



**Komisja Nauk Chemicznych Polskiej Akademii Nauk  
Oddział Katowice**

**Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski**

**Dyrekcja, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski**

**XI SEMINARIUM NAUKOWE  
„Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”**

*Katowice, 12 maj 2017 rok*

**Sala 73, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, Katowice 40-006**

**Komitet naukowy:** prof. dr hab. Beata Walczak  
dr hab. Beata Zawisza  
dr hab. Rafał Sitko, prof. UŚ  
dr hab. Michał Daszykowski, prof. UŚ  
dr hab. Wojciech Marczak, prof. IMPiZŚ  
prof. dr hab. Adam Smoliński

**Komitet organizacyjny:** dr hab. Katarzyna Pytlakowska  
dr Barbara Feist  
dr Marzena Dabioch, sekretarz

**Kontakt:** Zakład Chemii Analitycznej  
Instytut Chemii  
ul. Szkolna 9  
Katowice 40-006  
tel. 32 359 12 46  
e-mail: [seminarium.chemiaanalityczna@us.edu.pl](mailto:seminarium.chemiaanalityczna@us.edu.pl)

## Program Seminarium

- 10<sup>00</sup> – 11<sup>00</sup> **Sesja posterowa**
- 11<sup>00</sup> – 11<sup>45</sup> **Wykorzystanie MALDI TOF w badaniach proteomicznych mikropęcherzyków w moczu**  
**prof. dr hab. Wojciech Piekoszewski**  
**Uniwersytet Jagielloński, Kraków**
- 11<sup>45</sup> – 12<sup>30</sup> **Zalety i ograniczenia metody LA-ICP-MS w obrazowaniu rozmieszczenia pierwiastków w próbkach stałych**  
**dr hab. Barbara Wagner**  
**Uniwersytet Warszawski, Warszawa**
- 12<sup>30</sup> – 13<sup>30</sup> **Sesja posterowa**
- 13<sup>30</sup> – 14<sup>15</sup> **Spektroskopia FTIR i rentgenowska w badaniach patologii układu nerwowego oraz toksyczności nanocząstek**  
**dr hab. inż. Joanna Chwiej**  
**Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków**
- 14<sup>15</sup> – 15<sup>00</sup> **Rozwój i charakterystyka plazmowych mikroźródeł wzbudzenia generowanych w kontakcie z cieczą**  
**dr hab. inż. Piotr Jamróz**  
**Politechnika Wroclawska, Wrocław**
- 15<sup>00</sup> – 16<sup>00</sup> **Sesja posterowa**

## Spis streszczeń

	Wykłady	Strona
1	<b>Wojciech Piekoszewski, Joanna Kasprzyk, Dorota Tataruch-Weinert, Luca Musante</b> Wykorzystanie MALDI TOF w badaniach proteomicznych mikropęcherzyków w moczu	8
2	<b>Barbara Wagner</b> Zalety i ograniczenia metody LA-ICP-MS w obrazowaniu rozmieszczenia pierwiastków w próbkach stałych	9
3	<b>Joanna Chwiej, Agnieszka Skoczen, Katarzyna Matusiak, Małgorzata Ciarach, Krzysztof Janeczko, Aldona Kubala-Kukuś, Ilona Stabrawa, Zuzanna Setkowicz</b> Spektroskopia FTIR i rentgenowska w badaniach patologii układu nerwowego oraz toksyczności nanocząstek	10
4	<b>Piotr Jamróz, Krzysztof Gręda, Anna Dzimitrowicz, Krzysztof Świdorski, Paweł Pohl</b> Rozwój i charakterystyka plazmowych mikroźródeł wzbudzenia generowanych w kontakcie z cieczą	11

Nr  
posteru

## Postery

1	<b>Ewa Szpyrka, Izabela Kopeć</b> Oznaczanie pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego metodami „multiresidue”	12
2	<b>Magdalena Słowik-Borowiec, Ewa Szpyrka, Aneta Matyaszek, Julian Rupar</b> Oznaczanie pozostałości pestycydów w próbkach kopru ogrodowego ( <i>Anethum graveolens</i> L.) z zastosowaniem chromatografii gazowej w połączeniu z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD) oraz azotowo-fosforową (GC-NPD), szacowanie niepewności pomiaru oraz studium tzw. efektów matrycowych	13
3	<b>Magdalena Podbielska, Ewa Szpyrka, Stanisław Sadło, Bartosz Piechowicz</b> Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w dniu kwiatowym jabłek odmian Lobo i Gala	14
4	<b>Sylwia Bajkacz, Rafał Szoltyś</b> Zastosowanie immobilizowanych cieczy jonowych jako wielofunkcyjne fazy stacjonarne w różnych rodzajach chromatografii ciekłej	15
5	<b>Celina Pieszko, Agnieszka Jucha</b> Oznaczenie wybranych składników w naparach herbacianych	16
6	<b>Joanna Płonka, Sandra Grolik</b> Ksantyna i jej pochodne w różnych odmianach herbat ( <i>Camelia sinensis</i> )	17
7	<b>Tadeusz Gorewoda, Jacek Anyszkiewicz, Andrzej Chmielarz, Cord Fricke-Begemann, Marta Gawliczek, Jerzy Kozłowski, Witold Kurylak, Dariusz Lewandowski, Zofia Mzyk, Reinhard Noll, Martyna Potempa</b> Wykorzystanie fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej do analiz przesiewowych części elektronicznych stanowiących przedmiot badań europejskiego projektu ADIR	18
8	<b>Jacek Anyszkiewicz, Tadeusz Gorewoda, Justyna Kostrzewa, Zofia Mzyk</b> Oznaczanie zanieczyszczeń w miedzi wysokiej czystości przy pomocy spektrometrii XRF i techniki cienkiej warstwy, po elektrolitycznym usunięciu matrycy	19
9	<b>Barbara Bolibrzuch, Justyna Kostrzewa</b> Certyfikowane materiały odniesienia dla przemysłu metali nieżelaznych	20
10	<b>Wioleta Śmiszek-Lindert, Elżbieta Chelmecka</b> Techniki analityczne w ochronie zdrowia i środowiska	21

11	<b>Beata Sarecka-Hujar, Aneta Ostróżka-Cieślik, Radosław Balwierz, Anna Banyś, Andrzej Jankowski</b> Zastosowanie spektroskopii energii dyspersyjnej w analizie produktów farmaceutycznych	22
12	<b>Beata Sarecka-Hujar, Aleksandra Wadelik, Aneta Ostróżka-Cieślik, Radosław Balwierz, Andrzej Jankowski</b> Ocena morfologii i wielkości mikrosfer suszonych rozpyłowo zawierających kwas acetylosalicylowy i matrycę żelatynową	23
13	<b>Anna Banyś, Sławomir Wilczyński, Barbara Błońska-Fajfrowska, Piotr Duda, Aneta Ostróżka-Cieślik, Beata Sarecka-Hujar</b> Analiza mikrotomograficzna przeterminowanych i nieprzeterminowanych preparatów	24
14	<b>Aneta Ostróżka-Cieślik, Beata Sarecka-Hujar, Tomasz Krzykawski, Anna Banyś, Andrzej Jankowski</b> Wykorzystanie technik dyfrakcji laserowej i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w ocenie mikrosfer z furosemidem inkorporowanym w matrycę Eudragitu L30 D-55	25
15	<b>Aneta Ostróżka-Cieślik, Beata Sarecka-Hujar, Anna Banyś</b> Zastosowanie mikroskopii fluorescencyjnej w badaniach jakości leków	26
16	<b>Małgorzata Dołowy, Alina Pyka-Pająk, Anna Nadstawna, Karolina Wcisło</b> Zastosowanie wybranych indeksów topologicznych do wyznaczania lipofilowości taurynowych połączeń kwasów żółciowych	27
17	<b>Mariola Chudzik, Bartosz Pawelczak, Monika Maliszewska, Jadwiga Pożycka, Małgorzata Maciążek-Jurczyk</b> Druga pochodna widma absorpcyjnego i fluorescencyjnego – precyzyjna metoda opisująca zmiany wokół układów chromoforowych albuminy postarzonej	28
18	<b>Monika Maliszewska, Jadwiga Pożycka, Agnieszka Szkudlarek, Mariola Chudzik, Małgorzata Maciążek-Jurczyk</b> Analiza oddziaływań naturalnych substancji o właściwościach przeciwnowotworowych z albuminą surowicy krwi techniką spektroskopii fluorescencyjnej	29
19	<b>Agnieszka Szkudlarek, Anna Ploch, Justyna Dobosz, Joanna Rataj, Dominika Flipek, Danuta Pentak, Małgorzata Maciążek-Jurczyk</b> Wiązanie tolbutamidu do albuminy surowicy krwi ludzkiej w diecie bogatotłuszczowej	30
20	<b>Agnieszka Szkudlarek, Małgorzata Maciążek-Jurczyk, Anna Ploch, Patryk Pikus, Beata Korkus, Weronika Franczyk, Karolina Kołacz, Danuta Pentak</b> Modyfikacje strukturalne albuminy surowicy krwi ludzkiej powodowane glikacją	31
21	<b>Agnieszka Szkudlarek, Małgorzata Maciążek-Jurczyk, Anita Karp, Katarzyna Jędrzejowska, Karolina Kubiś, Ewa Masternak</b> Spektroskopowa analiza oddziaływań chloramfenikolu z glikowaną albuminą surowicy krwi	32
22	<b>Jolanta Zalejska-Fiolka</b> Chromatograficzna ocena zmian kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym w trakcie utleniania	33
23	<b>Jolanta Sochacka, Marcin Pacholczyk, Małgorzata Jeleń, Beata Morak-Młodawska, Krystian Pluta</b> Oddziaływanie N-podstawionych azafenotiazyn z DNA; badania <i>in silico</i>	34
24	<b>Edyta Detka, Natalia Lieber, Anna Matuła, Beata Morak-Młodawska, Krystian Pluta, Małgorzata Jeleń</b> Wyznaczanie lipofilowości 3,6-diazafenotiazynylowych zasad Mannicha przy użyciu techniki RP-TLC oraz metod komputerowych	35
25	<b>Danuta Nabiałkowska</b> Właściwości lipofilowe i hydrofilowe wybranych substancji biologicznie aktywnych (analityczne ćwiczenia laboratoryjne, część 2)	36
26	<b>Aleksandra Nadgórska-Socha, Marzena Dabioch, Gabriela Barczyk, Marta Kandziora-Ciupa</b> Wykorzystanie <i>Plantago major</i> w ocenie zanieczyszczenia wybranymi pierwiastkami śladowymi i siarką miasta Pszczyna	37

27	<b>Danuta Pentak, Małgorzata Maciążek-Jurczyk, Agnieszka Szkudlarek, Anna Ploch</b> Synteza modelowych nanoukładów jako potencjalnych nośników doksorubicyny i cytarabiny	38
28	<b>Joanna Adamczyk, Izabela Brożyna, Barbara Musioł, Maria J.Maślankiewicz</b> Badanie widm elektronowych roztworów zawierających ekstrakt z czerwonej kapusty	39
29	<b>Karina Małyjurek, Karolina Skalik, Elwira Chrobak, Maria J.Maślankiewicz</b> Oznaczanie zasadowości wybranych sulfidowych pochodnych chinoliny	40
30	<b>Urszula Machnik, Tomasz Flak, Sławomir Maślanka, Maria J.Maślankiewicz</b> Widma elektronowe i analiza termiczna wybranych sulfinylowych pochodnych chinoliny	41
31	<b>Natalia Pawlik, Barbara Szpikowska-Sroka, Ewa Pietrasik, Wojciech A. Pisarski</b> Charakterystyka strukturalna kserozeli krzemionkowych pojedynczo domieszkowanych jonami $\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Tb}^{3+}$ oraz ich fotoluminescencja w zakresie światła widzialnego	42
32	<b>Agata Górny, Marta Sołtys, Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski</b> Szkła nieorganiczne podwójnie domieszkowane jonami $\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Dy}^{3+}$ do generacji światła białego	43
33	<b>Rozalia Czoik, Barbara Grymel, Magdalena Knozowska</b> Kompleksy rodaminy 6G z jonami Fe(III) w postaci cienkich folii poliwęglanowych	44
34	<b>Justyna Polak, Mariola Bartoszek</b> Badanie właściwości antyoksydacyjnych nalewek	45
35	<b>Marta Rejmund, Jarosław Polański</b> Synteza i charakterystyka spektroskopowa nowych, potencjalnie aktywnych biologicznie tiosemikarbazonów	46
36	<b>Roksana Rzycka, Jarosław Polański</b> Spektroskopia NMR w badaniach aktywności katalitycznej w reakcji kaskadowej	47
37	<b>Sandra Senkała, Jarosław Polański</b> Analiza mieszaniny po reakcji Cadiota-Chodkiewicza metodą spektroskopii NMR	48
38	<b>Weronika Ambrożkiewicz, Maciej Kapkowski, Rafał Sitko, Jacek Szade, Katarzyna Balin, Józef Lelątko, Jarosław Polanski</b> Nowe heterogeniczne nanokatalizatory metali przejściowych – analiza składu oraz morfologii powierzchni	49
39	<b>Violetta Kozik, Andrzej Bąk, Paulina Dybał, Agata Nobis, Janusz Klecki, Krystyna Jarzembek, Katarzyna Sikora, Klaudia Haśnik</b> Oznaczanie zawartości siarki w wybranych próbkach paliw	50
40	<b>Hubert Hellwig, Piotr Kuś</b> Tiaetery koronowe jako substancje kompleksujące dla metali przejściowych – synteza i badanie właściwości kompleksujących	51
41	<b>Jakub Wantulok, Jacek Nycz</b> Synteza pochodnych 4,7-dichloro oraz 4,7-dipirolidyno-1,10-fenantroliny	52
42	<b>Karolina Bujak, Aleksandra Fabiańczyk, Agata Szłapa-Kula, Sławomir Kula, Stanisław Krompiec</b> Zastosowanie spektroskopii NMR w analizie pochodnych 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny	53
43	<b>Aleksandra Fabiańczyk, Karolina Bujak, Sławomir Kula, Agata Szłapa-Kula, Stanisław Krompiec</b> Synteza i charakterystyka spektroskopowa pochodnych 4-amino-3,5-dicyjano-o-ftalanów dietylu	54
44	<b>Paweł Gancarz, Michał Filapek</b> Czerwony czy zielony? Charakteryzacja materiałów elektrochromowych i OLED metodami elektrochemicznymi	55
45	<b>Dariusz Szeremeta, Magdalena Knaś, Karolina Męcik, Alicja Król, Ewa Długosz, Paweł Olczyk, Teresa Kowalska, Mieczysław Sajewicz</b> Przygotowanie próbek materiału roślinnego do oznaczania związków polifenolowych	56

46	<b>Marlena Płonka, Marek Miszczyk, Dorota Kronenbach-Dylong, Patrycja Marczevska, Mieczysław Sajewicz</b> Opracowanie i walidacja metody oznaczania metaldehydu w formach użytkowych środków ochrony roślin przy użyciu techniki chromatografii gazowej	57
47	<b>Marta Skorek, Katarzyna Pytlakowska, Teresa Kowalska, Mieczysław Sajewicz</b> Właściwości antyoksydacyjne roślinnych surowców kosmetycznych analiza metodą FRAP	58
48	<b>Milena Majchrzak, Paulina Wachholz, Rafał Celiński, Mieczysław Sajewicz</b> Nowe „dopalacze” z grupy pochodnych katynonu – identyfikacja chromatograficzna i spektroskopowa w materiale rzeczowym	59
49	<b>Olaf Bednarczyk, Mieczysław Sajewicz</b> Chromatograficzne metody badań enantanu testosteronu w środkach dopingujących dostępnych w Polsce	60
50	<b>Danuta Liberda, Jade Tobin, Dalene de Beer, Beata Walczak</b> Badanie procesu fermentacji herbaty rooibos	61
51	<b>Patryk Własiuk, Daniel Ramos, Grzegorz Zadora</b> Fuzja klasyfikatorów opartych na jądrowej estymacji funkcji gęstości prawdopodobieństwa	62
52	<b>Agnieszka Martyna, Aleksandra Michalska, Grzegorz Zadora</b> Interpretacja danych wielowymiarowych z wykorzystaniem modeli hybrydowych łączących wieloblokową PCA i iloraz wiarygodności dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości	63
53	<b>Alicja Menzyk, Grzegorz Zadora</b> W poszukiwaniu świętego Graala współczesnej kryminalistyki - produkty degradacji hemoglobiny jako potencjalne źródło informacji o czasie powstania plam krwawych	64
54	<b>Anna Psuj, Patryk Własiuk, Grzegorz Zadora</b> Analiza składu pierwiastkowego szkieł z przenośnych urządzeń elektronicznych metodą SEM-EDX na potrzeby badań kryminalistycznych	65
55	<b>Joanna Orzeł</b> „Analiza chemiczna ginu z tonikiem”, czyli badania nad wpływem otoczenia chemicznego na dokładność oznaczenia chininy przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej	66
56	<b>Agnieszka Psiuk, Michał Daszykowski</b> Analiza procesu wymywania bisfenolu A z poliwęglanowych odpadów polimerowych w układzie modelowym	67
57	<b>Łukasz Pieszczek, Michał Daszykowski</b> Eksploracja obrazów hiperspektralnych wspomagana dwuwymiarowymi metodami segmentacji obrazów	68
58	<b>Paweł Matuszewski, Adam Ząbek, Piotr Młynarz, Mirosław Banasik, Katarzyna Kościelska-Kasprzak, Elżbieta Piątkowska, Michał Daszykowski</b> Monitorowanie stanu pacjentów po transplantacji nerki w oparciu o analizę profili metabolicznych	69
59	<b>Michał Gajewski, Ivana Stanimirova</b> Porównanie działania dwóch algorytmów do wieloparametrowej regresji liniowej z brakującymi elementami	70
60	<b>Tomasz Rawlik, Karina Kocot, Rafał Sitko</b> Nanomateriały węglowe modyfikowane $\beta$ -cyklodekstrynami w adsorpcji jonów metali ciężkich	71
61	<b>Paulina Janik, Beata Zawisza, Ewa Talik, Rafał Sitko</b> Modyfikowany tlenek grafenu w oznaczaniu metali ciężkich technikami spektroskopowymi	72
62	<b>Ewa Łukojko, Rafał Sitko</b> Modyfikowane membrany celulozowe w adsorpcji jonów arsenu	73

63	<b>Anna Baranik, Anna Gągor, Beata Zawisza</b> Zatężanie śladowych ilości jonów chromu (III) na nanokompozycie tlenku grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru (IV) (GO/CeO <sub>2</sub> )	74
64	<b>Magdalena Michalik, Beata Zawisza, Anna Baranik</b> Badanie wpływu jonów obcych na sorpcję wybranych metali na TiO <sub>2</sub>	75
65	<b>Tomasz Rozmus, Anna Baranik, Beata Zawisza</b> Wyznaczenie pojemności sorpcyjnych nowego nanosorbentu opartego na tlenku cyrkonu (IV)	76
66	<b>Agata Suchecka, Anna Baranik, Beata Zawisza</b> Badanie właściwości sorpcyjnych nanotlenku manganu (IV)	77
67	<b>Roksana Kudła, Anna Baranik, Beata Zawisza</b> Porównanie właściwości sorpcyjnych nanosorbentów opartych na tlenku cynku	78
68	<b>Klaudia Bożek, Anna Baranik, Beata Zawisza</b> Badania specyjalne dla jonów arsenu, chromu i selenu	79
69	<b>Michalina Mikunda, Anna Baranik, Beata Zawisza</b> Badanie wpływu objętości próbki i czasu wytrząsania na sorpcję wybranych pierwiastków	80
70	<b>Barbara Feist, Małgorzata Kocz, Sara Siegmunt</b> Badanie zdolności sorpcyjnych jonów Cr na różnych stopniach utlenienia na węglu aktywnym z zastosowaniem batofenantroliny	81
71	<b>Barbara Feist, Justyna Kuczera</b> Zastosowanie tlenku grafenu modyfikowanego 5-amino-1,10-fenantroliną w sorpcji jonów ołowiu	82
72	<b>Joanna Dąbrowa, Marek Matussek, Barbara Hachula, Michał Pilch, Wojciech A. Pisarski, Katarzyna Pytlakowska</b> Sorpcja metali ciężkich na tlenku grafenu chemicznie modyfikowanym kwasem iminodioctowym	83
73	<b>Dagmara Grabowiecka, Jacek Nycz, Michał Pilch, Barbara Hachula, Wojciech A. Pisarski, Katarzyna Pytlakowska</b> Zastosowanie chemicznie zmodyfikowanego grupami tiolowymi tlenku grafenu i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania wybranych metali ciężkich	84
74	<b>Agata Wójcik, Justyna Spiler, Marzena Dabioch</b> Badanie zawartości metali ciężkich w mniszku pospolitym i glebie z zastosowaniem techniki ICP-OES	85
75	<b>Natalia Polak, Marzena Dabioch</b> Analiza zawartości krzemu, cynku i miedzi w preparacie farmaceutycznym przy wykorzystaniu techniki ICP-OES	86
76	<b>Michalina Kuban, Karina Kocot, Rafał Sitko</b> Nanomateriały węglowe modyfikowane β-cyklodekstrynami jako nowe adsorbenty dla jonów uranu	87

# Wykorzystanie MALDI TOF w badaniach proteomicznych mikropęcherzyków w moczu

Wojciech Piekoszewski<sup>1,2</sup>, Joanna Kasprzyk<sup>2</sup>, Dorota Tataruch-Weinert<sup>3</sup>, Luca Musante<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

<sup>2</sup> Pracownia Wysokorozdzielczej Spektrometrii Masowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

<sup>3</sup> Centre for BioAnalytical Sciences, Dublin City University, Dublin, Republic of Ireland

<sup>4</sup> University of Virginia Health System, University of Virginia, Charlottesville, VA

Rutynowe badania moczu są jednym z podstawowych badań w diagnostyce laboratoryjnej. Jednak w wielu przypadkach badania te nie dają zadowalających wyników we wczesnych etapach choroby. Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszą się pozakomórkowe mikropęcherzyki występujące w moczu. Są one wartościowe nie tylko w poszukiwaniu biomarkerów chorób układu moczowo-płciowego, ale również innych chorobach, jak na przykład cukrzyca.

