemickými reakciami v oblasti vyššej teploty v prvej polovici výmenníka,

- fyzikálny, koks vzniká v druhej polovici výmenníka v oblasti nižšej teploty (< 500 °C) v dôsledku kondenzácií ťažkých polycyklických uhl'ovodíkov.

Množstvo vzniknutého koksu na stenách reaktora ako aj vo výmenníkoch prudkého chladenia závisí od podmienok pyrolýzy (teplota, tlak, zdržná doba) ako aj od druhu suroviny³. Tvorba a ukládanie koksu v priemyselných zariadeniach je vážnym problémom. Nielenže ovplyvňuje prestup tepla, ale spôsobuje aj tlakovú stratu. Dôsledkom toho je skrátenie pracovného cyklu a zníženie kapacity priemyselnej jednotky⁴.

V súčasnosti vstupnou surovinou pre pyrolýzu na nízkomolekulové alkény nie sú už len uhl'ovodíkové suroviny, ale aj ich kombinácie s individuálnymi alebo zmesnými plastmi. Plasty predstavujú širokú škálu komunálneho odpadu. Keďže nepodliehajú prirodzenému rozkladu, hľadajú sa spôsoby ich využitia. Tepelným alebo katalytickým rozkladom samotných plastov/polymérov alebo ich zmesí v prítomnosti uhl'ovodíkovej/neuhl'ovodíkovej suroviny vznikajú plynné alebo kvapalné produkty, ktoré sa dajú ďalej využiť, či už na palivá alebo cenné petrochemikálie^{5–9}. Olejovosky vzniknuté tepelným rozkladom polyalkénov HDPE, LDPE, PP obsahujú hlavne alifatické uhl'ovodíky, akými sú alkány, alkény a alkadiény a malé alebo žiadne množstvo arómatov v závislosti od reakčných podmienok^{10,11}. Vďaka tomu sú vhodné na pyrolýzu. Môžeme teda povedať, že kopyrolýza je vhodnou alternatívou na zníženie množstva plastových odpadov a ich následného využitia na cenné petrochemikálie.

Niektoré práce sa zaoberajú kopropocessom plastových odpadov s uhl'ovodíkovou/neuhl'ovodíkovou surovinou, pričom sledujú popri tvorbe plynných a kvapalných produktov aj tvorbu koksu¹². Ďalšie práce sa zaoberajú vlastnosťami koksu vzniknutého pyrolýzou⁹. V iných prácach sa vytvárajú podmienky, ktoré minimalizujú tvorbu koksu tak pri tepelnom rozklade ako aj pri pyrolýze¹³. Poznanie mechanizmu a kinetiky koksovania za podmienok kopyrolýzy polymérnych odpadov s uhl'ovodíkovými surovinami nám umožní buď viesť proces cielene za účelom tvorby koksu, alebo za podmienok minimalizovania koksovania.

V našej práci sme vytvorili podmienky podporujúce tvorbu koksu a to tak, že kopyrolýza prebiehala za tvrdých podmienok bez prítomnosti vodnej pary. Tieto podmienky sa zvolili za účelom presnejšieho sledovania množstva vznikajúceho koksu. Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore tvaru U pri teplote 820 °C bez prítomnosti vodnej pary. Okrem tvorby koksu sa sledovalo aj zloženie plynných a kvapalných produktov vzniknutých kopyrolýzou. Množstvo koksu, ako aj zloženie plynných a kvapalných pyrolýzných produktov získaných kopyrolýzou 10 a 15 hm.% roztokov (olejovosk z HDPE, LLDPE, HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP a LLDPE/

LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne) sa porovnávalo s množstvom koksu a zložením plyných a kvapalných pyrolytických produktov získaných pyrolyzou samotného primárneho ťažkého benzínu.

Experiment

Materiál

Suroviny získané v našej práci sa získali v Slovenskej republike. Vlastnosti polymérov sú stanovené pri teplote 25 °C:

Polyméry

HDPE ($\bar{M}_w = 33,80$; $\bar{M}_n = 6,95$; $\rho = 95 \text{ kg m}^{-3}$, Slovnaft a. s.); LDPE ($\bar{M}_w = 292,00$; $\bar{M}_n = 22,00$; $\rho = 919 \text{ kg m}^{-3}$, Slovnaft a. s.); LLDPE ($\bar{M}_w = 112,11$; $\bar{M}_n = 30,30$; $\rho = 919 \text{ kg m}^{-3}$, Slovnaft a. s.); PP ($\bar{M}_w = 200,00$; $\bar{M}_n = 65,00$; $\rho = 903 \text{ kg m}^{-3}$, Slovnaft a. s.); PS ($\bar{M}_w = 500,00$; $\bar{M}_n = 135,14$; $\rho = 1,05 \text{ kg m}^{-3}$, Plastika Nitra a. s.); PVC ($\bar{M}_w = 173,00$; $\bar{M}_n = 86,50$; $\rho = 1,38 \text{ kg m}^{-3}$, Plastika Nitra a. s.); PET ($\bar{M}_w = 62,50$; $\bar{M}_n = 25,00$; $\rho = 920 \text{ kg m}^{-3}$). Polyméry sú čisté plasty vo forme peliet s výnimkou PET (fľaša) a PVC (prášok).

Primárny ťažký benzín

$M = 116 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 726 \text{ kg m}^{-3}$; bromové číslo = 1,8 g Br₂/100 g; destilačné rozmedzie 98 and 181 °C, Slovnaft a. s.

Tepelný rozklad polymérov a príprava ich roztokov

Polyméry sa nachádzajú pri laboratórnej teplote v tuhom stave. Pre ich ľahšie rozpúšťanie v primárnom ťažkom benzíne sa musia tepelne rozkladať. Výsledkom sú menšie molekuly – olejovosky.

Polymérmi použitými na tepelný rozklad boli:

- HDPE,
- LLDPE,
- HDPE/LDPE/PP (1:1:1),
- HDPE/LDPE/LLDPE/PP (1:1:1:1),
- LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS (1:1:2:2:0.05:0.05:0.156).

Zmes polymérov LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS so zložením 1:1:2:2:0.05:0.05:0.156 sa volila tak, aby simulovala zloženie plastového odpadu a zároveň bola vhodná na tepelný rozklad. V našej predchádzajúcej práci sme zistili, že prítomnosť PVC, PET a PS v zmesi v udanom pomere nezhoršuje kvalitu olejovoskov¹⁴.

Tepelný rozklad sa uskutočňoval vo vsádzkovom reaktore v prítomnosti dusíka do teploty 450 °C. Hmotnosť vzorky v reaktore bola 17 g. Tepelný rozklad trval 84 min, pričom prietok dusíka bol 50 ml min⁻¹. Produktmi tepelného

rozkladu boli: plyny; žlté olejovosky, a hnedý tuhý zvyšok. Schéma tepelného rozkladu sa nachádza v našej predchádzajúcej práci¹⁵.

Roztoky (10 a 15 hm.%) sa pripravili rozpúšťaním olejovoskov (HDPE, LLDPE, HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP, LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS) v primárnom ťažkom benzíne vo varnej banke s refluxným chladičom tak, aby sa udržala teplota do 65 °C. Primárny ťažký benzín sa uprednostnil pred ľahkým benzínom, lebo má vyššiu teplotu varu (nad 65 °C).

Kopyrolýza

Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore tvaru U z nehrdzavejúcej ocele pri 820 °C bez prítomnosti vodnej pary (obr. 1). Vytvorili sa tak tvrdé podmienky podporujúce tvorbu koksu. Dusík ako inertný plyn bol vháňaný do aparatury počas celého vyhrievania (pred experimentom) a počas chladenia (po experimente). Vytváral inertnú atmosféru a zabráňoval naoxidovaniu stien reaktora. Prietok dusíka bol konštantný, 30 ml min⁻¹.

Surovina (olejovosky v primárnom ťažkom benzíne) sa pred kopyrolýzou ohriala na 60 °C s cieľom vytvorenia homogénnej zmesi. Naliala sa do zásobnej nádrčky, ktorá bola vytemperovaná na 60 °C. Surovina s prietokom 20 g h⁻¹ sa začala dávkovať až po zastavení prietoku dusíka. Celá sada meraní pozostávala z dvoch 15minútových pokusov, jedného 30minútového a dvoch 60minútových experimentov v uvedenom poradí. To sumárne reprezentuje 15, 30, 60, 120 a 180 min. Medzi jednotlivými experimentmi sa koks z reaktora neodstraňoval, ale až po ukončení všetkých piatich experimentov. Vznikli plyné, kvapalné a tuhé (koks) produkty.

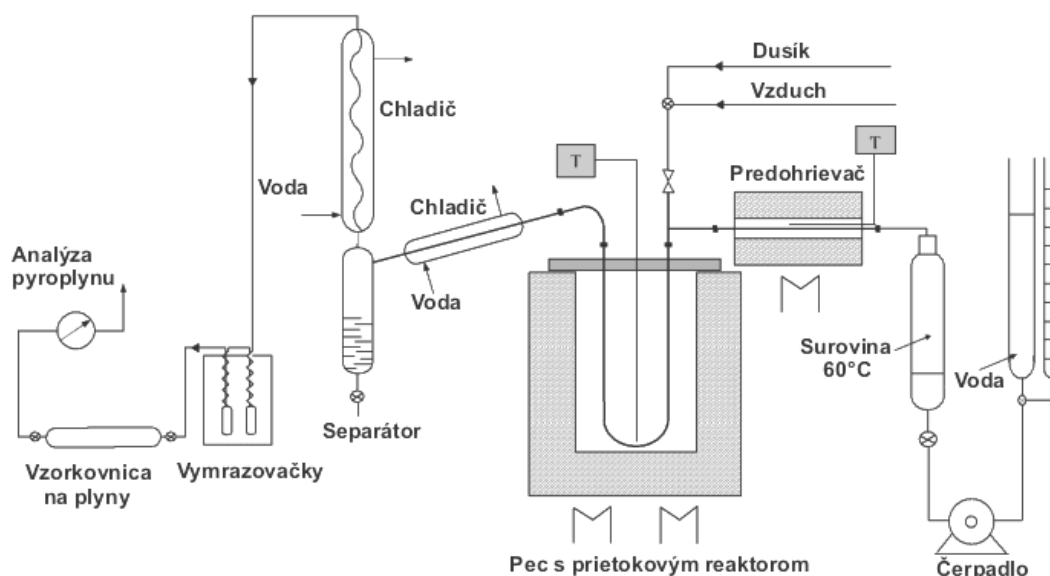
Vypaľovanie a aktivácia reaktora

Po sade piatich experimentov sa reaktor vypaľoval pri 820 °C v prietoku vzduchu po dobu jednej hodiny. Po vypaľovaní sú steny reaktora pokryté vrstvičkou oxidov kovov.

Reaktor sa aktivuje zmesou kyseliny sírovej a chlorovodíkovej (3 hm.% + 3 hm.% vo vode) vo vodnom kúpeli pri teplote 80 °C počas 35 min. Tým sa mala rozložiť hlavná časť vzniknutých kovových oxidov. To umožňuje sledovanie tvorby koksu vždy na čistom kovovom povrchu v prvom stupni.

Plynovo-chromatografická analýza plyných a kvapalných produktov

Analýza plynov získaných kopyrolýzou sa uskutočňovala na plynovom chromatografe Hewlett Packard HP 6890+. Trojlíniový chromatografický kolónový systém pozostáva z dvoch paralelne zapojených vetiev FID a TCD a troch ventilov. Ako nosný plyn sa použilo hélium. Teplota nástreku bola 150 °C. Analýza prebiehala okolo 40 min.



Obr. 1. Schéma pyrolýzneho zariadenia pre kopyrolýzu bez prítomnosti vodnej pary

Kvapaliny získané kopyrolýzou sa analyzovali na plynovom chromatografe CHROM 5. Chromatografický systém pozostáva z kapilárnej kolóny DB-PETRO FID detektora. Ako nosný plyn sa použilo hélium. Teplota nástreku bola 240 °C. Analýza prebiehala okolo 80 min. Detailnejší popis plynovochromatografickej analýzy je uvedený v nasledujúcej literatúre¹⁵.

Výsledky a diskusia

Tvorba koksu

Získané výsledky potvrdzujú, že olejovosky i za podmienok tvrdej pyrolýzy sú vhodnou surovinou pri kopyrolýze v kombinácii s primárnym ťažkým benzínom. Rozhodujúce pritom je, že výrazne neovplyvňujú: tvorbu koksu počas kopyrolýzy (tab. I, cit.²⁴), výťažky alkénov v plyných pyrolýznych produktoch (tab. II a IV, cit.²⁴) a výťažky arómatov v kvapalných pyrolýznych produktoch (tab. III a V, cit.²⁴).

Koksovania na vnútorných stenách reaktora ako aj vo výmenníkoch prudkého chladenia počas pyrolýzy negatívne ovplyvňuje ekonomiku pyrolýznych jednotiek. Jednotlivé odstavky na odstránenie koksu často bránia k dosiahnutiu požadovaných výťažkov v časovom horizonte. Najmä keď sa jedná o relatívne novú surovinu, v ktorej sa nachádzajú vyššie uhl'ovodíky nenasýteného charakteru (1-alkény) z tepelného rozkladu polymérov. Pri pyrolýze rôznych surovín je dôležité poznať tendenciu koksovania

danej suroviny. Preto sme sa koncentrovali na sledovanie tvorby koksu pre nasledovné roztoky:

a) 10% roztoky:

- roztok 1 – olejovosk HDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 2 – olejovosk LLDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 3 – olejovosk HDPE/LDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 4 – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 5 – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne.

b) 15% roztoky:

- roztok 1* – olejovosk HDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 2* – olejovosk LLDPE v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 3* – olejovosk HDPE/LDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 4* – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP v primárnom ťažkom benzíne,
- roztok 5* – olejovosk HDPE/LDPE/LLDPE/PP/PVC/PET/PS v primárnom ťažkom benzíne.

Pre uvedené roztoky sme boli schopní zistiť množstvo vzniknutého koksu v prvom stupni koksovania na čistom povrchu reaktora ako aj po vzniku ďalšej vrstvy koksu na stenách reaktora.

Kopyrolýza sa uskutočňovala v prietokovom reaktore bez prítomnosti vodnej pary pri 820 °C, pričom sa sledovala tvorba koksu. Rýchlosť prietoku suroviny bola 20 g h⁻¹, čomu zodpovedala zdržná doba 0,13–0,19 s (tab. I, cit.²⁴). Na základe prírastkov koksu sme vypočítali celkové množstvo koksu. Celkové množstvo koksu s narastajúcou dobou experimentu narastá nelineárnym spôsobom (obr. 2). Množstvo koksu vzniknutého na povrchu kovového reaktora za určitý čas sa vyjadriť rýchlosťou koksovania. Rýchlosť koksovania sa stanovila výpočtom vzniknutého koksu vzhľadom na plochu reaktora (cm²) a na dobu experimentu (h), podľa vzťahu:

$$r = \frac{g_k}{P_{ef} \cdot t}$$

keď r je rýchlosť tvorby koksu (mg cm⁻² h⁻¹), g_k je množstvo koksu (mg), t je doba experimentu (h) a P_{ef} je efektívna plocha reaktora (cm²), ktorú sme vypočítali zo známeho teplotného profilu pozdĺž reaktora, ktorý umožňuje vypočítať efektívnu dĺžku reaktora¹⁶.

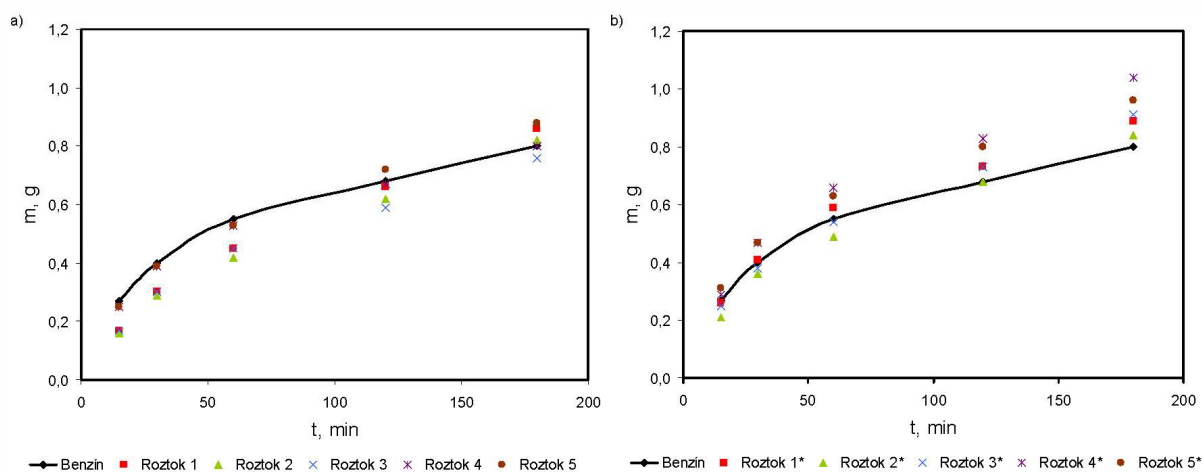
Prírastok koksu na začiatku experimentu je omnoho väčší ako v ostatných stupňoch (tab. I, cit.²⁴). Tomu zodpovedá aj najväčšia rýchlosť koksovania. Avšak s narastajúcou dobou experimentu rýchlosť koksovania klesá, pričom sa približuje ku konštantnej hodnote (obr. 3). Práve počiatočný prírastok koksu ovplyvňuje najviac rýchlosť koksovania. Preto je snaha o potlačenie vysokej počiatočnej rýchlosti koksovania pri pyrolýze uhl'ovodíkových surovín a to pridávaním vhodných inhibítorov. Výbornými inhibítormi sú sírne látky^{17–19}.

Vysoké počiatočné rýchlosti koksovania spôsobuje katalytický vplyv kovového povrchu reaktora za predpokladu, že sa koksovanie uskutočňuje na čistom povrchu reaktora. Štúdie dokázali, že kovy prítomné na povrchu reaktora môžu katalyzovať tvorbu koksu. Vplyvom sekundárnych reakcií (hlavne dehydrogenačných), dochádza

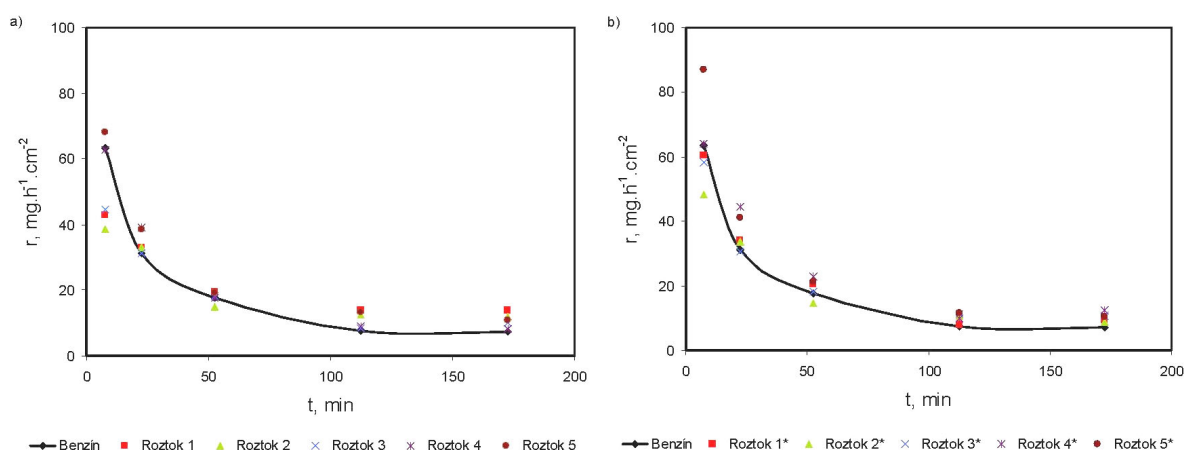
k ukladaní ďalších vrstiev koksu a následnej eliminácii katalytického účinku vnútorného povrchu reaktora^{20,21}. Rovnaké trendy rýchlosti koksovania sa prejavili na všetkých kovových zliatinách pri pyrolýze uhl'ovodíkov²².

Koks je komplexná zlúčenina zložená hlavne z uhlíka a vodíka. Formuje sa predovšetkým z produktov, ktorých tvorbu výraznou mierou ovplyvňuje kvalita reaktantov. Vďaka katalytickým reakciám medzi tepelne vzniknutým uhlíkom a kovovými stenami reaktora vzniká vláknitý koks obsahujúci aj kovové častice. Najväčší prírastok koksu na čistom povrchu reaktora, čomu zodpovedá najväčšia rýchlosť koksovania počas kopyrolýzy, môže závisieť teda aj od chemickej štruktúry pridávaných olejovoskov. Zistili sme, že kopyrolýzou 10 a 15 hm.% roztokov v porovnaní s primárnym ťažkým benzínom sa môže získať menšie alebo zrovnateľné množstvo koksu na čistom povrchu reaktora, čomu zodpovedajú aj počiatočné rýchlosti koksovania. Kým pre primárny ťažký benzín bola počiatočná rýchlosť koksovania 63,4 mg h⁻¹ cm⁻² tak pre 10 hm.% roztoky sa pohybovala od 38,7 mg h⁻¹ cm⁻² (roztok 2) do 68,1 mg h⁻¹ cm⁻² (roztok 5) a pre 15 hm.% roztoky sa pohybovala od 48,3 mg h⁻¹ cm⁻² (roztok 2*) do 87,0 mg h⁻¹ cm⁻² (roztok 5*). Z dosiahnutých výsledkov je zrejme, že okrem materiálu konštrukcie, predúpravy pyrolýzneho zariadenia a pracovných podmienok závisí rýchlosť koksovania aj od typu suroviny.

Porovnávaním kopyrolýzy individuálnych roztokov polyetylénov (10 a 15 hm.%) a polypropylénu sme zistili, že koksujú v nasledovnom poradí: LLDPE < HDPE < LDPE z literatúry 10 < PP z literatúry 10. Je to zrejme výsledkom vetvenia jednotlivých polymérov. Avšak prídavok olejovosku z rozkladu polypropylénu k polyetylénom (roztok 3 a roztok 3*) jednoznačne znižuje tvorbu koksu. Je tomu tak, bez ohľadu na to, či je to 10 alebo 15% roztok. Ukazuje sa, že práve produkty z tepelného rozkladu polypropylénu majú osobitné posta-



Obr. 2. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu koksu (m) pre roztoky olejovoskov o koncentrácií a) 10 hm.%, b) 15 hm.%.



Obr. 3. Vplyv doby experimentu (t) na rýchlosť koksovania (r) pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

venie aj pri koksovaní. Tým, že sú ľahšie a štruktúrne rozvetvené zabraňujú dehydrocyklizácii a následnej aromatizácii na prekursorsy vzniku koksu.

Kopyrolýzou roztokov sme zistili, že na čistom povrchu reaktora koksuje v nasledovnom poradí (obr. 2): roztok 2 (roztok 2*) < roztok 3 (roztok 3*) < roztok 1 (roztok 1*) < roztok 4 (roztok 4*) < roztok 5 (roztok 5*). Je prekvapujúce, že olejovosky zložené z polyetylénov v kombinácii s polypropylénom o koncentrácii 10 a 15 % v primárnom ťažkom benzíne poskytujú surovinu, ktorá má menšiu mieru koksovania ako primárny ťažký benzín na začiatku experimentu. Je to zrejmé z kinetického priebehu (obr. 3) na začiatku experimentov. Výnimkou je 15% roztok obsahujúci aj PVC, PET a PS. Tento poznatok je veľmi dôležitý najmä pri nábehu etylénovej jednotky, kedy stabilizácia teploty môže byť kritická. Môžeme predpokladať, že čím by bol roztok z daného olejovosku koncentrovanejší, tým by daný roztok viac koksoval.

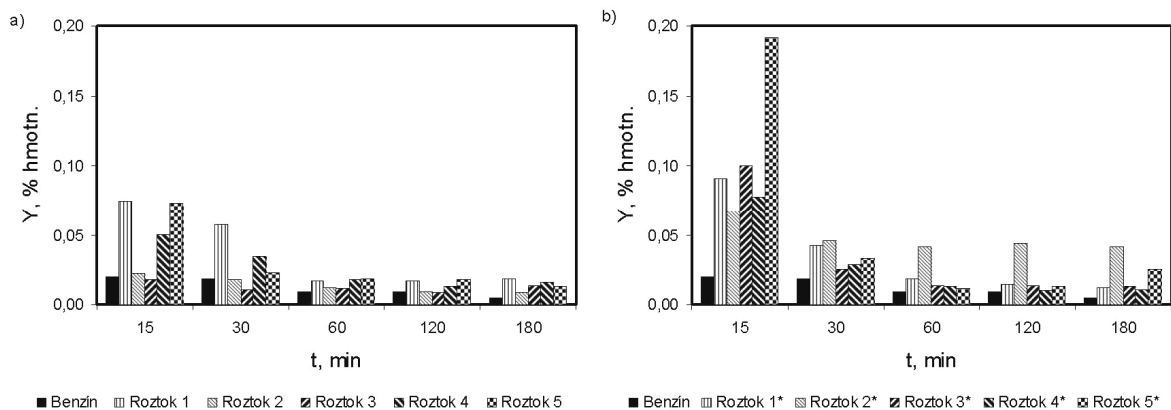
Pyroplýn a pyrokvapalina

Kopyrolýzou koncentrovanejších roztokov z príslušného olejovosku vzniká menej pyroplýnu a viac pyrokvapaliny (tab. I, cit.²⁴). Etylén, propylén, metán a 1,3-butadién sú komponenty prevládajúce v pyrolýznom plyne. Benzén, toluén, styren a naftalén sú komponenty profilujúce v pyrolýznej kvapaline. U niektorých surovín bol benzén a toluén prítomný aj v plynných pyrolýznych produktoch. Preto sa výtázky benzénu a toluénu z pyrolýznych plynov a pyrolýznych kvapalín sčítali a zaznamenali do tab. III a V (cit.²⁴).

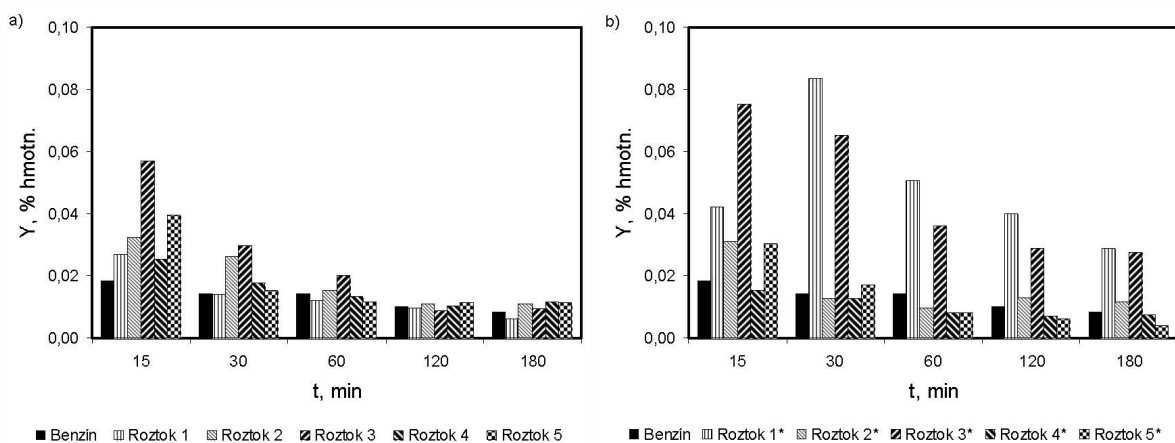
Pridávanie olejovoskov do benzínu ovplyvňuje tvorbu alkánov a alkénov počas kopyrolýzy v pyroplyne. Zároveň ovplyvňuje aj tvorbu arómatov v pyrokvapaline. Ich pridávanie umožňuje dosiahnutie vyšších výtazkov etylénu a propylénu v pyroplyne ako poskytuje samotný primárny

ťažký benzín (tab. II a IV, cit.²⁴). Zatiaľ čo pri pyrolýze primárneho ťažkého benzínu sa výtázky etylénu pohybujú od 27,0 do 28,2 hm.% a propylénu od 11,0 do 11,7 hm.%, pri kopyrolýze 10 hm.% roztokov sa výtázky etylénu pohybujú od 26,4 hm.% (roztok 3) do 32,1 hm.% (roztok 4) a výtázky propylénu od 10,2 hm.% (roztok 3) do 14,1 hm.% (roztok 2). Pri kopyrolýze 15 hm.% roztokov sa pohybujú výtázky etylénu od 24,0 hm.% (roztok 3*) do 30,3 hm.% (roztok 1*) a výtázky propylénu od 11,1 hm.% (roztok 2*) do 13,1 hm.% (roztok 1*). Prídavok olejovoskov ovplyvňuje aj tvorbu metánu a 1,3-butadiénu (tab. II a IV, cit.²⁴). Kopyrolýzou roztokov vzniká menej metánu a viac 1,3-butadiénu v porovnaní s pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu.

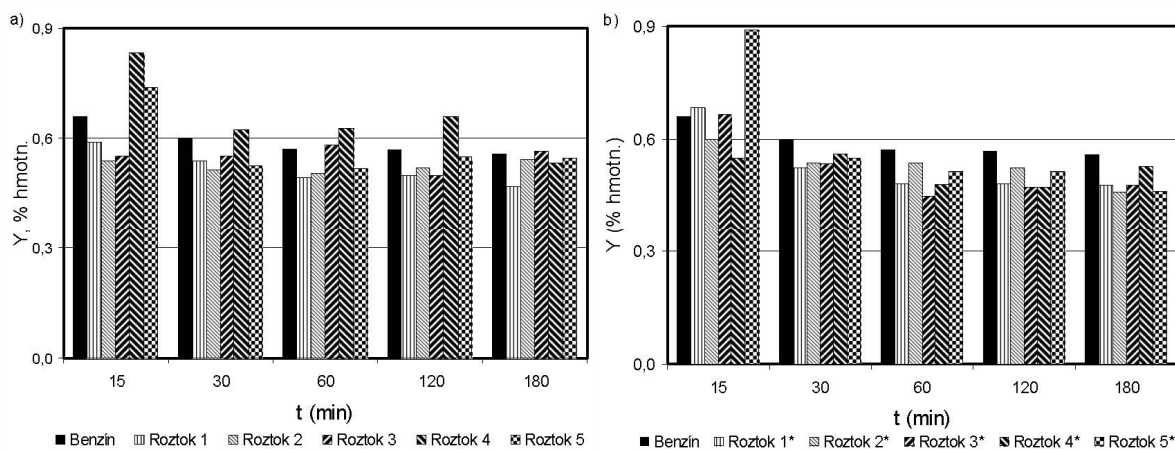
S tvorbou koksu súvisí tvorba CO (obr. 4), CO₂ (obr. 5) a vodíka (obr. 6). To sa odráža v prvých 15minútových meraniach, kde sú výtázky vodíka (od 0,5 po 0,8 hm.%) ako aj výtázky CO a CO₂ najväčšie. S rastúcou dobou experimentu však výtázky oxidov uhlíka a vodíka klesajú. Zvýšená tvorba vodíka a oxidov uhlíka odráža priebeh sekundárnych dehydrogenačných resp. dehydrocyklizačných reakcií s následnou tvorbou aromatických uhl'ovodíkov vedúcich k vzniku koksu. Oxid uhoľnatý a uhl'čitý vzniká vďaka vysokej rýchlosti koksovania na vnútornom povrchu kovového reaktora, na ktorom sú prítomné zvyškové oxidy kovov, ktoré sa kyselinovou aktiváciou nerozrušili. Vlastnosti kovu sú v tomto mechanizme veľmi dôležité. Obalenie kovových častíc znižuje rýchlosť dehydrogenácie chemisorbovaných uhl'ovodíkových molekúl. V tejto fáze sa znižuje katalytická aktivita kovovej častice a znižuje sa aj tvorba uhlíka aj produkcia CO (cit.²²). Charakteristické pre vznik oxidov uhlíka za podmienok kopyrolýzy podľa získaných výsledkov je, že vznikajú vo väčšom množstve v porovnaní s pyrolýzou samotného benzínu. Ich vznik nemožno vylúčiť ani rozkladom stabilizátorov prítomných v polyméroch.



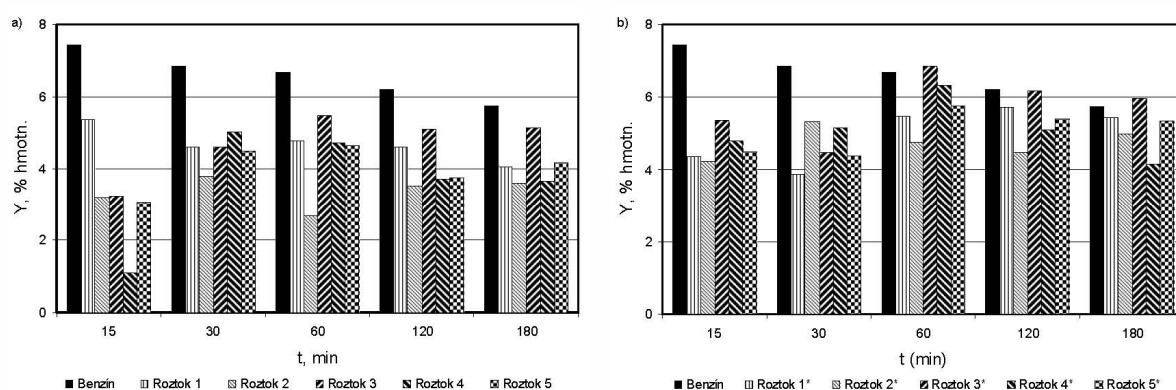
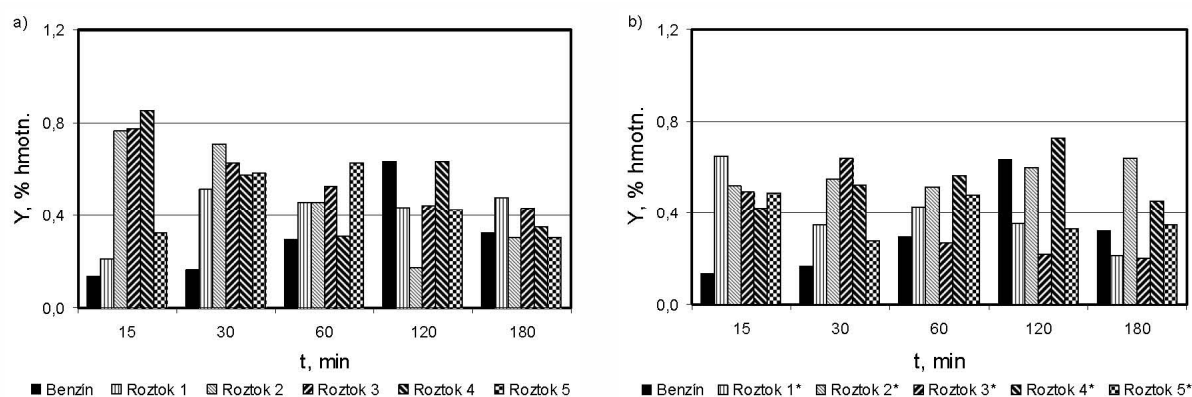
Obr. 4. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu oxidu uhoľnatého pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%



Obr. 5. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu oxidu uhličitého pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%



Obr. 6. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu vodíka pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

Obr. 7. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu toluénu pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%Obr. 8. Vplyv doby experimentu (t) na tvorbu polycyklických aromatických uhľovodíkov (acenaftén, fluorén, antracén a fenantrén) pre roztoky olejovoskov o koncentracii a) 10 hm.%, b) 15 hm.%

V kvapalinách získaných počas kopyrolýzy 10 hm.% roztokov sa nachádza menšie množstvo arómátov, akými sú benzén, toluén (obr. 7a), styrén a naftalén (tab. III, cit.²⁴) v porovnaní s uvedenými arómátmi vzniknutými pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu. Tvorba benzénu, toluénu (obr. 7b), styrénu a naftalénu počas kopyrolýzy 15 hm.% roztokov (tab. V, cit.²⁴) je zrovnateľná, prípadne o niečo vyššia v niektorých prípadoch v porovnaní s tvorbou sledovaných arómátov vzniknutých pyrolýzou primárneho ťažkého benzínu. Tvorba oxidov uhlíka je väčšia za podmienok kopyrolýzy.

Naproti tomu Kopinke a spol. zistili², že rýchlosť ukladania koxu mechanizmom fyzikálnej kondenzácie súvisí s rýchlosťou tvorby polycyklických aromatických uhľovodíkov v pyrolýznom plyne. V našej práci sú však síce sumárne výťažky polycyklických aromatických uhľovodíkov, akými sú acenaftén, fluorén, antracén a fenantrén (obr. 8) vyššie v porovnaní s primárnym ťažkým benzínom, ale aj napriek tomu 10 hm.% roztoky koxujú menej.

V literatúre sa všeobecne tvrdí, že polycyklické aromatické uhľovodíky predstavujú významnú skupinu prekurzorov koxu. Štruktúra aromatického kruhu je blízka štruktúre koxu. Navyše rozvetvené arómáty sú veľmi reaktívne zložky, ktoré najmä pri vysokých teplotách vstupujú do sekundárnych kondenzačných reakcií v pyrolýznych rúrkach²³.

Zhrnutie

Olejovosky vzniknuté tepelným krakovaním polymérov (individuálne, zmesné polyméry, polyméry simulujúce zloženie plastového odpadu) v 10 a 15% kombinácii s primárnym ťažkým benzínom sú vhodnou surovinou pre pyrolýzne jednotky z hľadiska koksovania pri 820 °C.

V práci sa za tvrdých podmienok kopyrolýzy okrem množstva vznikajúceho koxu sledovalo aj zloženie a množstvo pyroplýnu a pyrokvapaliny. Primárny ťažký benzín plnil úlohu „štandardu“, ku ktorému sa vzniknuté

množstvo koksu po jednotlivých sadách experimentov porovnávalo.

Trend i vzhľad kinetických kriviek vzniknutého koksu od času pyrolýzy bol pre všetky suroviny rovnaký. Kinetika koksovania potvrdila, že najväčšia rýchlosť koksovania je na začiatku experimentu. To je zapríčinené katalytickým mechanizmom tvorby koksu. Katalytický mechanizmus taktiež zapríčiňuje v počiatočných fázach pyrolýzy minimálnu závislosť koksovania od použitej suroviny. Odlišnosti v množstve vzniknutého koksu pri jednotlivých surovinách sa prejavili až po postupujúcom čase kopyrolýzy. Tvorba oxidov uhlíka je väčšia za podmienok kopyrolýzy.

Získané výsledky potvrdzujú možnosť pyrolýzneho (termického) spôsobu recyklácie plastov na etylénovej jednotke, pretože množstvo vzniknutého koksu pri pyrolýze primárneho ťažkého benzínu sa výrazne nelíši od množstva koksu pri kopyrolýze olejovoskov z termického rozkladu polymérov v množstve 10 a 15 hm.% s primárnym ťažkým benzínom.

Zoznam skratiek

LLDPE	lineárny nízko hustotný polyetylén
LDPE	nízko hustotný polyetylén
HDPE	vysokohustotný polyetylén
PP	polypropylén
PS	polystyrén
PVC	polyvinylchlorid
PET	polyetyléntereftalát
FID	plameňovo-ionizačný detektor
TCD	tepelne-vodivostný detektor

Chceli by sme poďakovať VEGA, Vedeckej grantovej agentúre pre Slovenskú republiku za finančnú podporu vďaka výskumnému projektu č. 1/0012/09.

LITERATÚRA

- Manafzadeh H., Sadrameli S. M., Towfighi J.: Appl. Therm. Eng. 23, 1347 (2003).
- Kopinke F.-D., Bach G., Zimmermann G.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 27, 45 (1993).
- Cai H., Krzywicki A., Oballa M. C.: Chem. Eng. Process. 41, 199 (2002).
- Shubo F., Liming S., Qiangkun L.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 65, 301 (2002).
- Ali M. F., Siddiqui M. N.: J. Mater. Cycles Waste Manag. 6, 27 (2004).
- Ucar S., Karagöz S., Karayldirim T., Yanik J.: Polym. Degrad. Stab. 75, 161 (2002).
- Ali M. F., Siddiqui M. N.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 282 (2005).
- Marcilla A., del Remedio Hernández M., García Á. N.: Appl. Catal., A 341, 181 (2008).
- Ouyang Z., Guo Z., Duan N., Qiao Qi.: Energy Convers. Manag. 48, 2439 (2007).
- Williams P. T., Williams E.: Energy Fuels 13, 188 (1999).

- Kastner H., Kaminsky W.: Hydrocarbon Process. 74, 109 (1995).
- Tiikma L., Tamvelius H., Luik L.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 79, 191 (2007).
- Heynderickx G. J., Schools E. M., Marin G. B.: Chem. Eng. Sci. 61, 1779 (2006).
- Mlynková B., Hájeková E., Bajus M.: Fuel Process. Technol. 89, 1047 (2008).
- Hájeková E., Bajus M.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 270 (2005).
- Bajus M., Veselý V., Leclercq P.A., Rijks J.A.: Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 18, 30 (1979).
- Bajus M., Baxa J., Leclercq P. A., Rijks J. A.: Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 22, 335 (1983).
- Depeyre D., Flicoteaux C., Blouri B.: Ind. Eng. Chem. Eng. Proc. Des. Dev. 24, 920 (1985).
- Towfighi J., Sadrameli M., Niaei A.: J. Chem. Eng. Jpn. 35, 923 (2002).
- Albright L.F., McConnell C.F., Welther K.: ACS Symp. Ser. 183, 205 (1979).
- Baker R. T. K., Yates D. J. C., Dumesic J. A.: ACS Symp. Ser. 202, 1 (1982).
- Francoise M., Reyniers M.S.G., Froment G.F.: Ind. Eng. Chem. Res. 34, 773 (1995).
- Babash S. E., Mukhina T. N.: J. Petroleum Technol. 3, 113 (1999).
- Mlynková B., Hájeková E., Bajus M.: www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_926-933.pdf

B. Mlynková, E. Hájeková, and M. Bajus (*Institute of Organic Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Coke Formation in Copyrolysis of Oils or Waxes of Individual and Mixed Polymers in Naphtha**

Individual polymers (HDPE, LLDPE) as well as mixed polymers (HDPE/LDPE/PP, HDPE/LDPE/LLDPE/PP, LLDPE/LDPE/PP/HDPE/PVC/PET/PS) were thermally degraded under nitrogen in a batch reactor at 450 °C to produce oils/waxes. The obtained materials were dissolved in heavy naphtha to 10 and 15 wt.% solutions. The solutions were copyrolysed in a U-shaped stainless-steel flow reactor at 820 °C, in the absence of steam. The heavy naphtha was pyrolysed under the same reaction conditions. The influence of the reaction time on coke formation was investigated. The amount of coke obtained from copyrolysis of the solutions was compared with that from pyrolysis of heavy naphtha. A 10 % addition of the oils/waxes to heavy naphtha causes a decrease in coke formation whereas a 15 % addition leads to a slight increase in coke formation.