Celem badania było monitorowanie sezonowych zmian składu białkowego mikropęcherzyków obecnych w moczu.

Mocz (zbiórka dobową) pobierano w obecności azydku sodu i koloidalnego srebra od zdrowego mężczyzny w wieku 40 lat. Izolację mikropęcherzyków (urinary extracellular vesicles) dokonywano metodą dializy hydrostatycznej, obniżające możliwości interferencji białek rozpuszczalnych i utratę mikropęcherzyków w czasie izolacji.

Stężenie białek wyznaczano metodą Bradforda, po czym próby odparowywano do sucha pod próżnią. W dalszych etapach analizy przeprowadzono usunięcie mostków disiarczkowych (redukcja) za pomocą TCEP (Tris(2-karboksyetylo)fosfina). Takie postępowanie prowadzi do rozfałdowania łańcuchów białkowych i ułatwia kontakt enzymowi proteolitycznemu (trypsyna – 3 etap przygotowania próbki do analizy).

Przed ponownym tworzeniem się mostków disiarczkowych zabezpiecza dodanie jodoacetamidu (alkilację/zablokowanie grup tiolowych -SH).

Rozdział peptydów otrzymanych w wyniku trawienia trypsyną prowadzono na kolumnie Acclaim PepMap 100 (kolumna C18 - 75 µm×15 cm, 5 µm), z wykorzystaniem nano-chromatografu (EASY-nLC II<sup>TM</sup>, Bruker Daltonics, Niemcy). Fazy ruchome stanowiły 0,05% roztwór kwasu trifluorooctowego (TFA) w wodzie (faza A) i 0,05% roztwór TFA w mieszaninie acetonitrylu/woda (90/10) (faza B) Przepływ fazy wynosił 300 nL/min z gradientem 2–45% (faza B) przez 64 min a następnie 45–100% (faza B) w czasie 0,1 min. Frakcje zbierano na płytkach MTP AnchorChip<sup>TM</sup> 800/384 TF (Bruker Daltonics, Niemcy) z zastosowaniem automatycznego kolektora frakcji PROTEINEER fc II (Bruker Daltonics, Niemcy). Zebrane frakcje były analizowane na spektrometrze MALDI-TOF/TOF-MS ultrafleXtreme<sup>TM</sup> (Bruker Daltonics, Niemcy)

Identyfikację peptydów przeprowadzono za pomocą BioTools (wersja 3.2, Bruker) wspólnie z serwerem MASCOT (wersja 2.4.0, Matrix Science) z wykorzystaniem Swiss-Prot human database.

Otrzymane wyniki zostaną omówione w czasie wykładu

## Literatura

- 1 L. Mosante, D. Tataruch, D. Gu, A. Benito-Martin, G. Colzaferi, S. Aheme, H. Hohlofer, *Sci Reports*. **4** (2014) 7523.
- 2 A. Kamińska, M. Platt, J. Kasprzyk, B. Kuśnierz-Cabala, A. Gala-Błądzińska, O. Woźnicka, B.R. Jany, F. Krok, W. Piekoszewski, M. Kuźniewski, E. A. Stępień, *J. Diabet. Res.* **13** (2016) 5741518.
- 3 J. Kasprzyk, W. Stępień, W. Piekoszewski, *Clin. Biochem* **50** (2017) 241–243.



# Zalety i ograniczenia metody LA-ICP-MS w obrazowaniu rozmieszczenia pierwiastków w próbkach stałych

Barbara Wagner

*Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski*

Od kilkunastu lat metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS) rozwija się wyjątkowo dynamicznie i z każdym rokiem wzrasta liczba publikacji ukazujących możliwości stosowania tej metody w bezpośrednich badaniach ciał. Początkowo wrażliwość LA-ICP-MS na niejednorodności składu chemicznego ciał stałych była uważana za poważne ograniczenie dla miarodajnych oznaczeń ilościowych, obecnie wykorzystuje się tę charakterystyczną cechę metody w badaniach rozmieszczenia pierwiastków. Wysoka czułość pomiarów i niskich granic wykrywalności dla większości pierwiastków, pozwalają metodzie LA-ICP-MS na prowadzenie oznaczeń ilościowych nie tylko dla pierwiastków głównych, lecz również tych, występujących na poziomie zawartości śladowych. Informacje zgromadzone na temat sposobu rozmieszczenia wybranych pierwiastków w próbkach o heterogenicznym składzie chemicznym wykorzystywane są szeroko w badaniach próbek geologicznych, klinicznych, biologicznych, a także archeologicznych.

Podczas wystąpienia przedstawione zostaną przykłady takich badań interdyscyplinarnych, w których metoda LA-ICP-MS została wykorzystana w badaniach konserwatorskich w celu identyfikacji mikropróbek historycznych pigmentów, pobranych podczas konserwacji obrazu Jana Matejki „Bitwa pod Grunwaldem” oraz w badaniach identyfikacji atramentów pochodzących z dokumentów historycznych. Na podstawie uzyskanych wyników badań można z całym przekonaniem potwierdzić wysoką użyteczność metody LA-ICP-MS w analizie, nawet najbardziej niejednorodnych, mikropróbek ciał stałych.

## Literatura

- 1 B. Wagner, W. Jedral, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 2058–2063.

# Spektroskopia FTIR i rentgenowska w badaniach patologii układu nerwowego oraz toksyczności nanocząstek

Joanna Chwiej<sup>1</sup>, Agnieszka Skoczen<sup>1</sup>, Katarzyna Matusiak<sup>1</sup>, Małgorzata Ciarach<sup>2</sup>, Krzysztof Janeczko<sup>2</sup>, Aldona Kubala-Kukuś<sup>3</sup>, Ilona Stabrawa<sup>3</sup>, Zuzanna Setkowicz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie*

<sup>2</sup>*Zakład Neuroanatomii, Instytut Zoologii, Uniwersytet Jagielloński*

<sup>3</sup>*Zakład Fizyki Atomowej, Instytut Fizyki, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach*

Unikalne cechy promieniowania synchrotronowego, jak wysoka intensywność i naturalna kolimacja, pozwalają na badanie najbardziej subtelnych zmian biomolekularnych z rozdzielczością przestrzenną rzędu mikro-, a nawet nanometrów. Dlatego też bazujące na promieniowaniu synchrotronowym techniki eksperymentalne, a wśród nich mikrospektroskopia rentgenowska czy w podczerwieni, odgrywają coraz większą rolę w badaniach biomedycznych. W ramach wykładu zaprezentowane zostanie, jak prowadzone z użyciem wspomnianych metod obrazowanie składu pierwiastkowego i biochemicznego tkanek może wspomóc badania patogenyzy epilepsji i procesów leżących u podłoża przeciwdrgawkowego i/lub neuroprotektynowego działania diety wysokotłuszczowej w leczeniu tego schorzenia [1-3].

Mimo, że liczba badań i praktycznych zastosowań nanocząstek w dziedzinie biomedycyny gwałtownie rośnie, zagrożenia wynikające z potencjalnej toksyczności tych nowych materiałów są wciąż bardzo słabo poznane [4]. Badania nad szkodliwością nanocząstek prowadzone są głównie *in vitro* na hodowlach komórkowych i z tego powodu ich wyniki nie odzwierciedlają zachowania tych nanomateriałów w bardziej złożonych systemach biologicznych, w tym w żywych organizmach [4]. Cennych informacji na temat toksyczności nanocząstek *in vivo* mogą dostarczyć informacje o zmianach pierwiastkowych zachodzących w wybranych narządach na skutek ich akumulacji. Wpływ magnetycznych nanocząstek tlenków żelaza na homeostazę metali, między innymi, w wątrobie, nerkach, śledzionie czy mózgu zwierząt eksperymentalnych można analizować przy wykorzystaniu spektroskopii całkowitego odbicia promieniowania X. Ocena składu tkanek pobranych od zwierząt, w różnych okresach od wstrzyknięcia nanocząstek, pozwala śledzić dynamikę obserwowanych zmian pierwiastkowych.

## Literatura

- 1 J. Chwiej, A. Patulska, A. Skoczen, K. Janeczko, M. Ciarach, R. Simon, Z. Setkowicz (2015) *J. Biol. Inorg. Chem.* **20** (2015) 1277–1286.
- 2 J. Chwiej, A. Skoczen, K. Matusiak, K. Janeczko, A. Patulska, C. Sandt, R. Simon, M. Ciarach, Z. Setkowicz, *Epilepsy Behav.* **49** (2015) 40–46.
- 3 J. Chwiej, A. Skoczen, K. Janeczko, J. Kutorasinska, K. Matusiak, H. Figiel, P. Dumas, C. Sandt, Z. Setkowicz, *Analyst* **140** (2015) 2190–2204.
- 4 H. C. Fischer, W. C. Chan, *Curr. Opin. Biotechnol.* **18** (2007) 565–571.

# Rozwój i charakterystyka plazmowych mikroźródeł wzbudzenia generowanych w kontakcie z cieczą

Piotr Jamróz, Krzysztof Gręda, Anna Dzimitrowicz, Krzysztof Świdorski, Paweł Pohl  
*Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska*

Miniaturyzacja systemów analitycznych jest jednym z ważnych kierunków rozwoju chemii analitycznej. Na szczególną uwagę zasługują zminiaturyzowane systemy umożliwiające analizę elementarną różnych próbek. Ostatnie odkrycia wskazują, że mikroplazmy i mikrowyładowania mogą być efektywnym źródłem wzbudzenia i atomizacji w analitycznej spektrometrii atomowej, ze względu na uzyskiwanie wysokich gęstości mocy dostarczonej do układu. Spośród wielu źródeł mikrowyładowczych na szczególną uwagę zasługują zminiaturyzowane wyładowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD) generowane w kontakcie z cieczą [1-8]. Systemy wykorzystujące APGD umożliwiają bezpośrednią analizę próbek ciekłych bez konieczności stosowania specjalnych układów wprowadzania próbek do układu, np. rozpylaczy czy komór mgielnych [1,2]. Do ważnych cech APGD można zaliczyć również np. niski koszt układu wyładowczego, pracę w atmosferze otaczającego powietrza, niską przykładaną moc, możliwość analizy próbek on-line, itd. [1,2] Wyładowania typu APGD można łączyć z innymi systemami analitycznymi. Układy te mogą pracować w trybie przepływowym jak i stacjonarnym. Uzyskiwane granice wykrywalności dla APGD są porównywalne do tych dla atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (F-AAS) czy optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-OES).

W wystąpieniu przedstawiono kierunki rozwoju systemów APGD generowanych w kontakcie z cieczą w analitycznej spektrometrii atomowej. Szczególną uwagę zwrócono na ich charakterystykę analityczną, możliwości zastosowań w analizie pierwiastkowej jak i ich ograniczenia. Omówiono wyniki badań własnych dotyczących modyfikacji systemów mikroplazmowych generowanych w kontakcie z cieczą oraz sprzężenia APGD z innymi systemami analitycznymi. Przedstawiono charakterystykę analityczną APGD jak i możliwość jej zastosowania do analizy próbek środowiskowych i żywności-

## Podziękowania

Przedstawione badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2014/13/B/ST4/05013.

## Literatura

- 1 P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, *Trends Anal. Chem.* **41** (2012) 105–121.
- 2 P. Jamroz, P. Pohl, W. Zyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012) 1032–1037.
- 3 K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *Talanta* **108** (2013) 74–82.
- 4 K. Greda, P. Jamroz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013) 134–141.
- 5 K. Greda, P. Jamroz, A. Dzimitrowicz, P. Pohl, *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015) 154–161.
- 6 P. Jamroz, K. Greda, P. Pohl, W. Zyrnicki, *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** (2014) 25–37.
- 7 K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz, P. Pohl, *Microchem. J.* **130** (2017) 7–13.
- 8 K. Greda, K. Swiderski, P. Jamroz, P. Pohl, *Anal. Chem.* **88** (2016) 8812–8820.
- 9 P. Jamróz, W. Żyrnicki, P. Pohl, *Spectrochim. Acta, Part B* **73** (2012) 26–34.

# Oznaczanie pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego metodami „multiresidue”

Ewa Szpyrka<sup>1</sup>, Izabela Kopec<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, Terenowa Stacja Doświadczalna w Rzeszowie,

<sup>2</sup>Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu,  
e.szpyrka@iorpib.poznan.pl, kopiz@o2.pl

Analiza pozostałości pestycydów w produktach spożywczych jest obowiązkiem narzuconym przez regulacje prawne, dotyczące bezpieczeństwa żywności. Stanowi ona wyzwanie dla laboratoriów kontrolujących żywność, głównie z powodu dużej liczby oznaczanych substancji czynnych. Według EU Pesticide Database istnieje ponad 1300 substancji czynnych pestycydów. 488 z nich jest dopuszczonych do stosowania w krajach UE, natomiast ponad 800 jest niedozwolonych do stosowania [1]. Pozostałości pestycydów oznaczane są głównie metodami „multiresidue”, które umożliwiają oznaczenie dużej liczby związków w jednym toku analitycznym, przy zachowaniu niskich granic oznaczalności, najczęściej na poziomie 0,01 mg/kg.

Na posterze przedstawiono metody oznaczenia pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego, stosowane przez laboratoria europejskie, na przykładzie powszechnie stosowanych substancji czynnych: azoksystrobiny oraz fluopikolidu.

Najczęściej stosowane podejście w analizie pozostałości pestycydów to:

- zastosowanie acetonitrylu jako rozpuszczalnika do ekstrakcji;
- oczyszczanie ekstraktów metodą dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej d-SPE;
- oznaczanie pozostałości pestycydów techniką chromatografii sprzężonej z tandemową spektrometrią mas;
- kalibracja detektorów na wielu poziomach stężeń z zastosowaniem roztworów wzorców w matrycy próbki;
- podawanie wyników pomiaru bez uwzględnienia współczynników korekcji odzysków [2].

## Literatura

- 1 EU Pesticide Database <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>.
- 2 Final Report EURL-PROFICIENCY TEST-FV-15, 2013, Pesticide Residues in Potato Homogenate. 29.11.2013. University of Almeria, Almeria, Hiszpania.

# Oznaczanie pozostałości pestycydów w próbkach kopru ogrodowego (*Anethum graveolens* L.) z zastosowaniem chromatografii gazowej w połączeniu z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD) oraz azotowo-fosforową (GC-NPD), szacowanie niepewności pomiaru oraz studium tzw. efektów matrycowych

Magdalena Słowik-Borowiec, Ewa Szpyrka, Aneta Matyaszek, Julian Rupar  
Instytut Ochrony Roślin Państwowy – Instytut Badawczy;  
Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin w Rzeszowie

Do analizy zawartości pestycydów w próbkach świeżego kopru zastosowano zmodyfikowaną metodę opartą na technice ekstrakcji i oczyszczania QuEChERS [1].

Próbki roślinne ekstrahowano acetonitrylem, a następnie ekstrakty oczyszczano za pomocą dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE) z dodatkiem sorbentów tj. GCB (*graphitized carbon black*) and PSA (*primary-secondary amine*) w celu zmniejszenia zawartości chlorofilu w uzyskanych ekstraktach i poprawy parametrów walidacyjnych w zakresie odzysku, precyzji, liniowości, a także niepewność pomiaru. Zweryfikowano trzy sposoby usprawnienia przygotowania ekstraktu próbek: dyspersyjną ekstrakcją do fazy stałej (d-SPE), d-SPE w połączeniu z ekstrakcją ciecz-ciecz (LLE) oraz wyłączną LLE. Zawartość pozostałości pestycydów w ekstraktach kopru oznaczano metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów i azotowo-fosforową (GC-ECD/NPD).

Walidację przeprowadzono dla 22 związków należących do różnych grupy chemicznych o różnorodnych właściwościach fizyko-chemicznych. Próbki kopru wzbogacano certyfikowanymi materiałami odniesienia na 3 poziomach wzbogacenia od 0,010 do 1,000 mg/kg. Uzyskane wyniki były zadowalające i spełniały wymagania zaleceń europejskich SANTE/11945/2015 [2]. Odzysk dla badanych związków mieścił się w przedziale 73–110%, a powtarzalność wyrażona względny odchyleniem standardowym (RSD<sub>s</sub>) wyniosła 0–12%, dla wszystkich badanych związków otrzymano dobrą liniowość odpowiedzi detektora, współczynnik determinacji ( $R^2$ ) przyjmował wartości  $\geq 0,99$ . Zbadano wpływ efektu matrycowego (ME) na intensywność sygnału dla wybranych analitów. Wpływ ten określono na podstawie stosunku liczbowego współczynników kierunkowych liniowych równań regresji krzywych kalibracyjnych wzorców sporządzonych w matrycy kopru oraz w czystym rozpuszczalniku. %ME wynosił od –5,2% do 7,5% przy czym dla większości pestycydów efekt matrycy był bardzo mały, wskazywał tłumienie lub wzmocnienie sygnału analitu. Dla wszystkich badanych związków oszacowano rozszerzoną niepewność pomiaru na podstawie modelu empirycznego „top-down”, niepewność wyniosła od 7 do 14%, średnio 11% (współczynnik rozszerzenia  $k=2$ , poziom ufności 95%). Opracowana metoda może być stosowana do badań rutynowych w oznaczaniu pozostałości pestycydów w materiale roślinnym o dużej zawartości chlorofilu.

Analizy próbek rzeczywistych wykazały przypadki nieprawidłowości związanej ze stosowaniem preparatów niezalecanych do stosowania w uprawie kopru, ponadto w jednej próbce stwierdzono pozostałość pestycydu w ilości, która przekraczała najwyższy dopuszczalny poziom (NDP) dla tej substancji [3].

## Literatura

1. M. Anastassiades, S. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck, *J. AOAC Int.* **86** (2003) 412–31.
2. SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed, 42 ss.
3. Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC. Off. J. L 70, with later amendments, 16 ss.

# Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w dniu kwiatowym jabłek odmian Lobo i Gala

Magdalena Podbielska<sup>1</sup>, Ewa Szpyrka<sup>2</sup>, Stanisław Sadło<sup>1</sup>, Bartosz Piechowicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Ekotoksykologii, Pozawydziałowy Instytut Biotechnologii w Werynii, Uniwersytet Rzeszowski

<sup>2</sup>Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu, Terenowa Stacja Doświadczalna w Rzeszowie

Ochrona roślin odgrywa istotną rolę w procesie produkcji żywności pochodzenia roślinnego. Dla zapewnienia odpowiednio wysokiego poziomu plonowania i poprawy rentowności produkcji roślinnej, niezbędne jest odpowiednie stosowanie różnorodnych metod i technik ochrony roślin. Mimo możliwości wszechstronnej ochrony, wykorzystującej zabiegi agrotechniczne (nawadnianie i żywienie roślin), ochrona chemiczna często jest koniecznością, niezbędną do uzyskania produktów wysokiej jakości. Środki ochrony roślin umożliwiają zwiększenie produkcji żywności przez niszczenie chwastów i szkodników atakujących rośliny m.in. rośliny sadownicze. Wykonywanie zabiegów chemicznymi środkami ochrony roślin ma także bezpośredni wpływ na ograniczenie strat w czasie magazynowania i transportu żywności.

Rozpatrując korzyści związane z wykorzystaniem chemicznych środków ochrony roślin, należy równocześnie brać pod uwagę m.in. ryzyko związane z obecnością pozostałości pestycydów w produktach rolno-spożywczych obecnych na rynku. Szczególnie niebezpieczna jest obecność pestycydów w żywności nieprzetworzonej (owocach i warzywach), konsumowanej po zbiorze, co stanowi bezpośrednią przyczynę narażenia zdrowia ludzkiego. Według raportu European Food Safety Authority (EFSA) najwięcej pozostałości stwierdza się w owocach w tym jabłkach [1], spowodowane jest to dużą ilością zabiegów wykonywanych w trakcie ochrony [2]. Najczęściej wykrywa się pozostałości kaptanu – 27,9% badanych próbek. Celem badań była próba wyjaśnienia wykrywania kaptanu w tak dużej liczbie prób. Wysłunięto założenie, że substancje czynne mogą przenikać do konkretnej części owocu – dna kwiatowego i kumulować się w nim. Z przeprowadzonych badań wynika, że pozostałości kaptanu w dniu kwiatowym stanowiły 22,3% pozostałości wykrytych w jabłkach odmiany Gala i 9,3% w odmianie Lobo, stwierdzono również pozostałości metabolitu kaptanu – THPI oraz pirymikarbu (1–3,2%). Zastosowane w późniejszym stadium wzrostu owoców pestycydy, zawierające substancje czynne: fluopyram, spirodiklofen i boscalid, nie zostały wykryte w dniu kwiatowym. Z przeprowadzonych badań można stwierdzić, że nawet po wczesnym stosowaniu kaptanu jego pozostałości można znaleźć w dojrzałych owocach, na poziomie powyżej 0,01 mg/kg, a takie owoce nie spełniają standardów ustalonych dla żywności przeznaczonej dla małych dzieci [3].

## Literatura

- 1 The 2009 European Union report on pesticide residues in food. European food safety authority. *EFSA Journal*, **9(11)** 2430, pp. 225.
- 2 S. Sadło, P. Grodzicki, B. Piechowicz, *J Plant Dis Prot.* **124** (2017) 177.
- 3 Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 2009/39/WE z dnia 6 maja 2009 r. w sprawie środków spożywczych specjalnego przeznaczenia żywieniowego. Dz. U. L 124/21 z 20.05.2009.

# Zastosowanie immobilizowanych cieczy jonowych jako wielofunkcyjne fazy stacjonarne w różnych rodzajach chromatografii ciekowej

Sylwia Bajkacz, Rafał Szotysik

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny  
Politechnika Śląska w Gliwicach*

Techniki rozdzielcze odgrywają niezwykle ważną rolę w chemii analitycznej. Podstawowym problemem podczas ich stosowania jest dobór odpowiednich warunków chromatograficznych, umożliwiających szybkie oraz selektywne rozdzielenie analitów. W niektórych przypadkach otrzymanie satysfakcjonującego rozdzielenia jest trudne z powodu bardzo zbliżonych właściwości oznaczanych substancji. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie wielofunkcyjnych faz stacjonarnych, w których retencja analitów zachodzi według złożonego mechanizmu łączącego w sobie różne rodzaje oddziaływań [1,2].

Celem pracy było zebranie informacji dotyczących zastosowania immobilizowanych cieczy jonowych jako fazy stacjonarne wykorzystywane w chromatografii w odwróconym oraz normalnym układzie faz, w chromatografii jonowymiennej oraz w chromatografii oddziaływań hydrofilowych. Przedstawiono sposoby otrzymywania takich wypełnień wraz z metodami ich charakterystyki. Omówiono również mechanizmy retencji w oparciu o modele termodynamiczne, które pozwalają z dużą dokładnością przewidzieć retencje analitów na podstawie ich właściwości [4,5]. Przedstawione w pracy przykłady zastosowań cieczy jonowych jako faz stacjonarnych, jednoznacznie wskazują zarówno na ich skuteczność, jak i uniwersalność, przez co mogą stać się konkurencyjne dla dotychczas powszechnie stosowanych kolumn chromatograficznych.

## Literatura

- 1 M.L. Zhang, J. Chen, A.K. Mallik, H. Qiu, S. Jiang, H. Ihara, *Anal. Chim. Acta* **833** (2014) 48–55.
- 2 W. Bicker, J.Y. Wu, H. Yeman, K. Albert, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **1218** (2011) 882–895.
- 3 H. Qiu, A.K. Mallik, M. Takafuji, S. Jiang, H. Ihara, *Analyst* **137** (2012) 2553–2555.
- 4 M. Sun, J. Feng, X. Wang, H. Duan, L. Li, C Luo, *J. Sep. Sci.* **37** (2014) 2153–2159.

# Oznaczenie wybranych składników w naparach herbacianych

Celina Pieszko, Agnieszka Jucha

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny,  
Politechnika Śląska w Gliwicach*

Herbata jest napojem znanym ze swoich właściwości antyoksydacyjnych. Właściwości te związane są m. in. z wysoką zawartością związków polifenolowych, w tym garbników (zawartość w herbacie: do 30% suchej masy). W herbacie znajdują się również alkaloidy, takie jak teofilina, teobromina i kofeina (zawartość ich nie przekracza 4% suchej masy). W herbacie, w porównaniu do kawy, znajduje się 2-3 krotnie więcej kofeiny, jednak działanie pobudzające wykazuje tylko napar o czasie parzenia 2-3 minut. Właściwość ta wynika z faktu, że kofeina w herbacie wiąże się z garbnikami, a połączenie to jest stosunkowo trwałe [1].

Celem badań było opracowanie układu chromatograficznego służącego do jednoczesnego oznaczenia alkaloidów (kofeiny i jej pochodnych) i kwasów fenolowych, pochodzących z hydrolizy garbników w próbkach rzeczywistych. Układ: faza stacjonarna RP18e (125×3 mm; 5µm) i faza ruchoma – mieszanina 0,05% TFA i metanolu w przepływie gradientowym, został zastosowany do oznaczenia zawartości wyżej wymienionych związków w naparach herbacianych próbek herbat czarnych, klasycznych i typu earl grey dostępnych na rynku. Zawartość związków, wyliczoną z krzywych wzorcowych, badano po czasie parzenia równym 3, 5 i 10 minut.

## Literatura

- 1 H. Gertig, J. Przysławski, *Bromatologia. Zarys nauki o żywności i żywieniu*, 2006.



## Ksantyna i jej pochodne w różnych odmianach herbat (*Camelia sinensis*)

Joanna Płonka, Sandra Grolik

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice*

Nomenklatura stosowana w handlu herbatą jest bardzo rozbudowana. Wyróżnia się sześć odmian herbat, gdzie parametrem determinującym przynależność do danej odmiany jest sposób przetwarzania liści krzewu herbacianego. Wszystkie odmiany herbaty powstają z rośliny rodzaju *Camelia*, najczęściej występującym gatunkiem jest gatunek *C. sinensis*.

Badaniami objęto ponad 50 próbek herbat należących do różnych odmian – czarna, zielona, oolong, biała, żółta oraz czerwona. W próbkach oznaczano ksantynę oraz jej sześć pochodnych z grupy mono- di- i trimetylowych. Analizy przeprowadzono z zastosowaniem ultra wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Przeprowadzono walidację procedury analitycznej ze szczególnym uwzględnieniem różnorodności matrycy.

Prowadzone badania wykazały różnice zarówno w składzie jakościowym jak i ilościowym w zależności od procesu przetwórczego liści herbaty. Zawartość kofeiny w herbatach zielonych i czarnych (za wyjątkiem czarnych Cejlońskich) była znacznie większa niż w pozostałych odmianach. Ksantynę oznaczono we wszystkich próbkach, nie zależnie od odmiany, na podobnym poziomie. Proces przetwórczy stosowany w trakcie produkcji danej odmiany herbaty wpływał nie tylko na metabolizm metyloksantyn, co zaobserwowano porównując matryce próbek. Dla herbat zielonych (nie fermentowanych) oraz czarnych (fermentacja enzymatyczna) chromatogramy są o wiele bogatsze, zarówno w anality jak i związki matrycowe, niż w przypadku herbat czerwonych (fermentacja nieenzymatyczna).

# Wykorzystanie fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej do analiz przesiewowych części elektronicznych stanowiących przedmiot badań europejskiego projektu ADIR

Tadeusz Gorewoda<sup>1</sup>, Jacek Anyszkiewicz<sup>1</sup>, Andrzej Chmielarz<sup>1</sup>, Cord Fricke-Begemann<sup>2</sup>,  
Marta Gawliczek<sup>1</sup>, Jerzy Kozłowski<sup>1</sup>, Witold Kurylak<sup>1</sup>, Dariusz Lewandowski<sup>1</sup>, Zofia Mzyk<sup>1</sup>,  
Reinhard Noll<sup>2</sup>, Martyna Potempa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice*

<sup>2</sup>*Fraunhofer Institute for Laser Technology ILT, Aachen, Niemcy*

Celem europejskiego projektu *Next generation urban mining - Automated disassembly, separation and recovery of valuable materials from electronic equipment* – ADIR, realizowanego w ramach programu Horyzont2020, jest opracowanie technologii pozwalających na uzyskanie frakcji części elektronicznych pochodzących z telefonów komórkowych i płyt serwerowych oraz efektywny odzysk z tych frakcji wybranych metali [1]. Tematyką tą wpisuje się on w niezwykle istotny obszar badań nad pozyskiwaniem metali z surowców wtórnych, tzw. *urban mining*. Opracowywane technologie obejmują zaawansowane, automatyczne oddzielenie płyty PCB od obudowy telefonu, laserowe pomiary w technikach 2D i 3D komponentów zamontowanych na płycie, jakościową analizę składu chemicznego metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem laserowym (LIBS) oraz selektywną ekstrakcję i segregację wybranych komponentów z wykorzystaniem technik laserowego odlutowywania i wycinania. Selekcja ta prowadzi do otrzymania frakcji bogatych w metale, których odzysk możliwy jest metodami hydrometalurgicznymi. Pierwszym etapem projektu było uzyskanie danych, które pozwoliły na wytypowanie modeli do badań dla poszczególnych partnerów projektu. W tym etapie rozebrano i zinwentaryzowano komponenty 13 modeli telefonów komórkowych, w tym 10 modeli starszego typu i 3 nowoczesne smartphony oraz przykładową płytę serwerową. Następnie komponenty (około 3500 sztuk) analizowano za pomocą spektrometru z dyspersją fali przy pomocy póhilościowej aplikacji bezwzorcowej SQX. Ze względu na bardzo małe masy próbek, często rzędu kilkunastu miligramów, oraz ich równie małe rozmiary nie istniała możliwość ich zmielenia i typowej preparatyki. Rozmiary te nie pozwalały również na wprasowanie takich komponentów w pastylkę, np. celulozy lub kwasu borowego. Aby rozwiązać ten problem opracowano specjalny sposób montażu próbek w kasecie spektrometru. Uchwyt zawierający w swym składzie jedynie C, H, i O (pierwiastki, które nie stanowią obiektów zainteresowania w projekcie) pozwalał na szybkie przygotowanie komponentu do pomiaru. Uzyskane wyniki pozwoliły na wytypowanie frakcji oraz metali, których recykling ma potencjał ekonomiczny (Au, Ag, Pd, Ta, Nd oraz W) oraz komponentów zawierających te metale. Uśrednienie dużej liczby wyników pozwoliło na przybliżone oszacowanie ilości tych metali w analizowanych modelach telefonów i w modelu płyty serwerowej. Informacje te stanowią obecnie bazę do badań i prób technologii opracowywanych przez partnerów projektu.

ADIR is part financed by the European Community's Horizon 2020 Programme H2020-SPIRE-2015 under Grant Agreement SPIRE-07-2015 680449, Coordinated by Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT

## Literatura

1 [www.adir.eu](http://www.adir.eu)

## **Oznaczanie zanieczyszczeń w miedzi wysokiej czystości przy pomocy spektrometrii XRF i techniki cienkiej warstwy, po elektrolitycznym usunięciu matrycy**

Jacek Anyszkiewicz, Tadeusz Gorewoda, Justyna Kostrzewa, Zofia Mzyk  
*Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice*

Oznaczanie pierwiastków na niskich poziomach (ppm) w metalach i stopach metali przy pomocy fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) jest bardzo trudne i wymaga zastosowania odpowiedniego zateżenia analitów. Mogą to być metody strąceniowe, współstrąceniowe, ekstrakcyjne, sorpcyjne czy też zateżenie poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Metody te są jednak przeznaczone głównie do zateżania niskich zawartości pierwiastków w próbkach ciekłych o nieskomplikowanej matrycy - wodach czy też ściekach. W przypadku próbek metali i stopów, zanieczyszczenia mogą stanowić milionowe części stężeń pierwiastków głównych. Zastosowanie metod zateżeniowych wymaga więc usunięcia pierwiastków stanowiących matrycę, które utrudniają przeprowadzenie strącania czy sorpcji. Wpływają również na wysokie zasolenie analizowanych roztworów, uniemożliwiające utworzenie próbki mogącej być traktowanej w spektrometrii XRF jako tzw. cienka warstwa.

W ramach badań, mających na celu oznaczenie zawartości zanieczyszczeń w miedzi wysokiej czystości przy pomocy spektrometrii XRF, problemy powodowane przez matrycę miedziową udało się rozwiązać poprzez jej elektrolityczne usunięcie. Obecne w roztworze jony miedzi wydzielają się w postaci metalicznej miedzi na elektrodzie platynowej, którą następnie usuwano z roztworu. Elektrolit, zawierający pozostałe pierwiastki, po zateżeniu poprzez odparowanie, umieszczano na odpowiednim podłożu i suszono. Otrzymana w ten sposób próbka tworzyła cienką warstwę nadającą się do prawidłowej analizy XRF. Wyniki, uzyskane przy pomocy aplikacji wykalibrowanej na materiałach syntetycznych, potwierdziły prawidłowość opracowanej metody. Poprawne wyniki uzyskano dla Co, Mn, Ni, Zn, As, Bi, Pb oraz Se.

## Certyfikowane materiały odniesienia dla przemysłu metali nieżelaznych

Barbara Bolibrzuch, Justyna Kostrzewa  
*Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Chemii Analitycznej, Gliwice*

Instytut Metali Nieżelaznych przez ponad 60 lat swojej działalności stał się znanym, liczącym się w świecie producentem certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) dla metali kolorowych i ich stopów oraz rud, odpadów i koncentratów z przemysłu metali nieżelaznych. Wizytówką IMN stały się serie spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia służące do kalibracji aparatury spektralnej. Na cykl wytworzenia certyfikowanych materiałów odniesienia składa się szereg stałych etapów, które w zależności od rodzaju badanego materiału mają zróżnicowany przebieg. Od kilku lat w IMN prowadzone są prace dotyczące opracowywania CRM-ów dla Walcowni Metali „Dziedzice” S.A. m.in. dla stopów monetarnych. Najnowszą serią jest seria obejmująca dwa gatunki mosiądzów tj. CW710R i CW713R, której skład opracowano wg norm europejskich EN (CW710R), DIN (CuZn35Ni2) i EN (CW713R), DIN (CuZn40Al2) i w uzgodnieniu z Walcownią Metali „Dziedzice”.

Materiały odniesienia opracowano wg następującego schematu:

- zaplanowanie składu chemicznego serii spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia,
- opracowanie technologii odlewania zapewniającej odpowiednią jakość materiału wzorcowego, spełniającego wymagania z punktu widzenia wymagań techniki spektrometrii emisyjnej,
- klasyfikacja wytworzonego materiału pod względem wstępnej oceny jego jednorodności i wstępnej oceny składu chemicznego,
- statystyczna ocena jednorodności, potwierdzająca wstępną jej ocenę,
- międzylaboratoryjna atestacja pozwalająca na ustalenie ostatecznego składu chemicznego serii, połączona ze statystyczną oceną wyników oznaczeń atestacyjnych,
- sprawdzenie jakości wytworzonej serii poprzez opracowanie na niej metody analitycznej techniką optycznej spektrometrii emisyjnej.

## **Techniki analityczne w ochronie zdrowia i środowiska**

Wioleta Śmiszek-Lindert<sup>1</sup>, Elżbieta Chelmecka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Mechanised Construction & Rock Mininig, 193A W. Korfantego Street, 40-157 Katowice, Poland  
wiola.lindert@wp.pl*

<sup>2</sup>*School of Pharmacy with Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia,  
Katowice, Poland, Department of Statistics, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland  
echelmecka@sum.edu.pl*

W pracy został przedstawiony przegląd zastosowania różnych (typowych) technik analitycznych w badaniach środowiskowych i w naukach medycznych.

Wiodącą tendencją ludzkości, jest bez wątpienia, nieustanny wzrost jej przyrostu oraz dążenie do wysokiego standardu życia. Te tendencje jednak, odzwierciedlają się negatywnym wpływem na środowisko naturalne, a w konsekwencji na zdrowie człowieka. Dlatego też, zostały podjęte rozmaite działania, by zachować równowagę pomiędzy racjonalnym użytkowaniem środowiska przyrodniczego przez egzystujących ludzi, a jego ochroną. Ostatnie lata uwidaczniają skalę prowadzonych badań nad oceną stopnia wpływu ludzi na środowisko naturalne oraz na realizację nietradycyjnych koncepcji tj. zrównoważony rozwój, czy pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych. Na uwagę zasługuje fakt, że prowadzone badania nad środowiskiem przyrodniczym, wprowadzonymi w nim zmianami naturalnymi, bądź modyfikacjami wygenerowanymi przez działalność człowieka, oraz rozwój i wdrażanie innowacyjnych pomysłów bazują w przeważającej mierze na pracy analitycznej, m.in. poprzez monitorowanie zachodzących zmian w środowisku, w organizmach żywych, bądź też poprzez badanie oraz projektowanie nowych materiałów z uwzględnieniem ich wpływu na zdrowie i życie człowieka, a także na środowisko. Dane uzyskiwane przy użyciu różnych technik analitycznych dają możliwość, nie tylko prowadzić rzetelne analizy źródła problemu, ale także przeciwdziałać jego negatywnym, czy destrukcyjnym skutkom.

# Zastosowanie spektroskopii energii dyspersyjnej w analizie produktów farmaceutycznych

Beata Sarecka-Hujar<sup>1</sup>, Aneta Ostróżka-Cieślak<sup>1</sup>, Radosław Balwierz<sup>2</sup>, Anna Banyś<sup>1</sup>,  
Andrzej Jankowski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Katedra Farmacji Stosowanej, Zakład Technologii Postaci Leku, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec,

<sup>2</sup> Śląska Wyższa Szkoła Medyczna w Katowicach, Wydział Ochrony Zdrowia, ul. Mickiewicza 29, Katowice,

Jakościowa i ilościowa identyfikacja pierwiastków chemicznych w składzie różnych materiałów, w tym produktów farmaceutycznych możliwa jest przy użyciu detektora energodispersyjnego EDS (ang. Energy Dispersive Spectroscopy). Detektor EDS analizuje promienie rentgenowskie (promieniowanie ciągle stanowiące tło pomiaru i promieniowanie charakterystyczne o ściśle określonej długości fali i wielkości energii), które wskazują na skład pierwiastkowy badanej próbki. Detektor nie wykrywa jednak bardzo lekkich pierwiastków, których liczba atomowa jest mniejsza od 11 (H, He, Li a także Na). Procentowa zawartość próbki a tym samym wiarygodna analiza ilościowa możliwa jest przy zastosowaniu wzorców. Detektory EDS są częścią składową mikroskopów elektronowych skaningowych (ang. Scanning Electron Microscopy; SEM) oraz transmisyjnych.

Analiza EDS może być stosowana w badaniach produktów farmaceutycznych, w tym do badania składu nanocząstek i tabletek. Metoda mapowania przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej i spektroskopii energii dyspersyjnej (SEM-EDS) analizuje składowe pierwiastki gotowej tabletki, ich procentową zawartość, rozmieszczenie a także cechy morfologiczne całej doustnej postaci leku. Jakość leku, jego czystość a także identyfikacja produktów rozkładu zapewniają najwyższą jakość gotowych produktów farmaceutycznych. Charakter substancji czynnej (ang. Active Pharmaceutical Ingredient; API) i substancji pomocniczych w tabletkę powoduje jednak, że mikroanalizy rentgenowskie mogą być trudne do przeprowadzenia ze względu na kondycję samej wiązki elektronów jak i wrażliwość próbki na te wiązki oraz ryzyko jej uszkodzenia. Znając skład tabletki można przy użyciu metody SEM-EDS zlokalizować oraz zidentyfikować również zanieczyszczenia i produkty rozkładu związków wchodzących w skład tabletki, co prowadzi do lepszego zrozumienia mechanizmów ich powstawania [1, 2].

## Literatura

- 1 T. Nylese, R. Anderhalt, V. Gorcea. *Microsc. Microanal.* **19** (2013) 272–273.
- 2 T. Nylese, J. Rafaelsen, M. Bolorizadeh, D. Edwards. *Microsc. Microanal.* **21** (2015) 553–554.

## Ocena morfologii i wielkości mikrosfer suszonych rozpyłowo zawierających kwas acetylosalicylowy i matrycę żelatynową

Beata Sarecka-Hujar<sup>1</sup>, Aleksandra Wadelik<sup>1</sup>, Aneta Ostróżka-Cieślik<sup>1</sup>, Radosław Balwierz<sup>2</sup>,  
Andrzej Jankowski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Katedra Farmacji Stosowanej, Zakład Technologii Postaci Leku, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec

<sup>2</sup>Śląska Wyższa Szkoła Medyczna w Katowicach, Wydział Ochrony Zdrowia, ul. Mickiewicza 29, Katowice

Mikrosfery to monolityczne cząstki sferyczne o wielkości do 1000µm, które zawierają rdzeń polimerowy z inkorporowaną, emulgowaną lub zawieszoną w nim substancją czynną. Mogą one być wykorzystywane do otrzymania postaci leku o m.in. kontrolowanym uwalnianiu. Do wytworzenia mikrosfer stosowane mogą być polimery naturalne lub syntetyczne. Jednym z często wykorzystywanych polimerów naturalnych jest żelatyna.

Celem pracy była ocena możliwości uzyskania mikrosfer na bazie matrycy z żelatyny zawierających kwas acetylosalicylowy jako substancję modelową, z wykorzystaniem techniki suszenia rozpyłowego. Suszenie rozpyłowe mieszaniny żelatyny i kwasu acetylowego przeprowadzono z użyciem suszarki Mini Spray Dryer B – 191 (Büchi). Zastosowano następujące parametry suszenia: temperatura na wlocie – 160°C, wydajność aspiratora – 80%, wydajność pompy – 6%. W pracy analizowano wpływ rodzaju i ilości plastyfikatora na jakość końcowego produktu. Morfologia i wielkość mikrosfer oceniane były przy użyciu mikroskopu optycznego MEIJI MT4300H.

Mikrosfery o stosunku lek:polimer 1:1, zawierające cytrynian trietylu w stężeniach 10%, 20% i 30% jako plastyfikator charakteryzowały się mniejszą wielkością niż mikrosfery zawierające triacetynę oraz 2-acetylocytrynian trietylu w stężeniach 10%, 20% i 30%. Podobne wyniki uzyskano dla mikrosfer o stosunku lek:polimer 1:2. Mikrosfery na bazie żelatyny nie wykazują jednak pożądanych cech morfologicznych. Charakteryzują się bowiem niejednorodnymi rozmiarami i brakiem kulistego kształtu. Żelatyna nie spełnia zatem wymagań do uzyskania na jej bazie mikrosfer z kwasem acetylosalicylowym o pożądanych właściwościach morfologicznych.