STANOVENIE REZÍDIÍ VINYL- CHLORIDU V POLYVINYLCHLORIDE PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU S PLAMEŇOVOIONIZAČNÝM DETEKTOROM A DÁVKOVANÍM PÁR STATICOU METÓDOU

PAVEL MÁJEK^a, JÁN KRUPČÍK^a, AYŞEGÜL
KOÇER^b a MÜGE GÖKDERE^b

^a Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a
potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, Slovensko, ^b Refik Saydam Hifzisihha Merkezi,
Çevre Referans Laboratuvarı, Haymana Yolu, Gölbaşı,
06830 Ankara, Turkey
jan.krupcik@stuba.sk

Došlo 9.2.09, prepracované 2.6.09, prijaté 24.6.09.

Kľúčové slová: statická metóda headspace, kapilárna ply-
nová chromatografia, stanovenie rezidií vinylchloridu
v PVC

Úvod

Polyvinylchlorid (PVC) patrí medzi najčastejšie vyrá-
bané polyméry. Používa sa na výrobu rôznych produktov,
ako sú podlahové krytiny, okenné rámy, plastické časti
zariadení na spracovanie potravín, obalové materiály,
ochranné rukavice a hračky. V zdravotníctve sa z PVC
vyrábajú zdravotnícke pomôcky (napr. rúrky používané pri
transfúzií krvi a krvné vaky). V potravinárstve sa z PVC
vyrábajú obalové materiály a fľaše, ktoré sú v bezprostred-
nom styku s potravinami. Základným problémom využitia
PVC v potravinárstve a zdravotníctve je migrácia rezidií
vinylchloridu (VC), ktorý má karcinogénne účinky, zo
zdravotníckych pomôcok do krvi a z obalov do potravín.
V PVC, ktorý sa používa tak na výrobu produktov
v zdravotníctve, ako aj potravinárstve, sa monitoruje
množstvo reziduálneho monoméru vinylchloridu, ktoré
nesmie presiahnuť 1 ppm. Na stanovenie množstva vinyl-
chloridu (VC) v PVC používaného na výrobu produktov,
ktoré sú v bezprostrednom styku s potravinami alebo sa
používajú na výrobu zdravotníckych pomôcok, sa využíva-
jú oficiálne analytické metódy^{1,2}, ktorých princípy sú rov-
naké ako v metódach EPA³ a ASTM⁴. Pri týchto postu-
poch sa pary vinylchloridu dávkujú do chromatografickej
kolóny metódou „static headspace“ (SHS), separujú plyno-
vou chromatografiou (GC) v náplňovej alebo kapilárnej
kolóne a separované zložky sa detegujú plameňovoioni-
začným detektorom (FID). Návažok práškového PVC
s definovaným objemom vysokovriaceho rozpúšťadla sa

v uzatvorenej vialke zohreje na vhodnú teplotu. Po ustálení
rovnováhy medzi kvapalnou a parnou fázou sa alikvótna
časť pár z vialky (z „headspace“ priestoru) nadávkuje do
kolóny naplnenej vhodnou stacionárnou fázou. Zloženie
efluentu vytekajúceho z chromatografickej kolóny sa mo-
nitoruje FID.

V novších SHS-GC systémoch sa „headspace“ vialka
so vzorkou a vysokovriacim rozpúšťadlom zahrieva na
požadovanú teplotu vo zvláštnom termostate. Na dávkova-
nie pár VC sa používajú automatické dávkovače. Na sepa-
ráciu VC od interferujúcich zložiek sa v súčasnosti použí-
vajú najmä kapilárne kolóny s polymérnou fázou, ktorá je
zachytená na vnútorných stenách kapiláry (porous layer
open tubular column – PLOT). Ak sa na analýzu použije
vzorka o hmotnosti 0,2 g PVC, metóda SHS-GC-FID
umožňuje stanoviť 0,4 ppm rezidií VC v PVC.

Na stanovenie hmotnostných pomerov VC v PVC
v ppb sa využíva metóda „dynamic headspace“ (DHS)^{5,6},
metóda „purge and trap“ (PT)⁵ a mikroextrakcia tuhoh
fázou (solid phase microextraction – SPME)^{7,8}. Na detek-
ciu VC v efluente z chromatografickej kolóny sa popri FID
používa aj detektor elektrónového záchytu (ECD) a hmot-
nostný spektrometer (MS)⁹.

V tomto článku sa popisuje jednoduchá metóda na
stanovenie 0,1–10 ppm rezidií VC v práškovom PVC
spojením kapilárnej GC-FID s dávkovaním pár metódou
SHS automatickým dávkovačom. Vypracovaná metóda sa
overila stanovením VC v PVC, ktorý sa používa na výrobu
zdravotníckych pomôcok a v potravinárstve na výrobu
obalov a fliaš, kde maximálny hmotnostný pomer rezidií
VC v PVC nesmie byť väčší než 1 ppm (cit. ^{1,2}).

Experimentálna časť

Prístroj

Na stanovenie rezidií VC v PVC sa využila kombiná-
cia plynového chromatografu Varian 3800 GC/FID
(Varian A.G., Switzerland) so „static headspace“ dávkova-
čom Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzer-
land). Na separáciu vinylchloridu od matricových zložiek
v parách sa využila kremenná kapilárna kolóna CP-
PoraBOND Q (Varian Inc., Part No.CP7351) o dĺžke 25 m
a vnútornom priemere 0,32 mm s 5 µm hrúbkou vrstvy
styrén-divinylbenzénového polyméru zachyteného na vnú-
torných stenách kapiláry.

Experimentálne podmienky

Na stanovenie množstva VC v parách nad suspenziou
PVC v dimetylacetamide (DMA) (v priestore
„headspace“) sa použili nasledujúce pracovné podmienky:

Teplota „headspace“ vialky 100 ± 1 °C, inkubačný
čas pred dávkovaním 120 min. Teplota dávkovacej strie-
kačky 100 °C. Dávkoval sa 1 ml pár do dávkovača pracu-
júceho ako delič vzorky s deliacim pomerom 1/20, ktorý bol
vyhriaty na 120 °C. Teplota kolóny sa programovane menila

od 35 °C (2 min) do 270 °C s gradientom 20 °C min⁻¹ (5 min). Ako nosný plyn sa využilo hélium s prietokom 1,7 ml min⁻¹. Teplota FID bola 320 °C. Do FID prúdilo 35 ml min⁻¹ vodíka, 300 ml min⁻¹ vzduchu a 30 ml min⁻¹ dusíka (make-up gas).

Chemikálie

Dimetylacetamid (99,9 %) sa získal od firmy Aldrich (Steinheim, Germany).

10 ml „headspace“ vialky so septom (polybutadiénové septum pokryté teflónom) a hliníkovým krimpovacím uzáverom sa získali od firmy Sigma-Aldrich.

Príprava štandardných roztokov

Zásobný referenčný roztok vinylchloridu v dimetylacetamide (DMA) o koncentrácii 7,47 mg ml⁻¹ sa pripravil vo Výskumnom ústave pre petrochémiu v Prievidzi sorpciou 0,353 g plynného vinylchloridu v 50,0 ml dimetylacetamidu umiestneného v 50ml sklenej banke odvážením nádoby vrátane septa (polybutadiénové septum pokryté teflónom) a hliníkového krimpovacieho uzáveru.

Zriedený roztok vinylchloridu v dimetylacetamide o koncentrácii 73,96 µg ml⁻¹ sa pripravil zmiešaním 10 µl zásobného referenčného roztoku s 1 ml DMA v 2ml vialke.

Zásobný referenčný roztok dietyléru v dimetylacetamide o koncentrácii 5,00 mg ml⁻¹ sa pripravil navážením 0,500 g dietyléru do 100 ml dimetylacetamidu v odmernej banke.

Zriedený roztok dietyléru o koncentrácii 0,500 mg ml⁻¹ sa pripravil zmiešaním 1 ml zásobného referenčného roztoku s DMA v 10ml odmernej banke.

Príprava vzoriek

2,00 ml DMA sa pridalo k 0,2 g PVC prášku odváženého s presnosťou ± 0,1 mg, v 10ml „headspace“ vialke uzavretej silikónovým septom a hliníkovým krimpovacím uzáverom.

Tabuľka I

Údaje získané opakovaným stanovením 0,222 µg vinylchloridu

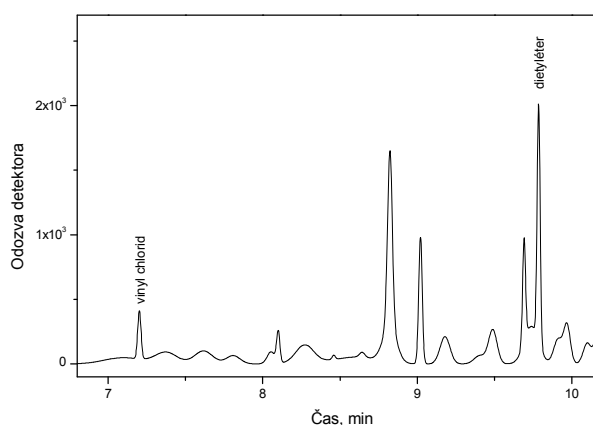
Vialka č.	Elučný čas [min]	Plocha píku VC [mV s]	Hmotnosť VC [µg]
1	7,20	10,7	0,228
2	7,21	10,9	0,233
3	7,21	11,2	0,240
4	7,20	13,4	0,292
5	7,21	11,3	0,242
6	7,20	11,1	0,258
7	7,21	11,4	0,260

Stanovenie VC v PVC

K šiestim 10ml „headspace“ vialkám, ktoré obsahovali 2,00 ml DMA a 0,2 g PVC prášku odváženého s presnosťou ± 0,1 mg, sa pridalo rôzne množstvo zriedeného VC (tab. I).

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 je časť chromatogramu (píky eluujúce medzi 6,8–10,2 min) získaná plynovou chromatografiou dávkaním pár modelovej vzorky (vialka č. 3 v tab. I) metódou „static headspace“. Pík vinylchloridu za daných experimentálnych podmienok eluoval okolo 7,2 min. Na kalibráciu odozvy VC sa do vzorky pridal dietyléter, ktorý sa používa pri stanovení reziduí VC ako vnútorný štandard¹. Na stanovenie reziduí VC v PVC ho však za daných experimentálnych podmienok nebolo možné využiť vzhľadom na interferencie maticových píkov.



Obr. 1. Časť chromatogramu, ktorý sa získal plynovou chromatografiou s plameňovoionizačným detektorom a dávkaním pár statickou metódou „headspace“, pri analýze vzorky, ktorá obsahovala 0,2 g práškoveho PVC, 2 ml DMA a 0,222 µg vinylchloridu v 10ml „headspace“ vialke

Tabuľka II

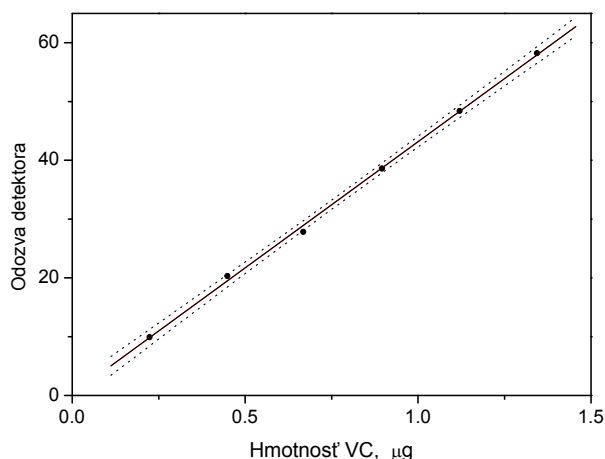
Údaje získané stanovením vinylchloridu v PVC v modelových vzorkách pripravených prídavkom rôznych množstiev VC do 2 ml DMA

Vialka č.	Objem zriedeného roztoku VC [μl]	Hmotnosť VC [μg]	Elučný čas [min]	Plocha píku VC [mV s]
8	3	0,222	7,20	10,4
9	6	0,444	7,20	20,0
10	9	0,666	7,20	29,1
11	12	0,888	7,20	30,1
12	15	1,110	7,20	48,8
13	18	1,332	7,20	57,2

Opakovateľnosť stanovenia VC daným postupom sa overila stanovením siedmich modelových vzoriek obsahujúcich 0,2 g práškového PVC naváženého s presnosťou $\pm 0,1$ mg, 2 ml DMA, 3 μl zriedeného roztoku VC (0,222 μg) a 3 ml zriedeného roztoku dietyléru (1,500 μg) v 10ml „headspace“ vialke. Hmotnostný pomer VC v PVC bol za týchto podmienok 1,11 ppm.

Údaje získané pre sedem opakovaných meraní sú uvedené v tab. I. Štatistickým spracovaním nameraných údajov sa získali nasledujúce charakteristiky: Priemerný elučný čas pre pík vinylchloridu $\bar{t}_R = 7,206$ min s odhadom smerodajnej odchýlky $s = \pm 0,005$ min. Priemerná plocha píku pre vinylchlorid: $\bar{A}_{VC} = 11,4$ mV s, s odhadom smerodajnej odchýlky $s_A = \pm 0,9$ mV s. Priemerná hmotnosť VC stanovená z kalibračnej krivky (obr. 2) pre plochy z tab. I: $\bar{m}_{VC} = 0,244$ μg s odhadom smerodajnej odchýlky $s_m = \pm 0,026$ μg .

Na obr. 2 je kalibračná krivka s pásmi pre 95% interval spoľahlivosti zostrojená z údajov uvedených v tab. II pre rôzne prídavky zriedeného roztoku VC do 2 ml DMA



Obr. 2. Kalibračná krivka s pásmi pre 95% interval spoľahlivosti zostrojená z údajov uvedených v tab. II pre rôzne prídavky zriedeného roztoku VC do 2 ml DMA v 10ml „headspace“ vialke

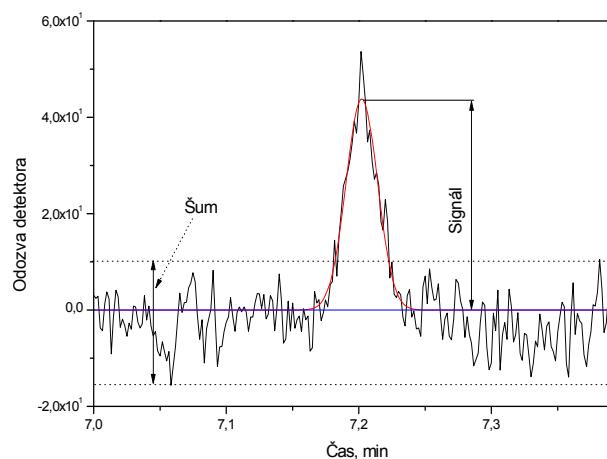
v 10ml „head space“ vialke. Regresnou analýzou údajov uvedených v tab. II sa zistila rovnice kalibračnej krivky:

$$A_{VC} = 0,228 + 42,9 \times m_{VC} \quad (1)$$

s rozptylom $r^2 = 0,9988$. V rovnici (1) je m_{VC} hmotnosť VC v μg a A_{VC} plocha píku v mV s.

Z úseku na osi poradníc (0,228 mV s) vyplýva, že stanovenie je zaťažené systematickou chybou. Pri hmotnostnom pomere 1 ppm VC v PVC sa uvedenou metódou stanovuje 0,200 μg VC v 0,200 g PVC. Z rovnice kalibračnej krivky možno vypočítať plochu pre stanovenie 0,200 μg VC (8,8 mV s) a relatívnu systematickú chybu stanovenia tejto hmotnosti VC metódou kalibračnej krivky (2,6 % rel.).

Na obr. 3 je časť chromatogramu, ktorá sa využila na stanovenie pomeru užitočného signálu a šumu pri separácii 0,0222 μg vinylchloridu. Štatistické spracovanie šumu¹⁰ uvedeného na obr. 2 sa využilo na výpočet detekčného limitu (LOD = 0,0025 μg VC, čo zodpovedá hmotnostnému pomeru 0,012 ppm VC v PVC) a limitu stanovenia



Obr. 3. Časť chromatogramu použitá na stanovenie pomeru užitočného signálu a šumu pri separácii 0,0224 μg vinylchloridu

Tabuľka III

Údaje získané stanovením vinylchloridu v PVC vo vzorkách pripravených prídavkom rôznych množstiev VC k suspenzii 0,2 g vzorky PVC v 2 ml DMA

Vialka č.	Objem zriedeného roztoku VC [μl]	Hmotnosť VC [μg]	Elučný čas [min]	Plocha píku VC [mV s]
14	3	0,222	7,20	9,9
15	6	0,444	7,20	20,3
16	9	0,666	7,21	27,8
17	12	0,888	7,20	38,6
18	15	1,110	7,20	48,4
19	18	1,332	7,21	58,2

Tabuľka IV

Výtťažnosť stanovenia vinylchloridu v PVC vo vzorkách pripravených prídavkom rôznych množstiev VC k suspenzii 0,2 g vzorky PVC v 2 ml DMA

Vialka č.	Objem zriedeného roztoku VC [μl]	Hmotnosť VC [μg]		Výtťažnosť [%]
		prídavok	experiment	
20	3	0,222	0,129	94,1
21	6	0,444	0,456	102,7
22	9	0,666	0,624	93,7
23	12	0,888	0,890	100,2
24	15	1,110	1,123	101,2
25	18	1,332	1,355	101,7

(LOQ = 0,0083 μg VC, čo zodpovedá hmotnostnému pomeru 0,042 ppm VC v PVC).

Na obr. 4 je uvedená kalibračná krivka s pásmi pre 95% interval spoľahlivosti zostrojená z údajov uvedených v tab. III na stanovenie VC v PVC štandardným prídavkom VC k suspenzii 0,2 g vzorky práškového PVC naváženeho s presnosťou $\pm 0,1$ mg v 2 ml DMA.

Regresnou analýzou údajov uvedených v tab. III sa zistila rovnica kalibračnej krivky:

$$A_{\text{VC}} = 1,08 + 42,1 \times m_{\text{VC}} \quad (2)$$

s rozptylom $r^2 = 0,99958$, odhadom smerodajnej odchýlky úseku na osi poradníc 0,24 mV s a smernice 0,30 mV s μg^{-1} .

Úsek na osi poradníc (1,08 mV s) a smernica kalibračnej krivky (42,1 mV s μg^{-1}) sa využili na stanovenie hmotnosti VC (m_{VC}) vo vzorke PVC:

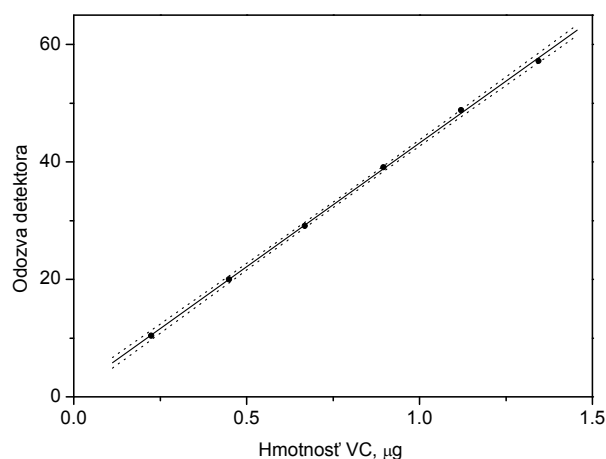
$$m_{\text{VC}} = \frac{1,08}{42,1} = 0,026 \text{ } [\mu\text{g}] \quad (3)$$

Hmotnostný pomer VC v PVC, $r_{\text{VC/PVC}}$, sa vypočítal z hmotnosti VC, m_{VC} , a navážky PVC, n_{PVC} :

$$r_{\text{VC/PVC}} = \frac{m_{\text{VC}} \text{ } [\mu\text{g}]}{n_{\text{PVC}} \text{ } [\text{g}]} \quad (4)$$

Čo pre navážku vzorky PVC, $n_{\text{PVC}} = 0,200$ g, a hmotnosť VC, $m_{\text{VC}} = 0,026$ μg , poskytlo hmotnostný pomer $r_{\text{VC/PVC}}$:

$$r_{\text{VC/PVC}} = \frac{0,026 \text{ } [\mu\text{g}]}{0,200 \text{ } [\text{g}]} = 0,13 \text{ } [\text{ppm}] \quad (5)$$



Obr. 4. Kalibračná krivka s pásmi pre 95% interval spoľahlivosti zostrojená z údajov uvedených v tab. III na stanovenie VC v PVC štandardným prídavkom VC k suspenzii vzorky práškového PVC v 2 ml DMA

Nádváznosť (traceability) metódy, v ktorej sú zahrnuté tak náhodné ako aj systematické chyby merania, sa stanovila meraním vzorky s hmotnostným pomerom 3,0 ppm VC v práškovom PVC, ktorá sa pripravila v Spolane Neratovice a.s. a analyzovala v akreditovanom laboratóriu Spolany metódou “headspace” GC.

V tabuľke V sú údaje pre tri paralelné experimenty, ktoré sa využili na stanovenie nádváznosti merania. Z údajov v tabuľke V sa vypočítala priemerná hmotnosť VC ($\bar{m}_{VC} = 0,589 \mu\text{g}$) a hmotnostný pomer r_{VC} ($\bar{r}_{VC/PVC} = 2,98 \text{ ppm VC v PVC}$) vo vzorke.

Odhad smerodatnej odchýlky, s , pre opakovateľnosť troch meraní sa vypočítal podľa Dean-Dixona zo vzťahu¹¹:

$$s = k_n \times R \quad (6)$$

kde k_n je tabelovaný koeficient ($k_n = 0,591$ pre $n = 3$ merania) a R je výberové rozpätie výsledkov (rozdiel najväčšej a najmenej hodnoty).

Odhad smerodatnej odchýlky pre opakovateľnosť merania hmotnosti VC v μg sa zistil dosadením koeficienta $k_n = 0,591$ a výberového rozpätia ($R = 0,658 - 0,542 = 0,116$) do rovnice (6):

$$s_{\mu\text{g}} = 0,591 \times 0,116 = 0,069 \mu\text{g} \quad (7)$$

Odhad smerodatnej odchýlky pre opakovateľnosť merania hmotnostného pomeru $r_{VC/PVC}$ sa zistil obdobne dosadením koeficienta $k_n = 0,591$ a výberového rozpätia ($R = 3,29 - 2,71 = 0,58$) do rovnice (6):

$$s_{\text{ppm}} = 0,591 \times 0,58 = 0,34 \text{ ppm} \quad (8)$$

Interval spoľahlivosti pri stanovení vzorky, ktorá obsahovala $r_{VC/PVC} = 3,0 \text{ ppm}$, sa pre dve stanovenia ($\bar{r}_{VC/PVC} = 2,98 \text{ ppm}$ zistený experimentálne v tejto práci a $r_{VC/PVC} = 3,0 \text{ ppm}$ nameraný v akreditovanom laboratóriu Spolany Neratovice) vypočítal podľa Dean-Dixona z rovnice¹¹:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm (K_n \times R) \quad (9)$$

kde \bar{x} je aritmetický priemer oboch stanovení, K_n je tabelovaný koeficient ($K_n = 6,4$ pre dve stanovenia a 95% pravdepodobnosť) a R je výberové rozpätie výsledkov merania. Po dosadení nameraných a tabelovaných hodnôt sa pre 95% pravdepodobnosť zistil interval spoľahlivosti

pre stanovenie hmotnostného pomeru $r_{VC/PVC}$:

$$L_{1,2} = 3,0 \text{ ppm} \pm 2,2 \text{ ppm} \quad (10)$$

Chyba stanovenia v rovnici (10) vyjadruje reprodukovateľnosť merania v dvoch laboratóriách a obsahuje tak náhodné ako aj systematické chyby. Za predpokladu, že výsledok z akreditovaného laboratória možno považovať za správny, chyba merania v rovnici (10) je reálnym odhadom rozšírenej neistoty merania.

Autori ďakujú Dr. F. Halmovi z VÚP v Prievidzi za prípravu referenčného roztoku vinylchloridu v dimetylacetamide a Ing. J. Škrhovej zo Spolany Neratovice a.s. za láskavé poskytnutie vzorky s hmotnostným pomerom 3,0 ppm VC v PVC a analýzu hmotnostného pomeru $r_{VC/PVC}$. Práca vznikla za finančnej podpory Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a SAV (projekt VEGA 1/0827/08) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-0319-07).

LITERATÚRA

1. European Pharmacopoeia, Council of Europe, Strasbourg, 6rd ed. 240, Paragraph 1.1.2 (2007). <http://www.booksunlimited.ie/Books/Council-of-Europe/European-Pharmacopoeia-6Th-Edition/9789287160614.htm>, stiahnuté 12. 6. 2009.
2. Potravinový kódex SR 1799/2003 – 100. Príloha č. 7 k piatej hlave druhej časti PK. Metódy stanovenia vinylchloridu. <http://www.svssr.sk/sk/legislativa/kodex/kodex.asp>, stiahnuté 12. 6. 2009.
3. EPA Method 107A: Determination of Vinyl Chloride Content of Solvents; Resin-Solvent Solution, Polyvinyl chloride) Resin, Resin Slurry, Wet Resin and Latex Samples. Fed. Regist. 47(173) (1982). www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-107a.pdf, stiahnuté 12. 6. 2009.
4. ASTM D3749 - 95 Standard Test Method for Residual Vinyl Chloride Monomer in Poly(Vinyl Chloride) Resins by Gas Chromatographic Headspace Technique (2002). www.astm.org/Standards/D3749.htm, stiahnuté 12. 6. 2009.
5. Poy F., Cobelli L., Banfí S., Fossati F.: J. Chromatogr. 395, 281 (1987).

Tabuľka V

Údaje, z ktorých sa zistila nádváznosť merania vypracovanej metódy

Vialka č.	Hmotnosť PVC [mV s]	Elučný čas [min]	Plocha píku VC [mV s]	Hmotnosť VC v PVC [mg]	Hmotnostný pomer $r_{VC/PVC}$ [ppm]
26	0,2000	7,21	23,5	0,542	2,71
27	0,2000	7,21	28,5	0,658	3,29
28	0,2002	7,21	24,6	0,568	2,93

6. Thomas V. N., Ramstad T. A.: *Acta Pharm. Nord.* 4, 97 (1992).
7. Snow N. H., Slack G. C.: *Trends Anal. Chem.* 21, 608 (2002).
8. Jordáková I., Dobiáš J., Voldřich M., Poustka J.: *Czech J. Food Sci.* 21, 13 (2003).
9. Borrelli F. E., de la Cruz P. L., Paradis R. A.: *J. Vinyl Addit. Technol.* 11, 65 (2005).
10. Mocak J., Bond A. M., Mitchell S., Scollary G.: *Pure Appl. Chem.* 69, 297 (1997).
11. Eckschlager K. v knižce *Analytická příručka 2* (J. Zýka ed.), str.786. SNTL/ALFA, Praha 1980.

P. Májek^a, J. Krupčík^a, A. Koçer^b, and M. Gök-dere^b (^a *Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*, ^b *Refik Saydam Hifzisi-hha Merkezi, Çevre Referans Laboratuvarı, Haymana Yolu, Gölbaşı, Ankara, Turkey*): **Determination of Vinyl Chloride in Poly(vinyl chloride) by Static Headspace Gas Chromatography Using Flame Ionization Detector**

A simple static headspace capillary gas chromatography (GC) method using a flame ionization detector has been developed for determination of 0.04–10 ppm of vinyl chloride (VC) in PVC. The method makes it possible to determine VC by dispersing a PVC sample in dimethylacetamide and analyzing the vapor by headspace GC. A standard addition method was used to calibrate the response. Due to the limit of quantification (LOQ = 0.042 ppm), the presented static headspace capillary GC-FID analysis is a reliable method for the determination of 1 ppm of VC in PVC.



JUBILEJNÍ 20. CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ

APROCHEM 2011

TECHNOLOGIE • ROPA • PETROCHEMIE • POLYMERY • BEZPEČNOST • PROSTŘEDÍ
11. – 13. DUBEN 2011 • KOUTY NAD DESNOU • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

APROCHEM 2011 • PCHE • Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6

T/F: 220 518 698, M: 607 671 866 • E: pche@csvts.cz • www.aprochem.cz

Připravuje PCHE s ČSPCH, ČSCH, ČSCHI, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR.

ODPADOVÉ FÓRUM 2011

6. ROČNÍK ČESKO-SLOVENSKÉHO SYMPOSIA
VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

OZE 2011 • 2. konference **OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE**

13. – 15. DUBEN 2011 • KOUTY NAD DESNOU • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

Připravuje CEMC – České ekologické manažerské centrum, Jevanská 12, 100 31 Praha 10
T: 274 784 447, 723 950 237 • F: 274 775 869 • E: symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz,
E: info@oze2011.cz • www.oze2011.cz

DOPROVODNÉ TECHNICKÉ VÝSTAVKY. FIREMNÍ PREZENTACE A LOGA
v tištěných materiálech a na CD ROM

1. Cirkulář v září 2010. Přihlášky přednášek do 15. 1. 2011. Plná znění do 15. 3. 2011.
 2. Cirkulář s Programem v únoru 2011. Přihlášky účasti budeme prosit do 25. 3. 2011.
- Plná registrace na jedné akci umožní volně účast na ostatních. Sledujte web a informujte své spolupracovníky a kolegy.

Zveme Vás k účasti, nabídnutí odborných příspěvků a těšíme se na společné setkání.

VLIV NANOČÁSTIC TiO_2 A ZnO NA FOTOKATALYTICKÉ A ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚČINKY SILIKÁTOVÝCH NÁTĚRŮ

LIBUŠE HOCHMANNOVÁ^a
a JARMILA VYTRASOVÁ^b

^a Synpo, akciová společnost, S.K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, ^b Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra biologických a biochemických věd, Studentská 95, 532 10 Pardubice

libuse.hochmannova@synpo.cz,
Jarmila.Vytrasova@upce.cz

Došlo 30.9.09, přepracováno 23.11.09, přijato 4.2.10.

Klíčová slova: nanočástice, fotokatalytický efekt, oxid titaničitý, oxid zinečnatý, antimikrobiální silikátové nátěry, bakterie, plísně

Úvod

Antimikrobiální nátěry by měly snížit riziko šíření infekcí ve zdravotnických zařízeních, ale i v dalších objektech navštěvovaných veřejností a měly by být účinné po dobu několika let^{1,2}. První zmínky o jejich účelnosti se objevily asi před 15 lety. Aditiva s antimikrobiálním účinkem jsou např. organické biocidy, koloidní částice nebo nanočástice stříbra, organické polymery s reaktivními antibakteriálními skupinami a také fotokatalytické oxidy, zejména oxid titaničitý a oxid zinečnatý.

Anatasová forma oxidu titaničitého a oxid zinečnatý jsou fotoaktivní polovodiče a jsou si svými fotokatalytickými vlastnostmi dosti podobné. Nanokrystaly TiO_2 ve formě anatasu mají velikost částic v rozsahu od několika nm do 30 nm. Vlivem světla o vlnové délce kratší než 388 nm dochází k jejich aktivaci. Také ZnO pohlcuje UV záření, a to o vlnové délce kratší než 368 nm. Významnou podobností obou oxidů je vznik povrchově vázaných hydroxylových radikálů^{3,4}.

U nátěrů s obsahem nanočástic TiO_2 ve formě anatasu nebo ZnO je možné pozorovat samočisticí efekt. Fotokatalytický účinek obou oxidů je ovlivněn velikostí a tvarem částic a měrným povrchem. Nanočástice TiO_2 jsou chemicky inertní, časově velmi stabilní a podle dosavadních poznatků netoxické pro člověka. Přítomnost oxidů kovů jako jsou WO_3 , ZrO_2 , MoO_2 , nebo také CdS a dopování TiO_2 dusíkem může výrazně ovlivnit průběh fotokatalýzy^{5,6}. Atomy dusíku v nanočásticích TiO_2 výrazně posouvají absorpci záření do spodní hranice viditelného světla^{7,8}.

Fotokatalytické oxidy mohou být účinné proti mikroorganismům, ale také rozkládají organické polymery. Nej-

stálejší jsou proto silikátová pojiva a fluorované kopolymery. Používají se také silikonové oligomery a hybridní silikon-organické reaktivní polymery.

Nanočástice ZnO jsou dodávány v různé kvalitě, buď ve formě prášku o vysoké čistotě a často s povrchovou úpravou, nebo ve formě suspenzí ve vodě či organických rozpouštědlech. Velikost nanočástic ZnO je nejčastěji v rozmezí 10 až 90 nm. Jejich baktericidní účinky jsou podle literárních údajů založeny na průniku iontů přes stěny buněk mikroorganismů a narušení jejich látkové výměny. Ve vrchních nátěrech se využívají nanočástice ZnO také jako absorbéry UV záření. Doporučují se na biocidní nátěry stěn a střech jako ochrana před působením plísní a řas^{9–11}.

Řada patentů uvádí použití nanočástic ZnO na fotokatalytické a antibakteriální nátěry na různé substráty. Např. jde o vnější samočisticí nátěrové hmoty formulované na bázi nanočástic ZnO , akrylátových disperzí a alkydů¹². V dalším patentu jsou nanočástice ZnO kombinovány s ionty Ag a deriváty chitosanu v pojivových systémech alkydových, akrylátových, epoxidových i polyurethanových a nátěrové hmoty aplikovány na dřevo, plasty, ale i na lékařské přístroje a implantáty¹³. Biocidní nátěry na vnitřní i vnější stěny, stropy a střechy jsou formulovány na bázi nanočástic Ag , ZnO a derivátů chitosanu a organických i anorganických pojiv¹⁴.

Cílem práce bylo připravit silikátové nátěrové hmoty, které by mohly najít uplatnění v nemocnicích a dalších zdravotnických zařízeních, v provozech potravinářského a farmaceutického průmyslu, případně i dalších objektech se zvýšenými požadavky na hygienu prostředí. V silikátových nátěrových hmotách byly použity nanočástice čtyř typů oxidů titaničitých a zinečnatých. Nátěry byly hodnoceny z hlediska jejich fotokatalytických a antimikrobiálních účinků.

Experimentální část

Silikátové nátěrové hmoty byly formulovány na bázi draselného vodního skla, akrylátové disperze, pigmentů, plniv a nanočástic TiO_2 a ZnO . Byly použity dva typy TiO_2 a dva typy ZnO , od různých výrobců. Jejich charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v tab. I. Obsah oxidů v sušině silikátových nátěrových hmot byl 14 obj. % pro TiO_2 a 10 obj.% pro ZnO . Na základě výsledků získaných při hodnocení fotokatalytických a antimikrobiálních účinků těchto nátěrů byla dále připravena řada formulací silikátových nátěrových hmot, s různou objemovou koncentrací ZnO typ 2 (2,5 obj.% až 10 obj.%).

Hodnocení fotokatalytických účinků silikátových nátěrů

Nátěry v Petriho miskách byly přelity 0,0014% roztokem organického barviva Oranže II a byly umístěny ve vzdálenosti 29 cm od rtuťových výbojek, zdroje UV záření s vlnovou délkou v rozsahu 300–400 nm. Oxidačně-

Tabulka I

Charakteristické vlastnosti nanočástic fotokatalytických oxidů titaničitých a zinečnatých

Fotokatalytické oxidy ^a	TiO ₂ typ 1	TiO ₂ typ 2	ZnO typ 1	ZnO typ 2
Krystalická forma	anatas	anatas	zinkit	zinkit
Velikost krystalů, nm	cca 21	10–30	100	25–35
Specifický povrch – BET, m ² g ⁻¹	cca 35–65	70–120	20–25	30–40
Obsah TiO ₂ nebo ZnO, %	99,5	99	99,5	99,5

^a Vzhled: jemné bílé prášky

redukční reakce, probíhající na povrchu nanočástic TiO₂ a ZnO za přítomnosti vlhkosti a ozáření UV světlem, byly sledovány odbarvováním Oranže II. Absorbance roztoků byla měřena na přístroji SPEKOL 11 při vlnové délce 485 nm.

Stupeň degradace Oranže II byl vyjádřen změnou absorbance roztoku v závislosti na době expozice UV záření. Vedle nátěrů fotokatalyticky účinných byl vždy hodnocen kontrolní nátěr, připravený ze silikátové nátěrové hmoty bez testovaných oxidů.

Hodnocení antimikrobiální účinnosti silikátových nátěrů

Jako testovací mikroorganismy byly použity kultury ze sbírky Univerzity Pardubice. Z bakterií byly vybrány *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus* a z plísní *Aspergillus niger* a *Penicillium chrysogenum*.

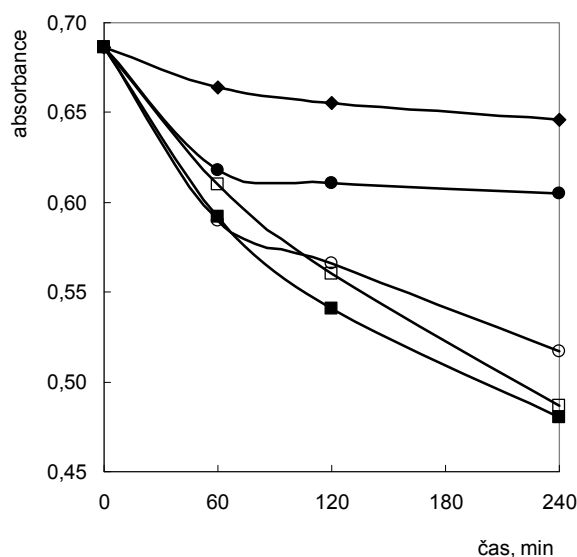
Ze sbírkových kultur bakterií byly připraveny 24h-kultury na živném agaru č. 2, inkubací při teplotě 37 °C. Dobře ospórované kultury plísní byly připraveny na šikmém agaru MALT inkubací při 24 °C po dobu 5 až 7 dní. Z těchto nárůstů pak byly vytvořeny suspenze kultur ve fyziologickém roztoku tak, aby každá suspenze obsahovala přibližně 10⁶ buněk/ml, u plísní 10⁶ spór/ml. Kontrola denzity buněk v suspenzích byla provedena vyočkováním 0,1 ml suspenze každého mikroorganismu na živný agar č. 2 a MALT. Testované nátěry, nanášené na filtrační papír s plošnou hmotou 84 g m⁻² (Grade 391), byly umístěny na Petriho misky s živným agarem č. 2 nebo MALT a inokulovány suspenzí testovacího mikroba. Po inkubaci při 37 °C a po 24 až 48 hodinách pro bakterie a po inkubaci při 24 až 25 °C a po 3 až 5 dnech pro plísně byly odečteny nárůsty mikrobů na povrchu nátěrů a posouzeny případné inhibiční zóny kolem nátěrů. Pro každé stanovení byly použity dvě Petriho misky.

Antimikrobiální účinky nátěrů ze silikátových nátěrových hmot byly také hodnoceny z hlediska statistické významnosti. Pro posouzení rozdílů mezi kontrolními nátěry a nátěry s antimikrobiální účinností byl použit Rank-sum test. U každého mikroorganismu byly porovnávány dvoji-

ce: kontrolní nátěr a nátěr ze silikátové nátěrové hmoty, která obsahovala 7,5 obj.% ZnO typ 2. Soubory, u kterých bylo provedeno statistické hodnocení, obsahovaly vždy 10 nátěrů hodnocených vedle sebe pro každý mikroorganismus.

Výsledky a diskuse

Vliv typu nanočástic TiO₂ a ZnO v silikátových nátěrech na změnu absorbance roztoku Oranže II v průběhu 240 minut expozice UV záření je zřejmý z obr. 1. U nátěrů s oběma typy TiO₂ byly zjištěny významné změny absorbance roztoku Oranže II, které měly navíc podobný průběh.



Obr. 1. Závislost absorbance roztoku Oranže II na typu nanočástic fotokatalytických oxidů v silikátových nátěrech a na době expozice UV záření (300–400 nm); ◆ kontrolní nátěr, ■ nátěr s TiO₂ typ 1, □ nátěr s TiO₂ typ 2, ● nátěr se ZnO typ 1, ○ nátěr se ZnO typ 2

Tabulka II

Antimikrobiální účinky silikátových nátěrů – vliv typu nanočástic TiO₂ a ZnO na nárůst bakterií a plísní na ploše nátěru

Silikátový nátěr s oxidem	Nárůst bakterií a plísní na ploše nátěru [%]				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
Bez oxidu	100	100	100	100	100
TiO ₂ typ 1	100	100	100	50	100
TiO ₂ typ 2	100	50	100	100	100
ZnO typ 1	0	0	0	50	0
ZnO typ 2	0	0	0	50	0

Pozvolnější změna, a to především po 60 min expozice, byla zjištěna u nátěrů, které obsahovaly nanočástice ZnO typ 1. U nátěrů na bázi oxidu ZnO typ 2 byl naměřen v celém průběhu expozice UV záření větší pokles absorbance než u nátěrů ze ZnO typ 1. Změna absorbance roztoku Oranž II u kontrolního nátěru byla v porovnání s nátěry s oxidy velmi malá.

Antimikrobiální účinky silikátových nátěrů, obsahujících čtyři typy oxidů titaničitých a zinečnatých na vybrané druhy bakterií a plísní jsou uvedeny v tab. II spolu s antimikrobiální účinností kontrolního nátěru, který testované oxidy neobsahoval. Ty se u silikátových nátěrů obsahujících TiO₂ většinou neprojeví vůbec nebo jen částečně. TiO₂ typ 1 částečně inhiboval růst plísně *Aspergillus niger*, TiO₂ typ 2 částečně inhiboval růst bakterie *Pseudomonas aeruginosa*. Antimikrobiální účinnost silikátových nátěrů s TiO₂ tak není ve shodě s výsledky hodnocení fotokatalytických účinků oxidu. Je zřejmé, že významný fotokatalytický účinek nátěrů nemusí vždy znamenat významný antimikrobiální efekt. Je pravděpodobné, že v jiných typech nátěrů se může antimikrobiální účinek těchto oxidů projevit. Velkou roli hraje zřejmě pojivový systém, celková objemová koncentrace nátěrové hmoty, obsah oxidu a jeho rozptýlení v nátěru, typ a obsah ostatních pigmentů, plniv a aditiv a také morfologie povrchu nátěru a jeho nasákavost. Důležitý je i způsob dispergace nátěrové hmoty, pořadí dávkování jednotlivých složek a obvodová rychlost míchadla.

Podstatně lepší antimikrobiální účinky byly zjištěny u silikátových nátěrů s přídavkem obou oxidů zinečnatých. Tyto nátěry zcela inhibovaly růst všech tří testovaných bakterií a rovněž plísně *Penicillium chrysogenum*. Částečně byla inhibována i plíseň *Aspergillus niger*. V případě obou typů ZnO byla u bakterie *Staphylococcus aureus* kromě inhibice růstu na nátěru pozorována i několika milimetrová inhibiční halo zóna v okolí nátěru.

Na základě pozitivních výsledků fotokatalytické a antimikrobiální účinnosti nátěrů obsahujících ZnO typ 2 byla připravena série nátěrů s nižšími objemovými koncentracemi této účinné látky. Fotokatalytické účinky nátěrů obsahujících 2,5 obj.% až 10 obj.% ZnO typ 2 jsou uvedeny na obr. 2. Ze závislosti absorbance na době expozice UV záření je zřejmé, že jestliže byl v nátěru větší obsah ZnO typ 2, byla naměřena i větší změna absorbance roztoku Oranže II.