# Analiza mikrotomograficzna przeterminowanych i nieprzeterminowanych preparatów

Anna Banyś<sup>1</sup>, Sławomir Wilczyński<sup>2</sup>, Barbara Błońska-Fajfrowska<sup>2</sup>, Piotr Duda<sup>3</sup>, Aneta Ostróżka-Cieślik<sup>1</sup>, Beata Sarecka-Hujar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Katedra Farmacji Stosowanej, Zakład Technologii Postaci Leku

<sup>2</sup>Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Katedra Podstawowych Nauk Biomedycznych

<sup>3</sup>Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Zakład Komputerowych Systemów Biomedycznych

Mikrotomografia jest metodą, która pozwala na nieinwazyjną i nieniszczącą analizę mikrostruktury obiektów. W tym celu wykorzystywane jest promieniowanie X, które cechuje się wysoką zdolnością penetracji, również w obiektach o wysokiej gęstości takich jak polimery czy stal. Podstawowe elementy typowego tomografu komputerowego to lampa rentgenowska i układ detektorów promieniowania. Zasadnicza różnica konstrukcyjna między tomografem stosowanym w diagnostyce medycznej a mikrotomografem stosowanym w charakteryzacji materiałów polega na tym, że w tym pierwszym obiekt badań (pacjent) pozostaje w trakcie skanowania nieruchomy (obrotowi podlega układ lampa-detektor), natomiast w mikrotomografach obrotowi podlega wyłącznie obiekt badań, co znacznie upraszcza konstrukcję urządzenia [1].

Sprzedaż preparatów farmaceutycznych nadal wzrasta. Gdy objawy schorzenia zanikają lub gdy lek nie spełnia oczekiwań często dochodzi do utraty terminu ważności. Wykazano iż producenci zaniżają daty ważności farmaceutyków [2].

Celem pracy było porównanie struktury morfologicznej produktu leczniczego przeterminowanego oraz nieprzeterminowanego – Polopiryny S. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem mikrotomografu Phoenix v/tome/x, General Electric. W pierwszym etapie określono obszar ROI (ang. *region of interests*) obejmujący reprezentatywny obszar analizowanych obiektów. Wyznaczano gęstość średnią, gęstość minimalną i maksymalną w obszarze ROI. Przebieg zbadanej zależności gęstości od liczby pikseli wskazuje, że wyższą gęstość miał preparat przeterminowany. Za zjawisko to odpowiada prawdopodobnie degradacja API i/lub substancji pomocniczych. Badania mikrotomograficzne ujawniły również szereg różnic w mikrostrukturze leku przeterminowanego w stosunku do leku referencyjnego. Zastosowana metoda mikrotomograficzna, pozwala na analizę mikrostruktury leku oraz jego gęstości co może być przydatne do kwalifikowania leków w kierunku zwiększania ich daty przydatności.

## Literatura

- 1 M. Heljak, J. Jaroszewicz, W. Świążkowski, J. Kurzydłowski, Mikrotomografia rentgenowska jako metoda obrazowania w inżynierii materiałowej, [www.badania-nieniszczace.info](http://www.badania-nieniszczace.info)
- 2 Q. Gao, Y. Liu, H Li, H. Chen, Y. Chai, F. Lu, *Comparison of several chemometric methods of libraries and classifiers for the analysis of expired drugs based on Raman spectra*. Elsevier 2014; 94, 58–64.



## **Wykorzystanie technik dyfrakcji laserowej i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w ocenie mikrosfer z furosemidem inkorporowanym w matrycę Eudragitu L30 D-55**

Aneta Ostróżka-Cieślik<sup>1</sup>, Beata Sarecka-Hujar<sup>1</sup>,  
Tomasz Krzykawski<sup>2</sup>, Anna Banyś<sup>1</sup>, Andrzej Jankowski<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Zakład Technologii Postaci Leku, Katedra Farmacji Stosowanej,  
Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej,  
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*  
<sup>2</sup>*Pracownia Badań Rentgeno-strukturalnych, Wydział Nauk o Ziemi,  
Uniwersytet Śląski w Katowicach*

W technologii farmaceutycznej analiza właściwości fizykochemicznych surowców, półproduktów i produktów jest elementem kontroli jakości na każdym etapie projektowania leków oraz w rutynowej ocenie gotowego preparatu. Celem badań był pomiar wielkości cząstek z wykorzystaniem techniki dyfrakcji laserowej oraz analiza czystości polimorficznej furosemidu w formie leku metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. Badaną postacią leku były mikrosfery uzyskane metodą suszenia rozpyłowego, w których furosemid został inkorporowany w matrycę polimeru typu Eudragit L30 D-55. W oparciu o normy: ISO 13320-1 „Analiza wielkości cząstek – metody dyfrakcji laserowej”, wytyczne Farmakopei Europejskiej (Ph.Eur. § 2.9.31) oraz Farmakopei Stanów Zjednoczonych (USP § 429), przeprowadzono analizę dystrybucji wielkości mikrosfer w układach Furosemid-Eudragit L30 D-55 1:1, 1:3, 1:5. Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości polimeru średnia objętościowa średnica cząstek zwiększała się. Korzystając z rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej dokonano porównania otrzymanego produktu z materiałem wyjściowym i stwierdzono, że furosemid wykazuje taką samą strukturę krystaliczną zarówno przed jak i po suszeniu rozpyłowym. Zaobserwowano także amorficzny charakter Eudragitu L30 D-55 w materiale wyjściowym i w mikrosferach. Otrzymane wyniki pozwolą opracować nowe rozwiązanie technologiczne, optymalizujące terapię furosemidem.

## Zastosowanie mikroskopii fluorescencyjnej w badaniach jakości leków

Aneta Ostróżka-Cieślik, Beata Sarecka-Hujar, Anna Banyś  
*Zakład Technologii Postaci Leku, Katedra Farmacji Stosowanej,  
Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej,  
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

Badania z wykorzystaniem mikroskopu fluorescencyjnego opierają się na zjawiskach fluorescencji i fosforescencji. Materiał przewidziany do analiz tą metodą wymaga wybarwienia specyficznymi znacznikami fluorescencyjnymi. Naświetla się badaną próbkę wiązką światła o określonej dla zastosowanego fluorochromu długości fali, a następnie wyodrębnia znacznie słabsze światło wyemitowane przez badany materiał. Otrzymany obraz charakteryzuje się wysoką jakością i dużym kontrastem. W farmacji metoda ta umożliwia analizę struktury powierzchni leku oraz rozmieszczenia przestrzennego substancji czynnej w jej wnętrzu. W otrzymanym obrazie ocenie poddaje się powierzchnię leku pod kątem gładkości, jednorodności oraz w przypadku powlekanych postaci leku dokładności ich pokrycia otoczką. Można sprawdzić równomierne wymieszanie poszczególnych substancji, powstawanie ewentualnych agregatów oraz oszacować, czy zawartość substancji czynnej w lekach jest taka sama. Mikroskopia fluorescencyjna pozwala także analizować postać leku w trakcie badania dostępności farmaceutycznej oraz trwałości. Ponieważ w trakcie przechowywania każda, nawet najdrobniejsza zmiana w budowie chemicznej i właściwościach fizykochemicznych substancji czynnej może wpływać na działanie farmakologiczne leku bardzo ważną jest skuteczną kontrolą zachodzących zmian. Zastosowanie mikroskopii fluorescencyjnej pozwala opracować i wytworzyć produkt o wysokiej jakości, czasem bez konieczności prowadzenia skomplikowanych analiz na koniec procesu produkcyjnego [1,2].

### Literatura

- 1 M. Andersson, B. Holmquist, J. Lindquist, O. Nilsson, K.G. Wahlund, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **22** (2000) 325–339.
- 2 R.A. Carlton, M. Strohmeier, *Microscopy and Microanalysis* **18** (2012) 246–247.

# Zastosowanie wybranych indeksów topologicznych do wyznaczania lipofilowości taurynowych połączeń kwasów żółciowych

Małgorzata Dołowy<sup>1</sup>, Alina Pyka-Pająk<sup>1</sup>, Anna Nadstawna<sup>2</sup>, Karolina Wcisło<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej,  
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

<sup>2</sup>Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Zastosowania indeksów topologicznych w badaniach QSRR i QSPR, czyli do przewidywania retencji chromatograficznej związków organicznych oraz ich różnych właściwości fizykochemicznych, do których należy m.in. lipofilowość jest przedmiotem licznych prac naukowych [1]. Jedną z grup związków organicznych, które dokładniej można scharakteryzować za pomocą parametru lipofilowości są kwasy żółciowe. To pochodne 1,2-cyklopentanoperhydrofenantrenu, które występują w żółci ludzkiej w postaci wolnej, jak również w sprzężeniu z glicyną oraz z tauryną. Powyższa praca jest kontynuacją poprzednich badań poświęconych zastosowaniu wybranych indeksów topologicznych do oceny rozdzielności chromatograficznej techniką TLC (chromatografii cienkowarstwowej) oraz wyznaczania lipofilowości wolnych i związanych z glicyną kwasów żółciowych [2]. Nasze poprzednie badania wykazały przydatność indeksu topologicznego Gutmana ( $M^v$ ) oraz indeksu topologicznego Pyki (C) do wyznaczania lipofilowości wybranych kwasów żółciowych, wolnych i związanych z glicyną, takich jak kwas cholowy (C), kwas deoksycholowy (DC), kwas chenodeoksycholowy (CDC), kwas lithocholowy (LC), kwas glikolithocholowy (GLC), glikochenodeoksycholowy (GCDC) i kwas glikodeoksycholowy (GDC) badanych techniką TLC [2]. Natomiast celem niniejszej pracy jest wyznaczenie niektórych indeksów topologicznych opartych na macierzy sąsiedowności tj. Gutmana ( $M^v$ ) oraz Randica ( ${}^0\chi$ ,  ${}^1\chi$ ,  ${}^0\chi^v$ ,  ${}^1\chi^v$ ) dla taurynowych połączeń wybranych kwasów żółciowych tzn. tauroolithocholowego (TLC), taurocholowego (TC), taurodeoksycholowego (TDC) i taurochenodeoksycholowego (TCDC). Uzyskane wartości indeksów topologicznych  $M^v$ ,  ${}^0\chi$ ,  ${}^1\chi$ ,  ${}^0\chi^v$  oraz  ${}^1\chi^v$  porównano z wartościami chromatograficznego parametru lipofilowości ( $R_{MW}$ ) i współczynnikami podziału ( $\log P$ ) uzyskanymi przy użyciu różnych algorytmów obliczeniowych [3] w celu oceny przydatności w/w indeksów topologicznych do wyznaczania lipofilowości sprzężonych z tauryną kwasów żółciowych.

## Podziękowania

Badania finansowane przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

## Literatura:

- 1 A. Pyka, *J. AOAC. Int.* **95** (2012) 673–690.
- 2 A. Pyka, M. Dołowy, D. Gurak, *J. Planar Chromatogr.-Modern TLC* **18** (2005) 465–470.
- 3 Interactive analysis logP prediction [Internet]. Available from: <http://www.vcclab.org/lab/alogps>.

# Druga pochodna widma absorpcyjnego i fluorescencyjnego – precyzyjna metoda opisująca zmiany wokół układów chromoforowych albuminy postarzonej

Mariola Chudzik, Bartosz Pawełczak, Monika Maliszewska, Jadwiga Pożycka,  
Małgorzata Maciążek-Jurczyk

*Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej  
w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach (e-mail: mchudzik@sum.edu.pl)*

Pochodna widma to graficzne przedstawienie wartości różniczki widma podstawowego, określanego jako widmo zerowego rzędu, względem długości fali bądź liczby falowej [1]. Kształt pochodnej widma zależy od rzędu pochodnej, liczby punktów widma, stopnia wielomianu, odległości międzypunktowej oraz wygładzenia widma (eliminacja szumu aparaturowego), czyli takiego przetworzenia matematycznego widm, w wyniku którego otrzymuje się krzywą o kształcie bardziej regularnym. W odniesieniu do białek druga pochodna widma eliminuje efekt pochodzący od rozproszenia światła, ponadto skutecznie eliminuje spektralny udział wiązań disiarczkowych [1,2]. Drugą pochodną widma absorpcyjnego i fluorescencyjnego niezmodyfikowanej oraz postarzonej albuminy, bez (HSA<sub>a</sub>, AHSA<sub>af</sub>) i w obecności kwasów tłuszczowych (HSA, AHSA) wykreślono na podstawie algorytmu Savitskiego i Golaya. Spektralny zakres widma w zakresie  $\lambda = 250 \text{ nm} \div 270 \text{ nm}$  odpowiada resztom fenyloalaniny (Phe). Reszcie tryptofanylowej (Trp-214) odpowiada zakres fal dłuższych od  $\lambda = 293 \text{ nm}$  do 305 nm. Widmo w zakresie długości fal  $\lambda = 270 \text{ nm} \div 293 \text{ nm}$  pochodzi od reszt tyrozylowych (Tyr) i reszty tryptofanylowej (Trp-214) [3]. Analiza jakościowa i otrzymane wartości drugiej pochodnej widma absorpcyjnego wskazują, iż starzenie albuminy surowicy krwi ludzkiej, zarówno zawierającej, jak i pozbawionej kwasów tłuszczowych powoduje zmianę struktury HSA i HSA<sub>af</sub> wokół reszt Phe, Tyr i reszty Trp-214.

W celu określenia zmiany polarności otoczenia reszty tryptofanylowej (Trp-214) oraz reszt tyrozylowych (Tyr) w białku wartość drugiej pochodnej widma fluorescencyjnego wyznaczono metodą „pik do pik” (empiryczny parametr H) [2]. Niższa wartość parametru H dla postarzonych albumin AHSA i AHSA<sub>af</sub> w porównaniu do niezmiennych HSA i HSA<sub>af</sub> wskazuje, iż postarzenie albuminy zarówno zawierającej, jak i pozbawionej kwasów tłuszczowych zwiększa hydrofobowość otoczenia Trp-214 ( $\lambda_{\text{ex}} 295 \text{ nm}$ ). Natomiast wzrost wartości parametru H świadczy o zwiększeniu polarności otoczenia reszt tyrozylowych ( $\lambda_{\text{ex}} 275 \text{ nm}$ ).

## Literatura

- 1 V. Kumar, V.K. Sharma, D.S. Kalonia, *Int. J. Pharm.* **294** (2005) 193–199.
- 2 A. Mozo-Villariás, *J. Biochem. Biophys. Methods* **50** (2002) 163–178.
- 3 R.L. Levine, M.M. Federici, *Biochemistry* **21** (1982) 2600–2606.

# **Analiza oddziaływań naturalnych substancji o właściwościach przeciwnowotworowych z albuminą surowicy krwi techniką spektroskopii fluorescencyjnej**

Monika Maliszewska, Jadwiga Pożycka, Agnieszka Szkudlarek, Mariola Chudzik,  
Małgorzata Maciążek-Jurczyk  
*Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski  
Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

Jak zostało wykazane we wcześniejszych badaniach [1,2], substancje naturalne o właściwościach przeciwnowotworowych, które oddziałują ze sobą na etapie wiązania do albuminy surowicy krwi, w niekorzystny sposób wpływają na wiązanie do białka transportującego jednocześnie stosowanych leków. Celem badań była analiza oddziaływań kurkuminy (CUR), resweratrolu (RES) i genisteiny (GEN) z albuminą surowicy krwi ludzkiej (HSA) i wołowej (BSA) techniką spektroskopii fluorescencyjnej i ustalenie występowania konkurencji tych ligandów w wiązaniu z albuminą. Emisyjne widma fluorescencji HSA i BSA w obecności ligandów zarejestrowano dla wzbudzenia długości fali  $\lambda_{ex}$  280 nm i  $\lambda_{ex}$  295 nm. Na podstawie danych otrzymanych z fluorescencyjnych widm emisyjnych wykreślono krzywe wygaszania fluorescencji HSA i BSA, krzywe Sterna-Volmera oraz izotermę wiązania. Otrzymane dane posłużyły do wyznaczenia stałych Sterna-Volmera  $K_{SV}$  [ $M^{-1}$ ] i asocjacji  $K_a$  [ $M^{-1}$ ]. Udowodniono tworzenie kompleksów kurkuminy, resweratrolu i genisteiny z albuminą surowicy krwi ludzkiej i wołowej. Wskazano subdomenę IIA albuminy jako główne miejsce wiązania CUR i GEN oraz subdomenę IIIA, jako główne miejsce wiązania RES. Można wnioskować, że kurkumina i genisteina mogą konkurować o miejsce wiążące w albuminie, wskutek czego stężenie wolnej frakcji substancji wypartej z miejsca wiązania może się zwiększyć. Resweratrol natomiast może konkurować z genisteiną i kurkuminą o wiązanie we wtórnym miejscu wiązania. Wobec powyższego, równoczesne użycie badanych ligandów sugeruje zastosowanie terapii monitorowanej.

## **Literatura**

- 1 M. Maciążek-Jurczyk, M. Maliszewska, J. Pożycka, J. Równicka-Zubik, A. Góra, A. Sułkowska, *J. Mol. Struct.* **1044** (2013) 194–200.
- 2 M. Maliszewska, M. Maciążek-Jurczyk, J. Pożycka, A. Szkudlarek, M. Chudzik, A. Sułkowska, *Protein Pept. Lett.* **23** (2016) 867–877.

## Wiązanie tolbutamidu do albuminy surowicy krwi ludzkiej w diecie bogatotłuszczowej

Agnieszka Szkudlarek<sup>1</sup>, Anna Ploch<sup>1</sup>, Justyna Dobosz<sup>2</sup>, Joanna Rataj<sup>2</sup>, Dominika Filipek<sup>2</sup>, Danuta Pentak<sup>3</sup> Małgorzata Maciążek-Jurczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach (email: aszkudlarek@sum.edu.pl)

<sup>2</sup>Koło Naukowe działające przy Katedrze i Zakładzie Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

<sup>3</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Nieprawidłowy sposób odżywiania obfitujący w tłuszcze pochodzenia zwierzęcego (nasycone kwasy tłuszczowe) wpływa niekorzystnie na prawidłowe funkcjonowanie organizmu, co powoduje choroby układu sercowo-naczyniowego. Kwasy tłuszczowe to związki posiadające grupę karboksylową oraz alifatyczny nasycony lub nienasycony łańcuch węglowy [1]. Kwasy tłuszczowe, w szczególności te nienasycone, pełnią bardzo ważne funkcje biologiczne w organizmie człowieka. Biorą udział w magazynowaniu energii, odpowiadają za prawidłowy rozwój mózgu i siatkówki oka, hamują rozwój stanów zapalnych i reakcji alergicznych, zwiększają stężenie „dobrego” cholesterolu HDL oraz zapobiegają powstawaniu nowotworów [2]. Wobec powyższego, wykorzystując technikę spektroskopii fluorescencyjnej przeprowadzono analizę oddziaływania tolbutamidu (TB) – leku przeciwcukrzycowego, z nasyconą (HSA) i wolną od kwasów tłuszczowych ((af)HSA) albuminą surowicy krwi ludzkiej. Tolbutamid (*N*-[(butylamino)karbonyl]-4-metylobenzenesulfonamid) jest pochodną sulfonilomocznika I generacji. Jako lek hipoglikemizujący stosowany jest w leczeniu cukrzycy typu II [3]. Obniża poziom glukozy we krwi poprzez pobudzenie wydzielania insuliny. Ponadto oddziałując na komórki  $\beta$  wysp trzustki hamuje liolizę i zwiększa zużycie glukozy przez tkanki. TB wiąże się z białkami osocza w ponad 90%. W kompleksie z albuminą łatwo ulega zastąpieniu przez inne leki, co może doprowadzić do hipoglikemii. HSA jest najliczniej występującym białkiem w osoczu [4,5]. Pełni bardzo ważną rolę w utrzymaniu homeostazy ustroju. Wykazuje także zdolność do wiązania i transportu wielu endo- i egzogennych ligandów, m.in. kwasów tłuszczowych, witamin, hormonów, leków i jonów metali. W celu zbadania wpływu kwasów tłuszczowych na właściwości wiążące albuminy surowicy krwi zarejestrowano emisyjne widma fluorescencji HSA i (af)HSA o stężeniu  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ , bez oraz w obecności tolbutamidu (TB) o rosnącym stężeniu:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \div 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Fluorescencję układu TB-HSA i TB-(af)HSA wzbudzano promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{ex}} 275 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{ex}} 295 \text{ nm}$ . Przeprowadzone doświadczenia wykazały, iż tolbutamid tworzy kompleks zarówno z HSA, jak i (af)HSA, lecz (af)HSA silniej wygasza fluorescencję niż HSA. Ponadto wykazano, iż w cząsteczce HSA istnieje jedna klasa miejsc wiążących, natomiast w (af)HSA więcej niż jedna klasa miejsc wiążących. Na tej podstawie można wnioskować, iż tolbutamid łatwiej wiąże się z albuminą surowicy krwi pozbawioną kwasów tłuszczowych. W leczeniu tolbutamidem dieta bogatotłuszczowa zwiększa efekt terapeutyczny leku.