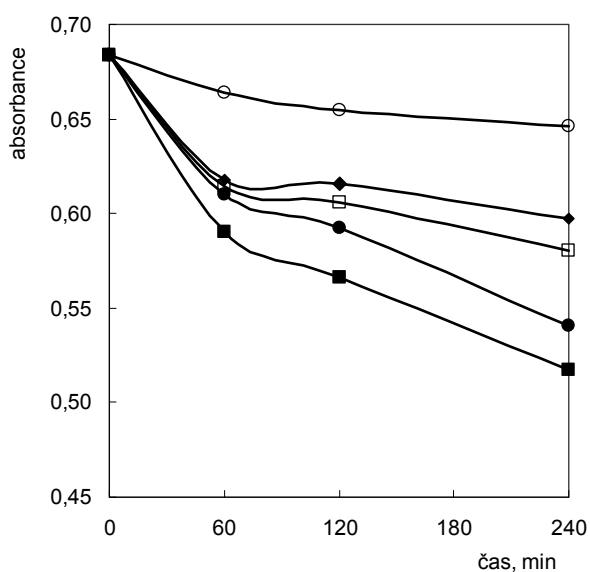
Antimikrobiální účinky silikátových nátěrů s různým obsahem ZnO typ 2 jsou uvedeny v tab. III. Již nejnižší použitá koncentrace ZnO typ 2 zcela inhibovala růst všech tří testovaných druhů bakterií. Opět byly pozorovány několika milimetrové inhibiční halo zóny kolem nátěrů v případě bakterie *Staphylococcus aureus*. Tyto výsledky jsou v souladu s poznatky Akiyamaya a spol.¹¹, kteří zjistili, že 5 % ZnO v nátěrech úspěšně inhibuje růst bakterie *Staphylococcus aureus*¹¹.

Vliv koncentrace ZnO typ 2 se projevil v inhibici růstu obou testovaných plísní (tab. III). Úplná inhibice

Tabulka III

Antimikrobiální účinky silikátových nátěrů – vliv objemové koncentrace ZnO typ 2 na nárůst bakterií a plísní na ploše nátěru

Silikátový nátěr se ZnO typ 2 [obj.%]	Nárůst bakterií a plísní na ploše nátěru [%]				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
0	100	100	100	100	100
2,5	0	0	0	50	100
5	0	0	0	0	50
7,5	0	0	0	0	50
10	0	0	0	50	0



Obr. 2. Závislost absorbance roztoku Oranže II na objemové koncentraci oxidu ZnO typ 2 v silikátových nátěrech a na době expozice UV záření (300–400 nm); ○ 0 % ZnO typ 2 - kontrolní nátěr, ◆ 2,5 % ZnO typ 2, □ 5 % ZnO typ 2, ● 7,5 % ZnO typ 2, ■ 10 % ZnO typ 2

plíseň *Aspergillus niger* byla pozorována u nátěrů s 5 obj.% a 7,5 obj.% ZnO typ 2. V případě nejnižší a nejvyšší koncentrace byl zjištěn pouze částečný inhibiční účinek. Plíseň *Penicillium chrysogenum* byla zcela inhibována koncentrací 10 obj.%. Výsledek, kdy nejvyšší koncentrace neznamenala také nejvyšší inhibici růstu mikroorganismů, je v souladu se zkušenostmi získanými již dříve při hodnocení antimikrobiální účinnosti lazurovacích laků na dřevo. Kromě optimální koncentrace účinné látky je důležitá již výše zmíněná morfologie povrchu. Rozdíly v inhibici mikroorganismů u nátěrů se obj.7,5 % ZnO typ 2 a kontrolních nátěrů byly statisticky významné na 99% hladině významnosti.

Fotokatalytický účinek nátěrů z této silikátové nátěrové hmoty byl také hodnocen v průběhu jednoho roku stárnutí nátěrů při standardních laboratorních podmínkách a stálém osvětlení viditelným světlem. Nátěry byly fotokatalyticky aktivní i po 12 měsících. Také byla ověřena stabilita tekuté silikátové nátěrové hmoty obsahující 7,5 obj.% ZnO typ 2 při dlouhodobém skladování. Z viskozitních měření v průběhu 12 měsíců skladování při standardních laboratorních podmínkách vyplynulo, že ZnO typ 2 významně neovlivnil viskozitu této nátěrové hmoty. Silikátovou nátěrovou hmotu se 7,5 obj.% ZnO typ 2 je tedy možné skladovat bez problémů minimálně po dobu 12 měsíců a po její aplikaci mají nátěry stejný fotokatalytický efekt jako nátěry zhotovené krátce po přípravě silikátové nátěrové hmoty.

Závěr

Z této studie vyplývá, že silikátové nátěry s oběma typy TiO₂ vykazují poněkud vyšší fotokatalytický účinek než nátěry se ZnO, především se ZnO typu 1. Silikátové nátěry s TiO₂ nevykazovaly antimikrobiální účinky nebo jen částečně. Podstatně lépe se jeví nátěry ze silikátových nátěrových hmot formulovaných na bázi obou typů oxidů zinečnatých. Ty zcela inhibovaly bakterie *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus* a částečně plíseň *Aspergillus niger* a *Penicillium chrysogenum*, přičemž rozdíly v inhibici mezi silikátovými nátěry se 7,5 obj.% ZnO typ 2 a kontrolními nátěry byly statisticky významné.

Bylo zjištěno, že nanočástice oxidu ZnO typ 2 mají minimální vliv na skladovatelnost silikátových nátěrových hmot, a že jejich fotokatalytický účinek trvá minimálně po dobu 12 měsíců. Výsledky hodnocení silikátových nátěrových hmot na bázi čtyř různých typů TiO₂ a ZnO by tak mohly přispět k rozšíření poznatků o nátěrových hmotách používaných ve stavebnictví.

Vypracováno v rámci výzkumného projektu MPO FT-TA4/064 a výzkumného projektu MŠMT 0021627502.

LITERATURA

- Richardson P.: Polym. Paint Colour J. 194, 30 (2004).
- Davidson K., Moyer B., Ramanathan K., Preuss A., Pomper B.: JCT Coat. Tech. 4, 56 (2007).
- Kluson P., Kačer P.: Chem. Listy 94, 432 (2000).
- Veselý M., Dzink P., Veselá M., Chomoucká J., Chovancová J.: Chem. Listy 100, 700 (2006).
- Hashimoto K.: European Coatings Conference: Smart Coatings II, Berlin, 16-17 June 2003, 115. Hannover, Vincentz Network 2003.
- Maltby J., McIntyre R., Stratton J., Moussiopoulos N.: 5th European Congress on Construction Chemicals, Nürnberg, 27 April 2005, 49. Hannover, Vincentz Network 2005.
- Kühn K. P., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H.G., Erdinger L.: Chemosphere 53, 71 (2003).
- Book T.: 2nd Global Congress Dedicated to Hygienic Coatings and Surfaces, Orlando, Florida, 26-28 January 2004, paper No. 22. Teddington, PRA 2004.
- Brayner R., Ferrari-Illiou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti M.F., Fiévet F.: Nano Lett. 6, 866 (2006).
- Qun Li, Shui-Lin Chen, Wan Chao Jiang: J. Appl. Polym. Sci. 103, 412 (2007).
- Akiyama H., Yamasaki O., Kanzaki H., Tada J., Arata J.: J. Dermatol. Sci. 17, 67 (1998).
- Tarny M.R. (Behr Process Co.): WO 2006/023064 A1 (CO9D 5/00).
- Schmid H. (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung E.V.): WO 2007025917 (A61K 9/51).

14. Knoll S., Schmid H. (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung E.V.): WO 2007025914 (C08K 3/08).

L. Hochmannová^a and J. Vytřasová^b (^a SYNPO Co., Pardubice, ^b University of Pardubice): **Effect of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on Photocatalytic and Antimicrobial Activities of Silicate Coatings**

Silicate paints containing photocatalytically active TiO₂ and ZnO nanoparticles were formulated. The photocatalytic efficiency of coatings was evaluated as a change in absorbance of Orange II solutions. The agar plate method was used for evaluation of antimicrobial properties

of coatings. The effectiveness of the coatings was demonstrated using *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* bacteria and *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* fungi. A slightly better photocatalytic effect was found in the coatings containing TiO₂ nanoparticles than in those with ZnO. The antimicrobial activity of coatings containing nano-TiO₂ was negligible. The silicate coatings containing 7.5 vol.% of ZnO nanoparticles showed an excellent antimicrobial activity against all tested bacteria and fungi *Aspergillus niger*; they partly inhibited also the *Penicillium chrysogenum* growth. Statistically significant differences between the control coatings and those with ZnO nanoparticles were found using the Rank-sum test.

**Proděkan chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze upozorňuje, že
v akademickém roce 2011/12
je možno studovat v následujících studijních programech/oborech
v navazujícím magisterském studiu**

Studijní program: Chemie

Studijní obory:

Analytická chemie

Anorganická chemie

Fyzikální chemie

Biofyzikální chemie

Jaderná chemie

Makromolekulární chemie

Organická chemie

Chemie životního prostředí

Modelování chemických vlastností nano- a biostruktur

Učitelství chemie a biologie pro SŠ

Učitelství chemie a matematiky (UK MFF) pro SŠ

Učitelství chemie jednooborové

Studijní program: Biochemie

Studijní obor:

Biochemie

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor:

Klinická a toxikologická analýza

Příhlášky a podrobné informace lze získat na adrese: PŘF UK, studijní oddělení, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel: 221 951 155, 221 951 156. Příhlášky ke studiu se přijímají do 28. února 2011.

Další informace naleznete na webových stránkách PŘF UK – www.natur.cuni.cz

VÝUKA CHEMIE

NANOTECHNOLOGIE VE VÝUCE PŘÍRODNÍCH VĚD

MARKÉTA VANÍČKOVÁ^a,
JANA SOUKUPOVÁ^{a,b} a LIBOR KVÍTEK^{a,b}

^a Univerzita Palackého, Katedra fyzikální chemie, tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, ^b Centrum pro výzkum nanomateriálů, Univerzita Palackého, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
jana.soukupova@upol.cz

Došlo 15.3.10, přijato 17.5.10.

Klíčová slova: nanočástice stříbra, iontové stříbro, toxicita, trepka velká

Úvod

Nanotechnologie představují zásadní technologický zlom ve vývoji lidstva, který je srovnatelný s nástupem elektronizace založené na polovodičových materiálech z období druhé poloviny 20. století. Optimistické předpovědi rychlého rozvoje nanotechnologií jsou v posledních letech doprovázeny silným hlasem ekologických iniciativ, které varují před možnými negativními dopady nanotechnologických produktů na životní prostředí, člověka nevyjímaje. Bez ohledu na zatím ne zcela jasný environmentální dopad nanoproduktů, pronikly již mnohé nanomateriály z vědeckých laboratoří do běžného života. S nanotechnologickými produkty se tak mají možnost setkat lidé, kteří ani mnohdy netuší, co pojem „nanotechnologie“ představuje. Právě tyto lidé jsou ale snadno ovlivnitelní ať již populistickými výroky ze strany horlivých zastánců nanotechnologií, tak ze strany jejich odpůrců. Studenti však ovlivnitelní být rozhodně nemusí a mohou si vytvořit objektivní názor na základě vědomostí a vlastních zkušeností s nanomateriály. Možnost setkat se s těmito materiály by jim měla poskytnout již výuka přírodovědných předmětů na středních školách. Právě nové trendy ve výuce na základních i středních školách, ve kterých hraje nezastupitelnou roli mezioborové pojetí výuky přírodních věd, napomáhají škole splnění této důležité úlohy. K integrovanému pojetí výuky přírodních věd chce přispět i tento článek, který přibližuje studentům jeden z nanomateriálů z pohledu jeho přínosu i rizik pro člověka a životní prostředí.

Nanočástice stříbra umožňují propojit poznatky z chemie, fyziky, biologie a ekologie do jednoho celku

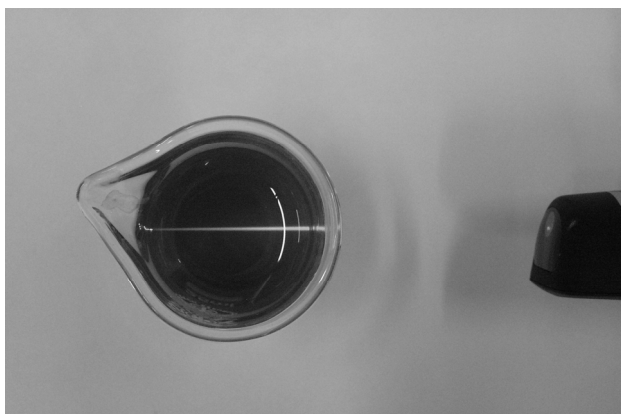
zasazeného do rámce nejnovějších vědeckých poznatků. V tomto směru jsou nanočástice stříbra ideálním objektem, protože stříbro samotné je studentům velmi dobře známé minimálně ve své makroskopické podobě (tzn. jako stříbrolesklý ušlechtilý kov). V rámci navržených experimentů si budou moci studenti připravit nanočástice stříbra (chemická fáze) a podrobit je interakci se světlem (fyzikální fáze). Biologický, resp. ekologický, pohled na nanočástice stříbra přináší následný toxikologický experiment prokazující výrazně nižší toxicitu nanočástic stříbra vůči jednobuněčnému organismu trepky velké v porovnání se stříbrem iontovým.

Teoretická část

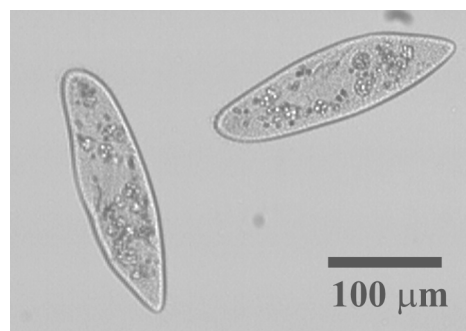
Koloidní chemie je rozsáhlým vědním oborem zahrnujícím systémy, které lidstvo používá od nepaměti. Například mléko je typickým reprezentantem disperzní soustavy koloidního typu. Tento systém, ostatně jako všechny koloidní systémy, obsahuje dvě složky – disperzní prostředí a disperzní fázi (pozn. u mléka – vodné prostředí a tukové částice)¹. Aby mohl být systém označen jako koloidní, musí splňovat podmínku², že velikost částic disperzní fáze se pohybuje v rozsahu od 1 nm po přibližně 1000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Nanosystémy přitom představují specifický typ koloidně disperzních soustav, které obsahují částice disperzní fáze ve velikostním rozsahu od 1 do 100 nm. Vědní odvětví, které se zabývá těmito nanomateriály, je pak označováno jako nanotechnologie. Nanomateriály mají na rozdíl od makroskopických forem (angl. bulk) chemicky identických materiálů zcela odlišné fyzikální, chemické i biologické vlastnosti. Odlišnost těchto charakteristik souvisí právě s jejich nanorozměrem. Typickým příkladem materiálu mající rozdílné vlastnosti v makroskopické a nanoskopické podobě je stříbro. Přechodem z makro- do nanorozměru pozbývá typické stříbrolesklé zbarvení a nabývá žlutooranžové až žlutošedé zbarvení, jsou-li nanočástice rozptýlené ve vodné disperzi. Nicméně nanočásticová podoba tohoto kovu není zcela známá. Široká veřejnost se s ní ale může setkat např. v „nezapáchajících ponožkách“³ či v domácích spotřebičích, kde jsou nanočástice deklarované jako „to něco“, co má antibakteriální vlastnosti⁴. Biologická aktivita makroskopické formy stříbra je známa poměrně dlouho. V nanočásticové podobě jsou antibakteriální účinky stříbra mnohokrát zesíleny, ovšem nejvyšší antibakteriální aktivity dosahuje stříbro rozdispergované až do atomární podoby – iontové stříbro – tedy stříbro obsažené ve sloučeninách v oxidačním stavu +I (cit.⁵).

Nanočástice stříbra lze obecně připravit pomocí dvou zcela odlišných fyzikálně-chemických metod, a to metodami dispergačními nebo kondenzačními. Prvně jmenované

metody jsou založené na rozměňování (dispergaci) makroskopického materiálu na materiál nanoskopických rozměrů v elektrickém oblouku či laserovým zářením⁶. Druhá skupina metod je naopak založena na skládání jednotlivých atomů do částic o finální velikosti několika jednotek či desítek nanometrů. Podstatou kondenzačních metod je nejčastěji redukce prekurzoru v podobě stříbrných solí (např. dusičnan stříbrný⁷) redukčním činidlem (např. tetrahydridoboritan sodný⁸, citronan sodný⁹ či řada redukujících sacharidů⁷). Jednoduchou metodu přípravy nanočástic stříbra představuje modifikace Tollensovy reakce, kterou je na středních školách demonstrována přítomnost redukujících sacharidů za vzniku stříbrného zrcátka¹⁰. Vhodným nastavením reakčních podmínek lze ale místo makroskopického stříbra připravit stříbro nanoskopické. Vzhledem ke své velikosti není bohužel možné nanočástice stříbra pozorovat klasickým optickým, nýbrž elektronovým mikroskopem. Ovšem vzhledem k velké finanční a časové náročnosti použití elektronového mikroskopu jsou v pedagogické praxi používány levnější a dostupnější nepřímé metody pozorování nanočástic založené na rozptylu světla. Kovové nanočástice, a tedy i nanočástice stříbra, jsou detegovatelné na základě charakteristické absorpce světla. K té u nanočástic stříbra dochází v oblasti vlnových délek 400–420 nm, a proto lze pozorovat i pouhým okem charakteristické žlutooranžové až žlutošedé zbarvení jejich disperzí¹¹. Přítomnost nanočástic v disperzi ale můžeme potvrdit již na základě zmíněného rozptylu světla za použití laserového ukazovátka. Intenzivní záření laseru je na částicích rozptýleno a pouhým okem tak můžeme, v kolmém směru k procházejícímu paprsku, pozorovat světelný kužel procházející disperzí – Tyndallův kužel (obr. 1, cit.¹²). Jako referenční vzorek lze použít destilovanou vodu. Vzhledem k tomu, že destilovaná voda neobsahuje částice, které by dokázaly rozptýlit dopadající laserové záření, nelze průchod laserového paprsku tímto homogenním prostředím pozorovat.



Obr. 1. Tyndallův jev. Průchod laserového paprsku zředěnou disperzí nanočástic stříbra (1:1). Pozorováno pod úhlem 90°



Obr. 2. Organismus trepky velké (*Paramecium caudatum*)

Stříbro, ať ve své nanočásticové nebo iontové podobě, je v současné době často používáno k antibakteriální úpravě povrchů běžných materiálů, např. textilií. Odtud se pak mohou jak nanočástice, tak i ionty stříbra dostávat do životního prostředí (např. při praní), kde mohou významným způsobem narušit biologickou rovnováhu¹³. Výrazný dopad, podobně jako u jiných těžkých kovů, může být pozorován především na nejnižší taxonomické úrovni, tzn. u prokaryotických a jednoduchých eukaryotických organismů. Důsledky toxického účinku na této úrovni mohou mít ovšem významný dopad na potravní řetězec, jehož jsou tyto organismy součástí. Jednoduchý eukaryotický organismus trepky velké (*Paramecium caudatum*) je proto standardně používaným indikátorem toxicity znečišťujících látek v životním prostředí (obr. 2, cit.¹⁴). Tento organismus je proto využitelný i ke stanovení toxického účinku nanočástic a iontů stříbra i proto, že díky své velikosti (180 až 250 μm) je již velmi dobře pozorovatelný pod optickým mikroskopem. Navíc není jeho laboratorní chov nikterak složitý. Z těchto důvodů je tento organismus využíván často i na středních školách v rámci biologických cvičení¹⁵. Trepka velká je organismus, který se neustále pohybuje. Kromě toho, že se pomocí řasinek, které pokrývají celý povrch tohoto organismu, pohybuje v médiu, zároveň rotuje kolem vlastní buněčné osy. Toxickým znečištěním kultury dojde k ovlivnění obou těchto pohybů. Nejdříve dojde k zastavení jedince na místě a trepka rotuje pouze kolem své osy. Následně pak dochází k zastavení i tohoto pohybu a organismus umírá. Mrtvý organismus se poté kompletně rozloží bez zanechání jakýchkoliv v mikroskopu pozorovatelných buněčných segmentů, které by znečišťovaly kulturu. Pro vyjádření toxicity látek vůči živým organismům je používána řada parametrů, např. parametr LC_{50} (lethality concentration of 50 % of organisms = koncentrace, při které dojde za definovaný čas k úhynu 50 % organismů přítomných ve vzorku)¹⁵. Nicméně přesnost stanovení této koncentrace a přesnost zaznamenání úhynu 50 % organismů je v prostředí středoškolských laboratoří velmi složitá. Pro kvantitativní studium toxicity je tak vhodnější využití dalšího parametru – LT_{100} (lethality time of 100 % of organisms = čas, za který

dojde k úhynu 100 % organismů). Jedná se vlastně o čas, kdy dojde k zastavení pohybu všech přítomných trepek ve vzorku, popř. rozpadu těl jedinců, kteří uhynuli dříve. Vyhodnocení toxického účinku nanočásticového a iontového stříbra lze tak jednoduše realizovat porovnáním časů pro úhyn všech trepek při stejné koncentraci různých forem stříbra ve vzorku.

Experimentální část

Pomůcky

K provedení experimentů je nutné mít k dispozici lžičku, stříčku, váženku, váhy, zkumavky, kádinky, odměrné baňky, skleněné pipety (nejlépe o objemu 5 ml), balónek, skleněnou tyčinku, kapátko, optický mikroskop, podložní sklíčko, buničinu, laserové ukazovátka a stopky. Pokud škola disponuje magnetickou míchačkou a míchadlem, je vhodnější použít toto zařízení místo méně intenzivního míchání skleněnou tyčinkou. Úspěšnost neutralizace původně připravené silně alkalické disperze nanočástic stříbra může být ověřena pH-metrem či lakmusovými papírky.

Chemikálie a biologický materiál

Syntéza nanočástic stříbra vyžaduje prvotní přípravu zásobních roztoků: dusičnanu stříbrného (AgNO_3 ; $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$), amoniaku (NH_3 ; $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$), hydroxidu sodného (NaOH ; $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$) a D-glukosy ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Za účelem zneutralizování silně alkalické disperze nanočástic stříbra (pH 11,4) je použit roztok kyseliny octové (CH_3COOH ; $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Zároveň je třeba si připravit roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, který obsahuje stejné množství stříbra jako připravená disperze, ale v iontové podobě. Biologický materiál, tedy kulturu trepky velké, lze získat standardní metodou ze senného nálevu¹⁵. Pro veškeré experimenty, zahrnující přípravu nanočástic stříbra a přečištění kultury trepky velké, je nutné použít destilovanou či demineralizovanou vodu.

Pracovní postup

Chov trepky velké

Kulturu trepky velké získáme ze senného nálevu po 14 dnech (cit.¹⁵). Takto připravenou tzv. primární kulturu musíme ale následně přečistit vzhledem k vysokému obsahu elektrolytů, jejichž přítomnost je pro provedení následných toxikologických testů naprosto nežádoucí. Ze senného nálevu tedy odpipetujeme $0,5 \text{ ml}$ „primární kultury“ do zkumavky a doplníme do objemu 10 ml destilovanou vo-

dou. Takto nově založenou kulturu necháme dostatečně namnožit (po dobu cca 7 dní). Indikací správného namnožení kultury je přítomnost alespoň 20 jedinců v jedné kapce kultury přenesené na podložní sklíčko.

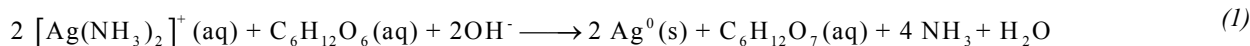
Příprava a detekce nanočástic stříbra ve vodné disperzi

Příprava nanočástic stříbra vyžaduje několik po sobě jdoucích kroků, jejichž pořadí je nutné dodržet. Nejdříve si připravíme diaminstříbrný kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ prostým smícháním 5 ml roztoku AgNO_3 ($0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) s 5 ml NH_3 ($0,025 \text{ mol dm}^{-3}$). Následným přidávkem 10 ml roztoku NaOH ($0,025 \text{ mol dm}^{-3}$) nastavíme pH systému (na hodnotu rovnou 11,4), které je nezbytné k syntéze nanočástic. Všechny tyto reakční komponenty dobře promícháme buď skleněnou tyčinkou, nebo lépe pomocí elektromagnetické míchačky a míchadla. Posledním krokem je vlastní redukce, kterou provedeme přidávkem 5 ml D-glukosy o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ (viz rov. (1)). Přidávek musí být proveden velmi rychle, a tak si odpipetujeme 5 ml této redukční látky do kádinky. Celý objem roztoku redukční látky poté najednou přilijeme k ostatním složkám reakční směsi. Následně musíme celou reakční směs velmi intenzivně míchat po dobu cca 5 min. Příprava nanočástic stříbra je dokončena v okamžiku, kdy už reakční směs nemění svou barvu; tedy v tom okamžiku, kdy vzniklá disperze dosáhne žluto-šedého zbarvení.

Vzniklou vodnou disperzi poté podrobíme interakci s laserovým paprskem. Přítomnost nanočástic stříbra je potvrzena vznikem Tyndalova kužele. Pro potřeby testů toxicity musíme nejdříve připravenou vodnou disperzi nanočástic stříbra zneutralizovat. Již samotné vysoké pH disperze (pH 11,4) je totiž pro testovaný organismus trepky velké toxické, a proto je nutné disperzi nejprve zneutralizovat. Za tímto účelem přidáme k připraveným 25 ml disperze nanočástic stříbra, po kapkách a za současného intenzivního míchání, 2 ml CH_3COOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Tímto způsobem snížíme pH z hodnoty 11,4 na hodnotu cca 7,1.

Experiment vyhodnocující toxicitu nanočásticového a iontového stříbra

Testy zhodnocující toxicitu obou forem stříbra provedeme následujícím způsobem. Tři vzorky o různé koncentraci nanočástic stříbra připravíme tak, že připravenou disperzi naředíme destilovanou vodou 2,5krát (tzn. 2 díly disperze nanočástic stříbra + 3 díly destilované vody), druhý vzorek naředěný 25krát (tzn. 1 díl 2,5krát zředěné disperze a 9 dílů destilované vody) a třetí vzorek naředěný 250krát (1 díl 25krát zředěné disperze smícháme s 9 díly destilované vody). Z každé ze tří připravených disperzí odpipetujeme 1 ml do předem připravené zkumavky, kterou označíme číslem (1, 2, 3) podle klesající koncentrace stříbra. Stejný způsob ředění aplikujeme i u vzorků obsa-



Tabulka I

Toxický účinek iontového stříbra a nanočástic stříbra na trepku velkou vyjádřený pomocí LT_{100}

Finální zředění	Koncentrace stříbra v systému [mol dm^{-3}]	Hodnota LT_{100} [s]	
		iontová forma stříbra – Ag^+	nanočásticová forma stříbra – Ag^0
5×	0,0002		
50×	0,00002	<i>doplní student</i>	<i>doplní student</i>
500×	0,000002		

hujících iontové stříbro. Tyto vzorky označíme písmeny – A, B, C. Přídavek kultury trepky velké ke vzorkům 1–3 a A–C musíme provést až těsně před vlastním mikroskopickým pozorováním. Přídavkem 1 ml kultury ke každému ze šesti vzorků dojde ještě k dodatečnému zředění koncentrace stříbra na konečné hodnoty $0,0002 \text{ mol dm}^{-3}$; $0,00002 \text{ mol dm}^{-3}$ a $0,000002 \text{ mol dm}^{-3}$ v obou sériích.

Vlastní toxický efekt nanočásticového i iontového stříbra zhodnotíme stanovením parametru LT_{100} . Po přidavku kultury trepky velké ke vzorku stříbra (1 ml + 1 ml) a po promíchání přeneseme kapku vzorku co nejrychleji na podložní sklíčko. V okamžiku smíchání příslušné formy stříbra a kultury testovaného organismu spustíme stopky a měříme čas, za který uhynou všechny trepky v pozorované kapce. Pro pozorování použijeme zvětšení 40×. Maximální doba pozorování je 10 min. Výsledky pozorování zaznamenáme do připravené tabulky I. Pro větší věrohodnost získaných výsledků je vhodné provést tento experiment u každého vzorku třikrát, i když při zachování popsaného postupu jsou výsledky experimentu velmi dobře reprodukovatelné. V případě, kdy po 10 min pozorování nedojde k úhynu trepek ve vzorku, zapisujeme do tabulky hodnotu $LT_{100} > 600 \text{ s}$.

Závěr

Na základě provedených experimentů zjistíme hodnoty LT_{100} , jejichž porovnáním vyhodnotíme, která z obou testovaných forem stříbra je toxičtější.

Metodické poznámky pro učitele a otázky pro studenty

Metodické poznámky

Příprava vodné disperze nanočástic stříbra. Po celou dobu přípravy nanočástic stříbra je nutné dbát na přesnost pipetování jednotlivých reakčních komponent a pořadí jejich přidání. Nanejvýše nutné je také intenzivní míchání reakční směsi především od okamžiku přidání redukčního činidla až do ukončení redukce indikované změnou zbar-

vení směsi. Před vlastní přípravou je vhodné důkladně umýt všechny kádinky a odměrné baňky v destilované vodě. Reakční kádinku je navíc vhodné vymýt zředěnou kyselinou dusičnou (1:1) a následně i destilovanou vodou.

Indikace toxického účinku stříbra na trepku velkou. Při pozorování kultury trepky velké pod mikroskopem lze zaznamenat jisté změny v chování jedinců. Vlivem stříbra, v příslušné formě a toxické koncentraci, dochází k pozorovatelnému omezení pohybu trepky, která se v první fázi přestane pohybovat v médiu a rotuje pouze kolem vlastní osy. Následně dojde k zastavení i tohoto pohybu, což indikuje úhyn organismu. Postupem času dojde k rozpuštění celé buňky trepky velké.

Evaluace toxického účinku stříbra vůči trepce velké. Pozorováním kultury trepky velké ovlivněné studovanými koncentracemi stříbra v nanočásticové či iontové formě dojdeme k závěru, že se snižující se koncentrací iontového stříbra bude docházet k nárůstu času, po který je trepka velká schopná přežít. Zatímco v roztoku iontového stříbra o koncentraci $0,00002 \text{ mol dm}^{-3}$ dojde k úhynu všech trepek během cca 20 sekund, u koncentrace desetkrát nižší lze úhyn všech trepek pozorovat až po 2,5 minutách. Tento trend není ovšem patrný u nanočásticového stříbra a během deseti minut nedojde k úhynu organismů v kultuře ani u nejvyšší testované koncentrace. Nicméně je možné otestovat i koncentrace vyšší a zjistit, při jaké koncentraci bude docházet k úhynu trepek v rámci stanoveného časového intervalu 10 minut.

Otázky

1. Popište způsob, jakým se pohybuje trepka velká ve vodném prostředí/médiu v době, kdy není ovlivněna ani iontovým ani nanočásticovým stříbrem.
2. Mění se chování trepky po přidání iontového stříbra ve srovnání s nanočásticovým stříbrem o stejné koncentraci?
3. Jak se mění chování trepky velké po přidavku nejnižší koncentrace iontového stříbra v určeném časové intervalu 10 minut?

Autoři děkují za finanční podporu Ministerstva školství České republiky (1M6198959201).

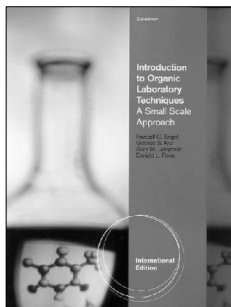
LITERATURA

1. Panáček A., Kvítek L.: Chem. Listy 99, 606 (2005).
2. Miyoshi N., Kawano T., Tanaka M., Kadono T., Kosaka T., Kunimoto M., Takehashi T., Hosoya H.: J. Health Sci. 49, 429 (2003).
3. Nanotrade, s.r.o.: *Produkty s antibakteriálními účinky* [online]. 2008. Dostupný z WWW: <http://www.nanotrade.cz/produkty/produkty-s-antibakteriálními-ucinky-2>, staženo 11. 11. 2009.
4. Samsung Silver Nano [online]. 2008. Dostupný z WWW: <http://www.samsung.com/au/silvernano/site.html>, staženo 11. 11. 2009.
5. Panacek A., Kvitek L., Pucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V. K., Nevecna T., Zboril R.: J. Phys. Chem., B 110, 16248 (2006).
6. Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow, T., Sawabe, H.: J. Phys. Chem., B 104, 9111 (2000).
7. Kvítek L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R.: J. Mater. Chem. 15, 1099 (2005).
8. Li X., Zhang J., Xu W., Jia H., Wang X., Yang B., Zhao B., Li B., Ozaki Y.: Langmuir 19, 4285 (2003).
9. Pillai Z.S., Kamat P.V.: J. Phys Chem., B. 108, 945 (2004).
10. Kolář K., Kodíček M., Pospíšil J.: *Chemie /Organická a Biochemie/ II pro gymnázia*. SPN, Praha 2005.
11. Slistan-Grijalva A., Herrera-Urbina R., Rival-Silva J. F., Ávalos-Borja M., Castillon-Barraza F. F., Posada-Amarillas A.: Physica E 27, 104 (2005).
12. Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A.: *Koloidní chemie*. Akademia, Praha 1990.
13. Křížková S., Adam V., Kizek R.: Chem. Listy 103, 559 (2009).
14. Miyoshi N., Kawano T., Tahala M., Kadono T., Kosaka T., Kunimoto M., Takahashi T., Hosoya H.: J. Health Sci. 49, 429 (2003).
15. Jelínek J., Zicháček V.: *Biologie pro gymnázia*. Nakladatelství Olomouc, Olomouc 2000.

M. Vaníčková^a, J. Soukupová^{a,b}, and L. Kvítek^{a,b}
(^a Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc; ^b Center for Nanomaterial Research, Palacký University, Olomouc): **Nanotechnology in Teaching Natural Science**

Nanomaterials are now produced in large quantities due to their useful properties different from other materials. Possible toxicity of nanomaterials is currently addressed and discussed. Using a modified Tollens process, an aqueous dispersion of Ag nanoparticles was prepared, on which their unique properties and changes of material characteristics when approaching nano dimensions can be demonstrated. Also, experiments regarding toxicity of nanoparticles were proposed. Toxicity of the nanoparticles was tested on *Paramecium caudatum*. Following the instruction, the students discover that the prepared Ag nanoparticles are much less toxic than ionic Ag. The proposed experiments bring interdisciplinary chemical, physical, and biological findings and knowledge.

RECENZE



Randall G. Engel, George S. Kriz, Gary M. Lampman, Donald L. Pavia:
Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Small-Scale Approach

International Edition, Cengage Learning, 3. vydání, 1024 stran, měkká vazba, © 2011, cena cca GBP 80.
 ISBN-13 9780538733281

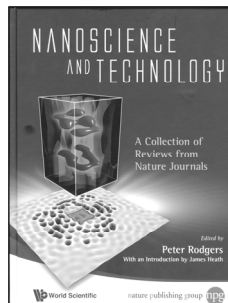
Pánové Randall G. Engel z North Seattle Community College, George S. Kriz z Western Washington University, Gary M. Lampman z Western Washington University a Donald L. Pavia z Western Washington University vydali třetí verzi své velmi kvalitní učebnice pro laboratoře z organické chemie.

29 kapitol popisuje téměř všechny představitelné laboratorní techniky, 68 experimentů pak tyto techniky aplikuje v mnoha dobře napsaných, stručných, prověřených experimentů převážně v semimikroměřítku, za použití standardního laboratorního vybavení a to od jednoduchého ke složitějšímu, s využitím IČ a NMR spektroskopii v mnoha experimentech (někdy je použito i GC-MS), 22 esejí přináší praktické propojení organické chemie s každodenním životem takových, jako biopaliva a nanotechnologie tak, aby podnítili zájem studentů o souvislosti ale i výukový proces a přílohy přináší doplňující informace: Appendix 1: Tables of Unknowns and Derivatives, Appendix 2: Procedures for Preparing Derivatives, Appendix 3 Index of Spectra. Ke knize jsou „Online Resources“: CourseMate with eBook 4-Semester Instant Access Code, Intl. Edition, ISBN-13 9781111200046 a Online Instructor's Manual, Intl. Edition ISBN-13 9780538739382.

Novinkami ve třetím vydání jsou esej „Biofuels“ a experimenty: „Biodiesel“ a „Ethanol from Corn“. Je zahrnuta nanotechnologie v experimentu se samoskladnou monovrstvou. Doplňeny jsou i projektově založené experimenty jako „Green Epoxidation of Chalcones“ a „Cyclopropanation Reactions on Chalcones“. Ve všech takových pokusech musí student nejprve vyřešit zadaný problém nebo navrhnout celý proces či jeho část. Takový přístup je velmi dobrý pro vstup do reálné výzkumné a vývojové práce v chemii.

Dobrou knihu můžeme doporučit do každé chemické školy ale možná i do každé laboratoře.

Pavel Drašar



Peter Rodgers (ed.):
Nanoscience and Technology
 A Collection of Reviews from Nature Journals

1. vydání 2010, Nature Publishing Group and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore; 310 stran, pevná vazba
 ISBN-13 978-981-4282-68-0
 ISBN-10 981-4282-68-5

Soubor 35 přehledných článků vybraných z 8 prestižních časopisů (Nature, Nature Nanotechnology, Nature Materials, Nature Reviews Genetics, Nature Photonics, Nature Review Drug Discovery, Nature Review Neuroscience a Nature Biotechnology) vydávaných nakladatelstvím Nature Publishing Group, uspořádal editor do 6 kapitol: Nanomaterials and Nanostructures, Molecular Machines and Devices, Nanoelectronics, Nanophotonics, Nanobiotechnology and Nanomedicine a Selected Applications. Do kapitoly Selected Applications jsou zařazeny články o nanolitografii, nanosenzorech, materiálech pro elektrochemické kondenzátory, o budoucích technologiích laboratoří na čipu a o budoucích technologiích čištění vody. Články jsou graficky sjednocené, takže celý soubor působí homogenním dojmem a kniha se tak blíží monografii. Velmi cennou součástí je desetistránkový úvod, ve kterém je rozebrán stav a perspektivy oboru na konci první dekády 21. století. Úvod je dílem prof. Jamese R. Heatha z UCLA, kapacity v oboru nanověd. Dynamický rozvoj nanověd se datuje zhruba od roku 1990, ovšem zásadní přelom přichází v roce 2001, kdy tehdejší prezident USA Bill Clinton inicioval vznik National Nanotechnology Initiative (NNI). Ta začala investovat do rozvoje více než miliardu USD ročně. Vlády řady ostatních států si začaly zakládat podobné instituce a tak se odstartoval celosvětový „boom“. Od výzkumu a vývoje se posléze přešlo k praktickým aplikacím, takže dnes se s nanomateriály a nanotechnologiemi můžeme setkat i v denním životě (především komponenty počítačů a mobilních telefonů). Nanovědy ovšem zdaleka nepřekročily svůj horizont, prof. Heath očekává, že ještě dekádu až dvě budou patřit k celosvětovým výzkumným tématům. Před rozvojem a aplikací nanověd leží v budoucnu dvě základní výzvy. První je laciná, obnovitelná a čistá energie a druhá péče o lidské zdraví. A právě na tyto okruhy se v širších souvislostech zaměřuje Rodgersova Nanoscience and Technology.

V uplynulých deseti letech bylo v oboru nanověd publikováno velmi mnoho původních sdělení, monografií učebnic atd. Recenzovaný soubor bezpochyby patří k tomu výrazně lepšímu (jak výběrem autorského kolektivu, tak výběrem tematiky), co bylo v oboru nanověd dosud vydá-

no. Kniha má vedle odborné úrovně i výrazný efekt didaktický a bezpochyby se uplatní i ve výuce na vysokých školách. Především kvůli neobvykle bohatému a názornému obrazovému materiálu.

Bohumil Kratochvíl

Axel H. E. Müller, Krzysztof Matyjaszewski (Ed.):

Controlled and Living Polymerizations. From Mechanisms to Applications.

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009
612 stran, pevná vazba
ISBN: 978-3-527-32492-7

Metody řízené, či „živé“ polymerizace nabývají stále více na významu, neboť řada polymerních materiálů, používaných jak v technických tak i biomedicínálních aplikacích musí mít specifické vlastnosti a to i z hlediska např. chemické struktury, topologie, architektury nebo molekulárních parametrů. V posledních létech se tedy objevuje stále více monografií a přehledných článků, věnovaných přípravě polymerů, tzv. „šitých na míru“. Předmětná kniha je tak dalším příspěvkem v dané oblasti a jejími editory jsou dva ze špičkových expertů v oboru polymerní syntézy. A.H.E. Müller získal doktorát na universitě v Mohuči pod vedením G.V. Schulze, známého svými pracemi na poli iontových polymerizací a po dosažení řádné profesury přešel – jak je v Německu pravidlem – na universitu v Bayreuthu, kde je nyní šéfem oddělení Makromolekulare Chemie II. K. Matyjaszewski, jeden z původců tzv. Atom-transfer radikálové polymerizace (ATRP), vystudoval v Lodži, kde byl jeho školitelem S. Penczek, jeden z nejlepších polských polymerních chemiků, pak působil např. v Paříži, Tokyu nebo v Gainesville na Floridě, až nakonec zakotvil v Pittsburgu, kde je nyní ředitelem Center for Macromolecular Engineering a Controlled Radical Polymerization Consortium.

Kniha je rozdělena do deseti tématicky oddělených kapitol, které předkládají informace o jednotlivých metodách řízené polymerizace s ohledem na mechanismus, iniciaci, skupinu monomerů a požadované produkty.

1. *Anionic Vinyl Polymerization* (D. Baskaran a A.H.E. Müller). Tato kapitola uvádí vývoj aniontové polymerizace nepolárních i polárních vinylových monomerů, iniciované organokovovými iniciátory od počátečních prací Szwarcze, Mortona a dalších až po současnost. Kapitola podává základní informace i o tzv. „ligated“ aniontové polymerizaci (meth)akrylových esterů a polymerizacích s nekovovými protionty, jako je polymerizace s přenosem skupiny (group-transfer polymerization – GTP) a „nekovová“ polymerizace (metal-free polymerization), iniciovaná tetraalkylamoniovými solemi. Jak lze u Müllera očekávat, značná pozornost je věnována kinetice a mechanismu polymerizací; v této souvislosti postrádám zmínku o studii struktury komplexních „ligated“ iniciač-

ních systémů, provedených J. Křížem a C. Zune.

2. *Carbocationic Polymerization* (P. De a R. Faust). S ohledem na odlišnosti kationtové a aniontové polymerizace je tato kapitola koncipována poněkud jinak a to podle polymerizovatelných monomerů a použitelných iniciačních systémů. Hlavní pozornost je věnována kontrolované polymerizaci jednotlivých monomerů a volbě vhodných iniciačních systémů (převážně binárních) a možnostem syntézy funkcionalizovaných polymerů, blokových, větvených a roubovaných kopolymerů se specifickými vlastnostmi a dalších polymerních specialit. V dalších podkapitolách jsou zmíněny i možnosti kombinace řízené kationtové polymerizace s jinými postupy, kde však chybí některé reference, týkající se kombinace s ATRP.