### Literatura

- 1 R. Murray, D. Granner, V. Rodwell, *Biochemia Harpera ilustrowana*, Warszawa, PZWL, 2008.
- 2 N. Jasińska, *Journal of NutriLife* **01** (2013) ISSN: 2300–8938.
- 3 M.G. Jakoby, D.F. Covey, D.P. Cistola, *Biochemistry*, **34** (1995) 8780–8787.
- 4 V. Davidson, D. Sittman, *Biochemia*, Wrocław, Elsevier Urban & Partner, 2002.
- 5 E. Bańkowski, *Biochemia*, Wrocław, Elsevier Urban & Partner, 2009.

Praca zrealizowana w ramach tematu statutowego: KNW-1-034/K/6/O.

## Modyfikacje strukturalne albuminy surowicy krwi ludzkiej powodowane glikacją

Agnieszka Szkudlarek<sup>1</sup>, Małgorzata Maciążek-Jurczyk<sup>1</sup>, Anna Ploch<sup>1</sup>, Patryk Pikus<sup>2</sup>, Beata Korkus<sup>2</sup>, Weronika Franczyk<sup>2</sup>, Karolina Kołacz<sup>2</sup>, Danuta Pentak<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach (email: aszkudlarek@sum.edu.pl)

<sup>2</sup>Koło Naukowe działające przy Katedrze i Zakładzie Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

<sup>3</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii Uniwersytet Śląski w Katowicach

Powszechnie uważa się, że zaburzenia w obrębie struktury przestrzennej najważniejszego spośród białek transportujących, albuminy surowicy krwi, wywołują indukcję procesów patologicznych. Albuminy o zmodyfikowanej strukturze wykryto we krwi osób z niewydolnością i marskością wątroby, cukrzycą, chorobami nerek, a także niektórymi chorobami nowotworowymi. Pomimo stabilizacji struktury albuminy m.in. przez 17 mostków disulfidowych, ulega ona reakcjom prowadzącym do zmian konformacyjnych, które odpowiedzialne są za utratę pełnienia przez nią funkcji fizjologicznych. Szereg strukturalnych modyfikacji, zwłaszcza w III-rzędowej konformacji ludzkiej albuminy surowicy krwi (HSA), przypisuje się nieenzymatycznej glikacji białek. Glikowana HSA nie funkcjonuje poprawnie. Zaburzeniu ulega jej zdolność do wiązania i transportu wielu endo- i egzogennych ligandów, co bezpośrednio przekłada się na ich efekt farmakologiczny. Ma to kluczowe znaczenie w planowaniu terapii, gdyż charakter i siła oddziaływania leków z głównym ich dystrybutorem może ulec zmianie przy współistniejącej np. cukrzycy. Rozmiar i zakres modyfikacji strukturalnych glikowanej albuminy zależy równocześnie od wielu czynników: rodzaju i stężenia substancji glikującej, czasu trwania glikacji, czy rodzaju buforu.

Charakter zmian strukturalnych ludzkiej albuminy surowicy krwi powodowanej glikacją w warunkach *in vitro* wybranymi monosacharydami, tj. glukozą, fruktozą i galaktozą, określono na podstawie analizy porównawczej fluorescencyjnych (emisyjnych, synchronicznych, wzbudzeniowych) i absorpcyjnych widm albuminy niemodyfikowanej (HSA) i glikowanej glukozą (gHSA<sub>GLC</sub>), fruktozą (gHSA<sub>FRC</sub>) i galaktozą (gHSA<sub>GAL</sub>). Na podstawie analizy Red Edge Excitation Shift (REES) określono organizację przestrzenną otoczenia reszty tryptofanowej (Trp-214), do zaprezentowania różnic we właściwościach wiążących HSA, gHSA<sub>GLC</sub>, gHSA<sub>FRC</sub> i gHSA<sub>GAL</sub> zastosowano znaczniki fluorescencyjne I-go miejsca wiążącego według Sudlowa (5-dimetyloaminonaftaleno-1-sulfonamid (DNSA), warfarynę (WAR), dansylowaną glutaminę (dGln)) i miejsca II-go (kwas 2-(p-toluidyno)naftaleno-6-sulfonowy (TNS), dansylowaną prolinę (dPro)), a poprzez użycie wygaszaczy fluorescencji (akrylamidu (Ac), jodku potasu (KI)) określono hydrofobowość otoczenia Trp-214 badanych białek.

Zmiany fluorescencji ludzkiej albuminy surowicy krwi dowodzą, że glikacja HSA (zwłaszcza glikacja galaktozą) zmienia konformację makrocząsteczki w okolicy subdomeny IIA, gdzie zlokalizowany jest Trp-214 i Tyr-263 lub/i subdomeny IB, IIB i IIIA, gdzie rozmieszczone są reszty tyrozylowe (Tyr-138, -140, -148, -150, -161, -319, -332, -334, -341, -353, -370, -401, -411, -452, -497). Wykazano, że glikacja fruktozą i galaktozą powoduje zmniejszenie hydrofobowości otoczenia reszt tyrozylowych i reszty tryptofanowej z równoczesnym zwiększeniem powierzchniowej hydrofobowości (S<sub>0</sub>) HSA. Ponadto dowiedziono, że glikowana HSA ma mniej zwartą (upakowaną) strukturę niż niemodyfikowana HSA oraz że glikacja powoduje przemieszczenie reszty Trp-214 bliżej powierzchni cząsteczki HSA, bądź zwiększenie liczby grup o dodatnim ładunku wokół tego aminokwasu. Na podstawie wartości absorpcji odczytanych z widm elektronowych (UV) HSA, gHSA<sub>GLC</sub>, gHSA<sub>FRC</sub>, gHSA<sub>GAL</sub> dla czterech wybranych długości fali  $\lambda_{\max}$  279 nm oraz  $\lambda$  330 nm, 360 nm, 400 nm stwierdzono, że gHSA<sub>GAL</sub> najsilniej absorbuje promieniowanie UV w porównaniu do HSA niemodyfikowanej i pozostałych glikowanych białek (gHSA<sub>GLC</sub>, gHSA<sub>FRC</sub>). Znacznie podwyższone tło absorpcji dla gHSA<sub>GAL</sub> wskazywać może, iż użycie galaktozy (GAL) jako czynnika glikującego HSA wykazuje największy wpływ na modyfikacje strukturalne HSA w warunkach *in vitro*.

Praca zrealizowana w ramach tematu statutowego: KNW-1-034/K/6/O.

## Spektroskopowa analiza oddziaływań chloramfenikolu z glikowaną albuminą surowicy krwi

Agnieszka Szkudlarek<sup>1</sup>, Małgorzata Maciążek-Jurczyk<sup>1</sup>, Anita Karp<sup>2</sup>, Katarzyna Jędrzejowska<sup>2</sup>,  
Karolina Kubiś<sup>2</sup>, Ewa Masternak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach (email: aszkudlarek@sum.edu.pl)

<sup>2</sup>Koło Naukowe działające przy Katedrze i Zakładzie Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Chloramfenikol (*ang.* *Chloramphenicol*, CAP) jest bardzo aktywnym antybiotykiem o szerokim spektrum działania zarówno na bakterie Gram-ujemne, jak i Gram-dodatnie, riketsje, a także neoriketsje. Mechanizm przeciwbakteryjnego działania CAP polega na hamowaniu aktywności peptydylotransferazy podjednostki 50S rybosomu bakterii. Chloramfenikol jest powszechnie stosowany w leczeniu poważnych infekcji, w tym gorączki tyfusowej i innych zagrażających życiu zakażeń ośrodkowego układu nerwowego i dróg oddechowych. CAP wchłania się szybko w ok. 90%, w 50% (25-60%) wiąże się z białkami osocza. Albumina surowicy krwi ludzkiej (*ang.* *Human Serum Albumin*, HSA) jest dominującym białkiem osocza. Białko to posiada zdolność transportowania wielu substancji i jest nośnikiem dla związków o słabej rozpuszczalności w wodzie. Najważniejszymi związanymi przez HSA związkami endogennymi są kwasy tłuszczowe, aminokwasy i jony metali. Albumina pełni również funkcję detoksykacyjną, co związane jest z jej zdolnością do wiązania związków egzogennych takich jak metale ciężkie (kadm, rtęć) i leki. Funkcje HSA mogą ulec zmianie na skutek zmian strukturalnych powodowanych m.in. glikacją, która jest nieenzymatyczną modyfikacją potranslacyjną białek. Jej rezultatem jest wytworzenie heterogennej grupy związków nazywanych końcowymi produktami zaawansowanej glikacji (*ang.* *Advanced Glycation End-Products*, AGEs). AGEs prowadzą do powstania wielu schorzeń, m.in. cukrzycowych i niecukrzycowych chorób krążenia, choroby Alzheimera oraz przedwczesnego starzenia się organizmu. Podanie doustne syropu glukozowo-fruktozowego może być przyczyną wystąpienia stanu hiperglikemii w organizmie, a wysoki poziom cukrów w surowicy powoduje wiązanie składników syropu (glukoza, fruktoza) z albuminą, prowadząc do jej glikacji, a tym samym modyfikacji właściwości fizykochemicznych.

Celem badań była analiza oddziaływania chloramfenikolu (CAP) z niemodyfikowaną (HSA) i glikowaną (gHSA) albuminą surowicy krwi ludzkiej. Zależność opisana równaniem Sterna-Volmera wykazała prostoliniowy przebieg dla układu gHSA-CAP, świadczący o jednym mechanizmie wygaszania fluorescencji – dynamicznym lub statycznym. Dla układu HSA-CAP krzywa Sterna-Volmera odchyliła się w kierunku osi odciętych (ujemne odchylenie od przebiegu prostoliniowego), co wskazało na występowanie dwóch rodzajów fluoroforów – jednym dostępnym i drugim niedostępnym dla wygaszacza. Liniowy przebieg krzywej Scatcharda dla kompleksu gHSA-CAP zasugerował istnienie jednej klasy równocennych, niezależnych miejsc wiązania CAP w strukturze albuminy, natomiast nieliniowy – dla kompleksu HSA-CAP – istnienie wielu klas miejsc wiążących, nieswoistego charakteru wiązania liganda bądź negatywnej kooperatywności. Na podstawie kształtu izoterm wiązania stwierdzono, że chloramfenikol wiąże się w sposób mieszany, tj. w niespecyficznych miejscach z hydrofobową powierzchnią HSA i gHSA oraz miejscach specyficznych makrocząsteczek. Zmiana struktury ludzkiej albuminy surowicy krwi powodowana glikacją tego białka w warunkach *in vitro* utrudnia wiązanie chloramfenikolu przez HSA ( $K_a(\text{gHSA-CAP}) < K_a(\text{HSA-CAP})$ ). Zmniejszenie frakcji związanej CAP w kompleksie z albuminą glikowaną prowadzi do wzrostu jego stężenia we krwi, a w konsekwencji do wystąpienia efektów niepożądanych, w tym zapalenia nerwu wzrokowego. Powodzenie terapii z użyciem CAP będzie wymagało indywidualnie dobranej dawki leku wraz z terapią monitorowaną, co przyczyni się do uzyskania oczekiwanego efektu terapeutycznego, zwłaszcza u osób cierpiących na choroby przewlekłe.

Praca zrealizowana w ramach tematu statutowego: KNW-1-034/K/6/O.



# Chromatograficzna ocena zmian kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym w trakcie utleniania

Jolanta Zalejska-Fiolka

*Katedra i Zakład Biochemii w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

Olej rzepakowy jest szeroko stosowanym tłuszczem naturalnym w żywieniu człowieka. Zastosowano chromatografię gazową do oceny zmian ilościowych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych w trakcie procesu jego utleniania w temperaturze 180°C.

Wykazano jednoznacznie, że zarówno kwas oleinowy, linolowy, jak i linolenowy w badanym oleju ulegają w trakcie utleniania przekształceniom chemicznym.

Na podstawie uzyskanych danych analitycznych zaproponowano określone schematy w/w reakcji chemicznych.

Przedstawione wyniki stanowią kontynuację badań nad przemianami chemicznymi i biochemicznymi lipidów.

## Literatura

- 1 J. Zalejska-Fiolka, M. Wardas, *Zastosowanie chromatografii gazowej do badania zmian ilościowych kwasów tłuszczowych w czasie utleniania oleju oliwkowego*. 26 Sympozjum Naukowe "Chromatograficzne metody badania związków organicznych", Katowice-Szczyrk, 5-6.06.2002
- 2 J. Zalejska-Fiolka, *Antioxidative properties of alfa-tocopherol, methionine and selenomethionine in olive oil*. La Riv Ital delle Sostanze Grasse 2000; 7-8: 543-548.
- 3 J. Zalejska-Fiolka, *The influence of garlic extract on the oxidation process of edible oils*. La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse 2001; LXXVII: 343-346.

## Oddziaływanie N-podstawionych azafenotiazyn z DNA; badania *in silico*

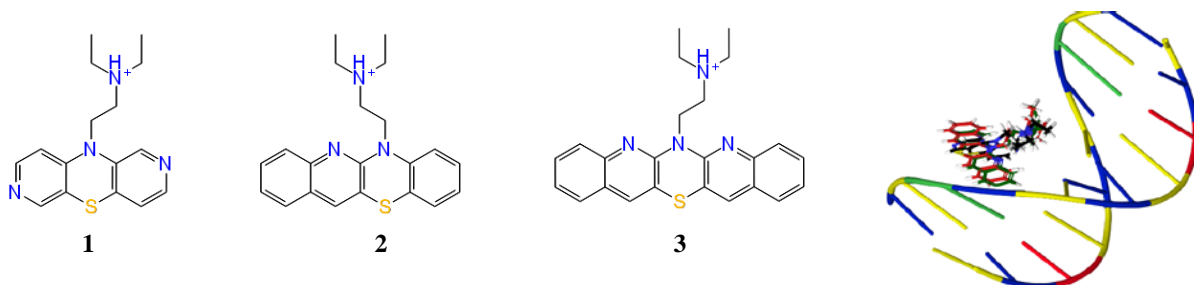
Jolanta Sochacka<sup>1</sup>, Marcin Pacholczyk<sup>2</sup>, Małgorzata Jeleń<sup>3</sup>, Beata Morak-Młodawska<sup>3</sup>, Krystian Pluta<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny

<sup>2</sup>Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Instytut Automatyki, Politechnika Śląska

<sup>3</sup>Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Katedra Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny

Modyfikacja struktury fenotiazyny przez wprowadzenie atomu azotu do pierścienia benzenowego (azafenotiazyna), a także wzbogacenie o kolejne pierścienie i wprowadzenie różnych podstawników może prowadzić do uzyskania pochodnych o znacznej aktywności biologicznej w tym również o aktywności przeciwnowotworowej [1,2]. Celem pracy było wyznaczenie potencjalnych miejsc wiązania w strukturze DNA dla wybranych azafenotiazyn, dla których sposób oddziaływania z tą biomakrocząsteczką nie został dotychczas opisany. Za pomocą dokowania molekularnego zamierzano opracować model miejsca wiążącego dla trójpierścieniowej dipirydotiazyny (1), czteropierścieniowej chinobenzotiazyny (2) i pięciopierścieniowej dichinotiazyny (3) w strukturze DNA oraz określić, jakiego rodzaju oddziaływania w miejscu wiążącym są istotne w procesie tworzenia kompleksu ligand–DNA. Do przygotowania struktur ligandów wykorzystano programy ChemBioDraw Ultra i ChemBio3D Ultra v. 14.0.0. (CambridgeSoft, Perkin Elmer Inc.) oraz Marvin Sketch v. 6.1 (ChemAxon Ltd. 2012). Do dokowania wykorzystano program komputerowy Glide SP (Schrodinger Suite 2015-4) i Maestro 10.7. Struktury ligandów i DNA były optymalizowane za pomocą odpowiednio „ligprep” programu do przewidywania trójwymiarowej struktury liganda na podstawie struktury 2D z uwzględnieniem stanów jonizacyjnych i „protein preparation wizard” z wykorzystaniem nowego pola siłowego OPLS3 zawierającego ulepszone parametry dla biomakrocząsteczek i małych cząsteczek. Protokół Glide XP (eXtra Precision) został wykorzystany do przeprowadzenia dokowania związków do fragmentu DNA. Dokowanie obejmowało całą strukturę biomakrocząsteczki. Zostały przyjęte domyślne parametry Glide XP. Analizę sposobu wiązania przeprowadzono w programie Maestro 10.7 [3,4].



Ryc. 1. Struktury chemiczne badanych substancji i ich miejsce wiązania w podwójnej helisie DNA (10 par zasad, 5'-(CGACGCGTCG)<sub>2</sub>-3', PDB ID: 2mnd)

Kompleksy ligand–DNA były stabilizowane przez oddziaływanie typu  $\pi$ – $\pi$  oraz wiązania wodorowe. Wiedząc, że atom tlenu w grupie karbonylowej przy węglu C-6 guaniny jest eksponowany do dużego rowka założono, że właśnie w tym miejscu ligandy związały się z DNA (ryc. 1). Jednak stwierdzone także oddziaływanie elektrostatyczne (typu jon–jon) z łańcuchem cukrowo-fosforanowym wskazuje, że ligandy są utrzymywane na zewnątrz helisy i nie penetrują do wnętrza helisy z powodu obecności podstawnika stanowiącego przeszkodę steryczną.

### Literatura

- 1 K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *J. Heterocycl. Chem.* **46** (2009) 355–391.
- 2 N. Motohashi, M. Kawase, K. Satoh, H. Sakagami, *Curr. Drug Targets* **7** (2006) 1055–1066.
- 3 G.M. Sastry, M. Adzhigirey, T. Day, R. Annabhimoju, W. Sherman, *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **27** (2013) 221–234.
- 4 J. Li, R. Abel, K. Zhu, Y. Cao, S. Zhao, R. A. Friesner, *Proteins* **79** (2011) 2794–2812.

# Wyznaczanie lipofilowości 3,6-diazafenotiazynyowych zasad Mannicha przy użyciu techniki RP-TLC oraz metod komputerowych

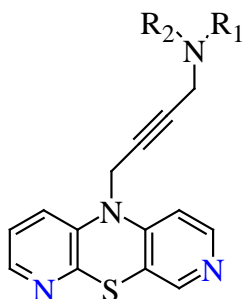
Edyta Detka<sup>1</sup>, Natalia Lieber<sup>1</sup>, Anna Matuła<sup>1</sup>,

Beata Morak-Młodawska<sup>2</sup>, Krystian Pluta<sup>2</sup>, Małgorzata Jeleń<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

<sup>2</sup>Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Aktywność biologiczna związku chemicznego jest związana bezpośrednio z jego właściwościami fizykochemicznymi, do których należy lipofilowość. Parametr ten jest niezwykle użyteczny w projektowaniu leków, prognozowaniu jego biodostępności, aktywności czy też toksyczności [1]. Kontynuując prowadzone w Katedrze i Zakładzie Chemii Organicznej badania nad bioaktywnymi dipirydotiazynami [2-4] otrzymaliśmy serię nowych 3,6-diazafenotiazynyowych zasad Mannicha **1-7**, które wykazują interesującą aktywność antyproliferacyjną w stosunku do linii komórek nowotworowych glejaka SNB-19, czerniaka C-32 i nowotworu piersi MCF-7.



Związek	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	R <sub>M0</sub>	logP <sub>TLC</sub>
<b>1</b>	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,825	1,133
<b>2</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,413	1,804
<b>3</b>		1,534	1,942
<b>4</b>		1,966	2,435
<b>5</b>		1,572	1,986
<b>6</b>		1,982	2,454
<b>7</b>		2,098	2,586

Dla nowo otrzymanych pochodnych zostały wyznaczone parametry lipofilowości R<sub>M0</sub> i logP<sub>TLC</sub> z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej odwróconych faz w układzie aceton-wodny roztwór buforu TRIS (pH = 7,4). Ponadto porównano otrzymane wyniki z parametrami lipofilowości obliczonymi przy pomocy metod komputerowych [5]. Dla grupy badanych związków lipofilowość została skorelowana z wynikami badań aktywności biologicznej w celu poszukiwania zależności struktura-aktywność.

## Literatura

- 1 J. A. Arnot, S.L. Planey, *Expert Opin Drug Discov.* **7** (2012) 863–875.
- 2 K. Pluta, M. Jeleń, B. Morak-Młodawska, M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, *Pharmacol. Rep.* **62** (2010) 319–332.
- 3 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, M. Zimecki, M. Jeleń, J. Artym, M. Kocięba, *Med. Chem. Res.* **24** (2015) 1408–1418.
- 4 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, M. Latocha, K. Suwińska, M. Jeleń, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **31** (2016) 1512–1519.
- 5 <http://www.vcclab.org/lab/alogps/start.html>.

**Właściwości lipofilowe i hydrofilowe wybranych substancji  
biologicznie aktywnych  
(analityczne ćwiczenia laboratoryjne, część 2)**

Danuta Nabałkowska  
*II Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi  
im. M. Konopnickiej w Katowicach*

Zasadniczym celem przeprowadzonych ćwiczeń laboratoryjnych było wyznaczenie współczynnika podziału w układzie oktanol – woda następujących substancji o znaczeniu biologicznym: aspiryna, chlorofil, cholesterol, kofeina, nikotyna, witamina C. Na podstawie półilościowych oznaczeń techniką chromatografii cienkowarstwowej. Wykazano właściwości lipofilowe i hydrofilne w/w substancji, które wykazują określone działania biologiczne w organizmie człowieka.