3. *Radical Polymerization* (K. Matyjaszewski). Autor na základě porovnání s konvenční radikálovou polymerizací (CRP), založené na rovnováze mezi aktivní a neaktivní (dormant) formou rostoucího makroradikálu, výrazně redukuje rozsah terminačních reakcí. Jednotlivé metody CRP, jako polymerizace v přítomnosti stabilních radikálů (SFRP), atom-transfer radikálová polymerizace (ATRP), degenerative –transfer nebo reversible addition-fragmentation transfer process (vhodné české ekvivalenty nejsou dosud zavedeny), jsou srozumitelně popsány v jednotlivých subkapitolách, největší pozornost je však – jak lze u tohoto autora předpokládat – věnována ATRP. Škoda, že některé obrázky (3.1 a 3.3), které by podle legendy měly být barevné, jsou vytištěny černobíle, což snižuje jejich srozumitelnost. Kromě toho chybí v podkapitole o modifikacích ATRP zmínka o tzv. SET-LRP procesu (single-electron transfer living radical polymerization), popsaném Percecem v řadě publikací. Naopak velmi ilustrativní je přehled syntetického potenciálu CRP, hlavně ATRP, uvedený ve druhé části kapitoly.

4. *Living Transition Metal-Catalyzed Alkene Polymerization* (J.B. Edson, G.J. Domski, J.M. Rose, A.D. Bolig, M. Brookhart, G.W. Coates). Kapitola je zaměřena převážně na řízenou polymerizaci hlavně nižších olefinů koordinčním mechanismem a uvádí v první části velmi širokou škálu katalyzátorů na bázi sloučenin přechodných kovů a jejich aplikačních možností. Výčet katalyzátorů působí trochu nepřehledně, protože však se tato oblast polymerní chemie vyznačuje mimořádně vysokou variabilitou katalyzátorů, nelze se tomu tedy asi vyhnout. Druhá část kapitoly je pak věnována „tailor-made“ polymerům na bázi olefinů, které lze uvedenými katalytickými systémy připravit.

5. *Living Ring-Opening Polymerization of Heterocyclic Monomers* (S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski). Pro sepsání kapitoly těžko mohli být zvoleni vhodnější autoři, než je tato polská skupina z Lodže, která se polymerizací s otevřením kruhu (ROP) věnuje již řadu let. Kapitola se liší od dříve publikovaných monografií a review stejného zaměření tím, že je věnována hlavně polymerizacím, probíhajícím jako kontrolovaný proces, což je zřejmě důvodem, proč jsou málo diskutovány např. práce Králíčkovy (kaprolaktam). Větší část kapitoly se zabývá ROP kyslíkatých heterocyklů, jsou však zmíněny

i polymerizace monomerů s jinými heteroatomy v kruhu (N, Si, P nebo S), a to všemi použitelnými procesy, tj. aniontově, kationtově nebo koordinačně, se stručným objasněním dílčích kroků, mechanismu a kinetiky typických polymerizací např. laktidů nebo THF.

6. *Living Ring-Opening Metathesis Polymerization* (C. W. Bielawski, R. H. Grubbs). Vzhledem k faktu, že jeden z autorů (R. H. G.) obdržel za práce v oblasti metathese Nobelovu cenu, je úroveň kapitoly zaručena. V počátečních subkapitolách je sice stručně, ale srozumitelně vyloženo princip metody LROMP, mechanismus růstu nenasyčeného polymeru a některé nežádoucí vedlejší reakce, jako přenos řetězce. Další část pak předkládá přehled katalyzátorů na bázi sloučenin Ti, Ta, W, Mo a Ru s uvedením struktury, aplikačního potenciálu a předností či nevýhod, poslední část pak vyjmenovává některé příklady komercializace procesu při výrobě cílených produktů pro technické i biomedicínální aplikace.

7. *Macromolecular Architectures by Living and Controlled/Living Polymerizations* (N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, G. Sakellariou). Kapitola je v zásadě přehledem polymerů s rozličnou architekturou, jako jsou hvězdicovité, hřebenovité, cyklické, hypervětvěné a dendritické, při čemž se do značné míry vyhýbá blokovým a roubovaným kopolymerům, kterým je samostatně věnována kapitola další. Studium syntézy, charakterizace a vlastností takových produktů se Hadjichristidise skupina s úspěchem věnuje už řadu let. Dále jsou prezentovány syntetické postupy pro jednotlivé produkty, většinou pomocí schemat, která však nejsou vždy zcela jasná a srozumitelná.

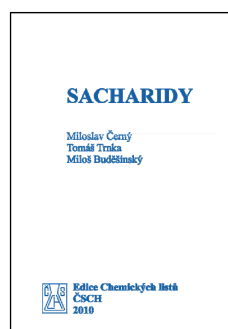
8. *Synthesis of Block and Graft Copolymers* (C. Tsitsilianis). Kapitola je v podstatě pokračováním předchozí a prezentuje přehled možností syntézy di-, tri- či víceblokovaných kopolymerů a řady typů roubovaných kopolymerů, prakticky všemi technikami řízené polymerizace. Škála blokovaných a roubovaných kopolymerů je ohromná a tedy sepsání přehledného dílka o pouhých ca 45 stranách je úkol nesnadný, přesto však mi chybí zmínka o řízeném roubování např. polysacharidů v heterogenní i homogenní fázi nebo generace roubů na pevných površích. Dále – aniontová syntéza ABA tribloků iniciovaná dilithnými iniciátory obvykle neprobíhá tak jednoznačně, jak autor uvádí a rovněž příprava blokovaných kopolymerů via GTP je limitována použitým katalyzátorem.

9. *Morphologies in Block Copolymers* (V. Abetz, A. Boschetti-de-Fierro, J. F. Gohy). Zde je podána informace o uspořádání a mikrofázových procesech blokovaných kopolymerů a to jak v pevném stavu (bulk), tak i v tenkých filmech a navazuje tak na kapitoly předchozí. Co se filmů týče, chybí zmínka o pracích Compostových, zaměřených na vliv blokovaných kopolymerů na adhezní vlastnosti a dewetting filmů na pevných površích. Největší část je však věnována micelám amfifilních kopolymerů ve vybraných rozpouštědlech, jejich tvorbě, morfologii, charakterizaci a event. aplikacím a poslední subkapitola prezentují sice krátký, ale ilustrativní přehled aplikací micel v biomedicínální oblasti.

10. *Industrial Applications* (D. L. Handlin, D. R. Hansen, K. J. Wright, S. R. Trenor). Tato kapitola, sepsaná s výjimkou K. J. W. pracovníky z průmyslu, podává velice pěkný přehled existujících a některých potenciálních aplikací hlavně blokových kopolymerů v řadě technických aplikací, jako např. autoprůmysl, petrochemie, výroba obuvi atd. Možná chybí zmínka o methakrylátových blokovaných kopolymerech, snad produkovaných firmou DuPont metodou GTP, ale to si nejsem zcela jistý.

Závěrem lze konstatovat, že posuzovaná kniha je dalším užitečným zdrojem informací v oboru. Obsahuje řadu drobnějších nedostatků, jako je např. absence seznamu zkratk v některých kapitolách, chyby v některých schématech či referencích nebo v textu. Ač vytvořena řadou autorů, je to kniha „čtivá“, která sice není učebnicí v pravém slova smyslu, ale rozhodně by neměla chybět na žádném pracovišti, kde se polymery šité na míru syntetizují, charakterizují nebo aplikují

Petr Vlček



Miloslav Černý,
Tomáš Trnka,
Miloš Buděšínský:
Sacharidy

Vydavatelství ČSCH v edici Chemické Listy, Praha 2010, stran 178, cena ca. 350 Kč, sleva pro individuální členy ČSCH 20 %.
ISBN 978-80-86238-81-4

(Poznámka: tato kniha může být objednána členy ČSCH spolu s knihou Názvosloví sacharidů, ČSCH 2001, do vyprodání zásob, za celkovou členskou cenu 500 Kč.)

Před 15 lety přivítali studenti i pedagogové, jejichž zájem se nějak dotýkal chemie sacharidů, nenápadnou brožuru v modrých deskách nazvanou Sacharidy I a sepsanou profesory na Katedře organické chemie Přírodovědecké fakulty UK Miloslavem Černým a Tomášem Trnkou. Brožuru nabídl Vydavatelství pds – divize společnosti SciTech s r.o. Tomuto dílu se dostalo velmi vřelého přijetí zejména proto, že na malé ploše necelých 70 stran brilantním způsobem zkoncentrovalo základní vědomosti o sacharidech, jejich existenčních formách, chemických vlastnostech a transformacích. Věc pro studenty, ale i pro všechny ostatní zájemce prostě k nezaplacení. V předmluvě autoři přislíbili ještě Sacharidy II, kde měly být kapitoly o identifikaci a strukturní analýze sacharidů pomocí fyzikálních metod. Svůj slib nyní plní, snad trochu jinak než původně zamýšleli, ale ještě chvályhodněji.

V těchto dnech se totiž péči stejného vydavatelství dostává na svět trochu objemnější kniha Sacharidy, v jejíž realizaci připojil k autorům výše jmenovaným svůj autorský přínos ještě dr. Miloš Buděšínský, CSc. (UOCHB AV ČR). Již ze složení autorského kolektivu je tedy patr-

né, že v Sacharidech (2010) došlo k fúzi někdejších Sacharidů I (1995) a plánovaných Sacharidů II, avšak nejen k tomu. V souladu s rychlým vývojem v tomto oboru chemie vyvstala důležitost nových informací, což se projevilo v rozšíření objemu: nejvíce u kapitoly 2 o monosacharidech na 107 stran (oproti 45 v Sacharidech I). Jinak zůstává základní členění kapitol stejné: Po Úvodu 2. *Monosacharidy*, 3. *Cyklitoly*, 4. *Oligosacharidy*, 5. *Polysacharidy*. Všechny kapitoly jsou ještě dále členěny podle desetinného systému, až do čtyřčíselných partií v části monosacharidy. Členění je velmi logické, zejména v podkapitole 2.2 Vlastnosti a reakce monosacharidů si může čtenář podle obsahu velmi rychle najít část, která jej právě zajímá. Zde také přibýly nové odstavce, např. thiocukry, fosfanové a fosfonové deriváty cukrů, rozvětvené cukry a heteroanalogy cyklických forem. V části o oligosacharidech byla nově věnována zvláštní podkapitola jejich syntéze.

V 6. kapitole nazvané *Separální a analytické metody* jsou přehledně komentovány „klasické“ i moderní způsoby stanovení sacharidů, u chromatografických metod s důrazem na stacionární fáze a způsoby detekce. Nechybí zde odstavec o enzymových metodách, používaných hlavně v biochemických laboratořích. Kapitola jako jediná není dále číselně členěna, což by si asi zasloužila.

V 7. kapitole *Fyzikální metody strukturní analýzy* zcela bezpečně kraluje podkapitola o nukleární magnetické rezonanci, nejen svým rozsahem (20 stran), ale hlavně kvalitou zpracování. Čtenář se zde seznámí s metodami jednorozměrných i dvourozměrných spekter používanými ve strukturní analýze sacharidů. Výklad je doprovázen řadou 15 tabulek s hodnotami chemických posunů či interakčních konstant, jakož i zobrazením spekter s vysvět-

lujícími legendami. Přiznám se, že jsem ještě neviděl v literatuře toto téma tak dobře zpracované, s takovou maximální vstřícností vůči nám laikům, a v této euforii odpouštím i skutečnost, že ostatní, jistě důležité metody, jako hmotnostní spektrometrie, infračervená a ultrafialová spektrometrie, chiroptické metody a krystalová strukturní analýza jsou stručně popsány v základních charakteristikách, spíše jen jako další možnosti.

Ke všem metodám, ostatně jako ke všem samostatně číslovaným částím v celé knize jsou ovšem připojeny odkazy na obsažnější přehledné referáty, v nichž lze získat podrobnější informace. Osmá kapitola je seznam základních monografií o problematice sacharidů (celkem 13 odkazů, včetně „komplexního“ odkazu na 62 svazků *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* nebo 4 díly kompédia *The Carbohydrates*, editovaného W. Pigmanem a D. Hortonem).

V 9. kapitole *Příloha* jsou tabelárně uvedeny triviální a systematické názvy monosacharidů a oligosacharidů a jejich přijaté zkratky, používané zejména v biochemii. Celé dílo uzavírá *Rejstřík* s abecedním řazením hesel.

Kniha *Sacharidy* byla napsána erudovanými pedagogy a vynikajícími odborníky, kteří jistě využili i mnohaleté zkušenosti z práce s předchozí verzí *Sacharidy I*. Tak nyní mohou nabídnout velmi hodnotné dílo, které současné generaci zájemců poskytuje výklad chemie sacharidů v moderním pojetí, dává kvalitní a čerstvé informace o jednotlivých látkách, reakcích, problémech a metodách a ukazuje cestu k dalšímu rozšíření vědomostí. Knihu *Sacharidy* všem zájemcům o tento obor chemie vřele doporučuji.

Karel Kefurt



Slovenská chemická spoločnosť
Radlinského 9
812 37 Bratislava

www.schems.sk
schs@chtf.stuba.sk

63. ZJAZD CHEMIKOV

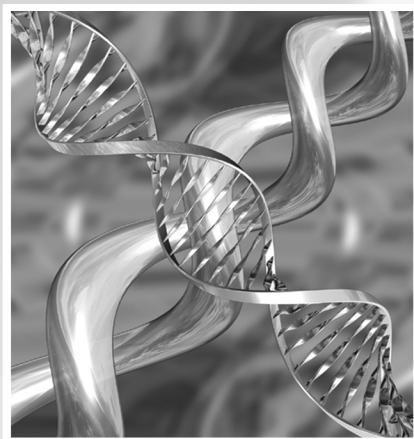
5. – 9. september 2011

Vysoké Tatry

INFORMACE O PROJEKTU BIOMEDREG

**Biomedicína pro regionální rozvoj a lidské zdroje.
CZ.1.05/2.1.00/01.0030**

BIOMEDREG (www.biomedreg.eu), je jedinečným projektem pro rozvoj regionu, realizovaným na Střední Moravě. Jeho příjemcem je Univerzita Palackého v Olomouci (www.upol.cz), která projekt řeší ve spolupráci s partnery: Fakultní nemocnicí Olomouc (www.fnol.cz), Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i. (www.uochb.cas.cz), Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze (www.vscht.cz) a významnými subjekty z aplikační sféry. Univerzita Palackého jeho realizací výrazně přispěje k rozvoji regionu, jehož je nejvýznamnějším centrem vzdělanosti.



V rámci projektu vzniká jedinečná infrastruktura, Ústav molekulární a translační medicíny, který bude prostřednictvím biomedicínských oborů soustředěných na UP Olomouc ve spolupráci s partnery a soukromým sektorem rozvíjet znalostní ekonomiku v regionu Střední Morava a přilehlých regionech. Bude se zde provádět výzkum a vývoj v oblastech molekulární a translační medicíny, medicínské chemie, biotechnologií, pokročilých materiálů a technologií pro diagnostiku, prevenci a léčbu nádorových a infekčních onemocnění.

Projekt reaguje na úsilí po koncentraci a zvyšování konkurenceschopnosti vývoje a výzkumu v České republice s důrazem na využitelnost výsledků v praxi. BIOMEDREG je financován z Evropského fondu regionálního rozvoje a státním rozpočtem ČR prostřednictvím Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.



**ÚSTAV MOLEKULÁRNÍ
A TRANSLAČNÍ MEDICÍNY**

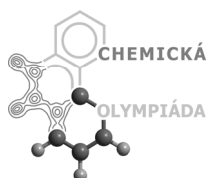
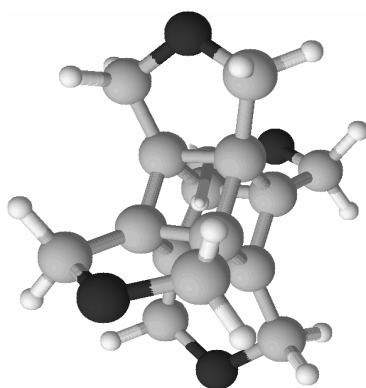


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 41

Číslo 4



Český komitét
ČKCH
pro chemii



ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2010, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2010

ÚVODNÍK 753

REFERÁTY

Nitrované mastné kyseliny – nová skupina signálních molekul 756

H. Němčáková, I. Hnízdová, L. Luhová a M. Petřivalský

Geochemie fullerenu 762

O. Frank, J. Jehlička, P. Vítek, L. Juha, V. Hamplová a Z. Pokorná

Viditelná fotoluminiscence materiálů na bázi křemíku 770

J. Dian a I. Jelínek

Princípy a využití synchronnej fluorescence pri analýze mnohozložkových vzoriek 778

J. Tóthová a J. Sádecká

Technologie výroby biopaliv druhé generace 784

Jan Hromádko, Jiří Hromádko, P. Miler, V. Hönig a M. Cindr

Energetické materiály – současnost a trendy vývoje výbušin 791

S. Zeman a P. Vávra

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Boritan zinečnatý jako náhrada bromovaných retardérů hoření v epoxidových pryskyřicích 798

R. Vík

Stanovení plasmatických koncentrací kyseliny salicylové při ověřování spolupráce pacienta v léčbě kyselinou acetylsalicylovou 803

Š. Alušík, V. Jedličková, Z. Paluch a M. Lejsková

Stanovenie koncentrácie Cd, Pb a As princípom prietokovej elektrochémie v sedimentoch, vo vybraných vodných nádržkách 807

bansko-štiavnického regiónu

J. Urminská, J. Porhajašová a P. Ondříšek

VÝUKA CHEMIE

Současné školství a výuka chemie v České republice 811

H. Čtrnáctová a J. Zajíček

ČÍSLO 9/2010

ÚVODNÍK 821

REFERÁTY

Kokrystaly a jejich očekávané farmaceutické aplikace 823

B. Kratochvíl

Metabolismus ekdysteroidů u hmyzu (*Insecta*) a význam hmyzí střevní mikroflóry 831

M. Pavlík, H. Ryšavá a Z. Wimmer

Senzorická stabilita piva 838

P. Nádaský a D. Šmogrovičová

Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály 846

L. Dušek

Možnosti využití spektroskopie NIR v masném průmyslu 855

J. Mlček, O. Rop, K. Šustová, J. Simeonová a R. Gál

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Posouzení čichového vnímání prostřednictvím komerčně dostupné sady pachů 861

D. Leitnerová, Z. Panovská, A. Váchová a B. Boháčková

Simultánní stanovení obsahu nestrukturních sacharidů a škrobu v listech vyšších rostlin metodou využívající anthronového činidla 867

P. Teslová, J. Kalina a O. Urban

Charakterizácia vlastností a kryštalizácia malátdehydrogenázy *Streptomyces coelicolor* A3 (2) 871

D. Mikulášová, M. Koháryová, P. Štefanková a M. Kollárová

Zníženie emisií pri spaľovaní biomasy v teplovodnom kotly 876

J. Mullerová, S. Hloch a J. Valíček

POLYSACHARIDY 2010 881

CHEMIE VZNIKU ŽIVOTA

VÁCLAV PAČES

Ústav molekulární genetiky, v.v.i., Akademie věd České republiky, Vídeňská 1043, 142 20 Praha 4
vpaces@img.cas.cz

Nedávno byl chemicky syntetizován genom mikroorganismu *Mycoplasma mycoides*. Úplný genom, sestávající z miliónu bází, se sice nepodařilo čistě chemicky sestavit, bylo třeba pospojovat kratší syntetické úseky DNA v živé buňce kvasinky, ale když srovnáme současnost se situací ještě před pěti lety, tak pokrok v chemické syntéze dědičné informace je doslova senzační.

Tento výsledek byl některými médii interpretován tak, že byl vytvořen umělý život. Tak tomu ale není. A dokonce nás tento výsledek nijak zvlášť nepřibližuje k poznání toho, jak život vznikl. Dodnes nevíme, zda je původ života pozemský. Lze vůbec vznik života vysvětlit v souladu s přírodními zákony? Nemají nakonec pravdu kreacionisté a většina náboženství, když tvrdí, že život vznikl vlivem neznámé síly, Boha. A že tomu můžeme jen věřit, protože nejsme schopni a ani povolání to našim lidským rozumem pochopit.

On je vůbec problém s definicí života: když se podaří oživit člověka ze stavu klinické smrti, byl tedy už mrtvý nebo byl živý? Jsou bakteriální spóry živé, i když po mnoho let, dokonce staletí, neprojevují sebemenší známky života, ale lze je vhodnými podmínkami oživit? Ani tak zvané základní atributy života plně život nedefinují, natož aby ho vysvětlovaly. Těmito atributy bývají označovány: (1) schopnost reprodukce (druhu, ne každého jedince – impotentů je!), (2) intermediární metabolismus, tedy schopnost využívat energii (sluneční, chemických vazeb) na práci a výstavbu těla, (3) mutabilita, nebo-li schopnost změny a (4) snižování vlastní entropie, tedy jakási samoorganizace. Na první pohled je zřejmé, že tyto atributy k definici života nestačí.

Tato celková složitost života a zejména jeho vzniku vedla k hypotéze tzv. „inteligentního plánu“, který lze ovšem prakticky beze zbytku ztotožnit s kreacionismem. Mně osobně připadá představa „inteligentního plánu“ nepodložená věcnými argumenty. Naproti tomu byly provedeny experimenty a vypracovány teoretické konstrukce, vysvětlující mnoho kroků, které mohly vést ke vzniku života zde na Zemi v souladu se známými přírodními zákonitostmi. Obtížnost experimentálně plně vysvětlit vznik života je dána mimo jiné dlouhou dobou, kterou pravděpodobně vyžadovaly složité reakce, o nichž předpokládáme, že k nim muselo při vzniku života dojít. Tuto dlouhou časovou škálu nemůžeme v experimentech realizovat. A ani „syntetický genom“ nás k vysvětlení nijak nepřiblížil.

Je to ale právě ten dlouhý čas, který od vytvoření Zeměkoule až do dnešních dob uběhl, který některé málo pravděpodobné chemické reakce umožňuje. Úvahy Eigena a nezávisle Fitcha a Uppera o stáří genetického kódu, založené na analýze nukleotidových sekvencí molekul tRNA, vedou k velmi přijatelnému závěru, že genetický kód není starší než 3,8 miliard let, a že tedy mohl vzniknout na Zemi, a to nedlouho po jejím vytvoření, ale už v době, kdy podmínky byly vhodné pro vznik života. Znamená to, že při nejmenším úvahy o době vzniku života jsou založeny na analýze dostupných experimentálních dat.

Abo-Rizig a Sobolewski vypočítali v roce 2005 stabilitu různých forem párů bází v klasických Watson-Crickových strukturách nukleových kyselin. Ukázali, že v podmínkách, jaké snad panovaly na Zemi v době, kdy život vznikal, se abioticky preferenčně tvoří právě takové struktury nukleových kyselin, které existují v současných organismech. Jaké ale prebiotické podmínky skutečně byly, se neví. Klasické experimenty Millera a Ureye z padesátých let 20. století byly založeny na předpokladu, že praatmosféra měla redukující charakter. To ovšem vůbec není jisté.

Základními chemickými reakcemi prebiotického světa musely podle současných představ být při vzniku života na Zemi jednak syntéza vhodných monomerů pro polymeraci a dále polymerace sama, pravděpodobně do struktury typu nukleových kyselin a proteinů. Těžko si můžeme představit vznik života bez vzniku polymerních struktur, protože nevíme o jiné formě molekul vhodné pro uchování informace. Experimenty ukazují, že tvorba polymerních struktur není nijak zvlášť obtížná, pokud jsou v prostředí vhodné monomery v dostatečně vysoké koncentraci. Byly provedeny experimenty a vypracovány hypotézy, které ukazují na možnosti, jak se dostatečně vysoká koncentrace monomerů mohla vytvořit. Mohla to být například sorbce na pórovité materiály, jakými jsou některé minerály. Tam pak mohla být i katalyzována jejich polymerace. Wachterhauser preferuje představu, že polymery vznikly na dně moří, možná v horkých gejzírech za katalýzy železitými sulfáty. Problémem polymerace ve vodném prostředí se zabýval už Oparin, který přišel s představou koacervátů. Koacerváty by umožňovaly kondenzační polymeraci i ve vodném prostředí, protože by uvnitř nich bylo prostředí lipofilní nebo alespoň částečně lipofilní. Špatně tedy chápou koncept koacervátů ti, kdo v nich vidí primitivní buňky. I ta nejjednodušší buňka je už velmi složitý organismus, který musel vzniknout evolucí až mnohem později. Koacervát naproti tomu je pouze kapénkou, která se vznáší ve vodě a má uvnitř prostředí vhodné ke kondenzační polymeraci, která by ve vodě nemohla proběhnout. Několik experimentů ukázalo, že k polymeraci může dojít v poušti při vysychání zředěného vodného roztoku monomerů. Nejen že se při vysychání roztoku monomery koncentrují,

ale navíc se v pouštních podmínkách silně zahřívají. Tím by polymerace mohla být usnadněna.

Nebiotická syntéza různých monomerů i jejich polymerace se v laboratoři daří. Co se ale dosud nepodařilo, je vznik takových polymerů, které by se začaly samy replikovat, případně katalyzovat replikaci jiných polymerů. V této souvislosti je významná existence samostřížné RNA. Dnes je jisté, že existují ribo-oligonukleotidy, které jsou schopny katalyzovat řadu reakcí včetně syntézy oligonukleotidů na komplementárních templátech. Samostřížná RNA byla objevena při studiu procesingu rRNA a tRNA. Její objev vyvolal spekulace o „světě RNA“, který spontánně vznikl na Zemi a z kterého se postupně vyvíjel život v základních charakteristikách podobný tomu současnému. Lze si snad představit situaci, kdy jedním z mechanismů nastíněných výše vznikalo množství kratších a delších oligonukleotidů či polymerů jim podobných, a že se mezi nimi náhodně objevila i struktura, která sama sebe začala opracovávat, případně i replikovat. Tomu by napomohla dlouhá doba, po kterou mohla „náhoda“ pracovat. Dosud se ale nepodařilo takovou strukturu syntetizovat chemicky, cíleně, v laboratoři. Tady je prostor pro šikovné chemiky, kteří by se zamysleli i nad jinými monomerními molekulami, které by mohly polymerovat do struktur s dalšími aktivitami.

To všechno jsou úvahy hodně teoretické. Žádná hypotéza nevysvětluje problém duality, tedy jak vznikl současný život založený tak zásadně na souhře informačních molekul (nukleové kyseliny) a funkčních molekul (enzymy). Přesto všechno je zřejmé, že se daří postupně a po malých krůčcích ozřejmovat základní kroky vzniku života na Zemi, a to v souladu s přírodními zákony. Bude ale ještě třeba mnoha experimentů než se dobereme něčeho konkrétnějšího.

(Toto téma jsem v poněkud jiné podobě publikoval v časopise Živa).

V. Pačes (*Institute of Molecular Genetics, Academy of Sciences, Prague*): **Chemistry of Life Origin**

How life was created is a question that occupies scientists for centuries. But the real experimental approach to the problem started only after the War by experiments of Miller and Urey. Since then many experiments showed that some of the chemical reactions may spontaneously lead to polymer structures that are basic for today's life. Especially important was the discovery of ribozymes, e. i. ribonucleic acids that can catalyze their own transformations. Recent chemical synthesis of the complete genome of *Mycoplasma* is another step towards elucidating origin of life on Earth.

KONEC DVOU CHEMICKÝCH LEGEND – TIŠTĚNÝCH CHEMICAL ABSTRACTS A BÁZÍ DAT BEILSTEIN A GMELIN

JAROSLAV ŠILHÁNEK

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jaroslav.silhanek@vscht.cz*

Především lehce naznačuji, že hlavně v druhém případě se zatím jedná o ukončení oněch po století existujících chemických pojmů a už spíše legend a nikoliv o ukončení možností pracovat s nashromážděnými daty. Ale i tak jde o ukončení něčeho, co znali generace chemiků na celém světě. Před krátkou dobou jsem na tomto místě připomněl stoleté výročí referátového časopisu a dnes informační služby, Chemical Abstracts¹ a dnes informuji chemickou veřejnost, že onen referátový časopis, který vycházel nejdříve každý měsíc a nakonec každý týden v prakticky neměnné grafické podobě (viz obr. 1) více než oněch 100 let, přesně 103 let, snad jen v postupně větším formátu, v dvousloupcovém uspořádání, s menším typem písma a na výrazně tenčím papíru, definitivně skončil svou existencí a v prosinci roku 2009 vyšlo jeho poslední číslo. Je pravdou, že tištěná verze byla už v devadesátých letech na našich univerzitách a ústavech nahrazena elektronickou verzí a tak při příležitosti nedávného Publika organické chemie na VŠCHT jsem pro jistotu vzal jedno starší číslo na ukázkou, protože už řada mladších kolegů jej nikdy neviděla, natož aby v něm něco hledala.

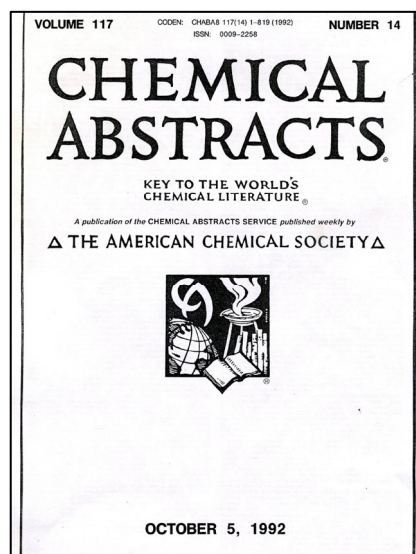
S velkou pravděpodobností CAS zpracuje a zveřejní detailní statistické údaje za oněch uplynulých 103 letech existence tištěných sešitů, obdobně, jako jsou zveřejněny statistiky za 100 let existence². Předběžně ale můžeme uvést, že za celé období bylo zpracováno více než 28 milionů abstraktů vědeckých článků a patentů, ale protože v případě patentů jsou evidovány i všechny patenty a přihlášky v dalších zemích, tedy členy patentových rodin, je celkový počet zpracovaných a tím evidovaných a tudíž naležitelných dokumentů v tištěných svazcích cca 36 milionů. Celkové počty stránek jdou pochopitelně do astronomických čísel, pro ilustraci ale uvedme, že ve „stoletém roce“ 2007, měly všechny vydané tištěné svazky jednotlivých čísel a samostatných svazků rejstříků v tomto roce celkem 391 079 stránek. A ještě více šokující je fakt, že z tohoto počtu bylo jen 120 036, tedy 30,7% stránek abstraktů, ale 271 043 stránek rejstříků, což představuje 69,3%. Rozsah rejstříků je ještě názornější na příkladu tzv. Collective Indexes, tedy 5tiletých rejstříků, jinak mimořádně užitečném nástroji rešeršní práce v tištěných svazcích. Poslední vydaný 5tiletý rejstřík zahrnuje období 1997 až 2001 a obsahuje odkazy na celkem 4 419 141 citovaných dokumentů na 431 642 stránkách v téměř 150 svazcích. Je tedy zcela evidentní, proč další Collective Index pro léta 2002–2006 už nevyšel a nikdy nevyjde. Jen doplň-

me, že Collective Indexes jsou k dispozici jako verze na CD, a to od 5-ti letého rejstříku za léta 1977–1981, přičemž ten poslední je na 14 CD discích. Takže můžeme sice uronit slzu za touto odešlou legendou, ale buďme rádi, že vývoj nabídl daleko efektivnější nástroj, protože bychom už jen s velkými obtížemi a sebezapřením s tak rozsáhlým tištěným zdrojem byli ochotni pracovat.

Legendární pojmy „Beilstein“ a „Gmelin“

I když pro současnou nastupující generaci chemiků jsou to asi už opravdu jen pojmy a jen málokterý má reálnou představu nebo dokonce i zkušenost s jejich využíváním, stále v mysli chemiků setrvává povědomí o existenci mnohosvazkových děl stojících kdesi na regálech knihoven, jejichž důležitost byla vždy velice zdůrazňována. Jak je to tedy dnes doopravdy a co vlastně končí?

Připomínám, že význam obou těchto děl byl a stále je opravdu mimořádný a důležitý, a to nejenom z historického hlediska. Myšlenka, že by bylo užitečné stále průběžně sumarizovat nově objeované chemické látky a sloučeniny napadla v 19. století asi více chemiků, ale jen dva tuto myšlenku realizovali a nepochybně tak velmi přispěli k rozvoji chemie. Prvním byl profesor chemie na Univerzitě v Heidelbergu Leopold Gmelin, který již v letech 1817–1819 vydal ve třech svazcích knihu *Handbuch der theoretischen Chemie*, na kterou pak navázala nová rozšířená vydání³. V 5. vydání v letech 1852–1853



Obr. 1. Chemical Abstracts v grafické podobě

byl rozsah omezen jen na anorganické sloučeniny pod názvem Handbuch der anorganischen Chemie a nakonec jako Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Na dalších vydáních se později podíleli další spolupracovníci a následovníci (L.Gmelin zemřel v r. 1851), až do tzv. 8. vydání, které v podobě volných svazků organizovaných podle systémů prvků a jejich sloučenin vycházelo do nedávné doby. V r. 1946 byl pro vydávání díla byl založen Gmelin Institut für anorganischen Chemie ve Frankfurtu nad Mohanem jako součást Max-Planck-Gesellschaft. Koncepce sumarizace informací do podoby tištěných svazků věnovaných jednotlivým prvkům a jejich sloučeninám vedla pochopitelně ke stále většímu zaostávání dat a není překvapující, že vydávání tištěných svazků bylo v r. 1998 ukončeno stejně jako existence Gmelin Institutu. Další osud díla je těsně spjat s osudem druhého podobného díla, „Beilsteina“.

Obdobný Handbuch der organischen Chemie vydal profesor Friedrich Konrad Beilstein, takto profesor chemie na univerzitě v Petrohradu, až v r. 1881 po dvacetileté práci ve dvou svazcích. Sám ještě vydal rozšířené třisvazkové vydání v r. 1885 až 1889 a další vydání v letech 1892 až 1906, které mělo už 8 svazků. Ty se ještě tu a tam najdou v našich knihovnách. Dále převzala péči o pokračování Deutsche Chemischen Gesellschaft a pod redakcí F. Richtera bylo zahájeno vydávání tzv. 4. vydání v podobě 27 svazků s koncepcí, že nadále budou vydávány jen dodatky (Ergänzungswerk) vždy po 10 letech, tedy stále jako 4.vydání. A stejně jako v případě Gmelinova kompendia byl založen Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie po 2. světové válce ve Frankfurtu nad Mohanem, který se musel vyrovnávat s nesmírně rychlým tempem nárůstu nových sloučenin a omezením daným *de facto* „ručním“ zpracovávání informací do podoby tištěné knihy. Podrobnosti o struktuře obou děl i jejich využití lze najít v několika souborných přehledech^{4–6}.

Následující vývoj je velmi zajímavý. V osmdesátých letech prosadil tehdejší ředitel Beilstein Institutu, prof. Clemens Jochum, státem podporovaný projekt kompletního převodu celého díla do elektronické podoby včetně systematického doplnění chybějícího nezpracovaného období, které v té době představovalo cca 20 let. Za významné spoluúčasti externích spolupracovníků včetně řady českých a slovenských organických chemiků, se tento úkol podařil a budiž řečeno, že jedině díky této aktivitě a podpoře koncepce Beilsteinova díle stále pokračuje. Elektronická verze byla dokončena v r. 1994, ale testovací přístup byl možný už od konce osmdesátých let. Připomínám, že už v r. 1995 byla elektronická verze zpřístupněna na VŠCHT Praha a za dva roky pak díky konsorciu a podpoře z programů MŠMT i na ostatních chemických a přírodovědeckých fakultách a ústavech AV ČR.

Co ale pak vlastně končí? Zmíněný „Beilstein Institut“ byl financován z nadace a hlavně z výtěžku prodeje tištěných svazků, které vydávalo nakladatelství Springer-Verlag. Státem subvencovaná digitalizace předpokládala další finanční soběstačnost, což se celkem pochopitelně nestalo. Proto došlo nejdříve k vytvoření privátní Beilstein

Informations Systeme GmbH, vedle původní nadace, ale ani toto řešení nestačilo pro financování tvorby báze a tak v dalším kroku převzal produkci elektronické verze americký investor, Information Handling Systems (IHS). A protože výnos evidentně nebyl podle očekávání, skončilo nakonec toto dílo v rukách největšího vydavatele vědecké literatury a dnes vědeckých informací, nakladatelství Elsevier. Báze dat Gmelin v podstatě kopirovala tento proces s tím rozdílem, že s ohledem na participaci Max-Planck-Institutu měl jako vlastník práv možnost jednání ovlivňovat německý stát. Zdá se, že převzetí obou děl pod křídla nakladatelství Elsevier, které by mělo být dostatečně kapitálově silné, aby činnost finančně utáhlo, je snad skutečným řešením a naději, že obě díla budou v budoucnu pokračovat.

Řešení má ale právní zádrhel, kvůli kterému stojí v názvu tohoto příspěvku onen konec legend Beilstein a Gmelin. Nakladatelství Elsevier nedostalo totiž práva na používání těchto názvů, které určitě mají svou marketingovou hodnotu a nesmí je tudíž pro pokračování v jejich produkce využívat. Nepřevzalo ani databázový systém CrossFire, na který si už možná dvě generace našich chemiků zvykli, a muselo připravit jiný databázový nástroj. Ten už byl zprovozněn a uveden na trh pod označením Reaxys, který je formálně obdobný systému CrossFire, tedy prázdný databázový systém. Obě báze dat Beilstein i Gmelin jsou v tomto prostředí zpřístupněny, ale s ohledem na výše uvedené právní podmínky, nesmí být zpřístupňovány pod svými názvy Beilstein a Gmelin. Nakladatelství Elsevier doplnilo data z obou bází svou bází Patent Chemistry Database, kterou začalo vytvářet kolem r. 2002, mimo jiné i jako kompenzaci ukončení zpracovávání patentů v „Beilsteinu“ v r. 1980 v důsledku přílišné nákladnosti. Takže místo bází dat Beilstein a Gmelin budeme mít od 1.1.2011 jen bázi Reaxys jako chemický informační zdroj zahrnující původní báze Beilstein a Gmelin spolu s bází Patent Chemistry Database, ovšem bez možnosti zvolit tu či onu původní bázi. Databázový systém CrossFire tedy definitivně skončí 31.12.2010, a tím také skončí používání termínů báze Beilstein nebo Gmelin a tyto pojmy zákonitě postupně upadnou v zapomnutí. Celá historie je zajímavým příkladem skutečnosti, že vytváření vědeckých informačních zdrojů je nákladná činnost a řídí se ekonomickými zákonitostmi jako produkce jakéhokoliv jiného produktu.

Jedná se opravdu jen o nostalgickou vzpomínku na klasická díla?

Tato stručná historie děl Beilstein a Gmelin ilustruje skutečnost, že žádný informační zdroj, na který jsme byli po dlouhá léta zvyklí, nemá zajištěno, že bude stále k dispozici jakkoliv bude jeho důležitost nepochybná. Jsou ale ještě další aspekty, na které stojí za to upozornit.

Není sebemenších pochyb o tom, že elektronické verze těchto informačních zdrojů jsou daleko dokonalejší a užitečnější nehledě již k téměř nesrovnatelně vyšší efek-

tivitě práce. Nelze proto očekávat, že výše popsané změny vyvolají cokoli jiného než povzdech starších chemiků nad mizejícím světem, ve kterém začínali svoji profesní kariéru. Konec tištěných Chemical Abstract byl také očekáván a tištěná verze Beilsteinova kompendia byla nahrazena elektronickou verzí již před více než patnácti lety a organičtí chemici si už nedovedou návrat k tištěné verzi představit, nehledě již na skutečnost, že časové pokrytí tištěné verze je rovněž nesrovnatelné s bází dat Beilstein. Ten nejdůležitější aspekt spočívá v tom, že zatímco tištěné verze byly nějakým způsobem předpláceny a jako skutečný fyzický majetek instituce (v minulosti i jednotlivce, je známo, že např. prof. Wichterle měl vlastního Beilsteina, stejně jako prof. Ettel) umístěny na regálech knihoven, kde byly přístupné buď komukoli nebo alespoň pracovníků dané instituce. Neboli vztah mezi úhradou a získaným majetkem byl viditelný a nepochybnitelný a hlavně trvalý.

V případě elektronických verzí je ale situace zásadně odlišná. To, co jako úhradu licenčních poplatků, platíme, je jen právo po dobu, po kterou byly poplatky uhrazeny, do báze vstupovat a využívat k vlastní práci. Jakmile zaplacené období skončí a není dále uhrazeno, přístup rovněž končí a zpravidla instituci nezůstávají žádná práva na přístup do období, po které byl přístup hrazen. V případě zdrojů, které jsou průběžně doplňovány, je to celkem logické. Tyto zdroje jsou tak v nevýhodném postavení oproti elektronickým verzím periodik, kde lze dojednat trvalý přístup k jednou uhrazeným licenčním přístupům. Název tohoto článku tak může mít další, daleko závažnější význam, že totiž při případném katastrofálním nedostatku finančních prostředků pro nás uvedené „legendy“ skončí nejenom jako legendy, ale jako skutečné informační zdroje.

Tento spíše katastrofický závěr by neměl v žádném případě evokovat názor, že by bylo užitečné „pro jistotu“ pokračovat v odběru tištěných zdrojů. Především to už nejde, viz skutečnosti uvedené výše, ale spíše jako otázka co s tištěnými zdroji, které jsou teď výhradně k dispozici v elektronické verzi? To je otázka vskutku hamletovská, zahrnující jak emoce a nostalgii, až po přísnou racionalitu a vidění jen do budoucnosti. Domnívám se, že v každém případě by stálo za to o těchto otázkách mezi chemiky mluvit a snažit se o jistou koordinaci, snad i s cílem, alespoň na jednom místě udržet co možno ucelené soubory tištěných zdrojů s možností volného přístupu. Existují i rozumné důvody, stále se vyskytnou případy, kdy stojí za to jít do tištěných Chemical Abstracts, a to nejenom při studiu historie, ale pro možnost využití tehdejší struktury indexového zpracování, které v zájmu zjednodušení bylo v elektronické verzi potlačeno a najdou se i jiné důvody. Připomeňme, že tištěné svazky Gmelina jsou stále ve více případech praktičtější, než elektronická verze tohoto díla,

a to přesto, že už nejsou aktuální. Zpracování materiálu je v tištěné verzi daleko přehlednější a ucelenější, než možnost vyhledat jednotlivost v elektronické verzi. V současné době je udržován kompletní soubor tištěných CA včetně kumulativních rejstříků volně dostupný v Ústřední knihovně VŠCHT Praha, stejně jako kompletní tištěné soubory svazků Beilstein Handbuch i Gmelin Handbuch.

LITERATURA

1. Šilhánek J.: Chem. Listy 101, 595 (2007).
2. <http://www.cas.org/ASSET-S/836E3804111B49BFA28B95BD1B40CD0F/casstats.pdf>, staženo 5.6.2010.
3. Gmelin L.: *Handbuch der theoretischen Chemie*, 1817, přetištěné originální vydání, Springer-Verlag, 4, sv. 1988.
4. Hanč O., Hlavica B., Hummel V., Jelínek J.: *Chemická literatura a její využití v praxi*, 2. přep. vydání, SNTL Praha 1961.
5. Heller S.R. (ed.): *The Beilstein System*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
6. Šilhánek J.: *Chemická informatika*, Vydavatelství VŠCHT Praha 2002.

J.Šilhánek (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **The End of Two Chemical Legends – Printed Chemical Abstracts and Beilstein and Gmelin Databases**

Article comments definite end of printed Chemical Abstracts after 103 years of existence as indispensable information source for all chemistry branches. Of course, it does not mean end of this service as such, it continues in electronic forms e.g. CAonCD or SciFinder, but only the end of its printed version. In any case, the total amount of 28 millions abstracts summarizing chemical knowledge harvested during whole 20th century is worth of mentioning anyway. The case of Beilstein and Gmelin is different in respect that it is result of changing ownership and to some extent of keeping valuable “trade marks” and not allowing to new owner to use it. But history of these two names is even greater and it is an example as the names of two chemists became the names of two multivolume sets of “Handbucher” known to many generation of practicing chemists. Also in this case both sources continue but under the name of Reaxys database and officially terms Beilstein and Gmelin are part of chemical history.

POČÁTKY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE U NÁS: HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE V ÚSTAVU FYZIKÁLNÍ CHEMIE AKADEMIE VĚD (ČÁST I)

ZDENĚK HERMAN

Laboratoř Vladimíra Čermáka, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
zdenek.herman@jh-inst.cas.cz

Ústav fyzikální chemie ČSAV byl prvním a po dlouhou dobu hlavním střediskem hmotnostní spektrometrie u nás. Příběh hmotnostní spektrometrie začíná počátkem padesátých let v okruhu žáků prof. Jaroslava Heyrovského (1890–1967) v ústavu fyzikální chemie University Karlovy a v Polarografickém ústavu. Prof. Heyrovský a jeho žák prof. Rudolf Brdička měli své mladé spolupracovníky fyzikální chemiky k tomu, aby svou samostatnou práci orientovali do nových vznikajících oborů chemie. Se založením Československé akademie věd v r. 1952 vznikla i Laboratoř fyzikální chemie ČSAV (rozšířená od r. 1955 na Ústav fyzikální chemie ČSAV) a vedením byl pověřen prof. Rudolf Brdička (1906–1970). Čtyři mladí pracovníci tohoto ústavu, Vladimír Čermák (1920–1980), Vladimír Hanuš (1923–2009), Josef Cabicar (1923–1998) a Čestmír Jech (1925–2002) zde začali s konstrukcí prvního hmotnostního spektrometru v zemi. Všichni právě dokončili aspiranturu (1949–52) a získali nový titul CSc.*, tři z nich jako fyzikální chemici, Čestmír Jech se připojil jako radiofyzik od prof. Běhouňka. Všichni patřili do generace, která byla ovlivněna uzavřením vysokých škol za války, a Karlovu Universitu mohli začít studovat až jako více než dvacetiletí. Tento návrat do školních lavic v dospělém věku vyžadoval jistě značnou motivaci a bezpochyby právě proto z této generace vzešlo tolik významných vědců.

Konstrukce velkého vakuového přístroje nebyla lehkým úkolem v poválečné nedostatkové době a v zemi, která byla po r. 1948 ve značné izolaci od dění v západní Evropě. Na všechno bylo třeba shánět složitě materiál, jak mechanické, tak vakuové části i elektroniku (velkou část zdrojů tvořil německý kořistný materiál) bylo třeba zhotovit vlastními silami, s přispěním ústavního skláře a mechanika Karla Traspeho.

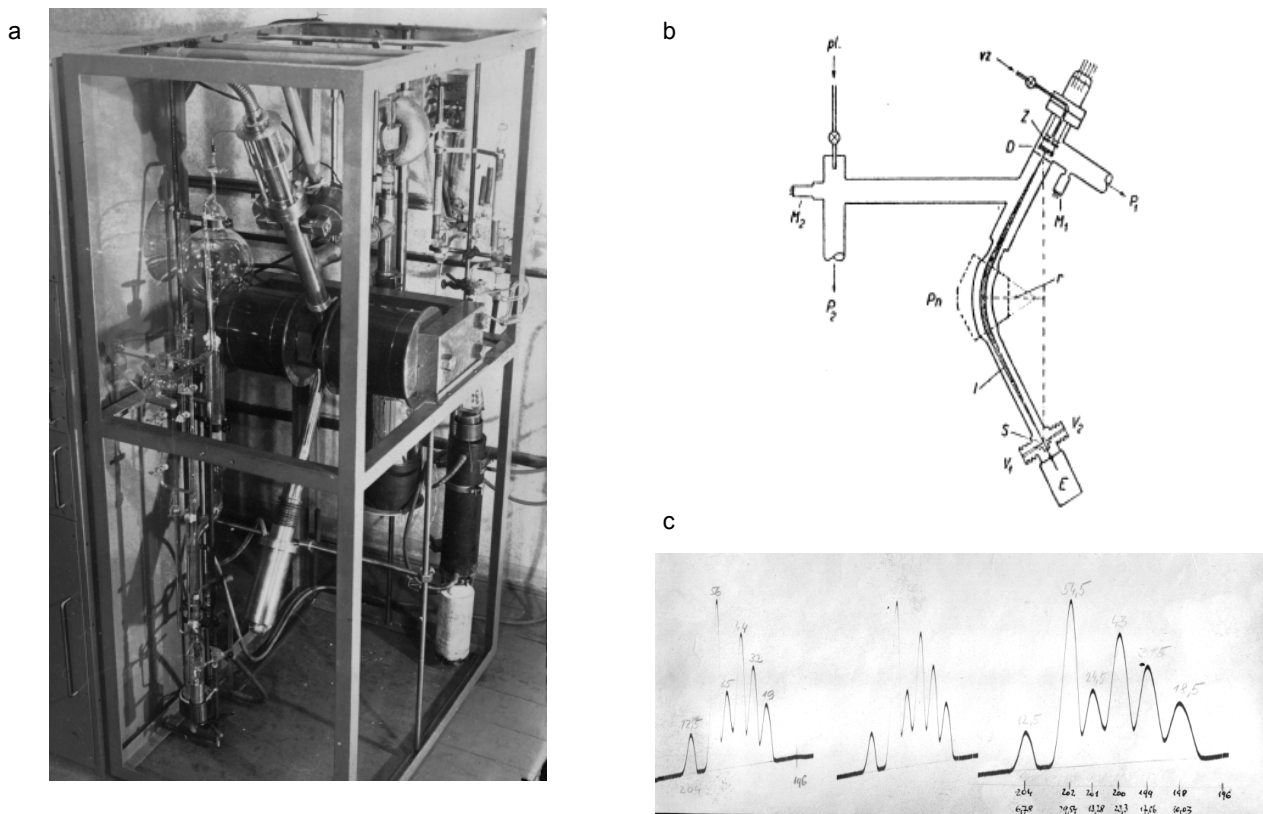
Nicméně po dvou letech byl přístroj uveden do chodu, první spektrum rtuti v prosinci 1953 zaznamenáno ještě pomocí polarografické metody galvanometru a fotografické kazety.

Byl to magnetický přístroj Nierova typu s jednoduchou fokusací a 60° magnetickým polem o polooměru 152 mm (cit.¹, obr. 1). Přístroj byl čerpaný prastarou kovovou difúzní pumpou Leybold (rtuťová pumpa s čerpací rychlostí pouhých 15 l s⁻¹), která byla spojena se skleněnou vymrazovačkou, chlazenou směsí tuhého oxidu uhlíčího s alkoholem. Stroj měl měděnou trubici, olovem těsněný Nierův zdroj, napouštěcí systém a ostatní části přístroje byly skleněné, jak ostatně tehdy bývalo zvykem. Konstrukce prvního přístroje v zemi byla mimořádným počinem, který byl v r. 1954 oceněn udělením Státní ceny.

Potom se ale Dr. Cabicar vrátil ke své práci v oblasti difuze a irreversibilní termodynamiky (po několika letech odešel na jadernou fakultu ČVUT) a Dr. Jech ke své radiofyzice a radiochemii, u spektrometru zůstali ti dva, kteří do konstrukce přinesli největší vklad, V. Čermák a V. Hanuš (obr. 2). Oba věděli, že vlastní konstrukci a další vývoj metody budou muset zabezpečit zkušeným elektrotechnikem a zkušeným mechanikem. V obou případech měli velmi šťastnou ruku: v polovině padesátých let se ke skupině připojil Ing. Miroslav Pacák (1911–1988) a pan Josef Protiva (1914–2004). Ing. Pacák, krátce poté docent ČVUT, kde přednášel slaboproudou elektrotechniku a měřicí techniku, byl neobyčejně zkušený elektronik, jehož specialitou byly stabilizátory a měření malých proudů, přesně to, co hmotnostní spektrometrie potřebovala. Nikdy se nespokojil se známými postupy, ale stále vymýšlel nové metody řešení obvodů a především dovedl postavit elektronické obvody přesně podle požadavků, které mu chemici stanovili. Jeho činnost se v šedesátých letech rozšířila i do fyzikálního ústavu na univerzitě v Bonnu, do skupiny kolem příštího nositele Nobelovy ceny prof. Wolfganga Paula (m.j. otce kvadrupolového analyzátoru), kde si jeho elektronické invence neobyčejně vážili a kde jeho přístroje zanechaly vysoce respektovanou českou stopu. Po mnoha letech, v dubnu r. 1970, jsem měl v Bonnu seminář a v seminární místnosti ústavu mi hrdě ukázali obrázek Josefa Lady: Rvačka v hospodě s textem „1. Physikalisches Institut durch die Augen von Herrn Doz. M. Pacák angesehen“.

O zlatých rukou pana Protivy bylo už řečeno hodně: byl to zcela výjimečný jemný mechanik, pro něhož žádná práce nebyla nemožná, byť to byla veleúzká štěrbina, nebo molekulová tryska sestavená z desítek tenkých folií, nebo

* K obhajobě kandidátské práce Dr. V. Hanuše se vztahuje tato příhoda: kandidátská práce z oblasti kinetikých polarografických proudů udělala na komisi jak rozsahem, tak kvalitou velký dojem, proto komise Hanušovi navrhla, aby práci poněkud rozšířil a podal ji jako práci doktorskou. Stal by se tak vůbec prvním doktorem věd v ČSR. Dr. Hanuš však tuto nabídku odmítl s tím, že nepovažuje za morální použít stejné nebo podobné výsledky k získání dvou titulů, a až do smrti zůstal kandidátem věd.



Obr. 1. Hmotnostní spektrometr Nierova typu v Ústavu fyzikální chemie ČSAV v r. 1957 (a); záznam jednoho z prvních spekter z prosince 1953 (b) a schema přístroje (c)

jemná hodinářská oprava. Iontové zdroje, analyzátory energie, zpomalovací čočky, postavené jeho rukama, pracovaly na mnoha místech ve světě v laboratořích kolegů, kteří takové štěstí na mechanika neměli. Pan Protiva přišel do ústavu z elektronických dílen Čs. rozhlasu a po několika letech přivedl z těchto dílen i mladšího mechanika Antonína Popeláka. Koncem r. 1955 začal v laboratoři pracovat na své diplomové práci končící student fyzikální chemie a můj kolega v ročníku Zdeněk Dolejšek. Námětem jeho diplomky bylo dokončení konstrukce malého hmotnostního analyzátoru Dempsterova typu, t.j. magnetického hmotníku s odklonem paprsku 180° v poli permanentního magnetu. Z. Dolejšek přístroj dovedl do funkční formy a v r. 1957 obhájil diplomovou práci s tímto námětem. Malý přístroj s rozlišovací schopností okolo 50–60 hm. j. sloužil pak po úpravách řadu let ještě Janě Novákové ke studiu katalytických procesů pomocí izotopové výměny.

Koncem padesátých let byly u nás ve stavbě ještě jiné hmotnostní spektrometry. Fungující magnetický stroj s jednoduchou fokusací postavil v tehdejší VÚVETu Ing. Ondráček, do laboratoře docházel někdy ostravský Ing. Monuš, který usiloval o stavbu průletového spektrometru Bennettova typu pro analýzu důlních plynů, ale pokud vím, přístroj nikdy pořádně nefungoval.

Já sám jsem přišel do oddělení hmotnostní spektrometrie v srpnu r. 1957 po absolvování matematicko-fyzikální fakulty UK, obor chemie, specializace fyzikální chemie a radiochemie. Má diplomová práce byla ještě z oblasti radiochemie u prof. F. Běhounka. Od spolužáka Zdenka Dolejška jsem se dozvěděl, že k hmotníku shání ještě někoho z mladých absolventů fyzikální chemie. Domluvil jsem si proto někdy v červnu 1957 schůzku, abych se představil a pozeptal na okolnosti další spolupráce. Zastal jsem ve sklepní laboratoři pozdě odpoledne jen Dr. Čermáka. Řekl mi bez okolků, abych mu pomohl u stroje a že během toho můžeme mluvit. Práci, kterou se zabýval, bylo stanovení nečistot v neonu – náplni neonek z Tesly, které nějak nefungovaly. Během mých prvních hodin u hmotníku se mne Dr. Čermák na ledacos vyptal a nabídku k nástupu do laboratoře (v té době umístěnku do ČSAV, jinam než na umístěnku absolvent nastoupit nemohl) jsem po skončení studií dostal. Nastoupilo nás tehdy v roce 1957 do oddělení ve funkci „inženýra – asistenta“ s čistým platem 960 Kč měsíčně hned několik: Zdeněk Dolejšek a já, Ing. Pacák přivedl svého bývalého studenta Ladislava Hládku (1933), vzácnou elektronickou posilu a kolegu naší generace. Ve stejné době nastoupil ještě do ústavu sklář Josef Šaněk (1930).



Obr. 2. Zakladatelé hmotnostní spektrometrie u nás: RNDr. Vladimír Hanuš, CSc. (1923–2009) a RNDr. Vladimír Čermák, DrSc. (1920–1980)

Celý Ústav fyzikální chemie ČSAV byl v té době stěsnán v několika místnostech chemických ústavů University Karlovy na Albertově. Hmotníku byla k dispozici velká, temná místnost v suterénu s klenutým stropem a okny u stropu. Do místnosti se museli stěsnat všichni ze skupiny, včetně první laborantky Jitky Fleischhansové-Jegorové, jen Ing. Pacák měl k dispozici koutek v jiné místnosti v přízemí.

Rok 1957 byl pro ústav velmi důležitý, protože se mohl přestěhovat ze stísněných prostor univerzitních ústavů na Albertově do budovy zrušeného Úřadu pro věci církevní v Máchově ulici. Budovu jsme sice několik let sdíleli s Fyzikálním ústavem ČSAV, jemuž patřilo několik pater, ale místa bylo podstatně více. Hmotník se stěhoval jako poslední až v prosinci roku 1957 do místnosti ve 3. patře na podium, vyztužené dvěma kolejnicemi. Po odstěhování hmotníku zůstala ve sklepní místnosti Albertova pod stojnami obrovská kaluž rtuť. V Máchově ulici v místnosti se strojem jsme seděli se Zdeňkem Dolejškem a laborantkou Jitkou Jegorovou, „šéfové“ Hanuš a Čermák sdíleli úzkou „nudli“ vedle. Časem se prostor ještě zvětšil, po odstěhování fyziků a nárůstu přístrojového vybavení.

Zpočátku – na podzim ještě na Albertově – jsme pracovali všichni společně. Hmotník byl používán k řešení speciálních analytických úkolů zvenčí, jako byla analýza vzácných plynů pro jejich výrobce Moravské chemické závody, analýza znečištění ve vzácných plynech, analýza vzorků s ^{15}N po izotopických experimentech biologů a biochemiků, analýza poměru izotopů Ar pro geology, nebo první organické analýzy, jako byla analýza methylovaných příměsí v kaprolaktamu pro Moravské chemické závody^{2,3}. Postupně vznikala vlastní, čistě hmotnostně spektrometrický program. Od počátku bylo zvykem sledovat všechny publikace z oblasti hmotnostní spektrometrie (tehdy to ještě šlo), psát si o separáty a ty nebo fotokopie prací z časopisů ukládat do knihovničky laboratoře. Po létech se tento soubor rozrostl na tisíce prací. Rok 1957 byl i v tomto ohledu dost zlomový: vyšla kniha Fielda a Franklina „Electron Impact Phenomena“. Field, Franklin a Lampe publikovali první práce o reakcích iontů

s molekulami, věděli jsme o starší práci Talrozeho (1952) o tvorbě „neklasického“ iontu CH_5^+ , byli jsme plni diskusí o kvazi-rovnovážné teorii hmotnostních spekter, pocházející ze skupiny Henryho Eyringa (Henry Rosenstock 1952), Meyerson s Rylanderem publikovali velmi zásadní práci o přesmyku iontů toluenu na sedmičlenný kruh tropyliu C_7H_7^+ (cit.⁴). Byla to právě tato práce, která Hanuše a Čermáka inspirovala nejprve ke studiu spekter substituovaných alkylthiofenů a k návrhu analogického přesmyku iontů z pětičlenného kruhu na šestičlenný kruh se zabudovanou nejvnitřnější skupinou CH (cit.⁵), později Hanuše a Dolejška k řadě prací o přesmyku řady ionizovaných isomerů C_7H_8 na tropyliový ion⁶.

Naše práce v laboratoři se začala specializovat. Zdeňek Dolejšek více spolupracoval s Hanušem a oba se čím dále tím více zabývali hmotnostními spektry organických látek a přesmyky iontů, Čermák a já jsme se zabývali od konce 50. let srážkovými procesy mezi ionty a molekulami. Přestavěli jsme proto přístroj tak, že jsme prostor iontového zdroje diferenciallyně čerpali silnější pumpou. Byla to skleněná rtuťová difuzní pumpa o čerpací rychlosti asi 60 l s^{-1} , „majstrštyk“ ústavních sklářů, spojená se skleněnou vymrazovačkou, chlazenou kapalným dusíkem. Pro sledování reakcí s alkalickými kovy jsme později neváhali ještě jednou trubici navrtat, aby se do prostoru iontového zdroje dala přes skleněný zábrus nasunout pícka. Také jednoduchý elektronkový zesilovač iontových proudů byl nahrazen zesilovačem na principu vibračního kondenzátoru. Zesílení iontových proudů pomocí násobiče bylo ještě v nedohlednu. Přístroj rozhodně nepůsobil příliš elegantně, původní měděná trubice s mosaznými přírubami a olověným těsněním byla zašlá, kromě cínových spojů kovových částí jsme některé netěsnosti opravovali také černým piceinem. V polovině šedesátých let navštívil laboratoř jeden z čelních amerických spektrometristů, Vernon Dibeler, starší laskavý pán, jehož jsme velmi obdivovali, protože pod jeho vedením začaly v National Bureau of Standards fotoionizační experimenty. Podíval se úkosem na náš záplatovaný stroj a řekl jenom: „Hm, tak na tomhle vy děláte ty své experimenty.“ V měření na jediném stroji jsme se pravidelně po několika měsících střídali. Posledním společným podnikem všech byla stavba dvou speciálních spektrometrů pro přesné stanovení deuteria ve vodíku v oblasti přirozených koncentrací, tak zvaných „vodíkáčů“ v r. 1960. Tehdy přišlo Ministerstvo chemického průmyslu s požadavkem na zhotovení dvou speciálních hmotnostních spektrometrů pro přesné určení deuteria v přírodních koncentracích. Účel této zakázky si ani nepamatují, ale v kompenzaci za jejich zhotovení jsme měli dostat vakuovou pájecí pec (o finančním vyrovnání nebyla v té době řeč). Taková pec byla našim ideálem, protože by umožnila v našich konstrukcích nahradit „měkké“ cínové spoje daleko kvalitnějším „tvrdým“ vakuovým pájením mědi. Oba stroje s permanentním magnetem, současným záznamem m/z 2 (H_2^+) a m/z 3 (HD^+) s řádově odlišnými citlivostmi, speciálními zdroji a vlastní vyvinutou elektronikou jsme během roku postavili a odladili⁷. Ukázalo se, že jejich přesnost (0,3 % v oblasti přírodních koncentrací deuteria)

byla lepší než u nejlepších komerčních strojů té doby od firmy Atlas. Pak se však ukázalo, že na ministerstvu se vyměnili úředníci, nikdo o zakázce po roce nevěděl a nikdo o stroje neměl zájem, takže nám oba přístroje zůstaly v laboratoři. Pec jsme však měli a používali a na „vodíkáče“ nějaký čas jezdil měřit balneolog Dr. Konopáč, který se na nich pokoušel hledat pomocí rozdílů v koncentracích deuteria spojení mezi minerálními prameny karlovarské a teplické oblasti.

Značnou posilou pro laboratoř a zvláště pro organickou hmotnostní spektrometrii Hanuše a Dolejška se stal rok 1962, kdy do naší laboratoře Akademie konečně zakoupila první komerční hmotnostní spektrometr. Byl to ruský přístroj pro chemickou analýzu MCH 1303 leningradského závodu SKB (Specialní konstrukční byro Akademie věd, Leningrad). V té době už bylo v zemi několik strojů sovětské proveniencí pro izotopickou nebo chemickou analýzu (např. od konce 50. let v bohatším Ústavu jaderného výzkumu nebo v některých průmyslových podnicích), ale publikací odtud vycházelo velmi málo, pokud stroje vůbec fungovaly.

Tento náš „Ivan“ (jak byl stroj okamžitě pokřtěn, aby se odlišil od původního „Dědka“) byl magnetický stroj s jednoduchou fokusací, velkým poloměrem a rozlišovací schopností nad 600 hm. j. (Vláďa Hanuš z něj ovšem dokázal vytáhnout mnohem více, s hrdoostí ukazoval rozlišené hmotnosti iontů $C_3H_7^+$ a $C_2H_3O^+$, což vyžadovalo rozlišovací schopnost okolo 1200 hm. j.), celokovový s horizontální trubící, se rtuťovými difuzními pumpami a typickými uzavíracími ventily používanými SKB, s kovovým napouštěcím systémem a s kombinovanou lampovou a polovodičovou elektronikou, nad jejíž komplikovanou koncepcí doc. Pacák trochu kroutil hlavou. Uvést do chodu jej přijeli dva bodři montéři z Leningradu. Na samém počátku jej proslavily dvě pozoruhodnosti. Za prvé, přístroj přišel v bednách s místem určením „Čechoslovackaja sovětskaja socialističeskaja republika“, jak si odesílatelé vysvětlili zkratku ČSSR. Za druhé, montéři měli na počátku velké problémy s předvakuem, až do okamžiku, kdy nakonec otevřeli kovový předvakuový reservoár a odstranili z něj listek z leningradského metra. Nicméně byl to další fungující stroj, který Hanuš během doby dále upravil chytrým zavedením napouštění malých množství pevných organických látek ze zahříváné kapiláry přímo do zdroje a nahrazením klasického detektoru vlastním detektorem typu Bernhard-Schütze, z dílny velkého přítele laboratoře, berlínského prof. F. Bernharda. A tím se také uvolnilo na „Dědkovi“, jehož jsme mohli teď s Čermákem používat a přestavovat podle libosti.

Instalace „Ivana“ vedla i k dalším novinkám: prof. Šorm, ředitel ÚOCHB ČSAV, poslal k nám do laboratoře na dlouhodobé zaškolení v hmotnostní spektrometrii Dr. Ladislava Dolejše a jeho spolupracovníci. Jeho cílem bylo koupit pro potřeby ÚOCHB hmotník a Dr. Dolejš měl být zakladatelem této skupiny. Láďa Dolejš byl vynikající syntetický organik a jedna z ozdob Šormova ústavu v oblasti přírodních látek, vrstevník Hanušův a prostě prima člověk po všech stránkách. S Hanušem pak začali

s analýzou a určováním struktury přírodních látek, zvláště alkaloidů. Myslím si, že v té době vznikla u nás skutečná hmotnostní spektrometrie organických látek, obor, který právě ve světě začal bujet. Odtud se počíná Hanušova práce, které se pak věnoval celý zbytek života a kterou označoval jako „objasňování struktury organických a bioorganických látek metodami hmotnostní spektrometrie“. Se Zdeňkem Dolejškem se věnoval ještě interpretaci spekter adamantanů⁸ a řady terminálních substituovaných acetylenů (pentynů – oktynů)⁹, až do Dolejškova odjezdu k Fredu Lossingovi do Kanady v r. 1964. Hanušova hlavní pozornost se však soustřeďovala na vztah struktury molekul a monomolekulové disociace iontů, včetně přesmyků iontů – oblast, v níž byl vysoce respektován po celém světě. Dlouhá řada asi sedmdesáti prací vycházela z jeho spolupráce s Láďou Dolejšem¹⁰, Karlem Machem¹¹, Jirkou Miterou a řadou organiků, biologů, a lékařů. Týkala se uplatnění hmotnostní spektrometrie v organické chemii, biochemii, biologii, medicíně, forenzní medicíně a řadě dalších oborů^{10,11}. Když byla u nás založena v r. 1972 Dr. Chundelou laboratoř pro sledování dopingu ve sportu, pomáhal Vladimír Hanuš spolu se Zdeňkem Dolejškem a s technickým příspěvkem Ládi Hládky v jejím zavedení. Hanušova účast v okamžitém a úspěšném řešení případů otrav zachránila řadu životů. Čestmír Jech o něm jednou po právu napsal: „jeho práce bohatě naplnila a překonala požadavky společenské užitečnosti“. Podrobný popis toho, co Vláďa Hanuš za ta léta udělal, nemohu dost dobře poskytnout. Měl jsem svůj program, a třebaže Vláďa někdy přišel předvést nebo prodiskutovat nějaký nový mechanismus, který vyplynul z jeho práce, v paměti mi utkvěly spíše různé příhody. Třeba případ zdravotní sestry, která se otráвила a nebylo jasno čím. Vláďa dostal jen vzorek metabolitu, ale zorganizoval – zatímco sestra ležela v komatu – během několika hodin analýzu hmotníkem a NMR a ještě téhož dne poskytl nemocnici informaci o tom, co to nejspíše bylo, a zásadně přispěl k záchraně jejího života. Nebo přísně tajný případ, kdy mu v absolutním utajení tři pánové, jeden z nich v uniformě s pistolí na boku, osobně přinesli vzorek bílého prášku, který „šňupala“ manželka nějakého vysokého partajního činovníka. Vláďovi netrvalo ani moc dlouho, aby přišel na to, že manželka „šňupala“ – cukr. Měl bych ještě poznamenat, že – co vím – Vláďa vždycky trval na tom, že zákazníci za analýzy nebudou nic platit, protože „poskytovat bezplatný servis společnosti je povinností pracovníků Akademie věd“.

Dalším významným mezníkem v Hanušově práci se stal rok 1973. Toho roku získal za výhodných podmínek od japonské firmy JEOL hmotnostní spektrometr JMS-D100. Konečně tady byl přístroj s dvojitou fokusací a rozlišovací schopností nad 10 000 hm. j. a také s počítačovým datovým systémem, sice ne nejmodernějším, ale zařízením, které představovalo značné zjednodušení a zrychlení práce (Vláďa Hanuš ovšem choval k tomuto „hučáku“ – jak si datový systém s hlučnými ventilátory překlátil – dlouho nedůvěru a luštil raději fotozáznamy spekter ručně). Téhož roku začíná Hanušova plodná spolupráce s mladým studentem Františkem Turečkem¹², která trvala

až do Frantova odchodu do zahraničí v r. 1987. Do laboratoře pak přišel další výborný student organiky, Martin Smrčina, s nímž Hanuš spolupracoval několik let, zase až do doby jeho odchodu do USA. Strojový park organické spektrometrie byl dále rozhojněn v r. 1995, kdy ze Synthesie Pardubice přišel darem starší spektrometr s dvojitou fokusací VG 7070E (rok výroby 1984), který je dodnes používán Jiřím Kubištou ke studiu komplexů přechodových kovů v homogenní katalýze ve spolupráci s Dr. K. Machem. Po Martinovi Smrčinovi si Vláda Hanuš přivedl z univerzity jako mladšího spolupracovníka Mirka Poláška. V r. 2000 nám pak německá firma na doporučení Helmuta Schwarze nabídla pouze za cenu odvozu starší hmotnostní spektrometr s dvojitou fokusací ZAB (podobný stroj už delší dobu fungoval v Ústavu organické chemie a biochemie AVČR), který byl uveden brzy do provozu.

Odborné působení Zdenka Dolejška se začalo odvíjet nezávisle od r. 1964. V r. 1963 obhájil kandidátskou práci na téma hmotnostní spektra alkyl-substituovaných acetylenů a r. 1964 odjel na dva roky jako Post-Doctoral Fellow do National Research Council v Ottawě do laboratoře Dr. F. Lossinga. Tam se věnoval celou dobu hmotnostní spektrometrii volných radikálů, hlavní náplní práce Freda Lossinga. Po návratu do ústavu převzal ruský spektrometr MI 1305, který ústavu věnoval jakýsi průmyslový podnik, jenž jej sice zakoupil, ale nikdy vlastně nepoužil a chtěl se jej co nejrychleji zbavit. Zdeněk přístroj přestavěl pro výzkum spektrometrie volných radikálů a nějaký čas jej takto používal, pak se věnoval otázkám ionizace molekul v elektrických polích, a nakonec spolupracoval řadu let s Dr. Janou Novákovou na problémech interakce volných radikálů s povrchy katalyzátorů^{13,14}. Hlavním používaným přístrojem v tomto výzkumu byl též menší sovětský hmotník MCH 1302, jeden z přístrojů, které se postupně začaly

objevovat i v jiných odděleních ústavu a sloužily jako detekční přístroje v různých odvětvích fyzikálně-chemického výzkumu.

Za přečtení textu a připomínku některých událostí děkuji svým kolegům Zdenku Dolejškovi a Františku Turečkovi.

LITERATURA

1. Čermák V., Hanuš V., Pacák M.: *Slaboproudý obzor* 20, 603 (1959).
2. Čermák V.: *Chem. Prům.* 7, 8 (1957).
3. Čermák V., Hanuš V.: *Chem. Prům.* 34, 235 (1959).
4. Rylander P. N., Meyerson S., Grubb H. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 901 (1957).
5. Hanuš V., Čermák V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 24, 1602 (1959).
6. Hanuš V.: *Nature* 184, 1796 (1959).
7. Čermák V., Hanuš V., Hládek L., Herman Z., Pacák M., Schulz L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 27, 1633 (1962).
8. Dolejšek Z., Hála S., Hanuš V., Landa S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31, 435 (1966).
9. Dolejšek Z., Hanuš V., Vokáč K.: *Adv. Mass Spectrom.* 3, 503 (1964).
10. Dolejš L., Hanuš V.: *Tetrahedron* 23, 2997 (1967).
11. Mach K., Varga V., Hanuš V., Sedmera P.: *J. Organomet. Chem.* 415, 87 (1991).
12. Tureček F., Hanuš V.: *Mass Spectrom. Rev.* 3, 85 (1984).
13. Dolejšek Z., Nováková J.: *Can. J. Chem.* 59, 1824 (1981).
14. Mach K., Nováková J., Hanuš V., Dolejšek Z.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51, 2675 (1986).

Ze života chemických společností

Ocenění práce profesorů Univerzity Palackého

Ve středu 15. září 2010 se konalo v aule Přírodovědecké fakulty UP přednáškové odpoledne olomoucké pobočky České společnosti chemické. Přednášky byly věnovány emeritním profesorům Milanu Kotoučkovi (1935), Zdeňku Stránskému (1935) a Václavu Stučkovi (1934). Všichni tři patří mezi chemiky, kteří počátkem 60. let minulého století jako asistenti katedry analytické chemie v týmu vedeném prof. Eduardem Růžičkou položili základy výuky odborné chemie na olomoucké univerzitě. Tím prvním oborem bylo studium „Organické analýzy“. Za celou dobu svého působení vychovali řadu chemiků, kteří jsou ve svém oboru úspěšní. To názorně dokumentovaly přednášky jejich bývalých žáků, kteří jako vysokoškolští učitelé působí na Univerzitě Palackého. Přednášejícími byli Jana Skopalová a Petr Bednář z Katedry analytické chemie PřF, Pavel Kosina z Ústavu lékařské chemie a biochemie LF a Peter Ondra z Ústavu soudního lékařství a toxikologie LF. Prof. Ing. Zdeňku Stránskému, CSc. byla předsedou pobočky předána **Cena Vojtěcha Šafaříka** za jeho přínos k rozvoji české školy analytické chemie, prof. RNDr. Milanu Kotoučkovi, CSc. a prof. RNDr. Václavu Stučkovi, CSc. **Cena Viléma Baura** za jejich dlouholetou pedagogickou práci ve výuce analytické chemie na Univerzitě Palackého v Olomouci. Udělení Cen ČSCH znamená rovněž uznání jejich práce pro Českou společnost chemickou. Zasedání členů olomoucké pobočky ČSCH bylo ukončeno přátelským posezením s jubilanty u sklenky vína. Celou akci podpořily firmy Merit a.s a Farmak a.s.

Vilím Šimánek

„Evropští chemici“ mají centrálu v Praze

Z iniciativy Evropské komise může být chemikovi na jeho žádost uděleno od roku 1992 profesionální označení (titul) Evropský chemik (EurChem), které má za cíl přispět k harmonizaci profesionálních kvalifikací v Evropě, mobilitě odborníků a m.j. podle článku 4 EU Direktivy 89/48/EEC v obecné úrovni vyjímá nositele z případného dalšího zkoušení pro provádění profesionálních aktivit v EU, podobně jako například paralelní profesní tituly EurIng, CChem, CChem a podobně. Titul doplňuje řadu profesních známek kvality, jakými jsou v chemii například Eurobachelor a Euromaster, vyvinuté a administrované ECTN.

Sekretariát Registrační komise, která pro celou Evropu tyto tituly uděluje a registruje, byl v nedávné době přestěhován do Prahy a pracuje pod patronátem ČSCH. Registrační komise Evropských chemiků (ECRB) – 14ti člený orgán, který zřizuje Evropská asociace pro chemické a molekulární vědy (EuCheMS), se skládá ze zástupců Belgie, ČR, Finska, Francie, Irsko, Itálie, Nizozemska, Norska, Rumunska, Slovenska, Španělska, Švédska a Spo-

jeného království poprvé také v Praze zasedala. Ze schůze vzešly nové formuláře pro přihlášky, nová pravidla pro projednávání přihlášek a mnoho podnětů pro aktivitu samotné komise i tzv. Národních hodnotitelských komisí.

Práce zástupců ČSCH v komisi je podporována grantem MŠMT INGO LA10014.

Pavel Drašar

Hanušova medaile Ladislavu Cvakovi

Na 62. Sjezdu Asociací českých a slovenských chemických společností (28.–30.6.2010, Pardubice) byla udělena Hanušova medaile České společnosti chemické panu Ing. Ladislavu Cvakovi, Ph.D. Laureát je pracovníkem oddělení výzkumu a vývoje firmy Teva Czech Industries s.r.o. (dříve GALENA) v Opavě-Komárov, kde pracuje od roku 1977. Ladislav Cvak se narodil v Budkově v roce 1949, studium Střední průmyslové školy chemické ukončil v Brně a promoval na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze v roce 1974. Jeho výzkumným zájmem byly a stále jsou přírodní látky. Je autorem nebo spoluautorem několika desítek původních vědeckých prací, přehledných článků a koeditorem monografie „Ergot, The genus *Claviceps*“, Harwood Academic Publisher, 1999. Jeho jméno je spojeno s popsáním několika nových struktur a patentově chráněných izolačních postupů ergotových (námelových) alkaloidů produkovaných plísní *Claviceps purpurea* (paličkovice nachová). Významné jsou jeho práce z výzkumu komplexu flavonolignanů ostropestřce mariánského (*Silybum marianum*), obsahových látek plodů borůvky a listů třezalky. Chemie a semisyntetické modifikace cyclosporinu, paclitaxelu, galanthaminu, tacrolimu, kyseliny mykofenolové a ekdysteroidů byly a jsou dalšími tématy, na jejichž řešení se Ing. Cvak podílí. Vědecko-výzkumná činnost L. Cvaka je příkladem spojení základního výzkumu s přímou aplikací do farmaceutické výroby. Ne nevýznamnou je také pedagogická činnost laureáta. Přednáší na Univerzitě Palackého v Olomouci



a Ostravské univerzitě. Je často zvaným přednášejícím na kurzy pořádané na VŠCHT Praha. Jako odborník z praxe je zapojen do vědecké výchovy PhD studentů na univerzitách, kde vyučuje.

Jmenovaný je dlouholetým členem Společnosti, pracoval řadu let v Hlavním výboru ČSCH a podílel se na organizaci řady jejich sjezdů a konferencí. Udělení Hanušovy medaile je oceněním celoživotního vědeckého díla Ladislava Cvaka, jeho přínosu k chemickému výzkumu a farmaceutické výrobě v České republice, ale také uznáním jeho práce pro Českou společnost chemickou.

Vilím Šimánek

Termická analýza a kalorimetrie na sjezdu v Pardubicích

Ve dnech 28.6.–30.6.2010 se v Pardubicích uskutečnil 62. sjezd asociací českých a slovenských chemických společností, na kterém se sešlo přes 400 účastníků, kteří v přátelské atmosféře diskutovali ve 12 odborných sekcích, přičemž jedna ze sekcí byla věnována termické analýze a kalorimetrii.

Tato sekce byla historicky významná, neboť se jednalo o první společné setkání termoanalytiků z Česka a Slovenska v rámci chemických sjezdů. Sekce byla organizována Odbornou skupinou termické analýzy (OSTA) ČSCH, přitom v sekci zaznělo celkem 10 přednášek, kdy první byla věnována představení samotné odborné skupiny termické analýzy. Přítomní měli možnost seznámit se se vznikem odborné skupiny, který je datován do roku 1972, a byl inspirován jednak založením Mezinárodní konfederace pro termickou analýzu (ICTA) v roce 1965 (ICTAC od r. 1992) a jednak vznikem termoanalytické skupiny na Slovensku také v roce 1972. V přednášce byly představeny aktivity skupiny za celou dobu její existence, kdy se jednalo především o organizování seminářů, které byly zaměřeny na teoretické základy a přístrojovou techniku pro termickou analýzu a dále také na způsoby vyhodnocování termoanalytických křivek. Mezi významné aktivity odborné skupiny se zcela jistě řadí vytvoření česko-slovenského názvosloví termické analýzy a mezi nejvýznamnější výstupy pak patří standardizační testy referenčních látek pro kalibraci přístrojů termické analýzy, které se uskutečnily v laboratořích vysokých škol, akademií věd či výzkumných ústavů v Čechách, ale také na Slovensku. Odborná skupina se dále podílela na organizování letních škol termické analýzy a ve spolupráci se slovenskými termoanalytiky na organizování konferencí o termické analýze – TERMANAL, kdy první ročník se uskutečnil v roce 1973 a následně se další opakovaly s tříletou periodou.

V odborné sekci zazněly dvě zvané přednášky významných odborníků z oblasti termické analýzy. Pozvání přijal prof. Peter Šimon (STU v Bratislavě, SR), který je předsedou sesterské pracovní skupiny pro termickou analýzu a kalorimetrii na Slovensku. Druhou zvanou přednášku přednesl prof. Jiří Málek (Univerzita Pardubice). Dále



bylo předneseno 7 odborných přednášek a vystaveno 16 plakátových sdělení, které byly zaměřeny na využití metod termické analýzy a kalorimetrie pro nejrůznější oblasti výzkumu. Právě pestrost těchto přednášek dokumentuje široké možnosti využití metod termické analýzy a kalorimetrie, neboť účastníci sekce měli příležitost posoudit využití těchto metod pro charakterizaci různých materiálů, pro sledování teplot fázových transformací či využití termomechanické analýzy pro studium krystalizace sklovitých materiálů. Zajímavou přednášku o tepelných kapacitách směsných oxidů v systému Bi-Ta-O přednesl prof. Jindřich Leitner. S praktickými informacemi a novinkami z oblasti „Multiple mode calorimetry (MMC) – a powerful combination of accelerating rate calorimetry (ARC) and differential scanning calorimetry (DSC)“ seznámil Dr. Ekkehard Füglein.

Na závěr lze konstatovat, že sekce termické analýzy a kalorimetrie byla odborným přínosem pro všechny účastníky, neboť umožnila nejen vzájemnou výměnu poznatků a zkušeností z oblasti termické analýzy a kalorimetrie, ale přispěla také k prohloubení kontaktů a navázání nové spolupráce mezi účastníky a tím samozřejmě k rozvíjení zájmu o termickou analýzu. Poděkování za finanční podporu sekce patří firmě NETZSCH-Gerätebau GmbH.

Věříme, že sekce byla úspěšná nejen po stránce organizační, ale i obsahové a že všichni účastníci budou vzpomínat na přátelskou atmosféru, která doprovázela všechny účastníky sjezdu po celou dobu jejich pobytu v Pardubicích. Na webových stránkách OSTA (www.vscht.cz/ach/osta) mohou zájemci o termickou analýzu najít informace o dalších akcích z této oblasti. Nejbližší bude „3rd Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference“ (TERMANAL 18), která se uskuteční ve Vysokých Tatrách ve dnech 27.6.–29.6.2011, přičemž hlavním organizátorem je „Pracovní skupina pro termickou analýzu a kalorimetrii na Slovensku“.

*Petra Šulcová,
předsedkyně Odborné skupiny termické analýzy ČSCH*

Odborná setkání

Desáté jubilejní Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků v Brně

Jihomoravská metropole v červnu letošního roku (23. a 24. 6.) byla pro fyzikální chemiky a elektrochemiky místem jubilejního X. Pracovního setkání (*10th Workshop of Physical Chemists and Electrochemists*). Na jeho organizaci se podílely dvě významné brněnské univerzity, Masarykova univerzita (MU) a Mendelova univerzita (MENDELU). Stejně jako v loňském roce se toto setkání konalo na Mendelově univerzitě v jedné z jejích aul moderního pavilónu Q. Záštitu nad konferencí převzali rektori obou univerzit, Prof. PhDr. Petr Fiala, Ph.D. a Prof. Ing. Jaroslav Hlušek, CSc. a děkani příslušných fakult, Doc. RNDr. Jaromír Leichmann, Ph.D. z Přírodovědecké fakulty MU a Prof. Ing. Ladislav Zeman, CSc. z Agronomické fakulty MENDELU.