## Wykorzystanie *Plantago major* w ocenie zanieczyszczenia wybranymi pierwiastkami śladowymi i siarką miasta Pszczyna

Aleksandra Nadgórska-Socha<sup>1</sup>, Marzena Dabioch<sup>2</sup>, Gabriela Barczyk<sup>1</sup>,  
Marta Kandziora-Ciupa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra Ekologii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Obszary miejskie są narażone na zanieczyszczenia ze względu na wysoką koncentrację emitatorów przemysłowych, związanych z komunikacją, a także aktywnością ludzką. Nieodłącznym elementem środowiska miejskiego są i powinny być obszary zielone z dużą bioróżnorodnością gatunków roślin. Rośliny wykazują zdolność oczyszczania powietrza poprzez absorbowanie pyłów i innych zanieczyszczeń [1-2]. Podjęto badania nad akumulacją wybranych metali śladowych (Zn, Cd, Pb, Mn, Cu, Fe, Al) i siarki w liściach pospolitego gatunku ruderalnego – babki zwyczajnej (*Plantago major*) na terenie miasta Pszczyna. Stężenie wybranych pierwiastków, w tym pierwiastków śladowych, badano przy pomocy techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES). Zawartość pierwiastków w badanych roślinach porównano z ich stężeniem w „roślinie referencyjnej”, które traktowano jako naturalne [3-4]. Wskazano również przedział zmienności w roślinnym „chemicznym odcisku palca” (*plant chemical fingerprint*). Materiał roślinny i glebowy pobierano w pobliżu zakładów przemysłowych, tras komunikacyjnych, osiedli mieszkaniowych oraz parków. Wykazano najwyższe stężenie Cd, Mn, Zn w liściach babki zwyczajnej pobieranych na terenie parków. Stężenie Fe, Al i Pb było najwyższe w liściach badanego gatunku występującego w pobliżu zakładów przemysłowych, natomiast najwyższą zawartość S wykazano w liściach roślin pobieranych na terenach osiedli mieszkaniowych. Wykazane najwyższe stężenie Zn i Cu mieściło się w zakresie stężeń uznanych za toksyczne dla roślin (odpowiednio 20-100 i 100-400 mg/kg s.m.). Wykazano również, że największe stężenia wszystkich badanych pierwiastków w glebie występowały w pobliżu szlaków komunikacyjnych. Największe stwierdzone stężenia w glebie (Cd 6,6 mg/kg; Cu 264 mg/kg, Zn 1530 mg/kg, Pb 565 mg/kg) przekraczały dopuszczalne stężenia w glebie.

### Literatura

- 1 A. Bekteshi, G. Bara, *Pol. J. Environ. Stud.* **22** (2013) 1881–1885.
- 2 T.M. Galal, H.S. Shehatab, *Ecol. Indic.* **48** (2015) 244–251.
- 3 B. Markert, *Water Air Soil Poll.* **64** (1992) 533–538.
- 4 E. Remon, J. Bouchardon, M. Le Guédard, J. Bessoule, C. Conord, O. Faure, *Environ. Pollut.* **175** (2013) 1–7.

## Synteza modelowych nanoukładow jako potencjalnych nośników doksorubicyny i cytarabiny

Danuta Pentak<sup>1</sup>, Małgorzata Maciążek-Jurczyk<sup>2</sup>, Agnieszka Szkudlarek<sup>2</sup>, Anna Ploch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Katedra i Zakład Farmacji Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, Sosnowiec

Choroby nowotworowe, obok schorzeń układu krążenia, stanowią główną przyczynę umieralności w społeczeństwach XXI wieku. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) donosi, że corocznie na choroby nowotworowe umiera 7.6 mln osób, a do 2030 roku liczba ta może wzrosnąć nawet do 17 mln rocznie. Do leków przeciwnowotworowych, które są wykorzystywane w leczeniu klinicznym należą: związki alkilujące, antymetabolity kwasu foliowego, pirymidyn i puryn, inhibitory topoizomerazy, antybiotyki cytostatyczne, alkaloidy, taksony, lignany, hormony i enzymy.

Chemioterapia obok immunoterapii, leczenia celowanego, radioterapii i leczenia chirurgicznego jest najczęstszą metodą leczenia nowotworów. Pomimo, że na świecie obecnie zarejestrowanych jest około 80 chemioterapeutyków, z czego w codziennej praktyce onkologicznej używanych jest zaledwie 30, to skuteczność ich stosowania jest niewystarczająca i wielokrotnie wiąże się z uszkodzeniem komórek prawidłowych.

Potrzeba opracowania selektywnego nośnika do transportu leku przeciwnowotworowego, który gwarantowałby zniszczenie komórek nowotworowych bez uszkodzenia komórek prawidłowych jest tematem wielu badań. Zagadnienia transportu substancji leczniczych, nośników leków (ang. Drug Carriers) i systemów transportujących leki (ang. Drug Delivery System, DDS), obejmują zastosowanie postaci leku, analizę efektu terapeutycznego substancji leczniczej i/lub zminimalizowanie działań niepożądanych poprzez wpływ na parametry farmakokinetyczno-farmakologiczne. Obecnie, szacuje się, że ok. 40-50% nowych substancji leczniczych będzie wymagać zastosowania DDS. Rozwój badań w dziedzinie chemii materiałowej i nanotechnologii umożliwia pozyskiwanie nowych biokompatybilnych materiałów wykorzystywanych w opracowywaniu nośników leków.

Rezultaty tych projektów mają przełożenie na liczbę produktów leczniczych w formie DDS, zarejestrowanych przez FDA (ang. Food and Drug Administration) w ciągu ostatnich kilkunastu lat. Wiele z nich transportowanych jest w lipidowych strukturach, tj. liposomach, których główną zaletą jest wysoka biokompatybilność.

Przedmiotem badań była analiza liposomów otrzymanych metodą mREV zawierających doksorubicynę i cytarabinę. Połączenie cytarabiny i doksorubicyny jest jedną z najczęściej stosowanych terapii w leczeniu chłoniaków nieziarniczych. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność zastosowania metody mREV w otrzymaniu jednowarstwowych liposomów o rozmiarach ~150 nm, co stanowi jedną z najważniejszych kwestii w nanotechnologii. W badaniach wykorzystano spektroskopię NMR (<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, 2D NOESY, T<sub>1</sub>), różnicową kalorymetrię skaningową DSC oraz technikę NTA (Nanoparticle Tracking Analysis).

## **Badanie widm elektronowych roztworów zawierających ekstrakt z czerwonej kapusty**

Joanna Adamczyk, Izabela Brożyna, Barbara Musioł, Maria J. Maślankiewicz  
*Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Czerwona kapusta (*brassica oleracea var. capitata f. rubra*) to jedna z odmian kapusty głowiastej, popularnie uprawiane niskokaloryczne (31 kcal/100g) warzywo zawierające wiele cennych składników odżywczych. Sok z czerwonej kapusty posiada właściwości przeciwzapalne, łagodzi obrzęki, działa leczniczo przy owrzodzeniach układu pokarmowego. Jego barwa jest zależna od kwasowości środowiska – w środowisku kwaśnym przyjmuje zabarwienie czerwone, w środowisku obojętnym – niebiesko-fioletowe, w środowisku lekko zasadowym – zielone, zaś w środowisku silnie zasadowym - żółte.

Swój charakter naturalnego indykatora wyciąg z czerwonej kapusty zawdzięcza obecności flawonoidów (pochodnych flawonu) oraz antocyjanów (związków zawierających jon flawyliowy).

Flawonoidy i antocyjany to grupy związków chemicznych występujących w roślinach, spełniających funkcję barwników, przeciwutleniaczy i naturalnych insektycydów oraz fungicydów chroniących przed atakiem ze strony owadów i grzybów.

Barwny charakter roztworów tworzonych przez omawiany ekstrakt z szeregiem rozpuszczalnych w wodzie substancji pozwala na rejestrację widma elektronowego w zakresie widzialnym. Wykazuje ono jedno pasmo absorpcyjne, zwykle w zakresie 500-545 nm. Położenie pasma zależne jest od pH próbki. Badaniom poddano mieszaniny wyciągu z czerwonej kapusty z wybranymi produktami spożywczymi oraz powszechnie używanymi środkami służącymi zachowaniu higieny osobistej oraz higieny otoczenia.

## Oznaczanie zasadowości wybranych sulfidowych pochodnych chinoliny

Karina Małyjurek<sup>1</sup>, Karolina Skalik<sup>1</sup>, Elwira Chrobak<sup>2</sup>, Maria J. Maślankiewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Katedra Chemii Organicznej, Wydział Farmacji Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Sosnowcu

Badaniom poddano wybrane substancje należące do jednej z dwóch grup związków – pochodne chinotiadiazyny (zawierające ugrupowanie sulfonamidowe) oraz pochodne chinolonu. Pochodne te stanowią związki o potencjalnych właściwościach leczniczych.

Pierwszą własnością braną pod uwagę przy projektowaniu leków jest dobra wchłanialność substancji, co wiąże się ze zdolnością do przechodzenia przez błony komórkowe. Wchłanianiu ulegają przede wszystkim substancje w formie obojętnej (niezjonizowanej), stąd duże znaczenie posiada znajomość kwasowości/zasadowości związku. Miara zasadowości substancji jest stałą równowagi reakcji dysocjacji – pKa. Znajomość wartości pKa pozwala na wyliczenie stopnia jonizacji jakiej ulega substancja w danym środowisku.

Leki podawane doustnie w swej wędrówce przez przewód pokarmowy napotykać obszary o różnej kwasowości/zasadowości – od o pH ok. 6.8 w ustach, poprzez kwaśne środowisko żołądka (pH +1-3), do słabo zasadowego w jelicie grubym (pH ok 7-8). Zasadowość substancji w sposób znaczący wpływa na jej dystrybucję w tkankach a także sposób eliminacji z organizmu. Ma to znaczenie dla efektywności terapeutycznej leku a także ewentualnych działań ubocznych.

W celu oznaczenia wartości pKa badanych związków zastosowano metodę wykorzystującą technikę spektroskopii UV-VIS. Sposób ten jest szczególnie polecany dla substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie. Różnice w absorbancji roztworów zawierających analizowane substancje w postaci obojętnej oraz roztworów w których istnieją one w formach zdysocjowanych pozwoliły, w oparciu o wzór Hendersona-Hasselbalcha, na wyliczenie wartości stałych pKa.



# Widma elektronowe i analiza termiczna wybranych sulfinylowych pochodnych chinoliny

Urszula Machnik<sup>1</sup>, Tomasz Flak<sup>2</sup>, Sławomir Maślanka<sup>1</sup>, Maria J. Maślankiewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>1</sup>Zakład Biomateriałów, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Analiza absorpcyjnych widm elektronowych substancji organicznych jest jednym z podstawowych sposobów ich identyfikacji i określania struktury. Stało się to możliwe dzięki zbadaniu widm elektronowych dużej liczby związków, co pozwoliło na ustalenie korelacji pomiędzy strukturą a obrazem widma.

Ważnych informacji o strukturze związku mogą dostarczać także emisyjne widma elektronowe. Badania emisji prowadzą do poznania stanów wzbudzonych cząsteczki, struktura oscylacyjna sygnałów dostarcza informacji na temat stałych siłowych i geometrii stanu podstawowego.

Jednym ze sposobów modyfikacji właściwości substancji organicznych jest wbudowywanie grup funkcyjnych. Towarzyszą temu zmiany w widmach spektroskopowych, w tym w absorpcyjnych i emisyjnych widmach elektronowych, a także zmiany stabilności termicznej możliwe do zbadania technikami DSC i TG.

Przedmiotem przeprowadzonych badań były pochodne diitiochinolin – tiochinantrenu (TQ) i izotiochinantrenu (iTQ). Przeprowadzenie reakcji tych związków z mieszaniną dymiącego kwasu azotowego oraz stężonego kwasu siarkowego skutkuje w pierwszym etapie powstaniem monosulfotlenków [1,2]. Znaczne przedłużenie czasu zachodzenia reakcji prowadzi do otrzymania pochodnych nitrowych [3]. Zarejestrowano i poddano analizie widma UV, widma emisyjne oraz krzywe DSC i TG otrzymanych związków, porównując je z obrazami uzyskanymi dla substancji wyjściowych – TQ i iTQ.

## Literatura

- 1 M. J. Maślankiewicz, *Polish J. Chem.* **67** (1993) 245–250.
- 2 M. J. Maślankiewicz, *Polish J. Chem.* **68** (1994) 2545–2552.
- 3 M. J. Maślankiewicz, T. Głowiak, *Heterocycles* **60** (2003) 1387–1400.

# Charakterystyka strukturalna kserożeli krzemionkowych pojedynczo domieszkowanych jonami $\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Tb}^{3+}$ oraz ich fotoluminescencja w zakresie światła widzialnego

Natalia Pawlik, Barbara Szpikowska-Sroka, Ewa Pietrasik, Wojciech A. Pisarski  
*Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Prowadzone aktualnie badania nad luminoforami domieszkowanymi jonami pierwiastków ziem rzadkich,  $\text{RE}^{3+}$ , determinowane są koniecznością opracowywania m.in. energooszczędnych diod elektroluminescencyjnych (ang. *light-emitting diode*, LED). Wśród nich, diody emitujące światło białe (ang. *white light-emitting diode*, WLED) są rozpatrywane jako główne zamienniki żarówek oraz świetlówek. Światło białe powstaje w wyniku superpozycji promieniowania o różnych zakresach energii pokrywających widmo światła widzialnego i najczęściej jest generowane poprzez koincydencję następujących składowych chromatycznych: światła czerwonego, zielonego i niebieskiego. Z uwagi na wydajną emisję, obiecującymi kandydatami do konstruowania czerwonych i zielonych diod LED są materiały domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Tb}^{3+}$  [1-3]. W niniejszej pracy przedstawiono niskotemperaturową syntezę kserożeli krzemionkowych pojedynczo domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . Struktura otrzymanych kserożeli została zweryfikowana przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, FT-IR, oraz spektroskopii Ramana. W ramach niniejszych badań przeprowadzono także analizę termiczną otrzymanych kserożeli krzemionkowych na podstawie zarejestrowanych krzywych TG/DSC. Charakterystyka fotoluminescencyjna otrzymanych materiałów optycznych została przeprowadzona w oparciu o zarejestrowane widma ekscytacji i emisji oraz na podstawie analizy kinetyki zaniku luminescencji. Widma emisji zostały zarejestrowane po wzbudzeniu jonów domieszki optycznie czynnych promieniowaniem z obszaru bliskiego nadfioletu:  $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$  (przejście elektronowe  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$  (przejście elektronowe  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$ ). W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano wewnątrzkonfiguracyjne pasma emisyjne  $4f^n-4f^n$  w zakresie widmowym VIS:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 6-3$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ). Spośród wskazanych pasm emisji największą intensywnością charakteryzuje się pasmo czerwone  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz pasmo zielone  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$ . Wykładniczy charakter zarejestrowanych krzywych zaniku luminescencji z poziomu  ${}^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , a także z poziomu  ${}^5\text{D}_4$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$  wskazuje na pojedynczy mechanizm relaksacji promienistej jonów  $\text{RE}^{3+}$  i wyklucza udział procesów transferu energii. Przeprowadzone badania wskazują na wydajną luminescencję jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w zakresie widmowym VIS, co predysponuje otrzymane materiały żol-żelowe do potencjalnych zastosowań w optoelektronice w charakterze czerwonych i zielonych emiterów.

## Literatura

- 1 N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, A.S. Swinarew, M. Łęźniak, W.A. Pisarski, *J. Mol. Struct.* **1126** (2016) 29–36.
- 2 D. Pasiński, E. Zych, J. Sokolnicki, *J. Lumin.* **169** (2016) 862–867.
- 3 B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Ceram. Int.* **41** (2015) 11670–11679.

# Szklą nieorganiczne podwójnie domieszkowane jonami Tm<sup>3+</sup> oraz Dy<sup>3+</sup> do generacji światła białego

Agata Górny<sup>1</sup>, Marta Sołtys<sup>2</sup>, Joanna Pisarska<sup>1</sup>, Wojciech A. Pisarski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski

<sup>2</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski

Szklą nieorganiczne domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich są materiałami stosowanymi w szeroko pojętej optoelektronice, między innymi w laserach, światłowodach oraz wzmacniaczach optycznych. W ostatnich latach badania koncentrują się nie tylko na poszukiwaniu nowych materiałów luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni, ale także pojawia się ogromne zainteresowanie urządzeniami optycznymi emitującymi światło białe [1]. Białe diody LED są bardzo atrakcyjne ze względu na oszczędność energii, dużą żywotność oraz korzyści dla środowiska. Dodatkowo szklą nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców są uznawane za alternatywę dla białych diod z powodu emitowania jednorodnego światła oraz lepszej stabilności termicznej [2].

Celem badań była synteza oraz charakterystyka spektroskopowa materiałów szklitych domieszkowanych jonami pierwiastków ziem rzadkich takich jak: Tm<sup>3+</sup> oraz Dy<sup>3+</sup> zdolnych do emisji światła białego. Zarejestrowano widma wzbudzenia i emisji dla jonów Tm<sup>3+</sup> oraz Dy<sup>3+</sup> w szklach nieorganicznych. Podczas wzbudzenia jonów tulu, oprócz pasm emisyjnych charakterystycznych dla tego jonu, zaobserwowano także pasma charakterystyczne dla jonów dysprozu. W związku z tym, możliwy jest transfer energii w kierunku Tm<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup>. Na podstawie widm emisyjnych wyznaczono współczynniki chromatyczności przy różnych długościach fali wzbudzenia. Interpretacja otrzymanych wyników potwierdza możliwość stosowania otrzymanych układów szklitych domieszkowanych jonami Tm<sup>3+</sup> oraz Dy<sup>3+</sup> w generacji światła białego.

## Literatura

- 1 S. Liu, G. Zhao, X. Lin, H. Ying, J. Wang, G. Han, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 2725–2730.
- 2 J. Hu, X.H. Gong, Y.J. Chen, J.H. Huang, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang, *Opt. Mat.* **38** (2014) 108–112.

# Kompleksy rodaminy 6G z jonami Fe(III) w postaci cienkich folii poliwęglanowych

Rozalia Czoik, Barbara Grymel, Magdalena Knozowska  
Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii,  
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Barwniki organiczne wykazujące luminescencję mają coraz większe znaczenie w różnych dziedzinach nauki. W medycynie wykorzystuje się je m.in. w badaniach immunologicznych, jako biomarkery nowotworowe, a także do mapowania genomów i sekwencjonowania DNA. Z kolei w badaniach związanych z ochroną środowiska służą do wskazywania obecności i identyfikacji jonów metali oraz monitorowania przepływów cieków wodnych i lokalizacji zanieczyszczeń. W przemyśle stosowane są do monitorowania przebiegu procesów technologicznych (np. proces polimeryzacji). Natomiast w analizie chemicznej służą do oznaczeń zarówno ilościowych jak i jakościowych różnego typu związków organicznych, nieorganicznych, substancji toksycznych i połączeń biologicznie czynnych.

Do popularnych barwników luminescencyjnych należy rodzina rodamin, której przedstawicielem jest rodamina 6G. Rodamina 6G jest syntetycznym barwnikiem zasadowym, ma postać proszku o jaskrawo czerwonej barwie. Ze względu na dobre właściwości fluorescencyjne (szeroki zakres emitowanego promieniowania, wysoka fotostabilność i wydajność kwantowa) oraz niski koszt, rodamina 6G znalazła zastosowanie między innymi w laserach barwnikowych oraz jako tzw. barwnik śledzący w badaniach biologicznych i biotechnologicznych oraz w geologii i oceanografii.

W pracy zostaną przedstawione wyniki badań wybranych właściwości spektroskopowych kompleksów rodaminy 6G z jonami Fe(III) w matrycy poliwęglanowej. Kationy żelaza na trzecim stopniu utlenienia, w zależności od otoczenia, w którym się znajdują, wykazują zdolność do wygaszania lub wzmacniania fluorescencji.

Do badań właściwości optycznych wybrano metodę spektrofluorymetryczną, którą cechuje prosty i szybki sposób wykonania analizy, wysoka czułość i selektywność oraz niskie granice wykrywalności.

Związki kompleksowe rodaminy 6G z jonami żelaza(III) w postaci cienkich folii, otrzymano w formie ekstraktów chloroformowych, które następnie łączono z matrycą poliwęglanową. Dla tak uzyskanych układów zarejestrowano widma emisyjne oraz widma wzbudzenia. Zbadano także zależność intensywności luminescencji od stężenia jonów Fe.

Zaobserwowano, że w danych warunkach eksperymentalnych kompleksy rodaminy 6G z jonami żelaza(III) w matrycy poliwęglanowej, wykazują maksimum intensywności w widmie emisyjnym w zakresie fal od 581nm do 588nm. Natężenie luminescencji maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów Fe(III). Oznacza to, że zachodzi zjawisko wygaszania emisji przez kationy tego metalu. Otrzymana zależność nie jest liniowa, co nie pozwala na zastosowanie tych układów bezpośrednio do oznaczeń ilościowych.

## Literatura

- 1 M. Di Paolo, M. L. Bossi, R. Baggio, S. A. Suarez, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **B72** (2016) 684–992.
- 2 B. I. Stiepanow, *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*, WNT, Warszawa, 1980.
- 3 U.S. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 4 J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third ed., Springer, New York, 2006.

# Badanie właściwości antyoksydacyjnych nalewek

Justyna Polak, Mariola Bartoszek

*Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Owoce i przetwory owocowe są cennym źródłem związków o charakterze antyoksydacyjnym. W literaturze można znaleźć liczne opracowania na temat właściwości antyoksydacyjnych świeżych owoców i warzyw, jak również przetworów z nich wykonanych, takich jak soki, przeciery, kompoty i wina. W dostępnych źródłach literaturowych znajdują się natomiast, nieliczne doniesienia dotyczące właściwości antyoksydacyjnych nalewek czyli roztworów alkoholowych zawierających związki polifenolowe z owoców.