Ohlédneme-li za předešlými ročníky, můžeme s radostí konstatovat, že zájem o tuto konferenci permanentně stoupá. Pokud se počet konferenčních příspěvků v předcházejících ročních pohyboval mezi čtyřicátkou až šedesátkou, pak v letošním roce dosáhl osmdesátky. Je možné, že k tomuto trendu přispívají i plenární přednášky přizvaných odborníků. Letos pozvání přijalo celkem šest významných českých vědců (Oldřich Dračka, Michael Heyrovský, Jiří Homola, Ivo Provazník, Oldřich Pytela a Vladimír Vetterl) z oboru fyzikální chemie i elektrochemie a z hraničních oborů, kde tyto disciplíny hrají důležitou roli (biofyzikální chemie, biofyzika, biochemie, molekulární biologie, bioelektrochemie, biomedicínská technika a bioinformatika). Přednáška profesora Oldřicha Dračky byla ukázkou návrhu a řešení Tafelovských závislostí pro elektroodový proces s přenosem více jak jednoho elektronu. Dr. Michal Heyrovský se ve své přednášce zabýval chováním a možnostem analýzy polyaminových kyselin na rtuťové elektrodě pomocí senzitivního katalytického chronopotenciometrického piků H. Přednáška profesora Jiřího Homoly dokumentovala optické biosenzory založené na povrchové plazmonové rezonanci (Surface Plasmon Resonance – SPR), které se staly důležitým nástrojem pro studium interakcí biomolekul a pro detekci různých analytů v oblastech, jako je bezpečnost potravin, lékařská diagnostika nebo životní prostředí. Kromě prezentace vybraných výsledků výzkumu SPR senzorů v Ústavu fotoniky a elektroniky v Praze byl hodnocen současný stav ve vývoji techniky snímačů SPR a byly diskutovány nové trendy v tomto oboru. Díky zajímavému příspěvku profesora Iva Provazníka jsme nahlédli do lékařského prostředí a seznámili se s možnostmi moderního bezdotykového záznamu elektrické aktivity srdce, který je založen na aplikaci napětově citlivých barviv (voltage sensitive dye – VSD) aplikovaných do zkoumané tkáně. Rychle reagující VSD umožňují použití fotodiodových detektorů nebo rychle reagujících digitálních fotoaparátů, které registrují změny

emitovaného fluorescenčního záření. S přednáškou „Substituční efekty – užitečný nástroj nebo překonaný koncept?“ se profesor Oldřich Pytela zamýšlel nad vlivem substituce na fyzikálně chemickou charakteristiku zkoumané sloučeniny a nad korelačními vztahy, které mohou tento substituční efekt nejlépe popsat. Prezentoval, jak byla Hammettova rovnice rozšiřována a jak byly vytvářeny nové modely apelující na rozsah přímé konjugace, vlivu sterického efektu a efektu substituentů v závislosti na struktuře studovaného derivátu. Ukázal, že do dnešní doby korelační vztahy, postihující substituční efekt, jsou velmi užitečným nástrojem pro hodnocení chemických a elektrochemických procesů. Poslední plenární přednáška se dotkla historie i současnosti elektrochemického výzkumu složek nukleových kyselin (NK). Již před 45 lety bylo zjištěno, že purinové a pyrimidinové deriváty NK mají mimořádně vysokou schopnost vytvářet na površích elektrod samo-uspořádané struktury (self assembled monolayer – SAM), čili podléhat tzv. dvoudimenzionální (2D) kondenzaci za vzniku kompaktního filmu. Velmi zajímavá byla diskuse o vlivu pH, teploty a morfologie elektrodových povrchů na vznik 2D filmů, o hnací síle stabilizující adsorbované vrstvy a o možnostech využití kondenzovaných filmů v oblasti biosenzorů.

Každým rokem je velká pozornost Pracovního setkání FCH a ELCH věnována studentům, zejména Ph.D. studentům, v tzv. Sekci mladých. Nárůst v počtu příspěvků znamenala i tato sekce, ve které letos jedenáct studentů prezentovalo a obhajovalo výsledky své práce v anglickém jazyce. Pětičlenná komise hodnotila jejich výkon a tři nejlepší studenti si odnesli věcné dary a diplomy. Na věcných darech se podílela i Česká společnost chemická, pobočka Brno. První místo obsadila Zuzana Barbieriková ze Slovenské technické univerzity v Bratislavě (Ústav fyzikální chemie a chemické fyziky, Fakulta chemické a potravinářské technologie), jejíž příspěvek se zabýval spektrální studií selenových derivátů 6-oxochinolinů v alkalickém prostředí (“Spectroscopic study of selenadiazoloquinolo-



Účastníci X. Pracovního setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků před pavilónem Q (MENDELU)

nes in alkaline media”). Druhým miestom se mohl pyšniť Marko Živanovič (Biofyzikálny ústav AV ČR, v.v.i.), ktorý čiastočne navazoval na plenárnu prednášku Dr. Heyrovského (“Catalytic hydrogen evolution of polyaminoacids on mercury electrode”). Tretí príčku najlepšej prezentácie v Sekcii mladých pripadla Lence Škantárové z Univerzity P. J. Šafárika v Košiciach (Ústav analytické chemie, Prírodovedecká fakulta), ktorá účastníky konferencie seznámila s možnosťami depozície nanokrystalického striebra na povrch parafínom impregnovanej grafitovej elektrody (“Preparation of silver nanocrystalline layers by the electrochemical deposition”). U týchto, nanostriebrom modifikovaných, grafitových elektrod bola diskutovaná široká oblasť bioanalytických, klinických a farmaceutických aplikácií, zahŕňajúcej nukleové kyseliny, proteíny, liečiva i látky životnému prostrediu škodlivé.

Vybraná komise hodnotila i plakátová sdelenia. Pro rychlejší a lepší orientáciu predstavovaného posteru proběhla krátká prezentace autora, popř. autorů posteru. Tento způsob prezentace v podvečer při popíjení dobrého moravského vína byl přijat s nadšením. Diskuse byla bohatá a i autoři plakátového sdelenia předvedli značnou dávku kreativity, dobré komunikace a postřehu. Nejlépe hodnocené postery pocházely z Ústavu biomedicínského inženýrství Fakulty elektrického inženýrství a komunikací VUT v Brně a Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

Abstrakty všech příspěvků jsou v anglickém jazyce uvedeny ve sborníku (306 stran, ISBN 978-80-7375-396-2) a mají rozšířenou podobu (2–5 stran). Většina z nich je doplněna barevnými obrázky či grafy. Součástí sborníku je i CD. Sborník příspěvků odpovídá kritériím pro hodnocení VaV v kategorii „Příspěvek do sborníku“, navíc, jeho obsah bude též publikován v časopise Journal of Biochemical Technology: (<http://jbt.biodb.info/Authorguidelines.html>).

Organizátoři touto cestou děkují všem sponzorům za podporu, která umožnila pořídit tuto, již tradiční, akci: ANTON PAAR spol. s r.o., ENVINET spol. s r.o., CHROMSERVIS spol. s r.o., MANEKO spol. s r.o., MERCK spol. s r.o., METROHM spol. s r.o., PRAGOLAB spol. s r.o., RADANAL spol. s r.o., 2-THETA spol. s r.o., TRIGON PLUS spol. s r.o., též ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ (pobočka Brno). Pracovní setkání bylo podpořené výzkumnými projekty INCHEMBIOL, MANIMEL, NANOSEMED, COST a ESF Evropské unie. Mediálním partnerem byl Český rozhlas stanice Leonardo.

Letošní pracovní setkání se konalo v době konání mistrovství světa ve fotbale, a proto vznikla určitá asociace výzkumného a fotbalového týmu. Platí i ve vědecké branži: vždy s týmem dobrých hráčů se to lépe táhne. Pod tímto dojmem byl vytvořen slogan X. Pracovního setkání: **Krásná je vědecká debata, která rodí nové myšlenky, ještě krásnější je spolupráce, která tyto myšlenky realizuje.**

Na dvoudenní úspěšné jednání s bohatou diskusí navazovala Letní škola elektrochemie, která zájemcům poskytla dopolední přednášky a odpolední názorné školení u jednotlivých přístrojů. Součástí Letní školy je edice studijního materiálu v podobě skript. Sborník X. Pracovního

setkání spolu s fotografiemi i tato skripta budou uvedeny na webovské adrese: <http://www.labifel.byethost24.com/>. X. Pracovní setkání i IV. Letní škola poskytla nové podněty a nové nápady pro další vědecko-výzkumnou práci v oblasti chemických a biologických věd a vůbec ve všech oblastech, v nichž fyzikální chemie a elektrochemie hraje podstatnou roli.

Libuše Trnková a René Kizek

53. zjazd Pol'skej chemickej spoločnosti a Spoločnosti inžinierov a technikov chemického priemyslu

V dňoch 14.–18. septembra 2010 sa v Gliwiciach konal 53. zjazd PTChem-SITPChem pod heslom „Život, to je chémia“. Ako každá takáto udalosť, aj táto vrcholná udalosť v živote chemikov v Poľsku, mal zjazd slávnostný charakter: deň pred otvorením sa konalo Valné zhromaždenie členov PTChem, ktoré vytýčilo hlavné smery práce pre nasledovné obdobie charakterizované najmä prípravami na Medzinárodný rok chémie 2011.

Zjazd otvoril svojim príhovorom predseda PTChem prof. B. Buzsewski. Po slávnostnom otvorení zjazdu predsedu organizačného výboru prof. dr. Krzysztof Walczak privítal oficiálnych hostí z regionálnych štruktúr, sponzorov a zástupcov pozvaných chemických spoločností. Českú chemickú spoločnosť zastupoval prof. RNDr. Jiří Berek, DrSc. a Slovenskú chemickú spoločnosť doc. Ing. Viktor Milata, DrSc. Ich príhovor k plénu v materských jazykoch zožal potlesk. Nasledoval príhovor čestného hosťa – prezidenta EUChemS prof. Luisa A. Ora, ktorý pozdrazil toto rokovanie, zaželal mu úspešný priebeh a vyzdvihol práve sa blížiaci Medzinárodný rok chémie 2011.

Po krátkej prestávke prof. Oro predniesol úvodnú plenárnu prednášku s názvom: Cationic Iridium Triisopropylphosphine complexes: From Organometallic Processes to Catalysis“. Bola v nej veľmi podrobne rozoberaná štruktúra irídiových komplexov, ktoré vznikajú v prítomnosti acetonitrilu a trizopropylfosfinu, dokážu po inzercii etylénu do ligandovej sféry redukovať ho na etán. Podrobne boli rozobrané rozdiely s analogickými komplexami i ostatných platinových kovov, ako aj adícia alkinov, ktorá vedie nie k očakávanému alkinu či alkinu, ale k diméru alkinu. Prednáška poukázala na spojitosť anorganickej a organickej chémie a využitie anorganických komplexov irídia v organickej chémii.

Po nej nasledovalo odovzdanie cien a medailí PTChem: Medaily M. Skłodowskej-Curie (prof. Dr. A. Amann, Rakúsko), Medaily W. Kemuli (prof. Brzózka, Varšava), Medaily S. Kostanieckiego (prof. A. Lipkowski, Varšava), Medaily J. Zawadzkiego (prof. J. Sadlejová, Varšava), Medaily I. Mościckiego (prof. Zbigniew J. Florjańczyk) a Medaily J. Harabaszewskiego, ktorú obdržal prof. RNDr. Ján Čípera z Univerzity Karlovej v Prahe.



Prof. Milata a prof. Berek zdraví jménem České a Slovenské chemické společnosti Sjezd polských kolegů

Tieto ocenenia obdržali viacerí známi poľskí chemici za svoj príspevok ku chémii, čím bola ocenená ich doterajšia práca. Veľmi dobre a hlavne povzbudzujúco pôsobilo následné odovzdávanie cien mladým poľským chemikom za ich účasť v rôznych súťažiach. Potom sa rokovanie zjazdu rozdelilo do sekcii a záver dňa bol prezentáciou posterov a umocnený organovým koncertom v Katedrále sv. Petra a Pavla.

Zjazdu sa zúčastnilo približne 550 účastníkov, čo je na poľské pomery nízka účasť, ale treba uviesť, že zjazdu predbiehali veľké medzinárodné podujatia ako Kongres EUChemS v Norimberku a množstvo kvalitných špecializovaných poľských konferencií. Bolo prednesených 8 plenárnych prednášok, viac ako 150 prednášok v 11 odborných sekciách a približne niekoľko stoviek posterov bolo prezentovaných počas zjazdu. Tradične bohatá bola prezentácia poľských firiem. Treba povedať, že v meste, o ktorom pochádzajú prvé správy z roku 1276, sa narodil dr. Oscar Tropolowitz, spoločník Paula C. Beiersdorfa, majiteľa výskumného laboratória, v ktorom dr. Isaac Lifschütz objavil Eucerit – emulgátor na svete prvého kozmetického krému NIVEA (lat. *nix*, *nivis* biely ako sneh).

Autori tohto článku sa zúčastnili poľského zjazdu na základe dlhodobej dohody medzi Poľskou, Slovenskou a Českou chemickou spoločnosťou, podľa ktorej na národné zjazdy pozývajú zástupcov susedských spoločností a hlavne vybraných študentov – víťazov významných národných súťaží. Za českú stranu sa konferencie zúčastnil Mgr. Jakub Hraníček (Katedra analytické chémie Prírodovedecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze), víťaz súťaže o cenu firmy Shimadzu 2009, Ing. Štěpán Eichler (Ústav analytické chémie VŠCHT Praha) – víťaz súťaže o cenu firmy Merck 2010 a Mgr. Robert Betík (Katedra organickej chémie Prírodovedecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze) – víťaz súťaže o cenu firmy Sigma-Aldrich 2009. Za Slovensko sa zúčastnila víťazka súťaže Shimadzu 2010 Mgr. Miroslava Halašiová (Katedra analytickej chémie PFUK v Bratislave) a Mgr. Ján Petrovaj (Katedra analytické

kej chémie UPJŠ v Košiciach). S potešením možno konštatovať, že ich príspevky na tomto fóre dôstojne reprezentovali chémiu v Čechách a na Slovensku. Vzhľadom k dokonalnej organizácii a príjemnej atmosfére sa možno už dnes tešiť na 54. zjazd našich poľských kolegov, ktorý sa má konať v budúcom roku v Lubline.

Viktor Milata a Jiří Berek

42. ročník Mezinárodní chemické olympiády 19. – 28. 7. 2010, Tokyo, Japonsko



Mezinárodní chemická olympiáda pokračovala letošným 42. ročníkom na tokijské univerzite Waseda ve dňoch 19. – 28. 7. 2010. Reprezenační čtveřice gymnazistů byla vybrána tradičně po Národním kole (letos na VČHT Praha, viz Chem. Listy 104, 2682–283 (2010)) a dvou přípravných soustředěních. Nominováni byli:

Ondřej Háek, student 2. ročníku Gymnázia a SOŠ v Hořicích,

Ondřej Henych, student 4. ročníku Gymnázia v Liberci v Jeronýmově ul.,

František Petrouš, student 2. ročníku Gymnázia Jírovceva v Českých Budějovicích,

Pavel Švec, student 4. ročníku Gymnázia Jírovceva v Českých Budějovicích.

Spolu se studenty tvořili český tým ještě dva mentoři, vedoucí delegace RNDr. Petr Holzhauser, Ph.D. z VŠCHT Praha a RNDr. Eva Muchová, Ph.D. z PČF UK v Praze. Za zmínku stojí účasť hned dvoch študentů z českobudějovického gymnázia v Jírovcevě ulici. Opravdu nebyvá zvykem, aby se do reprezentačního družstva probojovali hned dva študenti, svedčí to o dlohouleté tradici ChO a jednoznačné podpore ze strany učitelů chémie i vedení na této škole.

Slavnostní zahájení v aule tokijské univerzity odrážalo výraznou japonskou kulturu a bylo umocněno účastí členů císařské rodiny jeho výsosti prince Akišino a jeho choti princezny Akišino. Mentoři pak odešli zkontrolovat pripravenost laboratoří a študenti odjeli na exkurzi. Za zmínku stojí to, že jakýkoľiv pohyb mimo klimatizované prostory byl značně nepříjemný, pretože v Japonsku právě probíhala, podobně jako v Evropě, vlna veder. Teploty byly opravdu úctyhodné, japonské souostroví prodělalo vlnu třiceti po sobě jdoucích tropických nocí, kdy teplota neklesla pod 30 °C! Po kontrole laboratoří byli mentoři odvezení na druhou stranu tokijského zálivu, a v izolaci přeložili úlohy do národních jazyků.

V první části soutěže museli študenti prokázat svoje praktické dovednosti. První úloha, syntetická, představovala aromatizaci Hantzschova esteru peroxohydrátem močoviny. Další dvě úlohy byly analytické, úkolem bylo kolorimetrické stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vzorku simulujícím



Český tým během slavnostní večeře v Jokohamě. Nahoře zleva: František Petrouš, Eva Muchová, Pavel Švec, Petr Holzhauser; dole zleva: Ondřej Hák, Shiori Sawasaka (guide našeho týmu), Ondřej Henych

rudu železa a koloidní titrace spolu s kvalitativní analýzou polymerů vzájemnými reakcemi.

Po jednodenní relaxaci v rytmu japonské kultury a vědy na studenty čekala teoretická část čítající 9 úloh. Témata obsahovala např. analytické výpočty týkající se chemické spotřeby kyslíku, výpočty vibračních stavů molekul či studium komplexačních rovnováh kalixarenů pomocí dynamické NMR. Asi nejhezčí úloha se týkala odbourávání a biosyntézy tetrodotoxinu, účinného jedu japonské pochoutky – ryby Fugu (úlohu pro ilustraci uvádíme). Celkově lze letos teoretické úlohy hodnotit jako náročnější na čas a přesnost velkého objemu rutinních výpočtů. Přes vysokou konkurenci 267 studentů ze 68 zemí

světa si s úlohami naši studenti poradili opravdu dobře, celková úspěšnost našeho týmu byla 88 %. Soutěžní úlohy stejně jako přípravné úlohy je možné nalézt na stránkách www.icho2010.org.

V Japonsku se účastníci přírodovědné soutěže nevěnovali pouze molekulám, ale stihli se také podívat do centra Tokya, vyzkoušet si judo či navštívit tradiční japonské chrámy. Studenti se s mentory znovu setkali u slavnostní večeře uspořádané v tokijské čtvrti Jokohama. Všichni společně netrpělivě očekávali nejdůležitější okamžik soutěže – slavnostní vyhlášení a udílení medailí, které proběhlo ve slavnostní síni univerzity Waseda.

Naši studenti si letos v soutěži vedli mimořádně úspěšně, opět získali čtyři medaile, a to:

Ondřej Hák	zlatá medaile
František Petrouš	zlatá medaile
Pavel Švec	stříbrná medaile
Ondřej Henych	stříbrná medaile

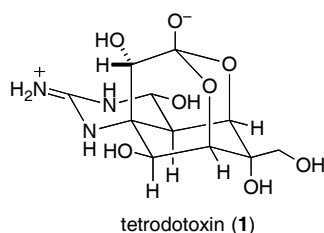
Tento výsledek je opravdu mimořádný, nejlepší v historii samostatné České republiky. Od roku 1993 (včetně letošního) získala ČR celkem 10 zlatých medailí, ale letos poprvé dvě najednou. Ještě cennější je tento úspěch proto, že oba zlatí medailisté byli studenty teprve 2. ročníku (drtivá většina účastníků je o rok, většinou však o dva roky starší) a mají možnost se IChO účastnit ještě dvakrát!

Absolutním vítězem soutěže se stal Xianghang Shangguan z Číny a tento stát také jako jediný získal 4 zlaté medaile. Naším studentům patří dík a uznání za vynikající reprezentaci České republiky s přáním, že budou podobně úspěšní i při studiu na vysoké škole a na Mezinárodní chemické olympiádě v roce 2011 v turecké Ankaře.

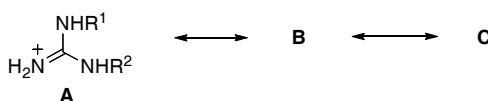
Petr Holzhauser, předseda ÚK ChO

Úloha č. 7 ze 42. IChO: Vznik H_2 mezi hvězdami

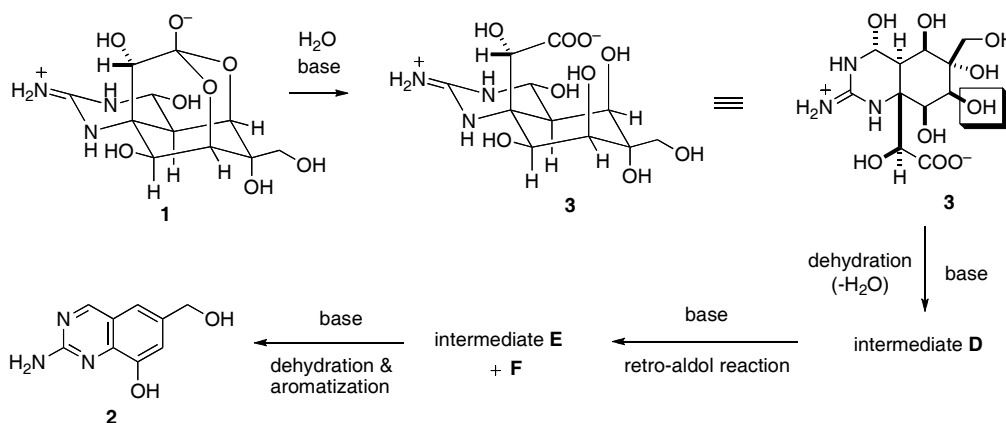
Některé druhy ryby *Fugu* jsou v Japonsku ceněny jako vynikající delikatesa. Vzhledem k tomu, že vnitřnosti ryby (zejména vaječníky a játra) obsahují účinný jed (tetrodotoxin), jsou otravy rybou běžné. Studie tetrodotoxinu se datují od začátku 20. století, chemická struktura byla stanovena v roce 1964.



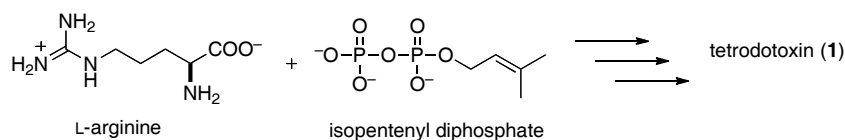
- a) Guanidinová skupina v tetrodotoxinu je silně bazická. Guanidiniový ion vznikající protonizací guanidinové skupiny je totiž stabilizován rezonancí. Nakreslete dvě rezonanční struktury **B** a **C**.



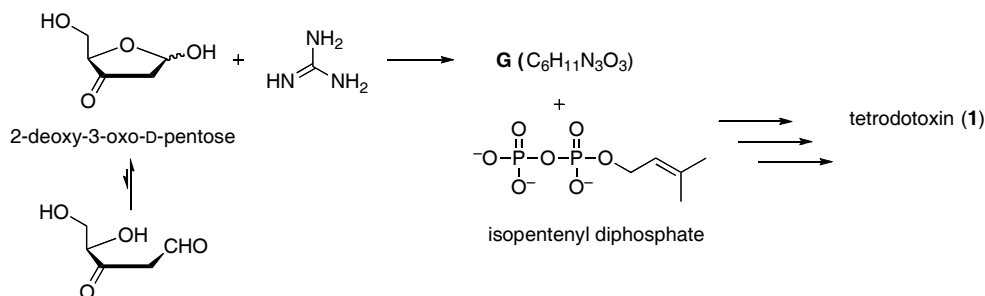
- b) Během studia struktury tetrodotoxinu byla provedena řada derivatizačních reakcí. Působením ethanolického roztoku hydroxidu draselného na tetrodotoxin (**1**) za tepla vzniká chinazolinový derivát (**2**). Reakční mechanismus může být popsán následovně. Nejprve je tetrodotoxin hydrolyzován na karboxylát (**3**). Pak je hydroxyl označený rámečkem odstraněn eliminací působením báze a vzniká meziprodukt **D**. Retro-aldolovou reakcí (aldolovým štěpením) se v **D** štěpí vazba uhlík-uhlík a vznikají meziprodukty **E** a **F**. Konečná dehydratace a aromatizace **E** poskytuje chinazolinový derivát **2**. Napište strukturální vzorce meziproduktů **D**, **E** a **F**.



- c) Přestože biosyntéza tetrodotoxinu není zcela objasněna, předpokládá se, že může vycházet z L-argininu a isopentenylidifosfátu. V molekule tetrodotoxinu zakroužkujte v odpovídném archu všechny uhlíky, u kterých předpokládáte, že pocházejí z molekuly L-argininu.



- d) V roce 1990 byla navržena alternativní cesta biosyntézy tetrodotoxinu. Kondenzací 2-deoxy-3-oxo-D-pentose a guanidinu vzniká meziprodukt **G** (sumární vzorec $C_6H_{11}N_3O_3$), ve kterém je guanidinová skupina součástí cyklu. Tetrodotoxin pak vzniká biosyntézou z meziproduktu **G** a isopentenylidifosfátu. Napište strukturální vzorec meziproduktu **G** včetně stereochemie.



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 adrese <http://konference.drasar.com>. 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.

Členská oznámení a služby

Noví členové Společnosti

Bürglová Kristýna, studující, VŠCHT Praha
 Cardová Lenka, studující, VŠCHT Praha
 Číhalová Sylva, studující, PřF UK Praha
 Čmejlová Kateřina, studující, VŠCHT Praha
 Dohnal Petr, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Dymičová Marie, studující, VŠCHT Praha
 Eigner Václav, Bc., studující, VŠCHT Praha
 Eichler Štěpán, Bc., studující, VŠCHT Praha
 Exnerová Milena, Bc., ÚMCH AV ČR v.v.i. Praha
 Fargašová Ariana, Bc. Studující, PřF UP Olomouc
 Ginterová Pavlína, Mgr., studující, PřF UP Olomouc
 Hakenová Markéta, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Hejnová Monika, studující, PřF UK Praha
 Hessler Filip, Mgr., studující, PřF UK Praha
 Hidasová Denisa, studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Hlinčík Tomáš, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Holan Martin, Ing., studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Horák Radim, studující, Univerzita Pardubice
 Hrádková Petra, studující, VŠCHT Praha
 Hrbek Vojtěch, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Hrstková Pavlína, studující, VŠCHT Praha
 Chlebek Jakub, Mgr., studující, FaF UK Hradec Králové
 Chudíková Naděžda, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Jandušík Tomáš, studující, Gymnázium Praha 9
 Josefík František, Ing., studující, Univerzita Pardubice
 Káčerová Sandra, Bc., studující VŠCHT Praha
 Kalachová Kamila, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Kamlar Martin, studující, PřF UK Praha
 Karlíková Martina, studující, PřF UP Olomouc
 Kelbichová Vendula, Bc., studující, VŠCHT Praha
 Khan Muhamad Shamsul Azim, studující, PřF MU Brno
 Kocík Jaroslav, studující, Univerzita Pardubice
 Kolman Viktor, Ing., studující, PřF MU Brno
 Kostelanská Marta, Ing., VŠCHT Praha
 Kotek Vladislav, Bc., VŠCHT Praha
 Kouřimská Lenka, Ing., Dr., ČZU Praha
 Krajčová Anna, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Krasulová Jana, Mgr., studující, ÚOCHB AV ČR Praha
 Krtková Veronika, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Kubíčková Eva, Bc., VŠCHT Praha
 Kukutschová Jana, Mgr., Ph.D., VŠB Ostrava
 Malachová Alexandra, Ing., studující, VŠCHT Praha

Martínek Marek, studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Martiníková Simona, Bc., studující, PřF OU Ostrava
 Mihulová Miroslava, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Mikšátková Petra, Mgr., VŠCHT Praha
 Mináriková Eva, Bc., studující, PřF UP Olomouc
 Mucha Marek, Bc., studující, PřF OU Ostrava
 Opekar Stanislav, Mgr., studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Paleček Emil, Prof. RNDr., DrSc., Biofyzikální ústav AV ČR v.v.i. Brno
 Palůchová Markéta, studující, VŠCHT Praha
 Pánek Jan, Mgr., PRIVAMED a.s. Plzeň
 Polák Benedikt, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Pospíšková Kristýna, Mgr., studující, PřF UP Olomouc
 Přeck Jan, studující, VŠCHT Praha
 Přinosilová Šárka, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Remeš Marek, Bc., studující, PřF UK Praha
 Řeřichová Jana, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Schimer Jiří, Bc., studující, PřF UK Praha
 Siver Martin, Bc., studující, PřF UP Olomouc
 Stančev Stančo, Ph.D., ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Svoboda Pavel, doc. RNDr., CSc., MFF UK Praha
 Šádek Vojtěch, Ing., studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha
 Šafránková Renata, Mgr., PřF UJEP Ústí nad Labem
 Šilha Tomáš, Mgr., studující, PřF UP Olomouc
 Šístík Pavel, Mgr., FN Ostrava
 Šípková Anna, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Štibingerová Iva, studující, VŠCHT Praha
 Šváb Marek, Ing., Ph.D., VŠCHT Praha
 Švec Jan, Mgr., studující, PřF MU Brno
 Švidrnoch Martin, studující, PřF UP Olomouc
 Tenkrát Daniel, Ing., Ph.D., VŠCHT Praha
 Tunturovová Adéla, studující, VŠCHT Praha
 Urbanová Jana, Ing., studující, VŠCHT
 Urbanová Klára, RNDr., studující, PřF UK Praha
 Valenzová Kateřina, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Vecka Marek, RNDr., Ph.D., 1. LF UK Praha
 Vepříková Zdenka, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Vlasáková Růžena, Ing., ZENTIVA k.s. Praha
 Wahab Mohamed Abdul, Ph.D., ÚFCH J.H. AV ČR v.v.i. Praha
 Zachariášová Milena, Ing., studující, VŠCHT Praha
 Zákostelná Barbora, Mgr., studující, PřF UK Praha
 Zítek Pavel, Ing., Plzešský Prazdroj Plzeň
 Zážek Petr, Mgr., studující, ÚOCHB AV ČR v.v.i. Praha

Zákony, které ovlivní život chemiků

254/2010 Sb. Vyhláška, kterou se stanoví seznam vinařských podoblastí, vinařských obcí a viničních tratí
 246/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 464/2005 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na měřidla
 236/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva průmyslu a obchodu č. 92/1999 Sb., kterou se stanoví způsob označování textilních výrobků údaji o složení materiálu, ve znění pozdějších předpisů
 235/2010 Sb. Vyhláška o stanovení požadavků na čistotu a identifikaci přídatných látek
 229/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva

průmyslu a obchodu č. 262/2000 Sb., kterou se zajišťuje jednotnost a správnost měřidel a měření, ve znění vyhlášky č. 344/2002 Sb.
 208/2010 Sb. Nařízení vlády o technických požadavcích na pyrotechnické výrobky a jejich uvádění na trh
 204/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva průmyslu a obchodu č. 345/2002 Sb., kterou se stanoví měřidla k povinnému ověřování a měřidla podléhající schválení typu, ve znění pozdějších předpisů
 201/2010 Sb. Nařízení vlády o způsobu evidence úrazů, hlášení a zasílání záznamu o úrazu

179/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 137/2006 Sb., o veřejných zakázkách, ve znění pozdějších předpisů, a některé další zákony
 175/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 396/2004 Sb., o postupech, obsahu a formě informace o výskytu nebezpečných nepotravinářských výrobků
 172/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), ve znění pozdějších předpisů
 170/2010 Sb. Vyhláška o bateriích a akumulátorech a o změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů
 159/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 563/2004 Sb., o pedagogických pracovnicích a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, zákon č. 227/2009 Sb., kterým se mění některé zákony v souvislosti s přijetím zákona o základních registrech, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů
 158/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 227/1997 Sb., o nadacích a nadačních fondech a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů (zákon o nadacích a nadačních fondech), ve znění pozdějších předpisů
 146/2010 Sb. Zákon o označování a sledovatelnosti výbušnin pro civilní použití
 136/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 120/2002 Sb., o podmínkách uvádění biocidních přípravků a účinných látek na trh a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů
 133/2010 Sb. Vyhláška o požadavcích na pohonné hmoty, o způsobu sledování a monitorování složení a jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci (vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot)
 130/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 4/2008 Sb., kterou se stanoví druhy a podmínky použití přídatných látek a extrakčních rozpouštědel při výrobě potravin
 112/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 79/2007 Sb., o podmínkách provádění agroenvironmentálních opatření, ve znění pozdějších předpisů
 106/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 1/2008 Sb., o ochraně zdraví před neionizujícím zářením
 102/2010 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 326/2004 Sb., o rostlinolékařské péči a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů
 88/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 173/1997 Sb., kterým se stanoví vybrané výrobky k posuzování

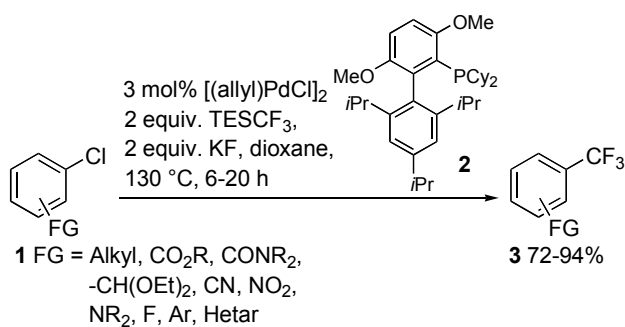
shody, ve znění pozdějších předpisů
 78/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 79/2007 Sb., o podmínkách provádění agroenvironmentálních opatření, ve znění pozdějších předpisů
 73/2010 Sb. Vyhláška o stanovení vyhrazených elektrických technických zařízení, jejich zařazení do tříd a skupin a o bližších podmínkách jejich bezpečnosti (vyhláška o vyhrazených elektrických technických zařízeních)
 68/2010 Sb. Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci
 61/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění vyhlášky č. 341/2008 Sb., a vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů
 60/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 468/2003 Sb., o stanovení vzorce pro výpočet extraktu původní mladiny před zakvašením a metodách určení extraktu původní mladiny
 53/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 35/2007 Sb., o technických podmínkách požární techniky
 49/2010 Sb. Úplné znění zákona č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o posuzování vlivů na životní prostředí), jak vyplývá z pozdějších změn
 35/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška Českého báňského úřadu č. 22/1989 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a při dobývání nevyhrazených nerostů v podzemí, ve znění pozdějších předpisů, a vyhláška č. 659/2004 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu v dolech s nebezpečím důlních otřesů, ve znění vyhlášky č. 282/2007 Sb.
 29/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 209/2004 Sb., o bližších podmínkách nakládání s geneticky modifikovanými organismy a genetickými produkty, ve znění vyhlášky č. 86/2006 Sb.
 28/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 323/2004 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o vinohradnictví a vinařství, ve znění vyhlášky č. 437/2005 Sb.
 17/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 205/2009 Sb., o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší
 16/2010 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 330/2006 Sb., o uveřejňování vyhlášení pro účely zákona o veřejných zakázkách

Anglické okénko, horké novinky z chemie

Trifluoromethylarenes – Catalytic and from Aryl Chlorides

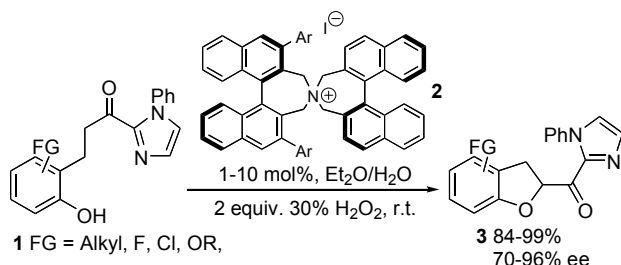
The introduction of the trifluoromethyl group in the arene nucleus, which is important for the activity of many pharmaceuticals and agrochemicals, is not easy to achieve. The Buchwald group reported now a direct method to synthesize trifluoromethylarenes **3** catalytically from cheap and readily available chloroarenes **1**. While Ruppert's reagent Me_3SiCF_3 , widely applied as a nucleophilic

trifluoromethyl source in organic chemistry, was unsuitable for the present trifluoromethylation, the homologous Et_3SiCF_3 proved to be much more effective. Using the complex generated from the allylpalladium chloride dimer and BrettPhos **2** as the catalyst and KF as an activator for the silane allowed the synthesis of a large number of trifluoromethylarenes displaying a wide variety of functional substitution patterns in good to excellent yields from aryl chlorides. [Science 328, 1679 (2010)].



Asymmetric Oxidative Iodite-Catalyzed Cyclizations

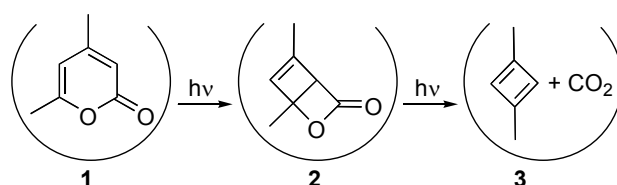
Currently applied iodine-mediated or catalyzed methodology is based mostly on hypervalent iodo compounds, such as iodobenzene diacetate, the Dess–Martin periodinane or related compounds. Ishihara and coworkers found now that catalytic amounts of quaternary ammonium iodides in the presence of cheap and environmentally benign hydrogen peroxide suffice to transform β -(2-hydroxyphenyl) ketones **1** oxidatively to 2-acyldihydrobenzofurans **3**. The overall reaction proceeds most likely via initial oxidation of the iodide anion to the (hypo)iodite anion, which acts as the active catalyst for the oxidative cyclization. By using the chiral spiroammonium salts **2**, introduced earlier by Maruoka and coworkers, an asymmetric version was realized in good to excellent yields and enantioselectivities. [Science 328, 1376 (2010)].



The First Crystallographic Characterization of a Free Cyclobutadiene

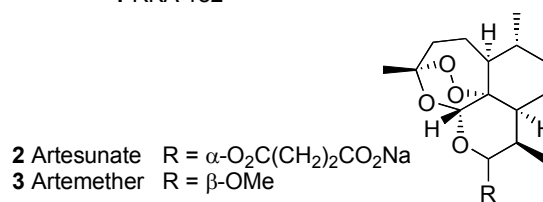
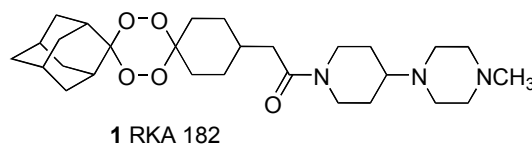
Cyclobutadiene as the prototype of an antiaromatic compound is one of the best studied conjugated molecules in organic chemistry with respect to its structure and electronic properties. This elusive molecule withstood so far all attempts to elucidate its structure directly in the solid state. Legrand, van der Lee and Barboiu succeeded now to crystallize 1,3-dimethylcyclobutadiene **3** and to characterize it and the stages of its formation by X-ray crystallography. Starting material was 4,6-dimethyl-2-pyrone **1**, which

was cocrystallized in a tetraguanidinium calixarenetetra-sulfonate host (depicted as a partial circle for clarity). The crystal structure of the complex **1** was determined. Photoirradiation of the crystal on the diffractometer led to Dewar- β -lactone intermediate **2**, whose crystal structure was also determined. On further irradiation encapsulated **2** decarboxylated to cyclobutadiene **3**. Surprisingly, two geometries were found for **3** under the generation conditions; 62.7 % of a square-planar form with a bond length of 1.46 Å and 37.3 % of a rectangular-bent form having bond lengths of 1.54 and 1.38 Å, respectively, and a deviation from planarity of 10.4°. [Science 329, 299 (2010)].



A New Highly Active Compound Against Malaria

The compound RKA 182 **1** having a rather uncommon 1,2,4,5-tetraoxane core motif is highly active against malaria, report O'Neill and coworkers. RKA 182 showed a two- to tenfold higher activity than Artesunate **2** or Artemether **3**, which are common medications against malaria. The compound was also active against cell isolates from patients, who were already resistant toward an Artemisinin-based treatment. Compared to **2** and **3** RKA 182 has a better bioavailability and metabolic stability in plasma. The compound can be synthesized in only four steps at large scale and is thus a good candidate for clinical trials. [Angew. Chem. 122, 5829 (2010)].



Ullrich Jahn

Zprávy

20 let vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Text „oslavného“ článku o 20leté existenci vydavatelství VŠCHT Praha jsem původně zamýšlela jako exaktní výčet dat a čísel okofeněný trochou úspěchů, psaný nezaujatou neutrální formou. Tedy tak, jak by se na zhodnocení vydavatelství technické chemické literatury slušelo a patřilo. Čím déle jsem však o textu přemýšlela, tím více jsem si uvědomovala, jak velmi úzké je mé sepětí s tímto pracovištěm – a nemohla jsem své ohlédnutí formulovat jinak, než osobní rekapitulací skutečností, které tvoří charakter vydavatelství VŠCHT Praha.

Zhruba před 20 lety došlo k zániku největšího nakladatelství technické literatury v tehdejší Československu – Státního nakladatelství technické literatury (SNTL), tzv. SENTINELU, jehož produkci bylo možné zakoupit, pamětníci si jistě vzpomenou, v kmenovém knihkupectví ve Spálené ulici. Co nebylo k dostání ve „Spálence“, jako by nebylo. Přesto, že SNTL vzniklo a působilo v éře minulého režimu, je třeba konstatovat, že jeho charakter byl poměrně apolitický. Součástí nakladatelství byla řada odborných redakcí, které *de facto* kopírovaly tehdejší zaměření fakult ČVUT a VŠCHT Praha.

Jednou z těchto odborných redakcí byla redakce chemická, která patřila mezi jednu z nejlepších v nakladatelství a byla vyhlášená vysokou odbornou úrovní a profesními nároky na své redaktory. Zásahu na tomto renomé měl bezesporu jeden z jejích prvních hlavních redaktorů Dr. Alexandr Schütz, fyzikální chemik, kterého jsem bohužel v této funkci již nepoznala, ale s jehož precizními, nikoli však samoučelnými redakčními přístupy a zásahy při zpracovávání odborných textů, zejména pak vysokoškolských učebnic, jsem se v redakci setkávala na každém kroku. Ne nadarmo se jeho a prof. Čestmíra Černého překlad Moorovy *Fyzikální chemie* stal doslova a do písmene biblí a standardem pro každého odborného redaktora-chemika.

Řemeslu odborné a po té samostatné odborné redaktorky jsem se „vyučila“ až po dvou letech tvrdé práce v redakci, kam jsem nastoupila po absolvování Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a po zhruba dvouleté praxi na tehdejší katedře anorganické chemie. Měla jsem pocit, že všechno umím a znám, ale opak byl pravdou. Teprve v redakci jsem pochopila, co to znamená pracovat s odborným textem po stránce jazykové, odborné, formální i technické. Redaktorům byl dáván obrovský prostor pro akvizici vlastních námětů i při jejich obhajování před redakční radou. Již tehdy nám byla svěřena velká míra samostatného rozhodování, ale současně i velká odpovědnost. Při setkáních s kolegy redaktory a autory jsme si mnohdy velmi bouřlivě třibili názory na určitou problematiku. Práce v redakci mě zcela pohltila. Ani na okamžik jsem nepochybovala o jejím smyslu a musím přiznat, že

ani po mnoha letech strávených v této branži mě pocit smysluplnosti naší práce neopustil.