Nalewki są bardzo zróżnicowaną grupą produktów alkoholowych. W zależności od rodzaju użytych owoców, ilość oraz składu wyekstrahowanych do roztworu związków i ich przemiany podczas przechowywania sprawiają, że są produktami spożywczymi o bardzo zróżnicowanych właściwościach antyoksydacyjnych jak również różnej zawartości związków polifenolowych [1,2].

Stąd podjęto temat badania pojemności antyoksydacyjnych nalewek komercyjnych dostępnych na polskim rynku oraz nalewek wyprodukowanych według receptury domowej. Do wyznaczania pojemności antyoksydacyjnej TEAC zastosowano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Pojemność antyoksydacyjna została wyznaczona w jednostkach troloxu (TE) rozpuszczalnej w wodzie pochodnej witaminy E.

Otrzymane wartości pojemności antyoksydacyjnej TEAC zostały skorelowane z całkowitą zawartością polifenoli wyznaczonych metodą Folin-Ciocalteu (FC) i procentową zawartością aromatycznych protonów  $H_{ar}$  wyznaczonych przy zastosowaniu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Ponadto dokonano porównania właściwości antyoksydacyjne nalewek wyprodukowanych według receptury domowej i komercyjnej.

Wszystkie badane nalewki wykazywały właściwości antyoksydacyjne mieszczące się w zakresie od 45  $\mu\text{mol TE}/100\text{ mL}$  – 11890  $\mu\text{mol TE}/100\text{ mL}$ .

Zaobserwowano wysoką korelację między pojemnością antyoksydacyjną TEAC i całkowitą zawartością polifenoli TP ( $r=0.96$ ) oraz procentową zawartością protonów aromatycznych  $H_{ar}$  ( $r=0.95$ ).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że na wartość pojemności antyoksydacyjnej TEAC wpływ ma sposób produkcji nalewki, oraz rodzaj użytych owoców. Nalewki wyprodukowane na podstawie receptury domowej na ogół mają o wiele lepsze właściwości antyoksydacyjne niż ich komercyjne odpowiedniki.

Ponadto nalewka wyprodukowana z orzecha włoskiego ma najlepsze właściwości antyoksydacyjne nie tylko wśród napojów alkoholowych, ale wśród produktów spożywczych.

## Literatura

- 1 C. Alamprese, C. Pompei, *Food Chem.* **92** (2005) 203–209.
- 2 C. Alamprese, C. Pompei, F. Scaramuzzi, *Food Chem.* **90** (2005) 495–502.

# Synteza i charakterystyka spektroskopowa nowych, potencjalnie aktywnych biologicznie tiosemikarbazonów

Marta Rejmund, Jarosław Polański

<sup>1</sup>*Zakład Chemii Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Projektowanie i synteza leków wykazujących wysoką i selektywną aktywność przeciwnowotworową stało się priorytetem współczesnej syntezy organicznej. Lekami, między innymi nad którymi skupia się uwaga naukowców na całym świecie są tiosemikarbazony (TSC), które pomimo, iż znane są już od drugiej połowy XX wieku, to jednak sposób ich syntezy daje możliwość nieograniczonej ilości kombinacji w strukturze TSC, zarówno w jego hydrofobowej jak i hydrofilowej części. Tej klasy związki wykorzystywano także w leczeniu ospy, łuszczycy, reumatyzmu, opryszczki, zakażeń grzybiczych, bakteryjnych i wirusowych. Tiosemikarbazony zawierają w swojej strukturze potencjalnie donorowe atomy, wśród których atom siarki ma szczególne znaczenie w wiązaniu metal – ligand, a obecność grupy amidowej i iminowej sprawia, że są one skutecznymi chelatorami metali (głównie bloku d). Ponadto delokalizacja elektronów  $\pi$  i elastyczność konfiguracyjna stwarza możliwość różnych trybów koordynacji. Pojemność koordynacyjną tiosemikarbazonu można zwiększyć, jeżeli macierzysty aldehyd/keton zawiera dodatkowe funkcjonalne grupy w pozycji odpowiedniej do chelatowania.

## Literatura

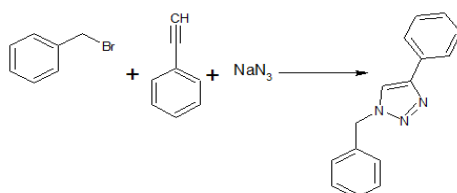
- 1 C. Moretto dos Reis, D. Sousa Pereira, R. Paiva, L. Ferreira Kneipp, A. Echevarria, *Molecules* **16** (2011) 10668–10684.
- 2 J. L. Bautista, M. Flores-Alamo, J. Tiburcio, R. Vieto, H. Torrens, *Molecules* **18** (2013), 13111–13123.
- 3 M. Whitnall, J. Howard, P. Ponka, D. R. Richardson, *PNAS* **103** (2006), 14901–14906.

# Spektroskopia NMR w badaniach aktywności katalitycznej w reakcji kaskadowej

Roksana Rzycka, Jarosław Polański

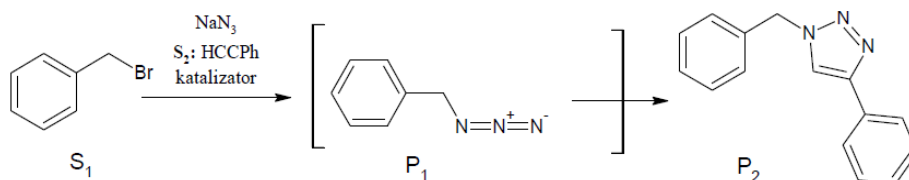
Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii Organicznej

Reakcje kaskadowe związane są z zachodzeniem co najmniej dwóch kolejnych po sobie reakcji następczych. Nie jest konieczne wydzielanie produktów pośrednich, a po początkowym etapie nie dodaje się nowych odczynników. Zaletami takich reakcji są: wysoka wydajność reakcji jak również redukcja odpadów, odczynników i czasu pracy. Opracowanie i wdrożenie reakcji kaskadowych jest trudnym aspektem chemii organicznej, a jednocześnie może przynieść innowacyjne efekty [1]. Badania prowadzono w układzie modelowym do otrzymywania 1,4-dipodstawionych 1,2,3-triazoli, złożonego z bromku benzyłowego, fenylacetyleny oraz azydki sodu w środowisku wody (rys.1) [2]. W tak dobranym układzie badano aktywność katalizatorów miedziowych, takich jak: 5% Pd<sub>NPS</sub>/Cu, 20% Cu/SiO<sub>2</sub>, 2% Pd<sub>NPS</sub>/Cu<sub>NPS</sub>.



**Rys.1** Układ modelowy w badaniu aktywności katalitycznej w reakcji kaskadowej.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje na powstawanie w pierwszym etapie azydki organicznego a następnie odpowiedniego triazolu (rys. 2). Po raz pierwszy w tych badaniach zostało pokazane zastosowanie układów złożonych z metalicznej miedzi w środowisku wody, do syntezy 1,4-dwupodstawionych 1,2,3-Triazoli metodą kaskadową.



**Rys. 2.** Schemat reakcji kaskadowej

Brak konieczności syntezy azydów organicznych, łagodne warunki reakcji, łatwy sposób wydzielania oraz oczyszczania produktu wpłynąć może na zwiększenie użyteczności metody w syntezie 1,2,3-Triazoli. Analiza NMR mieszaniny po reakcyjnej pozwalała na określenie aktywności badanego katalizatora oraz dobór warunków prowadzenia reakcji.

## Literatura:

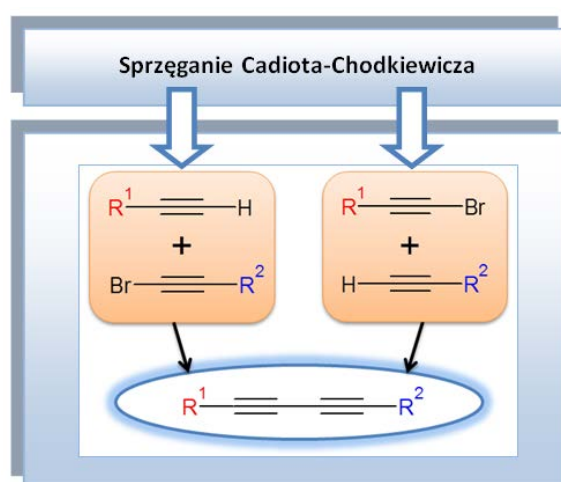
1. K.C. Nicolaou , D.J. Edmonds , P.G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45** (2006) 7134–7186.
2. B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2522–2571.

# Analiza mieszaniny po reakcji Cadiota-Chodkiewicza metodą spektroskopii NMR

Sandra Senkała, Jarosław Polański

Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Zakład Chemii Organicznej

Metody otrzymywania 1,3-diyków dzieli się na dwie grupy. Podział ten jest związany z rodzajem syntezowanego produktu, dlatego wyróżnić możemy metody do syntezy symetrycznych lub niesymetrycznych 1,3-diyków [1]. Związki te ze względu na strukturę, stabilność i reaktywność stanowią ważną grupę bloków budulcowych w syntezie organicznej i inżynierii materiałowej. Wykorzystywane są w syntezie pięcioczłonowych pierścieni heterocyklicznych oraz związków aromatycznych [1, 2]. Sprzęganie Cadiota-Chodkiewicza (rys.1.) jest jedną ze skutecznych oraz powszechnie stosowanych metod syntezy symetrycznych jak również niesymetrycznych 1,3-diyków.



Rys.1. Sprzęganie Cadiota-Chodkiewicza

W reakcji Cadiota-Chodkiewicza jako reagenty wykorzystywane są alkiiny terminalne, 1-halogeno alkiiny oraz katalizatory zawierające miedź. W takim układzie ważnym aspektem jest selektywność reakcji, ponieważ zachodzić mogą konkurencyjne reakcje homosprzęgania [3]. Badania początkowo prowadzono w układzie testowym w celu określenia selektywności reakcji wykorzystując miedź elektrolityczną lub 5% Pd<sub>NPS</sub>/Cu jako katalizator. W tym celu, wykonano w podobnych warunkach badania homosprzęgania fenyloacetyleno oraz bromku alkilowego. W następnym kroku wykonano reakcje Cadiota-Chodkiewicza przy wykorzystaniu różnych reagentów. Przeprowadzone badania ukazują możliwość wykorzystania nowego katalizatora w reakcji Cadiota-Chodkiewicza. Do kontroli postępu reakcji wykorzystywano cienkowarstwową chromatografię cieczową (TLC), a otrzymane mieszaniny analizowano metodą magnetycznego rezonansu jądrowego - <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR. Analiza NMR mieszaniny po reakcyjnej pozwala na dokładne określenie aktywności badanych katalizatorów oraz dobór warunków prowadzenia reakcji.

## Literatura

- 1 W. Shi, A. Lei, *Tetrahedron Lett.* **55** (2014) 2763–2772.
- 2 T.A. Nizami, R. Hua, *Molecules* **19** (2014) 13788–13802.
- 3 K. S. Sindhu, Amrutha P. Thankachan, P. S. Sajitha, G. Anilkumar, *Org. Biomol. Chem.* **13** (2015) 6891–6905.



## Nowe heterogeniczne nanokatalizatory metali przejściowych – analiza składu oraz morfologii powierzchni

Weronika Ambrozkiewicz<sup>1</sup>, Maciej Kapkowski<sup>1</sup>, Rafał Sitko<sup>2</sup>, Jacek Szade<sup>3</sup>, Katarzyna Balin<sup>3</sup>, Józef Lelaćko<sup>4</sup>, Jarosław Polanski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>3</sup>Zakład Fizyki Ciała Stałego, Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>4</sup>Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Weronika Ambrozkiewicz amber.ambrozkiewicz@gmail.com

Katalizatory heterogeniczne posiadają niejednorodną strukturę, a na ich aktywność wpływa wiele parametrów. Właściwości katalizatorów zależą nie tylko od dobrze zdefiniowanego składu, ale również od formy, rozmiaru i rozmieszczenia centrów aktywnych na nośniku oraz od rozmiaru, kształtu i rozwinięcia powierzchni samego nośnika [1, 2]. Kontrolę nad tymi parametrami zapewnia szereg technik analitycznych. Dzięki spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) określono dokładny skład katalizatorów w całej objętości ziaren (średnica do 50 μm w zależności od nośnika). Analizę charakteru powierzchni i połączeń między pierwiastkami badano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Badania strukturalne, w tym określenie średniego rozmiaru nanocząsteczek, wykonano z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Morfologię katalizatorów badano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

### Literatura

- 1 F. F. Tao, W. F. Schneider, P. V. Kamat, *Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications*, str. 1–6, Wiley, 2015.
- 2 F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 2746–2762.

## Oznaczanie zawartości siarki w wybranych próbkach paliw

Violetta Kozik<sup>1</sup>, Andrzej Bąk<sup>2</sup>, Paulina Dybał<sup>2</sup>, Agata Nobis<sup>3,4</sup>, Janusz Klecki<sup>3,4</sup>, Krystyna Jarzembek<sup>1</sup>,  
Katarzyna Sikora<sup>1</sup>, Klaudia Haśnik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Syntezy Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>3</sup>i-Petrol Sp z o.o., Katowice

<sup>4</sup>Odczynniki Sp z o.o., Sp. k., Katowice

Obecność siarki w paliwie wywiera niekorzystny wpływ na stan fizyczny silnika spalinowego, ale jest również niepożądana ze względów ekologicznych.

Pracujący silnik emituje do środowiska spaliny. W przypadku dużej zawartości siarki w paliwie, większa ilość toksycznych tlenków siarki (IV) zostaje wyemitowana do atmosfery. Tlenki współtworzą smog, zagrażający środowisku naturalnemu, działający drażniąco na drogi oddechowe. Może on powodować nie tylko odczyny alergiczne ale również zagrażać życiu i zdrowiu ludzkiemu. W związku z poważnym zagrożeniem środowiskowym monitorowanie zawartości siarki w paliwach jest bardzo istotne.

Oznaczenie zawartości siarki w ciekłych paliwach do pojazdów samochodowych wykonano zgodnie z obowiązującą normą krajową, PN-EN ISO 20846:2011 na podstawie normy międzynarodowej ISO 20846. W oznaczeniu wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne odpowiadające długości fali w zakresie od 10 do 400 nanometrów [1,2]. Zgodnie z parametrami określonymi w normie zawartość siarki powinna mieścić się z zakresie od 3 do 500 mg/kg benzyny samochodowej (zawierającej nie więcej niż 3,7 % [m/m, ułamek masowy] tlenu) oraz oleju napędowego (łącznie z olejami zawierającymi maksymalnie 10 % [V/V, ułamek objętościowy] FAME, z ang. fatty acid methyl esters, czyli estrów metylowych kwasów tłuszczowych) [2,3].

Przebadano 200 próbek paliw a otrzymane wyniki zawierają się w zakresie: 0,324 – 535,329 [mg/kg].

### Podziękowania

Firma i-Petrol dziękuje Panu Michałowi Walkowiakowi za udział w kilku pomiarach przeprowadzonych w ramach stażu.

### Literatura

- 1 Polski Komitet Normalizacyjny, *Przetwory Naftowe. Oznaczanie zawartości siarki w paliwach do pojazdów samochodowych. Metoda fluorescencji w nadfiolecie, PN-EN ISO 20846, 2012.*
- 2 S. Jędrychowska, *Oznaczanie zawartości siarki w bioetanolu służącym jako komponent benzyn silnikowych*, Instytut Nafty i Gazu, Kraków, 2010.
- 3 T. Dziubak, *Operating fluids contaminations and their effect on the wear of elements of a motor vehicle's combustion engine. The Archives of Automotive Engineering* **72** (2016) 43–72.

# Tiaetery koronowe jako substancje kompleksujące dla metali przejściowych – synteza i badanie właściwości kompleksujących

Hubert Hellwig, Piotr Kuś

*Zakład Syntezy Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Tiaetery koronowe w odróżnieniu od klasycznych eterów koronowych mogą tworzyć kompleksy z miękkimi kationami metali przejściowych, np. niklu, miedzi, srebra, rtęci i wielu innych [1,2]. Dzięki temu mogą one znaleźć szerokie zastosowania, np. przy selektywnej ekstrakcji kationów do fazy stałej, do maskowania określonego kationu, w konstrukcji jonoselektywnych elektrod [3] pozwalających na ciągłą kontrolę zawartości danego jonu w roztworze. Zsyntezowano 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,10,13-tetratia-7,16-dioksacyklooktadekan, wydzielono go w czystej postaci stosując techniki chromatograficzne i potwierdzono jego strukturę przy pomocy spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR oraz spektrometrii mas. Metodą elektrochemiczną sprawdzono zdolność kompleksowania jonów  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  przez otrzymany związek. Planowane są dalsze badania właściwości kompleksujących otrzymanej substancji oraz synteza innych tiaeterów koronowych.

## Literatura

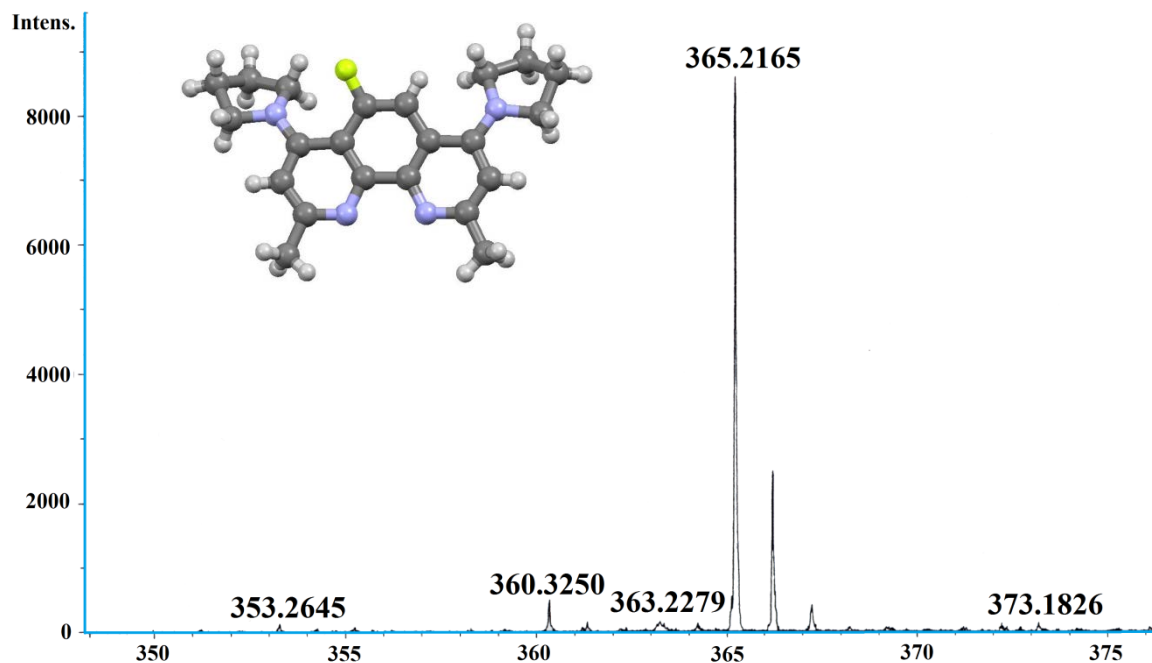
- 1 A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, A. Taylor, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2931–2937.
- 2 N. Gallego-Planas, M.A. Whitehead, *J. Mol. Struct.* **428** (1998) 83–107.
- 3 D. Siswanta, K. Nagatsuka, H. Yamada, K. Kumakura, H. Hisamoto, Y. Shichi, K. Toshima, K. Suzuki, *Anal. Chem.* **68** (1996) 4166–4172.

## Synteza pochodnych 4,7-dichloro oraz 4,7-dipirolidyno-1,10-fenantroliny

Jakub Wantulok, Jacek Nycz

*Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Otrzymaliśmy cztery nowe pochodne 4,7-dipirolidyno-1,10-fenantroliny oraz siedem nowych pochodnych 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny będących ich prekursorami. Nowo otrzymane związki zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych IR, NMR, MS, HRMS oraz GC/MS. 5-Fluoro-4,7-dipirolidyno-1,10-fenantrolina została scharakteryzowana za pomocą analizy rentgenostrukturalnej.

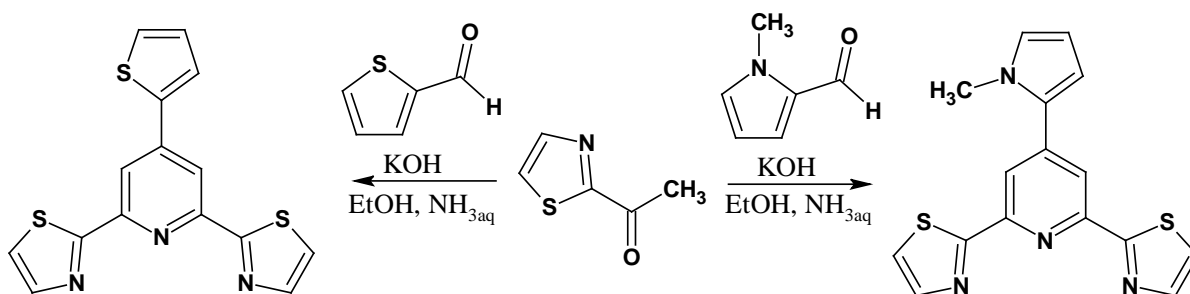


Rys.1 Widmo mass dla 5-fluoro-4,7-dipirolidyno-1,10-fenantroliny. Metoda HRMS (IT TOF):  
 $m/z$  Calcd for  $C_{22}H_{26}FN_4$   $[M+H]^+$ : 365.2136.