Psal se rok 1990. Nakladatelství SNTL bylo pomalu ale jistě předurčeno k likvidaci a bylo zřejmé, že po vzoru zahraničních univerzit bude třeba vybudovat standardní vysokoškolská a univerzitní nakladatelství. Na některých vysokých školách sice existovala tzv. ediční střediska, ta však sloužila většinou k tisku merkantilů. Na VŠCHT Praha tomu nebylo jinak. Tehdy moje kolegyně, vynikající redaktorka Jindřiška Pochmanová, se kterou jsem od svého nástupu do nakladatelství sdílela jednu kancelář, původně absolventka katedry organické technologie, přijala nabídku od nového vedení VŠCHT Praha, aby vedla stávající Ediční středisko. Tehdy jsme začaly intenzivně přemýšlet o nové podobě ediční činnosti na naší *Alma mater*. Bylo zřejmé, že struktura Edičního střediska neodpovídá současným potřebám, zejména v souvislosti s komputizací vědeckovýzkumné a pedagogické činnosti, tvorbou a editováním vědeckých, výukových a dalších odborných textů. Zasluhou Ing. Pochmanové se zlepšila organizace i kontrola práce, autorsko-právní zázemí, redakční zpracovávání textů, způsob zadávání zakázek a řada dalších činností, které proměnila na profesionální standardy. VŠCHT Praha se v tu dobu stala jedním z průkopníků v oblasti elektronické sazby. Z tehdejšího výpočetního centra byli vyčleněni pracovníci, kteří měli za úkol zmapovat možnosti elektronické sazby, především pak matematické a chemické, jež svou obtížností patřily a dosud patří mezi nejsložitější. Ediční středisko se tehdy rozdělilo na dva hlavní úseky: vydavatelský, zahrnující i úsek sazby, a tiskárnu. Úsek elektronické sazby měl k dispozici nejmodernější počítačové vybavení, ovšem počátky nebyly vzhledem k náročnosti celého procesu jednoduché. Díky úsilí Ing. Pochmanové, systematické práci paní Blaženy Ostrýtové, která měla elektronickou sazbu na starosti, a odbornému zázemí z řad pracovníků VŠCHT Praha, začaly postupně spatřovat světlo světa první předlohy pro tisk v podobě „camera ready“. Ediční středisko převzalo vydávání časopisu *Chemický průmysl*, sazbu časopisu *Koroze a ochrana materiálu* vydávaného Asociací korozních inženýrů a v dalších letech i sazbu časopisu *Ceramics-Silikáty* vydávaného Nadačním fondem prof. Bárty.

V červenci roku 1993 Ing. Pochmanová z VŠCHT Praha odešla, aby okusila práci v komerčním prostředí, které ji stále více lákalo. Na její místo byl vypsán konkurz. Přesto, že jsem měla v tu dobu třetího syna a počítala, že ještě nějaký čas budu pracovat doma, tak jsem neodolala, do konkurzu se přihlásila a uspěla. Po celou dobu jsem totiž byla v úzkém kontaktu jak s úsekem vydavatelským, tak s pracovníky tehdejší tiskárny, která tvořila onen původní základ Edičního střediska. Redigovala jsem některé publikace a redakčně se podílela na vydávání časopisů. Měla jsem na koho navazovat, dobře jsem znala i prostředí školy a i nakladatelskou problematiku. Během prvního období mého působení prošlo Ediční středisko řadou trans-

formací i změně názvu, aby se nakonec v roce 1996 personálně posílilo a definitivně přejmenovalo na Vydavatelství VŠCHT Praha. Nový název mnohem lépe vystihoval činnost pracoviště, které se tak stalo čitelnější i pro širokou odbornou veřejnost. Tiskárna se rozhodnutím vedení školy od vydavatelství organizačně oddělila a nakonec v roce 2003 z důvodů ekonomických a personálních zanikla.

S odstupem času vnímám práci vydavatelství v několika rovinách. Na jedné straně jako řád a zachování a rozvíjení vysokých nakladatelských standardů, na straně druhé je to permanentní experiment, pro práci nezbytný entuziasmus a v neposlední řadě štěstí. Jistému řádu a ochotě převzít odpovědnost za odvedenou práci jsem se naučila v chemické redakci, experimentu mě naučilo studium a práce v laboratořích naší vysoké školy, entuziasmus, ten mám zřejmě vrozený – a pokud jde o štěstí, tak to byl dar. Měla jsem kolegy i spolupracovníky uvnitř i vně naší vysoké školy, kteří můj život lidsky i profesně obohatili a bez nichž by moje práce zůstala pouze na úrovni snů.

Vydavatelství VŠCHT Praha si během svého 20letého působení získalo jisté mimořádné postavení v odborných kruzích, mezi akademickými, ale i komerčními nakladateli. Dnes je největším vydavatelstvím odborné, vysokoškolské a vědecké prochemicky orientované literatury v České republice a podle velkého zájmu o naši produkci u slovenských kolegů – i na Slovensku. V září tohoto roku jsme s nakladatelstvím ČVUT slavnostně otevřeli společně univerzitní knihkupectví technické literatury v Národní technické knihovně v areálu technických vysokých škol v Dejvicích.

Sen se stal skutečností. V rovině nakladatelské se nám daří vydávat jak původní, tak překladovou literaturu – monografie, učebnice, výkladové slovníky, sborníky z domácích i mezinárodních konferencí. Pod záštitou Učené společnosti České republiky jsme otevřeli v tomto roce novou edici *Osobnosti české vědy*. V září vyšla v češtině i v angličtině první publikace této edice s názvem *Život s vědou, 1939–2009* k počtě devadesátých narozenin významného českého pedagoga, vědce a absolventa VŠCHT Praha prof. Arnošta Reiseru. Na našem kontě je přes 500 vydaných titulů, což se může na první pohled zdát málo, ale s ohledem na úzké oborové zaměření a personální omezení je to číslo úctyhodné. Dokázali jsme svou produkci úspěšně vyplnit prázdnou niku na našem knižním trhu. V rovině experimentální – díky spolupráci s předními chemickými informatiky a programátory na řadě domácích a mezinárodních projektů, se naše vydavatelství stalo prvním a dosud jediným vydavatelstvím, které přes 90 % své produkce vydává souběžně v tištěné i elektronické podobě. Stojíme za takovými projekty, jako jsou například volně přístupný portál *Elektronických studijních opor* (ESO) – hojně navštěvovaný nejen studenty a pedagogy VŠCHT Praha, ale i širokou veřejností, výuková aplikace pro procvičování anorganické a organické chemie *Elektronické chemické opory* (ECHO), kterou využívají

jak středoškoláci, tak studenti vysokých škol s chemickým zaměřením, zavádíme moderní vizualizační technologie do výuky chemie a jí příbuzných oborů. Míříme stále dál ve snaze popularizovat výuku chemie a přilákat tak zájemce o studium přírodovědných a technických oborů. Mohla bych ještě dlouho vyjmenovávat naše nakladatelské i technické úspěchy, získaná ocenění, účast na mezinárodních knižních veletrzích..., ovšem i sen, byť splněný, má své reálné limity. Jako ostatně všichni, jsme i my finančně i personálně determinováni.

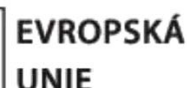
Finanční omezení, která se budou pravděpodobně ještě více prohlubovat, řešíme kooperací s vybranými velkými nakladateli, abychom snížili náklady na tisk. Utlumujeme tisk skript a vydáváme je pouze v elektronické podobě (s možností individuálního výtisku). Složitější situaci však vidím v oblasti personální. Jsou totiž profese, které téměř zanikly. Mezi ně patří i odborní redaktori s původním vzděláním v technickém či přírodovědném oboru se schopností text jazykově, odborně, formálně i technicky upravit a připravit pro zlom. S koncem SNTL přestaly pracovat i odborně profilované redakce. Někteří redaktori z oboru odešli, další již svoji práci nevykonávají. Zanikla tak líheň knižních odborných redaktorů-editorů, kterými každé zahraniční nakladatelství disponuje. Tuto skutečnost se snažíme, ovšem velmi obtížně, napravovat. Máme v tomto směru velkou oporu v excelentní redakce-editorce Dr. Evě Julákové, která rediguje řadu námi vydávaných titulů a společně vyhledáváme a „dovzděláváme“ potenciální spolupracovníky.

Co dodat na závěr. Součástí každé prestižní vysoké školy je vlastní vydavatelství. Jeho posláním je šířit intelektuální potenciál vysoké školy, rozvíjet vzdělanost a samostatný úsudek. Prostředí, ve kterém působíme, je charakteristické vzájemnou propojeností akademické obce, z jejichž řad pocházejí autoři, editoři i čtenáři. Nepůsobíme však jen v rámci akademického světa, ale svou produkcí jej propojujeme s širokou veřejností, a to nás výrazně odlišuje od komerčních nakladatelů.

Chceme i nadále důstojně plnit naše poslání, nepodléhat tlakům a zachovávat profesionální přístup. A k našemu jubileu si přejeme hlavně mnoho čtenářů, dobré náměty i vynikající autory, spoustu dobrých nápadů a energie k jejich plnění.

Nakonec bych ráda poděkovala svým kolegyním a kolegům Markétě Poduškové, Iloně Bártlové, Petře Pohůnkové, Ladislavu Hovorkovi, Janu Žaludovi, Ing. Jiřímu Znamenáčkovi, Mgr. Miroslavu Šimkovi, Ing. Petru Čechovi a Petru Sívákovi, kteří dobrou pověst nakladatelství vytvářejí svou spolehlivou, profesionálně i lidsky kvalitní prací.

Eva Dibuszová
vedoucí Vydavatelství VŠCHT Praha
<http://vydavatelstvi.vscht.cz>



Projekt POPUCH – Popularizace chemie na středních školách

Na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze se v březnu 2010 rozeběhl projekt POPUCH, který má za cíl popularizovat vědu a techniku na pražských středních školách a motivovat žáky SŠ studovat technické či přírodovědné obory. S ohledem na zaměření této školy se projekt orientuje zejména na chemii a jí příbuzné obory.

Projekt je zahrnuje řadu aktivit. První z nich je určena žákům nižších ročníků SŠ a jejím úkolem je představit chemii jako nesmírně zajímavý obor, jehož studium může zajistit celoživotní profesní uplatnění. Aktivita nazvaná „Hodina moderní chemie“ autorů RNDr. Petra Holzhausera, Ph.D. a doc. RNDr. Petra Slavička, Ph.D. spočívá ve výjezdu dvou mladých lektorů z VŠCHT na střední školu, kde vedou zábavným, interaktivním způsobem hodiny chemie v rámci běžné výuky. V žádném případě však nejde o suchopárnou přednášku. Hodina je výrazně založena na diskuzi se středoškoláky, kteří musejí jakoby mimochodem sami přicházet na to, že chemie a její aplikace jsou na každém kroku a z tohoto pohledu jdou každým dnem či každou hodinou praktikujícími chemiky. Předváděny jsou především ty pokusy, které si středoškolští profesori nemohou dovolit provádět sami z důvodů chybějícího vybavení i omezující legislativy. Lektori se rekrutují z řad studentů VŠCHT všech stupňů studia a aktivně se zapojují do metodických hodin, kdy např. připravují nové pokusy.

Hodina moderní chemie I je koncipována obecně, mohou se jí zúčastnit jak sekundáni, tak oktáváni. Úžas studentů vzbuzuje magnet levitující nad supravodičem vychlazeným kapalným dusíkem. Lektori předvádějí pokusy s luminiscencí (světélkováním). Provedou oxidaci luminolu peroxidem vodíku, kdy čirý roztok začne modře světélkovat, čehož se využívá v kriminalistice k důkazu stop krve. Od pokusu přejdou k vysvětlení jevu elektroluminiscence, se kterou se studenti setkávají denně v zářivkách či displejích mobilních telefonů, či principu optických zjasňovačů. Oblíbené jsou pokusy s chladícími médii. Se suchým ledem je to tzv. Hrnečku vař! – vhození kostky suchého ledu do nádoby s vodou a detergentem. Pomocí kapalného dusíku demostrují lektori změnu mechanických vlastností materiálů podchlazením (zkřehnutí gumové hadice či květiny), změnu objemu plynu v balónku, připraví zmrzlinu či otestují pevnost kondomu.

Hodina moderní chemie II se věnuje tématu Chemie a energie. S energií se studenti setkávají neustále, o jejím významu nikdo nepochybuje. Výroba, uskladnění, transport a použití různých forem energie představuje ústřední téma technologie 21. století. Chemie přitom představuje jakýsi přirozený svorník těchto oborů. Lektori předvádí mj. výrobu elektřiny z ovoce. Převádí jednotlivé formy



energie mezi sebou pomocí fotovoltaického článku, elektrolyzátoru, palivového článku a elektromotoru. Prezентují jednoduché i složitější tepelné stroje (Stirlingův motor, parní stroj na kapalným dusíkem, Peltierův článek). Věnují se tématu koncentrované chemické energie, tj. možnosti uvolnění energie z chemických sloučenin. Do této skupiny patří i výbušniny. Lektori jednoduchým pokusem připraví kapalným kyslíkem, zapálí papír nárazem ocelových koulí, provedou bezpečné pokusy se střelným prachem, nitrocelulózou či azidem olovnatým.

V rámci projektu POPUCH dochází i k opačné migraci osob – středoškoláci navštěvují VŠCHT Praha. Aktivita „Chemie pro středoškolské chemiky“ je určena studentům vyšších ročníků. Během ní v jednom dni vyslechnou krátký cyklus popularizačních přednášek a zúčastní se laboratorních cvičení na nejrůznějších pracovištích všech čtyř fakult VŠCHT.

Starší studenti vyhraněným zájmem o chemii se pak mohou ocitnout v roli výzkumníků. Cílem této aktivity je seznámit žáky s pokročilejšími měřicími a analytickými metodami a prohloubit jejich zájem o vědu. Kurz je koncipován jako dvoudenní blok přednášek a laboratorních cvičení.

Zdůrazněme, že primárním cílem projektu přitom není přilákat studenty ke studiu chemie, nýbrž pomoci vytvořit pozitivní obraz této důležité oblasti lidské činnosti i u studentů, kteří chemii studovat nechtějí, ba mnohdy se jim i protíví. Další cílovou skupinou projektu jsou učitelé chemie na SŠ. Ti v průběhu realizace vzdělávacích akcí získají nové kontakty s pracovníky VŠCHT Praha, inspiraci pro svoji další výuku a řadu materiálů, které budou moci využít při výuce.

Projekt potrvá 28 měsíců a je financován z prostředků Evropského sociálního fondu a z rozpočtu hl. města Prahy prostřednictvím Operačního programu Praha – Adaptabilita (OPPA). Předpokládáme, že vzdělávacími a populari-

začnými akcemi projde minimálně 2500 pražských středoškoláků, z nichž mnozí navštíví více připravených bloků, a 75 učitelů.

Více na www.vscht.cz/popuch

Zdeněk Hrdlička

Pražské vysokoškolské analytické centrum

Od počátku roku 2010 se v rámci získané podpory ze strukturálních fondů “Operační program Praha – Konkurenceschopnost“ (OPPK) rozvíjí na území hlavního města Prahy unikátní projekt nazvaný “Pražské vysokoškolské analytické centrum pro ochranu zdraví, bezpečnost potravin a ochranu životního prostředí” (“PVAC”). Projekt vzniká v rámci dotačních programů v České republice, které v období let 2007–2013 využívají prostředky Evropského fondu pro regionální rozvoj, přičemž jsou zaměřeny na dostupnost dopravních služeb, informačních a komunikačních technologií, zvýšení kvality ochrany životního prostředí a podporu inovací a hospodářství založeného na znalostech. Uvedený projekt je realizován v rámci oblasti podpory “Rozvoj inovačního prostředí a partnerství mezi základnou výzkumu a vývoje a praxí”. Hlavní ideou projektu “PVAC” je vytvoření jedinečného, integrovaného pracoviště, zabývajícího se základním výzkumem v oblasti analytické chemie, medicíny, výživy a ochrany životního prostředí, jehož hlavní tezí je zvýšení kvality nemateriální stránky života obyvatel Prahy, České republiky, Evropské unie. Podstatou projektu je vytvořit centrum zahrnující v sobě nejmodernější analytické přístroje, erudované odborníky z oblasti analytické, medicínální, environmentální a potravinářské chemie na platformě špičkového univerzitního pracoviště, které je tradičním zdrojem inspirace, informací a ukazatelem vývoje v oblasti základního výzkumu pro navazující aplikační obory a komerční sféru. Zeela jedinečnou záležitostí v rámci České republiky pak je zastřešení centra střediskem pro biometrologii a metrologii v chemii, které koordinuje zavedení systému kvality ve všech laboratořích centra a pro všechny vyvinuté měřicí postupy a zároveň usiluje o začlenění všech měřicích metod do národního metrologického systému.

Struktura “PVAC” v sobě zahrnuje tři centra (Centrum medicínální diagnostiky, Centrum bezpečnosti/kvality potravin a výživy a Centrum ochrany životního prostředí), která jsou orientována na oblast výživy, medicínální diagnostiky a životního prostředí, přičemž jsou zastřešena právě střediskem pro biometrologii a metrologii v chemii. “PVAC” je lokalizováno v budovách Vysoké školy chemicko-technologické (VŠCHT) v Praze, přičemž projekt je realizován na všech čtyřech fakultách. Mimo VŠCHT jsou v projektu zahrnuta i další pracoviště partnerů, kterými jsou Lékařská fakulta Univerzity Karlovy, Praha (Ústav klinické biochemie a laboratorní diagnostiky, Onkologická klinika a Klinika nemocí z povolání) a Mik-

robiologický ústav, České akademie věd (Laboratoř charakterizace molekulové struktury).

Celý projekt bude realizován v období 2010–2016, přičemž je rozdělen do dvou fází. První fáze tzv. “Realizační fáze” projektu se odehraje v prvních dvou letech, kdy budou rekonstruovány prostory vymezené “PVAC”, proběhnou výběrová řízení na přístrojovou techniku, její dodání, instalace a uvedení do provozu. Investiční objem prostředků v této etapě přesáhne 80 miliónů Kč. Následující pětileté období tzv. “Fáze udržitelnosti” bude sloužit k standardizaci provozu centra, přičemž ideou fungování centra je realizace základního výzkumu v oblastech medicínální diagnostiky, bezpečnosti potravin a ochrany životního prostředí. Výsledky budou odborné veřejnosti předávány formou publikací, přednášek, seminářů a školení subjektům státní a komerční sféry (klinické laboratoře, analytická centra, laboratoře výstupní kontroly a řada dalších). Centrum bude poskytovat i škálu oborově zaměřených seminářů, a to jak pro studenty, tak záměnce ze státních institucí a komerční sféry. “PVAC” vytvoří nejen jedinečnou strukturu, na jejímž provozu se bude podílet řada specialistů v klíčových oborech analytické chemie, ale neméně důležitým výstupem bude řada nově vytvořených pracovních míst, která budou k dispozici absolventům magisterských a doktorských studijních programů. Vzhledem ke skutečnosti, že centrum vzniká jako vysokoškolský projekt, lze předpokládat, že toto zajistí i sekundární výstupy ve formě zvýšení odbornosti studentů, kteří budou seznamováni v rámci výuky s činnostmi a vědeckými výstupy centra, případně v případě zájmu budou aspirovat na nově vytvořené pracovní pozice. “PVAC” bude pravidelně veřejnost informovat o své činnosti, a to jak na vědeckých konferencích, tak i prostřednictvím tisku odborného, populárně-naučného, případně denního tisku, stejně tak prostřednictvím již vzniklého portálu www.pvac-vscht.cz. Jedním z důležitých prostředků komunikace s odbornou veřejností budou semináře a konference, které budou poskytovat informace o odborné orientaci centra, nicméně umožní navazujícím odborným sférám reagovat na získané výsledky projektu a tím napomáhat účelné odborné orientaci “PVAC”.

Koordinátoři:

Prof. Ing. Miloslav Suchánek, CSc. – Středisko pro biometrologii a metrologii v chemii

Doc. Ing. Petr Kačer, Ph.D. – Centrum medicínální diagnostiky

Prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc. – Centrum bezpečnosti a kvality potravin a výživy

Doc. Ing. Ivan Viden, CSc. – Centrum ochrany životního prostředí

Petr Kačer, Miloslav Suchánek



Lifelong Learning Programme

**Chemistry Is All Around Us
CIAAU [čau]**
Chemie je všude kolem nás... proč je tedy tak malý zájem o její studium?

K tomu, abychom byli úspěšní v inovačním procesu, obstáli v celosvětové konkurenci a dokázali posilovat znalostní ekonomiku s udržitelným hospodářským rozvojem, potřebujeme v procesu celoživotního učení a zejména na našich vysokých školách vychovávat dostatek nových odborníků především v technických oborech. Zájem mladých lidí o studium technických oborů však zatím bohužel klesá, a to nejen v České republice – s podobným problémem se potýkají ve všech zemích Evropského společenství.

Mezinárodní tým projektu „Chemistry is all around us (CIAAU)“, kterého se účastní zástupci šestice evropských států, se snaží najít a především odstranit – anebo alespoň přispět k odstranění – příčin tohoto stavu. Partneři projektu jsou ze šesti zemí Evropy – z Itálie, Bulharska, Německa, Řecka, Turecka a České republiky. Koordinátorkou projektu je profesorka Maria Maddalena Carnasciali z Ústavu chemie a chemické technologie Univerzity v Janově. Českým partnerem je Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT Praha).

Projekt CIAAU vychází ze skutečnosti, že celoživotní vzdělávání v oblasti technických věd a především chemie je oproti ostatním oborům veřejností opomíjeno. Snad je to proto, že technické studium je obecně považováno za velmi obtížné a chemie bývá laickou veřejností často vnímána dokonce jako „škodlivá“ (ve smyslu protikladu „chemické

= umělé, špatné vs. přírodní = přirozené, prospěšné“). Tyto stereotypy jsou, bohužel, mnohdy podporovány i v médiích.



Cílem projektu CIAAU je přispět ke změně tohoto pohledu a pokusit se vzbudit v širší populaci zájem o chemii jako moderní obor, reagující na aktuální potřeby společnosti v každodenním životě.

Řešení projektu bylo zahájeno 1. března 2010 a poběží do konce února příštího roku. V rámci projektu řešitelé mapují a porovnávají stávající bariéry a strategické postoje podpory a propagace studijních oborů zaměřených na chemii v šesti partnerských zemích. Na základě vytvořené analýzy, která má být hotova v dohledné době, navrhnou cesty, jak přispět k propagaci širšího vzdělávání v chemických oborech s ohledem na každodenní využití chemie v domácnosti, na vývoj speciálních a nových materiálů, na chemii ve vztahu k životnímu prostředí, na využití chemie v souvislosti s uměním a kulturou a na pronikání chemie jako vědy budoucnosti do *science fiction*. Hmatatelným výstupem projektu budou vzdělávací materiály zaměřené právě na všestrannou přítomnost chemie kolem nás v pozitivním smyslu a na využití chemie jako moderního a přívětivého oboru, který – pokud je řízen kvalifikovaně a odpovědně – přispívá ke zlepšování kvality života člověka i prostředí, které jej obklopuje.

Se svými názory, zkušenostmi nebo nápady k řešení projektu se můžete připojit i vy – své příspěvky zasílejte na adresu ciaau@vscht.cz.

Více informací o projektu naleznete buď na webových stránkách VŠCHT Praha na adrese: <http://www.vscht.cz/homepage/veda/index/CIAAU>, další podrobnosti a dílčí výstupy z projektu na vlastních stránkách projektu na adrese: <http://chemistry.pixel-online.org/info/>.

Anna Mittnerová, Petra Kinzlová

Diskuse

"Budování kariéry"

Letos na konferenci Sigma-Aldrich pro mladé chemiky a biology ("Amerika 2010") jsem využil část své plenární přednášky (o iontové chemii v plynné fázi), abych několika obecnými slovy oslovil přítomné perspektivní mladé vědce. V roce 2006 jsem přišel z Berlína do pražského Ústavu organické chemie a biochemie (ÚOCHB, AVČR), kde od roku 2007 vedu skupinu pro fyzikální organickou chemii. V roce 2009 jsem získal „Advanced Grant“ od Evropské výzkumné rady (ERC). Vedle své vědecké kariéry mám rozsáhlé zkušenosti s podáváním a posuzováním vědeckých projektů, s výběrovými řízeními ve veřejném výzkumu a v průmyslu, byl jsem vícekrát evaluovaný a rovněž jsem jiné vědce hodnotil. Od roku 2009 jsem místopředsedou jednoho panelu v Grantové

agentuře České republiky. Při pohledu na kariéry českých chemiků a chemiček jsem si všiml několika zvláštností, které jsem – ze svého čistě osobního pohledu – sdělil mladým vědcům na „Amerika 2010“, a proto bych je rád předložil k diskusi.

Na rozdíl od vědeckého sektoru v západní Evropě nebo v Americe je plánování vědecké kariéry právě mezi mladými lidmi v České republice relativně nevýrazné. Z altruistického hlediska může být čistá orientace na základní výzkum považována za výhodu, nicméně v mnoha případech přece jenom zůstává dojem naivních ideálních představ na jedné straně a prodlužování studentského života na druhé straně. Nejenom v mezinárodních nýbřích i v interních českých rozhodnutích mám konkrétní zkušenosti, že se při posuzování životopisů mladých vědců/vědkyň používají mezinárodně ustálené standardy, z nichž

některé, pro Českou republiku zvláště relevantní, jsou shrnuty v následujících větách:

- Získání titulu PhD a praxe po ukončení doktorátu „postdok“ představují rozhodující základ pro celou kariéru. Špatné rozhodnutí v této fázi nebo také nedostatek pracovitosti se později už jenom velmi špatně korigují.
- Mezinárodní normativ pro trvání disertační práce jsou tři roky. Školitelé a nadřízení by si rádi ponechali právě ty nejlepší spolupracovníky déle, nicméně v životopisu dělá pětiletá doktorská práce špatný dojem, i přesto že jsou dosaženy dobré výsledky.
- Jak práce při získávání PhD, tak praxe postdok by měly vést k publikacím v renomovaných vědeckých časopisech, naopak cena konferenčních příspěvků je velmi malá.
- Pokud je usilováno o vlastní kariéru v akademickém výzkumu, je třeba již od počátku dávat pozor na vlastní pozici v publikacích a vědeckých projektech. Nejpozději v době trvání praxe postdoků je žádoucí být již korespondující autor a pokud možno mít také vlastní publikace bez „šéfa“.
- "Change place, change topic." Toto motto je významné při posuzování životopisu. V žádném případě by neměla být diplomová práce, doktorské studium a praxe postdok vykonány ve stejné vědecké skupině, na stejné univerzitě a ve stejném městě. V menším měřítku stejné pravidlo platí také pro výzkumný obor. Opak může být sice „praktický“ pro osobní život, ale v životopisu to poukazuje na nedostatek iniciativy a mobility.
- Ve vlastní akademické kariéře by se nemělo pokračovat v práci na výzkumném tématu někdejšího školitele. Ačkoliv mohou být výsledky stále velmi dobré a publikovatelné v nejlepších časopisech, v odborném povědomí zůstanete stát pod jménem vašeho „ex-šéfa“.

Rád bych doporučil mladým českým vědcům, aby si dávali větší pozor na rozvoj jejich kariéry. Není třeba o tom přemýšlet každý den, ale při důležitých krocích v kariéře by se měl každý zamyslet nad tím, čím by chtěl být za deset let a co by chtěl dělat:

- Úspěšný vedoucí vědecký pracovník, nebo otec od rodiny se čtyřiceti pracovními hodinami týdně?
- Manažerka v Silicon Valley nebo kontrolorka jakosti v Neratovicích?
- Ve svém krátkém volném čase chci jezdit s Ferrari, nebo se chci v regulérní pracovní době starat o svou zahradu?

Tyto otázky se sice zdají triviální a/nebo ještě velmi vzdálené, nicméně už velmi záhy se v profesním životě začnou vyskytovat výhybky a vyplatí se, když je sami přehazujete.

Poznámka redakce

Věta, že: „Jak práce při získávání PhD, tak praxe postdok by měly vést k publikacím v renomovaných vědeckých časopisech“ je velmi důležitá, protože Budapešťské deskriptory (požadavky na absolventy chemického studia) praví m.j.: „(Third cycle students) have made a contribution through original research that extends the frontier of knowledge in chemical science by developing a substantial body of work, some of which merits national or international refereed publication“.

Viz: http://ectn-assoc.cpe.fr/archives/lib/2005/N03/200503_BudapestDescriptors.pdf.

Detlef Schröder

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR

Bulletin představuje



Co je nového v bibliografickém programu EndNote X4?

Nejprodávanější software na EndNote X4 vás potěší snadností obsluhy i komfortem v práci s citacemi z literatury a dalším bibliografickým materiálem. Spojí vás přímo s nejhodnotnějšími zdroji informací jako World-of-Knowledge či MedLine a podobně. Zjednoduší vaši spolupráci s kolegou a odstraní piplavou práci se shromažďováním a úpravou citací pro vaše zprávy a publikace. S EndNote můžete:

- Shromažďovat odkazy a prohledávat jejich text.
- Pracovat kdekoli na světě po webu s World-of-Knowledge a práci sdílet s kolegou prostřednictvím EndNote Web.

- Využitím unikátního identifikátoru „ResearcherID“ spravovat svůj seznam publikací a publikovat jej.
- V textovém editoru přímo vkládat citace z databáze pomocí „Cite While You Write™“ v jednom z 4500+ časopisů požadovaných stylů! Pokud změníte názor na časopis, „kliknutím myši“ citace přepíšete do požadovaného formátu.

Pokud chcete snadno přehlednout novinky, podívejte se na http://www.endnote.com/enx4wnvid/Whats_New-SD.asp.

Co je však nového ve verzi X4?

Můžete importovat a prohledávat celé soubory PDF. Vytvářet snadno databázové záznamy z PDF souborů, neb EndNote přenesení bibliografická data DOI a připojí soubor PDF k záznamu. Na ikonu Mac EndNote dock můžete přetáhnout soubor PDF a ten je automaticky importován.

Do své knihovny EndNote můžete vložit jak soubor PDF, tak podadresář. Můžete prohledávat obsah importovaných souborů PDF a spolupracovat na odborné práci přes EndNote Web s tím, že přenos odkazů mezi webovou aplikací a vaším počítačem je omezen na 10 tisíc. Citace můžete řadit podle počtu odkazů, data vložení a data změny. Při použití „Cite While You Write™“ využijete plné možnosti požadavků

„APA 6th style“. Automaticky zobrazit přehled citovaných odkazů v dokumentu MS Word. Využívat širší nabídku seskupování citací. Editovat odkazy při srovnávání duplikátů.

Program si v plné verzi můžete stáhnout na vyzkoušení z www.endnote.com.

Pokud se rozhodnete pro použití osobního identifikátoru „ResearcherID“ můžete snadno editovat svůj profil přímo pomocí EndNote! Můžete přenášet odkazy do skupiny ResearcherID v EndNote Web a automaticky udržovat seznam vašich citací v úplnosti. Tato nezaplatněná služba umožňuje m.j. zabránit chybné identifikaci autorství ale i hledat možné spolupracující odborníky. Zaregistrovat se pro tuto službu ResearcherID ZDARMA můžete již dnes:

<http://www.researcherid.com/SelfRegistration.action> .
pad

Nové vydání výpočetního, vývojového a simulačního prostředí MATLAB

Tisková zpráva

HUMUSOFT s.r.o. a přední výrobce programových nástrojů pro technické výpočty, modelování a simulace firma MathWorks, uvádějí na trh České republiky a Slovenska nové vydání výpočetního, vývojového a simulačního prostředí MATLAB s názvem MATLAB Release 2010b. MATLAB Release 2010b přináší zásadní novinky v několika oblastech. Mezi nejvýznamnější patří rozšíření Parallel Computing Toolboxu o možnost GPU výpočtů na grafických kartách NVIDIA podporujících architekturu CUDA, nový produkt SimRF, který doplňuje Simscape o simulace RF systémů a podpora vývojového prostředí Siemens SIMATIC STEP 7 v nástroji Simulink PLC Coder. Základní modul MATLAB byl rozšířen o 64-bitovou celočíselnou aritmetiku a bylo zdokonaleno grafické uživatelské rozhraní. Rodina blocksetů, které poskytují System objekty určené k data stream processingu v MATLABu, byla rozšířena o Communication Blockset s 95 algoritmy pro návrh komunikačních systémů. Curve Fitting Toolbox nyní zahrnuje i nástroje a vlastnosti Spline Toolboxu, který již nadále nebude dodáván jako samostatný produkt.

Zajímavé novinky nabízí i Simulink, nadstavba MATLABu pro modelování a simulaci dynamických systémů.

Uživatelé mohou vytvářet subsystemy s variantami, které je možné přepínat v závislosti na hodnotě

proměnné v MATLABu a tím usnadnit opakované využití předem připravených komponent. Nový grafický nástroj Data Inspektor umožní snadno zobrazit a porovnat výsledky z opakovaných simulací. Simulink 3D Animation přináší nový grafický editor 3D světů, který je na rozdíl od doposud využívaného řešení dostupný pro všechny podporované platformy (Windows, Linux, MAC).

Editory strukturních reprezentací molekul

Každého chemika jistě potěší přehled ve Wikipedii (http://en.wikipedia.org/wiki/Molecule_editor), který uvádí a komentuje používané editory strukturních reprezentací molekul. Článek však opomíjí zdůraznit, že existují editory a editory. Ne každý editor chemických strukturních vzorců ví, co je to chiralita a nejen to, za důležitou vlastnost musíme považovat dnes i spolupráci s webovými databázemi, podporu identifikátoru INChI a zejména takové porozumění stereochemii, že když překlopíme vzorec v nákrese (jako když se na pánvi obrací placky) jsou všechna stereogenní centra zachována a jejich symbolika tudíž změněna. Do takové prvé ligy dnes snad patří jen ACD/Labs ChemSketch (http://www.acdlabs.com/products/draw_nom/draw/chemsketch/) a ChemAxon MarvinSketch (<http://www.chemaxon.com/marvin/release-notes.html>). Oba jsou za určitých podmínek k dispozici zdarma.

Pavel Drašar

Proč potřebujeme více metadat na webu Chemických listů?

Primárním cílem webu každého elektronického časopisu je nepochybně umožnit jeho čtenářům on-line přístup k publikovaným článkům. Tuto úlohu web Chemických listů bezpochyby již řadu let plní. Ambice webu však mohou být mnohem širší, jelikož svým čtenářům může nabídnout řadu funkcí, které tištěná verze časopisu nemá a ani dost dobře mít nemůže. Příkladem může být autorský rejstřík, či vyhledávání podobných článků podle klíčových slov.

Chemické listy takové ambice samozřejmě mají a v současné době jsou alespoň částečně naplněny možností fulltextového prohledávání obsahu. Toto řešení, které je totožné s přístupem používaným třeba Google, má svá omezení pramenící z toho, že fulltextový vyhledávač nemůže při dotazu na klíčové slovo Novák dost dobře činit rozdíly mezi Novákem jako autorem článku, Novákem jako autorem odkazovaného článku nebo třeba Novákovou metodou stanovení. Fulltextový vyhledávač totiž nemá, jak by rozlišil mezi trojicí výše uvedených situací a tak je prostě všechny smíchá, což může být zdrojem frustrace uživatelů, kteří chtějí tak jednoduchou věc, jako vyhledat seznam vlastních článků v časopise.

Abychom mohli takovému a jinému „jednoduchému“ úlohu plnit, nepotřebujeme nic zvláštního. Potřebujeme jen dát

vyhledávací možnost pracovat s daty článku podle jejich významu, aby mohl mezi výše zmíněnými situacemi rozlišit. Potřebujeme, aby věděl, že slovo Novák se v článku nejen vyskytuje, ale že označuje jeho autora. Zkrátka potřebujeme k článku dodat strukturovaná metadata – data o datech.

Kdybychom začínali dělat Chemické listy dnes, s technologiemi, které jsou dnes k dispozici, nebyl by samozřejmě problém strukturovaná metadata do koncepce zahrnout, přesto bychom však museli volit optimální polohu mezi automatickým (a vždy do jisté míry nepřesným)

extrahováním metadat a jejich ručním vytváření. Situace je však o to komplikovanější, že veškeré změny, které provedeme, musíme zpětně promítnout i na starší, již publikovaná vydání.

Přesto se i zde začíná blýskat na lepší časy. V současné době pracujeme na doplnění metadat o autorech a již nyní si můžete na rejstříku autorů v Chemických listech (na adrese <http://www.chemicke-listy.cz/authors/index.html>) vyzkoušet první výsledky našeho snažení.

Petr Zámostný

Osobní zprávy

Profesor Jan Škoda: 85 let stár a stále aktivní

U příležitosti minulých jubileí profesora Jana Škody bylo o jeho profesním životě všechno podstatné napsáno. Proto si k jeho pětadesátinám dovoluji přidat jen několik osobních vzpomínek.

Když jsem v červenci roku 1965 nastupoval na aspiranturu v Ústavu organické chemie a biochemie tehdejší Československé akademie věd, byla moje školitelka Zora Šormová na dovolené a paní Pitrová, vedoucí osobního oddělení, nevěděla kam mě strčit. Vedla mě chodbou nedávno vzniklého Oddělení molekulární biologie (před tím Biochemie I) a nakukovala do laboratoří. V jedné z nich byl (tehdy docent) Jan Škoda. Na dotaz, zda bych u něj v laboratoři mohl přes dovolené zůstat rozpačitě řekl, že má plno. A skutečně, v laboratoři byl jeho aspirant Václav Lisý, laborantka a ještě někdo. Ale, že jestli se pro mne nenajde někde prozatímní místo, tak že tam mohu pobýt. (Místo se pak našlo v laboratoři Jiřího Doskočila, u kterého jsem nakonec zůstal celou aspiranturu.)

Tak jsem se seznámil s profesorem Janem Škodou. A hned jsem se dostal do průšvihů. Když jsem po několika týdnech ukládal do nádoby se suchým ledem nějaký vzorek, vyndal jsem zmrazené ribosomy, které tam měli uskladněny lidé ze Škodovy laboratoře, a zapomněl jsem je na suchý led vrátit. Celý preparát samozřejmě rozmrzl, museli ho vyhodit a nové ribosomy připravit. Profesor Škoda zuřil, ale když jsem se mu přišel omluvit, tak mávl rukou a velkoryse řekl, že „to se stává“. Potkávali jsme se pak prakticky denně na chodbě a nikdy mi neodmítl radu.

V roce 1968 pořádal v Praze Ústav organické chemie a biochemie ČSAV kongres Federace evropských biochemických společností (FEBS). Jan Škoda byl jedním z hlavních organizátorů a mne pověřil sestavením rejstříku do knihy abstrakt. Snad jsem se toho zhostil úspěšně, protože někdy začátkem sedmdesátých let za mnou přišel s návrhem, abych se stal redaktorem Chemických listů pro oblast biochemie. To jsem přijal, ale s redakční prací jsem neměl žádné zkušenosti. A tak se mne Jan Škoda ujal a byl mi učitelem: jak psát, jak editovat, jak práce posuzovat.

V té době byl předsedou Československé biochemické společnosti. Chtěl výbor omladit a dal mě na kandidát-

ku do voleb do výboru. A začal jsem tedy ve výboru pracovat a zase jsem se od něj učil jak řídit vědeckou společnost. Ta měla v té době daleko větší význam než má dnes. Nikam se necestovalo a tak sjezdy Společnosti, odborné semináře a tzv. biochemická odpoledne byly významnými a hojně navštěvovanými akcemi.

A to se už blížil rok 1988, kdy Československá biochemická společnost, opět ve spolupráci s Ústavem organické chemie a biochemie ČSAV, pořádala v pražském Kongresovém centru (tehdy se to jmenovalo Palác kultury, neboli Pakul) celosvětový biochemický kongres (IUB Kongres). Profesor Škoda byl prezidentem kongresu. Byla to obrovská akce. Přijelo 6000 účastníků. A všechno se organizovalo na koleně. Byla to doba teprve začínajících počítačů a databází, a hlavně existovala jen jedna profesionální „firma“ zabývající se organizací kongresů – ČEDOK. Lidé z ČEDOKu nám sice pomohli, ale většinu práce jsme museli zajistit sami. Byl to zejména pětičlenný organizační výbor ve složení: Jan Škoda (předseda), Zdeněk Deyl (tajemník), Arnošt Kotyk (předseda programového výboru), Vladimír Kostka (společenské akce) a já (předseda publikačního výboru). Na předsedovi jsem ocenil jeho klid a přehled, s kterými řešil problémy. A těch nebylo málo. Tak například nám tiskárny několik týdnů před kongresem oznámily, že knihy abstrakt a program nevytisknou a že nám zaplatí penále. My samozřejmě neměli zájem o penále, ale o to, abychom měli včas tak zásadní materiály pro kongres. S profesorem Škodou jsme zajeli za profesorem Mézěšem na Slovensko do Martina, kde nám pak v tamních tiskárnách všechno perfektně a včas vytiskli. Další problém bylo třeba řešit v průběhu kongresu: přišli jacísi estébáci, a že musíme sundat izraelskou vlajku ze stožáru. Tam totiž podle tradice vlály vlajky organizátora předchozího kongresu (Nizozemsko), současného organizátora (Československo) a budoucího organizátora (Izrael). V té době byl Izrael nepřitelem socialistického Československa. Jan Škoda tenkrát řekl, že vlajku nesundáme, nesundali jsme ji, a estébáci se už neukázali. Zjevně už se doba měnila a špela k listopadu 1989. Mimochodem, také se tehdy řešily problémy s vízy pro československé exulanty. A podařilo se všechna víza prosadit. Dostávali jsem k tomu dost protivně dopisy od různých kole-

gů ze západní Evropy, jako bychom to byli my, organizátoři, kdo dělá s vízy potíže. Když později Austrálie nedala pro podobný kongres víza některým kolegům z tehdejšího Sovětského svazu, tak se nikdo z vědců ze západní Evropy nijak moc neozýval. Ten nespravedlivý a povyšenecký postoj k naší zemi bohužel přetrvává v něčem dodnes a je asi ještě výsledkem propagandy z dob železné opony. Propaganda byla na západě v lecčems horší a lživější než tady. A hlavně, tady propagandě nikdo nevěřil a „na západě“ ano.

Jan Škoda byl významným činitelem FEBSu, zejména jeho publikační komise. Pro FEBS mnoho let vydával plakát s odbornými akcemi, který byl v mnoha kopiích distribuován všem evropským biochemickým společnostem. Dnes je ovšem už nahrazen internetovými stránkami. Jan Škoda se zasloužil jako nikdo jiný o Československou biochemickou společnost a tím i o českou biochemii právě v té těžké době naší izolace od světové vědy. Je dnes čestným členem České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, zúčastňuje se odborných aktivit Společnosti a je vždy připraven přiložit ruku k dílu. Ať mu tento elán dlouhá léta vydrží.

Václav Pačes



Profesor František Liška sedmdesátníkem

V současné době se dožívá prof. Ing. František Liška, CSc. sedmdesátých narozenin. Těm, kdo „Lišáka“ znají, to zní neuvěřitelně, neboť jubilant je stále ve skvělé fyzické i psychické kondici a v plném pracovním nasazení. Rodák ze Sobětic (*24. 9. 1940) svůj profesní

život spojil s pedagogikou a organickou chemií. Absolvoval Jedenáctiletou střední školu v Týně nad Vltavou (1954 až 1957) a přes nevěli tamního tajemníka KSČ se zdařilo ho přijmout ke studiu na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Nejprve studoval na Fakultě technologie paliv a vody (1957–1960) a po přestupu na Fakultu organické technologie v letech 1960–1962 pokračoval na Katedře organické chemie pod vedením doc. Šroglu. Disertační práci na téma „Radikálové adice na trifluorchlorethylen“ vypracoval v letech 1963–1966 pod vedením prof. Dědka, v jehož kolektivu pak působil do roku 1989 nejprve jako inženýr-asistent a pak jako odborný asistent v oblasti organických sloučenin fluoru. Habilitační práci „Fluoralkylaminy a jejich využití“ podal v roce 1980, nuceně však „odpočívala“ v šuplíku po řadu let. K habilitaci před Vědeckou radou FCHT byl František Liška připuštěn až v roce 1989, v roce 1997 byl jmenován profesorem organické chemie. V letech 1991–1994 působil jako prorektor VŠCHT pro pedagogiku a v letech 1994–2003 byl vedoucím Ústavu organické chemie. Od roku 2004 začal

současně pracovat jako vedoucí Katedry chemie a didaktiky na Pedagogické fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Po dosažení 65 let odešel z VŠCHT a přešel plným úvazkem na PgF UK, kde ve funkci vedoucího Katedry chemie a didaktiky působí dodnes.

Vědecká a odborná práce prof. Lišky je rozsáhlá. Zabýval se chemií heterocyklických sloučenin, organickou elektrochemií a studiem fotochemicky iniciovaných reakcí fluorovaných olefinů a jejich produktů. Tuto oblast rozvíjel i po stránce metodické návrhem a realizací stavebnice fotochemických reaktorů, která získala i mezinárodní ocenění. Po vytvoření vlastní skupiny se jeho aktivity přesunuly k výzkumu sloučenin působících jako micelární katalyzátory hydrolyzy organofosfátů a nejnověji k výzkumu heterocyklických sloučenin jako potenciálních výbušnin. Výstupem jeho práce je 68 publikací v impaktovaných časopisech, desítky přednášek a posterů na mezinárodních i národních konferencích a dalších odborných setkáních.

Prof. Liška je především Pan Učitel. Je člověkem, který ovládá a chápe svůj obor ve všech souvislostech a také je umí přehlednou a srozumitelnou formou vysvětlit studentům. Vědecká a pedagogická činnost je u prof. Lišky v dokonalé symbióze; vždy však se zřetelným akcentem hledisek pedagogických. Za dlouhá léta, kdy prof. Liška působil jako pedagog (a v případě nutnosti i jako vychovatel studentů) na Ústavu organické chemie, vypracovala pod jeho vedením své diplomové a disertační práce řada jeho žáků. Ti dnes pracují doma i v zahraničí v chemickém průmyslu, v ústavech Akademie věd, či ve farmaceutickém výzkumu. Někteří z nich pokračují v jeho slépějších jak na VŠCHT, tak na PgF UK.

Pedagogické působení prof. Lišky je velmi rozmanité a široké, neboť se realizoval ve všech typech výuky – jako odborný asistent při výuce předmětu Organická chemie v seminářích a laboratořích, později jako docent a profesor v přednáškách předmětů Organická chemie a Organická syntéza. V obou předmětech zavedl moderní způsob výuky důsledně vycházející ze vztahu struktura–vlastnosti organických sloučenin. Svoji koncepci výuky a pedagogický přístup zapracoval jako autor a spoluautor do řady učebních textů (*Organická syntéza – Zavedení a selektivní transformace funkčních skupin* (VŠCHT Praha 1994) a *Organická syntéza – Synthonyový přístup* (VŠCHT Praha 1993) a knihy *Konstituce, konformace a konfigurace v názvech organických sloučenin* (VŠCHT Praha 2008)). Nelze ani pominout jeho spoluautorský přínos při zavádění nového českého názvosloví organické chemie (*Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC; Doporučení 1993* (Academia Praha 2000)). Významné jsou i jeho aktivity na poli popularizace chemie. V této souvislosti je třeba zmínit jeho populárně naučné příspěvky pro studenty, učitele a širokou chemickou veřejnost v časopisech *Chemické listy* a *Biologie-Chemie-Zeměpis* a jeho přednášky pro mladé talentované chemiky, na sjezdech chemických společností i na soustředěních studentů v Běstvině. Obrovský kus práce prof. Liška odvedl na poli organizace výuky chemie. Ve funkci prorektora VŠCHT pro pedagogiku navrhl a zavedl novou koncepci výuky

pětiletého studia na VŠCHT spočívající především v jednotném obecném studijním základu v prvních třech letech. Tato osvědčená koncepce byla bohužel zrušena přechodem na dvoustupňové bakalářské a magisterské studium. Po přestupu na Pedagogickou fakultu UK prof. Liška reformoval a personálně stabilizoval Katedru chemie a didaktiky; prohloubil moderní výuku organické chemie, včetně laboratorní výuky.

Z výše uvedeného a poněkud strohého výčtu aktivit a zásluh se však tak trochu vytrácí skutečnost, že František Liška je výraznou a nepřehlédnutelnou osobností. Je prototypem Jihočecha ze selského rodu: poctivý, nadaný zdravým selským rozumem, mírně paličatý a zdravě konzervativní. Všichni jej rovněž známe jako člověka kolegiálního a ochotného vždy poradit či pomoci. Snad právě díky všem těmto uvedeným vlastnostem se mu podařilo soustředit kolem sebe partu lidí „podobné krevní skupiny“ a vytvořit tak z Ústavu organické chemie VŠCHT produktivní a životaschopné pracoviště. Díky svému optimistickému založení a smyslu pro humor je „Lišák“ výborným společníkem při formálních i neformálních setkáních všeho druhu, na pracovních cestách i při mimopracovních výletech. To mohou potvrdit všichni ti, kteří s ním byli na jakékoli konferenci, strávili týden na chatě VŠCHT v Peci pod Sněžkou, či pobývali na jeho chatě v Hvězdonicích.

François, co dodat? Snad už jen obvyklé každoroční přání: „Ať Tě i nadále Pán Bůh při dobrém zdraví a zdravém rozumu zachová ráčí!“

Jiří Svoboda, František Hampl



Doc. RNDr. Jaroslav Vičar, CSc. (*24.5.1946–†8.7.2010)

Ne lehce se píše vzpomínka na blízkého přítele a kolegu, se kterým jsem spolupracoval na Ústavu lékařské chemie a biochemie, Lékařské fakulty Univerzity Palackého v Olomouci od ledna roku 1973. Jako olomoučtí rodáci jsme se znali od dětských let. Oba jsme studovali odbornou chemii na Přírodovědecké fakultě UP. Jaroslav ukončil své studium s diplomem *summa cum laude* o dva roky později, v roce 1969. Ve stejném roce nastoupil do interní aspirantury v oboru organické chemie na Ústav organické chemie a biochemie ČSAV v Praze. Jeho školitelem byl vynikající chemik v oblasti syntéz peptidů pan doc. Ing. Karel Bláha. Po ukončení aspirantury byl přijat jako odborný asistent na Lékařskou fakultu UP, na Ústav lékařské chemie vedený prof. Františkem Šantavým. Chemii peptidů a úzce spolupráci se svým bývalým školitelem zůstal věrný i ve svém novém zaměstnání. V roce 1978 byl devět měsíců na stipendijním pobytu v Biochemickém ústavu Střediska jaderných výzkumů v Saclay, Francie. Zde se také zdokonalil ve znalosti francouzštiny, kterou v letech 1985 až 1990

využil na univerzitě v M'Sile v Alžiru, kde vyučoval organickou chemii. Po návratu do Olomouce přednášel až do konce akademického roku 2008/2009 lékařskou chemii pro studenty všeobecného směru lékařství jak v jazyce českém, tak i anglickém. Publikoval jako autor nebo spoluautor několik desítek vědeckých prací a úzce spolupracoval s výzkumným oddělením firmy Walmark a.s. Pro svou dokonalou znalost angličtiny, němčiny a francouzštiny byl řadu let reprezentantem Lékařské fakulty, pověřeným výběrem zahraničních studentů. Jako vysokoškolský učitel byl znám svou náročností, ale i lidskostí v přístupu ke studentům.

Jaroslav Vičar byl po celou dobu své pracovní kariéry zapojen do aktivit České společnosti chemické. Byl v organizačním výboru všech sjezdů ČSCH konaných v Olomouci, naposledy v roce 2008. Vždy byl odpovědný za společenský program a jako vynikající znalec klasické hudby a baletu vybíral pro účastníky to nejlepší z repertoáru Moravské filharmonie a Moravského divadla. Byl léta jednatelem výboru olomoucké pobočky ČSCH. Jeho činnost pro Společnost byla oceněna v roce 2009 udělením „Čestného členství“.

Jeho úmrtím odchází z řad českých chemiků osobnost, která představovala integritu odborností, kulturních zájmů a ryzích lidských vlastností. Byl autoritou pro své studenty, kolegy, který nikdy neodmítl radu či pomoc svým spolupracovníkům, milovaným manželem a otcem. Radě z nás bude scházet po celou dobu života, která je nám ještě dána.

Čest jeho památce.

Vilém Šimánek

Vzpomínka na profesora Oldřicha Fischera

Když jsem loňský rok v únoru připravovala krátké pojednání o udělení ceny Viléma Baura (cena udělována významným učitelům všech typů škol za přínos k výuce chemie) profesoru Oldřichu Fischerovi, zdaleka jsem netušila, že nás pan profesor brzy opustí a jeho narozeniny s číslem osmdesát pět už s ním bohužel neoslavíme. Ještě během loňského roku se zájmem sledoval vědecký život nejen na naší Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity, ale i ve světě. Pravidelně navštěvoval univerzitní knihovnu, sledoval vyšlé publikace, které se tématicky dotýkaly nejen fyzikální chemie a elektrochemie, ale i biochemie, biofyziky a biomedicíny. Často navštěvoval semináře fyzikální chemie a elektrochemie, oborové semináře pracovišť, zabývající se výzkumem biologicky významných látek, jako jsou nukleové kyseliny a proteiny. Měl rád diskusní fóra, ve kterých poukazoval, jak fyzikální chemie přispívá k objasnění různých procesů a dává jim racionální jádro. Měl rád konfrontace experimentu a teorie, ve kterých projevoval svůj důvtip, logickou úvahu a letitou zkušenost. Jeho jméno bylo a je vždy spojováno s fyzikální chemií a elektrochemií, a to jak po stránce teoretické, tak po stránce experimentální. Jeho osobnost je

zmiňována v souvislosti se studiem iontových asociačních rovnováh v organických a směsných rozpouštědlech, rovnováh anorganických komplexů a studiem kinetiky elektrochemických procesů ve vodném i nevodném prostředí. Zabýval se ionikou i elektrodikou, rozvíjel moderní elektrochemické metody zkoumání roztoků elektrolytů i kinetiky elektrochemických procesů. Studenti si ho pamatují jako přísného pedagoga, vyžadujícího exaktnost, precizní experimentální práci a invenční přístup k ní. Mezi kolegy byl nazýván Olikem, mezi studenty Bobbym (podle věhlasného amerického šachisty Bobby Fischera). Profesor Fischer dlouhá léta přednášel kurz základní fyzikální chemie (FCH), jakož i kurz pokročilý, jehož součástí byla statistická termodynamika a elektrochemická kinetika. Podílel se na modernizaci výuky FCH a na inovaci laboratorních cvičení z FCH, staral se o to, aby výuka byla neustále obohacována o nové fyzikálně-chemické přístupy podložené matematickým aparátem a aby byl výukový materiál pro studenty zajímavější, názornější a přitažlivější. Potvrzuje to řada skript vydaných v období 1980–1990, kromě návodů k laboratorním cvičením z FCH to byla Statistická termodynamika (úvod do studia), Vybrané kapitoly z fyzikální chemie (pro odborné chemiky), Nerovnovážné soustavy (spolu s prof. I. Kučerou) a kniha Fyzikální chemie (učebnice pro studium učitelské chemie). Profesor Fischer vychoval celou řadu diplomantů a doktorandů a je třeba poznamenat, že především jeho styl výuky FCH a přísnost při zkouškách dovedly zaujmout více posluchačů pro FCH než je tomu například dnes. Studenti chápali podstatu chemických procesů v mnoha souvislostech, přestali se tohoto oboru, opředěného fyzikou a matematikou, obávat a naopak v něm našli i zalíbení.

Do loňského roku byl profesor Fischer aktivním členem Pracovních setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků a chemických konferencí pořádaných Českou a Slovenskou chemickou společností. Zájem o FCH byl u něho podchycen během studia chemie a fyziky na Přírodovědecké fakultě MU. Při studiu pracoval jako pomocná vědecká síla na Ústavu teoretické a fyzikální chemie a po ukončení studia v roce 1950 se stal asistentem a současně vědeckým aspirantem. Jeho zájem o elektrochemii se začal projevat v období zpracování rigorózní práce v roce 1950, kdy se zabýval elektrolytickým vylučováním zinku z roztoků kyseliny fosforečné. V letech 1954–1960 působil jako odborný asistent na fyzikálně analytické katedře Farmaceutické fakulty MU. Disertační práci k CSc. na téma „Studium kinetiky elektrochemických dějů pomocí elektrolyzy s konstantním proudem“ obhájil v roce 1958 na tehdejší Polarografickém ústavu AV v Praze. Od roku 1961 se datuje jeho odborná kariéra na katedře teoretické a fyzikální chemie MU (tehdejší UJEP – Univerzita Jana Evangelisty Purkyně). V průběhu let 1963–1979 působil Oldřich Fischer jako docent pro obor teoretické a fyzikální chemie a jeho habilitační práce byla orientována na chronopotenciometrické studium kinetiky elektrochemických dějů (1962). V letech 1969–1991, kdy byl vedoucím Katedry teoretické a fyzikální chemie (KTFCH) PŘF, předložil disertaci k DrSc.: „Reakce a rovnováhy

ovlivňující elektrochemický děj“ a soubor pěti sdělení k profesuře (1979): „Asociační konstanty iontových párů ve směsných prostředích“. Je třeba poznamenat, že jeho výzkum, publikační aktivita (56 prací) a profesní postup byl maximálně podporován jeho manželkou docentkou Evou Fischerovou. Spolu s ní publikoval dva monografické celky: „Basic principles of voltammetry“, „Voltammetric methods for the investigation of chemical reactions“ v knize „Experimental Techniques in Bioelectrochemistry“ (ed. V. Brabec, Birkhauser, Basel 1996) a provedl vědeckou korekturu knihy W. R. Fawcetta (University of California, Davis): „Liquids, Solutions, and Interfaces“ (From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details, Oxford University Press, 2004). Naše Alma Mater vyjádřila svůj postoj k pedagogické a výzkumné práci profesora Oldřicha Fischera v roce 2002 jmenováním emeritním profesorem.

Na konci mého vzpomínání na pana profesora si dovoluji zopakovat jeho častou poznámku: Teorie znamená, že víme všechno, ale nic nefunguje; praxe znamená, že funguje všechno, ale nikdo neví proč. Jsem přesvědčena, že právě profesor Oldřich Fischer se vždycky snažil o to, abychom věděli proč.

Libuše Trnková

Doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc.

(* 10. 9. 1940, † 1. 9. 2010)

Pivo je český národní nápoj a nikde jinde ve světě se tohoto pěnivého moku nevypije tolik jako v Čechách. Je to dáno tradičně vysokou kvalitou piva, ke které přispívá léty prověřený a osvědčený systém výchovy a vzdělávání pivovarsko-sladařských odborníků na všech úrovních. V posledních několika desítkách let se nesmazatelným způsobem do „české pivovarské školy“ zapsal doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc., který se podílel na výchově a formování mnoha stovek pivovarských a sladařských odborníků na Ústavu kvasné chemie a bioinženýrství, Fakulty potravinářské a biochemické technologie, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze (VŠCHT Praha). Jeho rukama prošla většina vysokoškolsky vzdělaných odborníků zastávajících místa sládků, ředitelů pivovarů a sladoven, případně další klíčové pozice v celé řadě institucí a firem orientovaných nejenom na pivovarsko-sladařský obor. Tato tradice již dále bohužel nebude pokračovat, dne 1. 9. 2010, deset dní před svými 70. narozeninami, Jaroslav Čepička po krátké těžké nemoci zemřel. Tato smutná zpráva zasáhla celou pivovarskou veřejnost i všechny z nás, kteří jsme ho znali i jako všestranně aktivního a sportovně založeného člověka s širokým spektrem svých zájmů.

Jaroslav Čepička se narodil v Praze a jedenáctiletou střední školu navštěvoval v Nymburce, ale maturoval ovšem opět v Praze v roce 1957. Vysokoškolské studium absolvoval na VŠCHT Praha, Fakultě potravinářské technologie, oboru Kvasná chemie a technologie v letech 1957

až 1962. Od této doby svůj život prakticky spojil s tímto pracovištěm. V rámci vědecké přípravy obhájil na Katedře kvasné chemie a technologie kandidátskou disertační práci na téma „Hořké chmelové látky – význam a uplatnění měkkých pryskyřic v pivovarském výrobním procesu“ (1971). Tomuto tématu ve své vědecké kariéře zůstal věrný a nadále se již věnoval chemii chmelových látek a chmelářství. V roce 1988 byl jmenován docentem pro obor Kvasná a fermentační chemie na FPBT VŠCHT Praha, v roce 1994 proběhlo habilitační řízení a Jaroslav Čepička předložil habilitační práci na téma „Chemické a biochemické změny chmelových složek ve vztahu k senzorickým vlastnostem piva českého typu“. V letech 1990–1997 vykonával funkci proděkana pro pedagogickou činnost na FPBT VŠCHT Praha, vedoucím Ústavu kvasné chemie a bioinženýrství VŠCHT Praha byl v letech 1997 až 2002. Na VŠCHT Praha postupně vedl laboratoře, technologická cvičení a odborné praxe a přednášel Sladařství, Pivovarství a řadu dalších předmětů v denním studiu a vybrané technologie v rámci univerzity 3. věku na VŠCHT Praha. Podílel se na organizaci a výuce kurzů mimořádného postgraduálního studia absolventů působících v pivovarsko-sladařském a nápojovém průmyslu. Vedl řadu diplomových prací a byl školitelem doktorandů. V letech 2002–2005 byl výkonným ředitelem Českého svazu pivovarů a sladoven a působil také jako vědecký tajemník Výzkumného ústavu pivovarského a sladařského v Praze. Jaroslav Čepička byl členem Odborné skupiny Kvasná chemie a biotechnologie České společnosti chemické (ČSCH), kde byl dlouhá léta předsedou této odborné skupiny. Podílel se na přípravě a organizaci tuzemských a mezinárodních konferencí. Založil pod hlavičkou ČSCH a VŠCHT Praha tradici pravidelného pořádání konference

– Technologie a hodnocení výrobků nápojového průmyslu. Konference je stále velkým přínosem zejména pro studenty a doktorandy oboru. Byl členem řady dalších institucí – Rady vysokých škol České republiky, Akademického sněmu AV ČR, vědeckých rad FPBT VŠCHT Praha, Agronomické fakulty ČZU Praha, VÚPS a.s. a Chmelářského institutu v Žatci. Byl rovněž členem redakční rady odborných časopisů Kvasný průmysl a Chmelářství, členem pracovní skupiny pro chmel při odboru evropské integrace MZe ČR. V rámci Brewing Science Group při EBC (European Brewery Convention) reprezentoval české pivovarství také v Evropě. Kromě toho všeho samozřejmě publikoval v odborných časopisech a přednášel na vědeckých konferencích u nás i v zahraničí. Jaroslav Čepička v průběhu celého svého aktivního života přispíval k navazování kontaktů mezi odborníky z univerzit, výzkumných ústavů, odborníků z praxe, studentů a zástupců firem. Díky své činnosti a všestrannosti se nakonec stal jednou z nejvýznamnějších osobností pivovarské současnosti, neúnavným propagátorem českého piva a legendou českého pivovarství.

Pro všechny pracovníky Fakulty potravinářské a biochemické technologie VŠCHT Praha byla zpráva o jeho odchodu o to bolestnější, že byl s námi v pravidelném a čilém kontaktu až téměř do poslední chvíle. Jaroslav Čepička zůstává v našich srdcích jako kolega, kamarád a nezdolný životní optimista.

*Za Fakultu potravinářské a biochemické technologie VŠCHT Praha a Ústav kvasné chemie a bioinženýrství
Pavel Dostálek a Karel Melzoch*

Výročí a jubilea

Jubilanti v 1. čtvrtletí 2011

85 let

Prof. RNDr. Petr Zuman, DrSc., (13.1.), Clarkson University, Potsdam, NY, USA
Doc. RNDr. PhMr. Jiří Volke, DrSc., (24.2.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha
Prof. RNDr. PhMr. Robert Kalvoda, DrSc., (28.3.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha

80 let

Ing. Vojtěch Vaněček, CSc., (4.1.), VÚANCH a.s. Ústí nad Labem
Ing. Josef Rusz, CSc., (2.2.), VÚ masného průmyslu Brno
Prof. Ing. František Kepák, DrSc., (11.2.), Univerzita J.E.Purkyně Ústí nad Labem
Ing. Miloš Krejčí, DrSc., (19.3.), ÚACH Brno

75 let

Doc. RNDr. Soňa Štrbáňová, CSc., (14.1.), Ústav pro soudobé dějiny AV ČR Praha
Ing. Jiří Hetflejš, DrSc., (10.2.), ÚCHP AV ČR Praha
Prof. RNDr. Karel Waisser, DrSc., (14.2.), FAF UK Hradec Králové
Prof. Ing. Ivo Ingr, DrSc., (19.2.), MZLU Brno
PaeDr. Miloslava Svobodová, (4.3.), Pedagogické nakladatelství Praha
Prof. Ing. Josef P. Novák, CSc., (7.3.), VŠCHT Praha
Ing. Pavel Vávra, CSc., (13.3.), Univerzita Pardubice
Ing. Jaroslava Dvořáková, CSc., (24.3.), Hvoždany
Doc. Ing. Karel Kefurt, CSc., (31.3.), VŠCHT Praha

70 let

Doc. Dr. Lubomír Pospíšil, CSc., (26.1.), ÚFCH J.H. AV ČR Praha
Prof. Ing. Pavel Rauch, DrSc., (28.1.), VŠCHT Praha
Ing. Petr Vlček, DrSc., (29.1.), ÚMCH AV ČR
Prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc., (12.2.), UTB Zlín

Doc. Ing. Jan Vymětal, CSc., (13.2.), DEZA Valašské Meziříčí

Prof. Ing. Karel Štulík, DrSc., (13.2.), PřF UK Praha

Prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc., (16.2.), VŠCHT Praha

Mgr. Marie Poppová, (18.2.), Praha

Ing. Václav Spěváček, (3.3.), ČVUT Praha

Ing. Josef Hlavatý, CSc., (7.3.), VŠCHT Praha

RNDr. Petr Peták, CSc., (19.3.), ÚVR Mníšek pod Brdy

65 let

Ing. Jaroslav Kratochvíl, CSc., (5.1.), ÚMCH AV ČR Praha

Prof. RNDr. Petr Voňka, CSc., (21.1.), VŠCHT Praha

Prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc., (12.2.), VUT Brno

RNDr. Martin Flegel, CSc., (14.2.), Praha

Ing. Jiří Kunčický, CSc., (23.2.), Choceň

Doc. Ing. Milan Nádvorník, CSc., (23.3.), Univerzita Pardubice

60 let

Doc. MUDr. Josef Bartek, CSc., (18.1.), LF UP Olomouc

Mgr. Hana Jirkalová, (25.1.), MZ Praha

Ing. Luděk Hubrt, (2.2.), Praha

Prof. Ing. František Potůček, CSc., (16.2.), Univerzita Pardubice

Doc. Ing. Ivan Viden, CSc., (12.3.), VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Jarmila Vinšová, CSc., (17.3.), FAF UK Hradec Králové

Doc. RNDr. Hana Dočekalová, CSc., (18.3.), VUT Brno

RNDr. Vladimír Pouzar, CSc., (26.3.), ÚOCHB AV ČR Praha

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Prof. RNDr. Oldřich Fischer, DrSc., zemřel 2. 7. 2010 ve věku nedožitých 85 let.

Doc. RNDr. Jaroslav Vičar, CSc., LF UP Olomouc, zemřel 8. 7. 2010 ve věku 64 let.

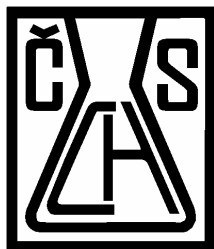
Doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc., VŠCHT Praha, zemřel 1. 9. 2010 ve věku nedožitých 70 let.

Dr. Ilya Lyapkalo, ÚOCHB AV ČR, zemřel 10. 9. 2010 ve věku 42 let.

RNDr. Ivan Král, VÚGBT Zlín, zemřel 15. 9. 2010 ve věku 77 let.

Ing. Jan Novosad, CSc., ČSCHI, zemřel 21. 9. 2010 ve věku 80 let.

Čest jejich památce



Česká společnost chemická
 Sekretariát a redakce Chemických listů
 Novotného lávka 5
 116 68 Praha 1
 tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778
 e-mail: chem.spol@csvts.cz
<http://www.csch.cz>

Proč se stát členem České společnosti chemické

Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.



The European Research Council: From programme to institution

Under this heading more than 100 participants from academia, European science organisations and EU administration gathered in Barcelona on May 28 to discuss the future of the European Research Council (ERC). The conference was organised by the Initiative for Science in Europe (ISE), the platform of European learned societies and scientific organisations, and was held under the auspices of the Spanish Presidency of the European Union. EuCheMS as a member of ISE was represented by Dave Garner from the Royal Society of Chemistry and Wolfram Koch from the Gesellschaft Deutscher Chemiker, who took part in a round table discussion at the conclusion of the meeting.

As a general consensus, all speakers underlined the significant success of the ERC as the first pan-European research funding activity that is charged with supporting scientific excellence without interference from political requirements such as “juste retour” or the possible economic impact of the research. To safeguard this success and to further advance the development of the ERC as an organisation that supports

internationally competitive research, many of the speakers emphasized that this “excellence only” approach must be protected and that the budget needs to be significantly increased to several billion Euro per year.

However, many of the participants also pointed out the way in which the ERC operates leads to problems that need to be addressed. These include the awarding of a grant on a contract basis rather than as a lump sum, the requirement for investigators to complete a weekly timesheet and the inadequate and overly complicated regulations that cover the recruitment of reviewers.

Another major concern is the legal position of the ERC within the European structures. The ERC is a unique body created in 2007 as an autonomous part of the EU Framework Programme 7. As discussions on the Framework Programme 8 begin there is a clear need to consolidate a stable future for the ERC. In Barcelona the participants agreed that the goal has to be to install the European Research Council as a completely independent legal body (i. e. an “institution”) under the umbrella of the Commission.

*C. David Garner and Wolfram Koch
w.koch@gdch.de*



*More than 100 participants discussed in Barcelona the future of the ERC.
(Photos: IRB Barcelona)*



New EuCheMS Executive Board met in Brussels

Luis Oro, EuCheMS President, chaired the first meeting of the new EuCheMS Executive Board at the EuCheMS office in Brussels on 14 April. Twelve elected and appointed members participated, together with invited guests. He welcomed Catherine Feore, the new Policy Development Manager and guests from the European Chemical Industry Council Cefic, Gernot Klotz and Ger Spork.

As briefing for the new Board members, Franco De Angelis, EuCheMS Treasurer, gave an extensive presentation on finances and proposed priority activities for 2011, including a proposal to re-locate the EuCheMS Secretariat from London, where it is hosted by RSC, to Brussels. The Board acknowledged the special role that the professional associations, including the Consiglio Nazionale dei Chimici in Italy, the Asociación Nacional de Químicos de España and the Consejo General de Colegios Oficiales in Spain and the Association of Greek Chemists, play as member societies of EuCheMS. Their views will be important in leading the development of EuCheMS policy. Significantly, there are two positions on the Board for representatives from the professional associations, enabling them to participate fully in decision making. The Executive Board is responsible for implementing EuCheMS policy, managing its scientific, education and professional activities, and for financial management.

Evelyn McEwan, McEwanE@rsc.org

Latest news to Nürnberg

Creating your personal timetable for the 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Nürnberg is just a few mouseclicks away. By using the hyperlink for the final conference programme on www.euchems-congress2010.org/scientific.htm not only attendees, but also all colleagues who have not yet registered for the congress will open an interactive programme with a comprehensive set of features that allows easy management of the 22 main symposia, 10 special symposia, the poster session and a wealth of other events.

g.karger@gdch.de



Call to European Chemists

The secretariat of EurChem and the European Chemist Registration Board (ECRB) has moved from Cambridge to Prague. The EurChem database is now successfully installed in Prague. As the new secretariat needs to ensure live contact with the registrars the ECRB asks all EurChem registrars to send an e-mail to the new ECRB secretary, Helena Pokorná (chem_spol@csvts.cz) giving their current postal and e-mail addresses, phone number and any other information they consider relevant.

Requests for prolongation of EurChem registration will be sent by the Prague secretariat through the relevant EuCheMS member societies later this year. Any EurChem registrar, however, who requires further information or did not get this renewal notice should contact the ECRB secretary.

Please see www.euchems.org/Qualifications/EurChemDesignation.asp to comment or for suggestions how the work of the ECRB can be improved.

*Helena Pokorná and Pavel Drašar
Pavel.Drasar@vscht.cz*

International picture contest

Everything is chemistry: The air we breathe, the water we drink and the clothes we wear. The EuCheMS European Young Chemists Network, the German Jungchemikerforum and the Association for Chemistry and Economics, a section of the GDCh, organised an international picture contest. The best twelve pictures will not only be awarded at the EuCheMS Congress in Nürnberg, but will be printed in a calendar specially designed for the International Year of Chemistry 2011.

ks

www.eycn.eu

EuCheMS Brussels News Update

The EuCheMS Brussels News Update provides news from the European Union concerning chemistry and related fields. The Brussels News Update is published monthly. To view the current issue and the archive please visit www.euchems.org.

ks

Catherine Feore: New Policy Development Manager

EuCheMS is very pleased to announce the appointment of Catherine Feore to lead our policy development work in Brussels. Catherine has worked in Brussels for over ten years, representing a wide range of organisations, from universities to public authorities, and in many fields, from waste policy to aviation. She has direct experience of working in the European Parliament as an assistant to two Members of the European Parliament and was seconded to the European Commission as a National Expert in Urban Policy.

Catherine's last role in Brussels was as Head of Office for Greater Manchester, a partnership of 18 different organisations, including Manchester Airports Group, Manchester Public Transport Authority, Greater Manchester Waste and the Manchester's Economic Development Agency.

She originally studied the sciences before transferring to political science. Her studies have given her an enduring respect for chemistry and she is looking forward to getting to know all those actively involved with EuCheMS, its member societies, Divisions



Catherine Feore

and Working Parties and Associated Organisations. More than anything, though, Catherine is motivated in promoting the vital role chemistry is playing in helping Europe and the rest of the world face up to so many critical challenges.

Catherine is greatly looking forward to her role as EuCheMS EU Policy Development Manager and to furthering the interests of chemistry and chemists in Europe among decision makers in Brussels.

*Evelyn McEwan
euchemssecretariat@rsc.org*

SCF inaugurated binational prizes

The Société Chimique de France (SCF) in coordination with five member societies of EuCheMS has inaugurated binational prizes, in odd numbered years together with the Royal Society of Chemistry, the Società Chimica Italiana and the Polski Towarzystwo Chemiczne, and in even years with the Gesellschaft Deutscher Chemiker and Real Sociedad Española de Química. These prizes will offer to the awardees to come to France for a minimum of three lectures at the invitation of divisions or regional sections which have successfully supported the nominations.

This year the Award ceremony exceptionally covered the years 2008 and 2009,

and included also the national SCF Grands Prix. It took place on May 20, 2010 at the University Pierre and Marie Curie in Paris. Each laureate, Gabriele Centi (Italy), Marek Chmielewski (Poland), Martin Jansen (Germany), and Robin N. Perutz (England), presented in 20 minutes the most outstanding aspects of their work. The Société Chimique de France decided to pursue this event which provides a friendly environment for short overviews of chemical sciences in various fields.

*Marie-Claude Vitorge
marie-claude.vitorge@
societechimiquedefrance.fr*

European Sustainable Chemistry Award to Matthias Beller

The German chemist Matthias Beller, Director of the Leibniz-Institute for Catalysis in Rostock (Germany), was chosen from 21 competitors for the first European Sustainable Chemistry Award, a EuCheMS initiative. The evaluation panel was chaired by EuCheMS President Luis Oro.

The Award recognises the exceptional contributions of Matthias Beller to the field of homogenous catalysis and its application to the design and practical development of new or improved eco-compatible processes for the conversion of small molecules into valuable compounds.

Matthias Beller studied chemistry at the University of Göttingen (Germany) where he completed his PhD thesis in 1989 in the group of Lutz F. Tietze. As recipient of a Liebig scholarship, he spent one year in the group of Karl Barry Sharpless at MIT. From 1991 to 1995, Beller was with Hoechst, where he directed the project on homogeneous catalysis in the company's central research unit. In 1996 he moved to the TU München. In 1998 he relocated to the University of Rostock to head the Institute for



Matthias Beller

Organic Catalysis, now the Leibniz-Institute for Catalysis. His scientific work has been published in more than 400 original publications and review articles, and over 90 patents were applied.

The Award will be presented to Matthias Beller at the opening ceremony of the 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Nürnberg on Sunday, August 29.

Igor Tkatchenko
*secrétaire-general@
 societechimiquedefrance.fr
 www.euchems.org/esca*

New Working Party on solid state chemistry

Solid state research is highly multidisciplinary, embracing as it does chemistry, physics, crystallography, and engineering. Within chemistry, all major sub-disciplines, i. e. inorganic, organic, physical, theoretical and analytical chemistry, make significant contributions. Research in solid state chemistry is not exclusively motivated by the quest for knowledge but is ultimately application-oriented, and thus has strong ties with industrial chemistry.

It is obvious that such a diverse field of research will draw particular benefit from a common forum under the roof of a transnational organisation like EuCheMS. As a first step, a Working Party on solid state

chemistry with Paul Attfield (Edinburgh, Scotland) from the Royal Society of Chemistry, Martin Jansen (Stuttgart, Germany) from the Gesellschaft Deutscher Chemiker, and Antoine Maignan (Caen, France) from the Société Chimique de France as conveners has been launched. Their aim will be to bring together the various sub-disciplines of the field, coordinating all activities with those of the already existing national associations, and to obtain Division status for this newly founded Working Party.

The Working Party welcomes involvement of experts from all EuCheMS member societies.

Martin Jansen, *m.jansen@fkf.mpg.de*

CLP implementation and Reach: Europe can benefit from EuCheMS competence

The European Chemicals Regulatory framework is in the middle of an unprecedented transition. Directives 67/548/EEC and 99/45/EC will be totally superseded by Reach and the Regulation on classification, labelling and packaging of substances and mixtures (CLP), Regulations EC 1907/2006 and 1272/2008 respectively.

New Regulations are more evolutionary than revolutionary, but the impact of an EU-level implementation and centralised control will have enormous consequences on the way chemicals will be produced, imported and used in the whole EU and beyond.

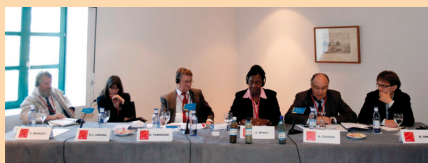
Following Reach regulation, Europe has now an European Chemicals Agency (Echa), to scientifically and technically support member states and EU institutions in the task of chemicals regulation. Member states have organised help-desks that offer first level support to industries and professional users but support is mainly limited to regulations interpretation. A real problem is that many actors in the supply chain lack competence in chemicals management and this is especially true in small and medium sized enterprises. Indeed a great gap exists between authorities' expectations in regulations compliance and supply chain capacity to comply.

Problems in the implementation of chemicals regulations mainly reside in the lack of sound scientific knowledge. EuCheMS, representing almost every European academic and professional operating in chemistry, could ease the transition by coordinating professionals already operating and by promoting targeted university students education.

Tomaso Munari, *t.munari@chimici.it*



Photo: BASF



Science against poverty: Conference at La Granja

January to June this year marked the Spanish Presidency of the European Union. As part of the Spanish government's agenda, the Ministry of Science and Innovation has chosen to promote the role that science and innovation should play in aiding social cohesion and fighting poverty. To aid this, a high-level conference was held in Spain at La Granja, close to Segovia, on 8 and 9 April, with this specific aim.

The conference was opened by Cristina Garmendia, Spanish Minister for Science and Innovation. The first session included a debate that was enlivened by contributions from panelists, one of whom was former Prime Minister Felipe Gonzalez, who made well-received remarks on the importance of Europe moving faster to support innovation, simplify bureaucracy and use science to eliminate poverty. The conference then broke up into two sets of parallel sessions on various themes, some scientific and some sociological.

One theme was water and sanitation, on which subject Rodney Townsend from the Royal Society of Chemistry (but specifically representing EuCheMS) spoke on work on water management being carried out in both the EU and Africa. This session was chaired by Charity Ngilu, Kenyan Minister for Water and Irrigation, who made a graphic demonstration of the typical quality of bottled water in Kenya. At the wind-up plenary session, it was gratifying that she made a point of highlighting the particular work that the Royal Society of Chemistry, EuCheMS and the European Technology Platform for Sustainable Chemistry (SusChem) are doing on water management.

The conference proved a useful opportunity to meet people from different disciplines and build international understanding. Above all it affirmed that the answer to many of the world's most intractable sociological problems is more science, not less!

Rodney P. Townsend, TownsendR@rsc.org

Events

19 – 23 September 2010, Gdansk, Poland

15th International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET 2010)

www.pg.gda.pl/chem/ichmet/

6 – 10 October 2010, The Dead Sea, Jordan

11th Eurasia Conference in Chemical Sciences

www.euasc2s-11.ju.edu.jo

11 – 14 April 2011, Manchester, United Kingdom

EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-1)

www.rsc.org/ConferencesAndEvents/

RSCConferences/EICC1

31 August – 3 September 2011, Budapest, Hungary

4th European Conference on Chemistry for Life Sciences (4th ECCLS)

www.4eccls.mke.org.hu

4 – 8 September 2011, Granada, Spain

5th EuCheMS conference on Nitrogen Ligands

www.ugr.es/local/nligands

11 – 15 September 2011, Belgrade, Serbia

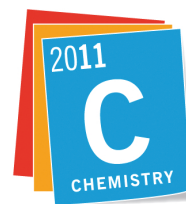
Euroanalysis XVI

www.euroanalysis2011.rs

IYC 2011: Global experiments and regional activities

The IUPAC Management Committee for the International Year of Chemistry (IYC) 2011 met in Sofia, Bulgaria, on April 15. EuCheMS was represented by Wolfram Koch from the Gesellschaft Deutscher Chemiker. Among the major issues discussed during the one-day meeting were fund raising, the IYC website and the overall communication strategy. The programme for the inaugural celebration at the Unesco headquarters on 27 and 28 January 2011 in Paris is almost finalized.

A major goal of the programme is to emphasize that chemistry is a science of knowledge, not just about toxic materials. A global experiment with the umbrella theme "water – a chemical solution" is under discussion. Several possible experiments have been proposed so far but no final decision has been made.



International Year of CHEMISTRY 2011

Finally, there were reports on the many activities being organised for the International Year of Chemistry by the regional associations, including EuCheMS.

www.chemistry2011.org

EuCheMS Newsletter



Newsletter coordinator: Karin Schmitz
Please send all correspondence and manuscripts to k.schmitz@gdch.de

Editors: Wolfram Koch (responsible), Uta Neubauer, Frankfurt am Main

Advisory board: Wolfram Koch (Chair, Germany), Luis Oro (Spain), Giovanni Natile (Italy), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat), Marie-Claude Vitorge (France), Paola Turano (Italy), Viktor Milata (Slovakia).

Layout: Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

Production: *Nachrichten aus der Chemie*

Publisher: Gesellschaft Deutscher Chemiker on behalf of EuCheMS
Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main
euchems@gdch.de

EuCheMS General Secretary:
Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA, UK
secretariat@euchems.org
www.euchems.org

EuCheMS is registered as "Association internationale sans but lucratif" (AISBL, international non-profit association)
AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	905	EDITORIAL	905
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicínálních aplikacích B. Jakubíková a F. Kovanda	906	Utilization of Layered Double Hydroxides in Medical Applications B. Jakubíková and F. Kovanda	906
Hmotnostná spektrometria s negatívnu chemickou ionizáciou a jej využitie v GC-MS analýze organických polutantov R. Húšková, E. Matisová a S. Hrouzková	913	Mass Spectrometry with Negative Chemical Ionization and Its Utilization in GC-MS Analysis of Organic Pollutants R. Húšková, E. Matisová, and S. Hrouzková	913
Metoda posuzování životního cyklu a chemický průmysl V. Kočí	921	Life Cycle Assessment in Chemical Industry V. Kočí	921
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Tvorba koksu počas kopyrolýzy individuálnych a zmesných polymérov s primárnym ťažkým benzínom B. Mlynková, E. Hájeková a M. Bajus	926	Coke Formation in Copyrolysis of Oils or Waxes of Individual and Mixed Polymers in Naphtha B. Mlynková, E. Hájeková, and M. Bajus	926
Stanovenie rezíduí vinylchloridu v polyvinylchloride plynovou chromatografiou s plameňovoionizačným detektorom a dávkovaním pár statickou metódou P. Májek, J. Krupčík, A. Koçer a M. Gökdere	934	Determination of Vinyl Chloride in Poly(vinyl chloride) by Static Headspace Gas Chromatography Using Flame Ionization Detector P. Májek, J. Krupčík, A. Koçer, and M. Gökdere	934
Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů L. Hochmannová a J. Vytřasová	940	Effect of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on Photocatalytic and Antimicrobial Activities of Silicate Coatings L. Hochmannová and J. Vytřasová	940
VÝUKA CHEMIE		EDUCATION IN CHEMISTRY	
Nanotechnologie ve výuce přírodních věd M. Vaničková, J. Soukupová, and L. Kvítek	945	Nanotechnology in Teaching Natural Science M. Vaničková, J. Soukupová, and L. Kvítek	945
RECENZE	950	BOOK REVIEWS	950

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Chemie vzniku života V. Pačes	957
Konec dvou chemických legend – tištěných Chemical Abstracts a bázi dat Beilstein a Gmelin J. Šilhánek	959
Počátky hmotnostní spektrometrie u nás: hmotnostní spektrometrie v Ústavu fyzikální chemie Akademie věd (Část I) Z. Herman	962
Ze života chemických společností	967
Odborná setkání	969
Akce v ČR a v zahraničí	973
Členská oznámení a služby	974
Zákony, které ovlivní život chemiků	974
Anglické okénko, horké novinky z chemie	975
Zprávy	977
Diskuse	981
Bulletin představuje	982
Osobní zprávy	984
Výročí a jubilea	988

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Chemistry of Life Origin V. Pačes	957
The End of Two Chemical Legends – Printed Chemical Abstracts and Beilstein and Gmelin Databases J. Šilhánek	959
The Beginning of Mass Spectrometry in Czech Republic: Mass Spectrometry in Institute of Physical Chemistry of Academy of Sciences (Part I) Z. Herman	962
From the Chemical Societies	967
Meetings and Conferences	969
Meetings Calendar	973
Member Services and Announcements	974
Laws that could Influence Life of Chemists	974
English Column, Hot News from Chemistry	975
News	977
Discussion	981
Bulletin presents	982
Personal News	984
Anniversaries and Jubilees	988

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 104 (2010), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 134, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 120 • 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 Praha, 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: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/ FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/ CONSULTANT: J. Kahovec • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Rápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, M. Koman, J. Koubek, T. Míšek, 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 O PŘEDPLATNÉM, 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: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2010 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plné předplatné 2010 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBÓN & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2010 (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 • Molekulární námět na obálce: P. Holý • Dáno do tisku 27.9.2010.