## Zastosowanie spektroskopii NMR w analizie pochodnych 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny

Karolina Bujak, Aleksandra Fabiańczyk, Agata Szłapa-Kula, Sławomir Kula, Stanisław Krompiec  
*Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Odkrycie w latach 30-tych XX wieku 2,2':6',2''-terpirydyny i jej pochodnych zapoczątkowało gwałtowny rozwój chemii związków kompleksowych metali z ligandami tridentnymi tego typu [1]. Obecnie trudno wymienić nawet część literatury dotyczącej syntezy i badania właściwości związków kompleksowych metali (szczególnie bloku d) z pochodnymi 2,2':6',2''-terpirydyny. Niezwykle atrakcyjnymi analogami (wyżej wymienionych ligandów), są pochodne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny, które w przypadku związków kompleksowych z miedzą(II) wykazują zdolność rozszczepienia nici DNA [2]. Dzięki czemu stały się obiektem badań dotyczących innowacyjnego leczenia chorób nowotworowych [2]. Celem pracy była synteza jak dotąd nie opisanych w literaturze pochodnych 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny (4-(tiofen-2-ylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny, a także 4-(N-metylopirol-2-ylo)-2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny) w reakcji kondensacji heteroaromatycznych aldehydów z 2-acetylotiazolem, w obecności KOH i amoniaku. Otrzymane pochodne 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny poddano szczegółowej analizie spektroskopowej  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, co pozwoliło na potwierdzenie budowy zsyntezowanych związków, a także na uzyskanie podstawowych informacji o ich czystości.



Schemat 1. Synteza pochodnych 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny w reakcji kondensacji.

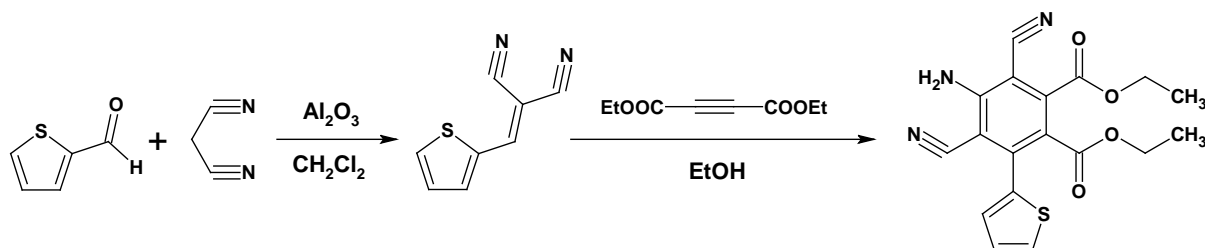
### Literatura

- 1 F. H. Burstall, G. T. Morgan, *J. Chem. Soc.* (1932) 20–30.
- 2 L. Li, K. Du, Y. Wang, H. Jia, X. Hou, H. Chao, L. Ji, *Dalton Trans.* **42** (2013) 11576–11588.

## Synteza i charakterystyka spektroskopowa pochodnych 4-amino-3,5-dicyjano-o-ftalanów dietylu

Aleksandra Fabiańczyk, Karolina Bujak, Sławomir Kula, Agata Szłapa-Kula, Stanisław Krompiec  
*Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Pochodne 4-amino-3,5-dicyjano-o-ftalanu dietylu to związki jak dotąd opisane w literaturze w niewielkim stopniu [1-3]. Jednakże obecność tak wielu grup funkcyjnych w strukturze wyżej wymienionych pochodnych sprawia, iż omawiane związki mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako bloki budulcowe do syntezy wielu interesujących cząsteczek. Szczególnie interesujące są reakcje grupy aminowej, które prowadzą do otrzymania związków takich jak amidy, zasady Schiffa, barwniki azowe, a nawet pochodne pirolu czy chinoliny. Pierwszy etap pracy stanowiła synteza heteroaromatycznych pochodnych nityrylu w reakcji kondensacji Knoevenagla aldehydów z malononitrylem, w obecności  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otrzymane związki oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej. W drugim etapie zsyntezowane pochodne malononitrylu poddano reakcji z acetylenodikarboksylanem dietylu, w celu syntezy docelowych pochodnych 4-amino-3,5-dicyjano-o-ftalanów dietylu. Zsyntezowane związki podobnie jak w przypadku pochodnych nityrylu również oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej. Finalnie wszystkie uzyskane pochodne poddano szczegółowej analizie spektroskopowej  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, co pozwoliło na potwierdzenie budowy otrzymanych związków, a także na uzyskanie podstawowych informacji o ich czystości.



Schemat 1. Synteza przykładowej pochodnej 4-amino-3,5-dicyjano-o-ftalanu dietylu

### Literatura

- 1 M. Adib, B. Mohammadi, M. Mahdavi, A. Abbasi, M. R. Kesheh, *Synlett* **16** (2007) 2497–2500.
- 2 B. Mohammadi, M. Shafieey, H. Kazemi, A. Ramazani, *Chin. Chem. Lett.* **24** (2013) 497–499.
- 3 M. S. Moustafa, S. M. Al-Mousawi, M. A. Selim, A. M. Mosallam, M. H. Elnagdi, *Beilstein J. Org. Chem.* **10** (2014) 141–149.

# Czerwony czy zielony? Charakteryzacja materiałów elektrochromowych i OLED metodami elektrochemicznymi

Paweł Gancarz<sup>1</sup>, Michał Filapek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Fizycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Organiczna elektronika od początku milenium zyskuje na znaczeniu i podbija pola zajmowane dotychczas przez elektronikę opartą na krzemie, dzięki zaletom takim jak: niskie koszty produkcji, łatwość nanoszenia ultracienkich warstw oraz możliwość drukowania elektroniki na dowolnych materiałach za pomocą drukarek atramentowych [1]. Do wysokiej sprawności energetycznej budynków przyczynia się zastosowanie szkła elektrochromowego chroniącego przed nadmiernym nasłonecznieniem. Z kolei te same technologie mogą ulepszyć czytniki E-booków, zapewniając im całą gamę barw lub pozwolą stworzyć odzież zmieniającą barwę [2]. Powszechnie dostępne są organiczne diody elektroluminescencyjne oraz wyświetlacze z aktywną matrycą OLED (*Organic Light Emitting Diode*), a produkowane są już pierwsze organiczne ogniwa fotowoltaiczne. Kluczowym parametrem, klasyfikującym organiczne substancje chemiczne w zastosowaniach optoelektroniki, jest przerwa energetyczna pomiędzy szczytem pasma walencyjnego a spodem pasma przewodzenia [3]. Przybliżone wartości przerwy energetycznej można wyznaczyć metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) lub różnicowej woltamperometrii impulsowej (DPV) [4] z systematycznym błędem pomiaru sięgającym dziesiątych części wolta, spowodowanym obecnością w układzie polarnego rozpuszczalnika [5]. Przeprowadzono badania pochodnych bitiofenu, karbazolu i fluorenu. Wyżej wymienionymi metodami wyznaczono przerwę energetyczną, określono odwracalność procesu jonizacji badanych substancji, przeprowadzono udaną polimeryzację części z nich i zbadano stabilność powstałych polimerów, a wyniki wskazują na przydatność badanych substancji w zastosowaniach organicznej elektroniki, w tym optoelektroniki.

## Literatura

- 1 Ch. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano S. Doi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014) 034203.
- 2 A. M. Österholm, D. E. Shen, D. S. Gottfried, J. R. Reynolds, *Adv. Mater. Technol.* **1, 4** (2016) 1600063.
- 3 Jean-Luc Bredas, *Mater. Horiz.* **1** (2014) 17–19.
- 4 J. Park, S. Song, I. Shin, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** (2016) 5891–5899.
- 5 A. Köhler, H. Bässler, *Determining the Energy Levels of Charged Molecules by Cyclovoltammetry and Photoemission Spectroscopy*, str. 167–171, w *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA (2015) Weinheim.

## Przygotowanie próbek materiału roślinnego do oznaczania związków polifenolowych

Dariusz Szeremeta<sup>1</sup>, Magdalena Knaś<sup>1</sup>, Karolina Męcik<sup>1</sup>, Alicja Król<sup>1</sup>, Ewa Długosz<sup>2</sup>, Paweł Olczyk<sup>2</sup>,  
Teresa Kowalska<sup>1</sup>, Mieczysław Sajewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Ogólnej i Chromatografii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Farmacji Aptecznej, Katedra Farmacji Stosowanej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Rodzina Cistaceae (czystkowate), wraz z najpopularniejszym jej przedstawicielem *Cistus incanus* L., stanowi florę charakterystyczną dla krajów basenu Morza Śródziemnomorskiego [1]. Krzew ten osiąga wysokość do ok. 1,5 m, ma amarantowe kwiaty i szaro-zielone pachnące liście wydzielające żywicę, zwaną labdanum [2]. W medycynie ludowej różne gatunki czystka wykorzystywane były już od dawna [3], obecnie preparaty ziołowe pozyskiwane z czystka również cieszą się dużą popularnością ze względu na ich wszechstronne właściwości farmakologiczne [4,5]. Właściwości prozdrowotne czystka wynikają z jego bogatego składu chemicznego, głównie zawartych w nim związków polifenolowych. Przedmiotem badań było przygotowanie materiału roślinnego w celu identyfikacji związków fenolowych zawartych w komercyjnie dostępnych preparatach zioła *Cistus incanus* L. Próbkę zioła poddano maceracji oraz wyczerpującej ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Przygotowany w ten sposób susz w kolejnym etapie poddano wielostopniowej ekstrakcji pozwalającej na wyodrębnienie poszczególnych frakcji związków fenolowych, w tym: aglikonów flawoniodalnych, wolnych kwasów fenolowych czy glikozydów flawonoidowych. Otrzymane ekstrakty przeznaczone do dalszej analizy chromatograficznej techniką TLC. Stwierdzono, że przebadane ekstrakty zioła wykazują zróżnicowany skład, zarówno jakościowy jak i ilościowy, co z kolei przekładać się może na wykazywane przez nie właściwości farmakologiczne. Nasuwa się zatem wniosek konieczności standaryzowania składu chemicznego ziołowych preparatów leczniczych.

### Literatura

- 1 E. Barrajon-Catalan, S. Fernandez-Arroyo, C. Roldán, E. Guillén, D. Saura, A. Segura-Carretero, V. Micol, *Phytochem Anal.* **22** (2011) 303–312.
- 2 H. Greche, N. Mrabet, S. Zrira, M. Ismaili-Alaoui, B. Benjilali, A. Boukir, *J. Essent. Oil Res.* **21** (2009) 166–173.
- 3 M. R. Loizzo, M. B. Jemia, F. Senatore, M. Bruno, F. Menichini, R. Tundis, *Food Chem. Toxicol.* **59** (2013) 586–594.
- 4 A. Musielak, A. Arceusz, M. Wesółowski, *Farm. Pol.* **71** (2015) 593–599.
- 5 P. Riehle, M. Vollmer, S. Rohn, *Food Res. Int.* **53** (2013) 891–899.



# **Opracowanie i walidacja metody oznaczania metaldehydu w formach użytkowych środków ochrony roślin przy użyciu techniki chromatografii gazowej**

Marlena Płonka<sup>1</sup>, Marek Miszczyk<sup>1</sup>, Dorota Kronenbach-Dylong<sup>1</sup>, Patrycja Marczevska<sup>2</sup>,  
Mieczysława Sajewicz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin Państwowy Instytut  
Badawczy Oddział Sośnicowice*

<sup>2</sup> *Zakład Chemii Ogólnej i Chromatografii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Podstawowym zadaniem Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin (LBJŚOR) jest kontrola jakości środków ochrony roślin znajdujących się w obrocie handlowym. W związku z brakiem oficjalnej metody oznaczania metaldehydu oraz intensywnym wzrostem liczby środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania zawierających ten związek jako substancję czynną zaistniała konieczność opracowania metody analitycznej pozwalającej na oznaczanie metaldehydu w różnorodnych formach użytkowych środków ochrony roślin. W literaturze można znaleźć jedynie wzmiankę dotyczącą metody oznaczania metaldehydu w środkach ochrony roślin z zastosowaniem chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas, m-ksylenu jako wzorca wewnętrznego i trichlorometanu jako rozpuszczalnika. Metoda ta nie koreluje jednak w żaden sposób z wprowadzanymi na coraz szerszą skalę do działalności laboratoryjnej założeniami zrównoważonego rozwoju w postaci zasad Zielonej Chemii Analitycznej.

Celem badań było opracowanie metody oznaczania substancji czynnej metaldehydu w środkach ochrony roślin występujących w formie przynęty granulowanej (GB) oraz w formie przynęty gotowej do stosowania (RB) z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Przedstawiona metoda została opracowana na potrzeby działań kontrolnych LBJŚOR i jest wykorzystywana w rutynowej pracy laboratorium. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania metaldehydu w różnorodnych środkach ochrony roślin dostępnych w sprzedaży w Polsce. Dużą zaletą metody jest zastosowanie techniki chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, która zaliczana jest do technik stosunkowo prostych, szybkich i relatywnie tanich, a co najważniejsze szeroko stosowanych w laboratoriach kontrolujących jakość środków ochrony roślin.

# Właściwości antyoksydacyjne roślinnych surowców kosmetycznych analiza metodą FRAP

Marta Skorek<sup>1</sup>, Katarzyna Pytlakowska<sup>2</sup>, Teresa Kowalska<sup>1</sup>, Mieczysław Sajewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of General Chemistry, Institute of Chemistry University of Silesia, Katowice, Poland

<sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry University of Silesia, Katowice, Poland

Wolne rodniki wytwarzane są w organizmie z różnych powodów, między innymi przez promieniowanie i niekontrolowane utlenianie tłuszczu. Następnie przyłączają się do innych komórek organizmu: włóknistych struktur białek, ścian i organelli komórkowych, DNA i RNA wewnątrz komórki. Denham Harman w roku 1956 wysunął hipotezę, że starzenie się organizmów jest wynikiem nagromadzenia się w ich komórkach uszkodzeń spowodowanych przez niespecyficzne reakcje reaktywnych form tlenu. Koncepcję nazwano „wolnorodnikową teorią starzenia się” [1]. Teoria ta popularna jest także w odniesieniu do starzenia się skóry. Surowce kosmetyczne o silnych właściwościach antyoksydacyjnych są szczególnie pożądane przez przemysł kosmetyczny.

Bogatym źródłem przeciwutleniaczy są przetwory roślinne, szczególnie z owoców. Soki, liofilizaty oraz napary z suszu owoców powszechnie stosuje się jako surowce kosmetyczne wymiatające wolne rodniki. Szczególnie popularne są soki i napary o intensywnym zabarwieniu np. z aronii, borówek, truskawek, malin. Celem badań było określenie i porównanie potencjału antyoksydacyjnego roślinnych surowców kosmetycznych [2].

Zastosowano metodę spektrofotometryczną FRAP. Oznaczenie właściwości antyoksydacyjnych przy użyciu metody FRAP polega na zbadaniu zdolności zawartych w próbce antyoksydantów do redukcji jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ , kompleksonowanych przez związek TPTZ (2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyn). W wyniku reakcji powstaje intensywne niebieskie zabarwienie pochodzące od wytworzonego kompleksu  $[\text{Fe}(\text{TPTZ})_2]^{2+}$  o maximum absorpcji przy długości fali 593 nm [3]. Metodę FRAP charakteryzuje szybkość wykonania, stosunkowo niewielkie koszty analizy, mała zależność od rodzaju badanego materiału, a przede wszystkim powtarzalność wyników [4]. Otrzymane wyniki przeliczano w stosunku do ilości kwasu galusowego w jednostce objętości próbki.

## Literatura

- 1 D. Harman, *J. Gerontol.* **11** (1956) 298–300.
- 2 I. Kolouchova-Hanzlíková, K. Melzoch, V. Filip, J. Smidrkal, *Food Chem.* **87** (2004) 151–158.
- 3 M. Cybul, R. Nowak, *Herba polonica* **54** (2008) 32–38.
- 4 J. Małyszko, M. Karbarz, *Wiadomości chemiczne* **63** (2009) 1–2.

# Nowe „dopalacze” z grupy pochodnych katynonu – identyfikacja chromatograficzna i spektroskopowa w materiale rzeczowym

Milena Majchrzak<sup>1,3</sup>, Paulina Wachholz<sup>2</sup>, Rafał Celiński<sup>3</sup>, Mieczysław Sajewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Ogólnej i Chromatografii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Syntezy Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>3</sup>Laboratorium Toksykologiczne Toxlab Sp. z o.o. w Katowicach

Syntetyczne katynony, obok syntetycznych kannabinoidów, to w ostatnich dwóch latach najczęściej identyfikowana w materiale dowodowym i biologicznym grupa substancji psychoaktywnych należących do tzw. dopalaczy [1]. Ustawodawcy w wielu krajach, w tym w Polsce, dążąc do wyeliminowania z legalnego rynku dopalaczowego wielu scharakteryzowanych już związków, wpisuje je na listę środków zakazanych – tożsamy z narkotykami. Laboratoria produkujące nowe substancje psychoaktywne, które nie podlegają żadnym kontrolom, skutecznie jednak omijają nowelizację prawa i wprowadzają na rynek dopalaczowy nowe pochodne, nie ujęte w spisie związków zakazanych. Przedstawione w niniejszej pracy struktury syntetycznych katynonów, które scharakteryzowane zostały w przeciągu ostatnich dwóch lat, sugerują, iż modyfikacje szkieletu cząsteczek zakazanych są właściwie nieograniczone [2]. Różnorodność strukturalna obecnych dotąd syntetycznych katynonów sprzyja syntezie nowych pochodnych- głównie poprzez wprowadzanie innych podstawników alkilowych, alkoksyłowych lub halogenowych do pierścienia aromatycznego, zwiększania lub zmniejszania długości łańcucha alkilowego itd. Pomysłowość syntetyków, co do struktur nowych substancji psychoaktywnych, jak również łączenia ich w preparaty złożone jest ogromna, co sugeruje, że problem poszerzenia o nie rynku dopalaczowego może w przyszłości narastać [3]. Perspektywa dynamicznego i nieskończonego rozwoju legalnych substancji psychoaktywnych sugeruje, że jedynym skutecznym sposobem na zahamowanie tej maszyny byłoby zakazanie posiadania i używania wszystkich związków, które są jakkolwiek strukturalnie zmodyfikowaną i syntetycznie otrzymaną cząsteczką katynonu. Tymczasem, identyfikacja i charakterystyka fizykochemiczna dynamicznie napływających na rynek nowych syntetycznych katynonów, stanowi duże wyzwanie dla chemików, a uzupełnianie bibliotek o dotyczące ich dane może znacznie ułatwić pracę toksykologów.

## Literatura

- 1 M.J. Valente, P. Guedes de Pinho, M. de Lourdes Bastos, F. Carvalho, M. Carvalho, *Arch. Toxicol.* **88** (2014) 15–45.
- 2 D. Debruyne, M. Loilier, A. Cesbron, R. Le Boisselier, J. Bourguine, *Subst. Abuse. Rehabil.* **37** (2014).
- 3 N. Uchiyama, Y. Shimokawa, R. Kikura-Hanajiri, Y. Demizu, Y. Goda, T. Hakamatsuka, *Forensic. Toxicol.* **33** (2015) 244–259.

# Chromatograficzne metody badań enantanu testosteronu w środkach dopingujących dostępnych w Polsce

Olaf Bednarczyk, Mieczysław Sajewicz  
*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,  
Zakład Chemii Ogólnej i Chromatografii*

Enantan Testosteronu należy do grupy sterydów anabolicznych/androgennych, wykorzystywany jest przez sportowców w celu przyspieszenia przyrostu masy mięśniowej oraz siły. Środek ten jest bardzo popularny zarówno wśród zawodowców jak i amatorów, w związku z tym jest bardzo chętnie podrabiany i wprowadzany do handlu [1].

Celem pracy było opracowanie szybkiej i skutecznej metody oznaczania enantanu testosteronu w próbkach środków dopingujących deklarujących go w swoim składzie.

Na podstawie źródeł farmakopealnych [2] opracowano metodę chromatografii cienkowarstwowej umożliwiającej rozdział oraz analizę jakościową i ilościową. Rozdział prowadzony jest na płytkach TLC RPC18, a jako fazę ruchomą stosuje się wodę destylowaną, acetonitryl i 2-propanol (20:40:60 V/V/V), natomiast próbki rozpuszczane są w mieszaninie metanolu i chloroformu (10:90 V/V). Krzywą kalibracyjną sporządzono stosując jako wzorzec zewnętrzny preparat 'Testosteron prolongatum' wyprodukowany przez firmę Jelfa Polska, nakrapiając serię próbek o znanym stężeniu i znanej objętości na płytce, po rozwinięciu dokonano detekcji za pomocą densytometru przy długości fali 241nm.

Próbki zakupione przez internet przygotowano w taki sam sposób jak wzorzec i na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że deklarowane wartości o stężeniu substancji czynnej którą jest enantan testosteronu nie są zgodne z otrzymanymi wynikami lub substancja czynna w próbce nie występuje.

## Literatura

- 1 D.Sinner, M.Bachmann, *Anabole Steroide „Das Schwarze Buch*, BMS Verlag, 2004.
- 2 Farmakopea Polska wydanie VIII, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa, 2008.

## Badanie procesu fermentacji herbaty rooibos

Danuta Liberda<sup>1</sup>, Jade Tobin<sup>2</sup>, Dalene de Beer<sup>2,3</sup>, Beata Walczak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 400-006 Katowice, Poland

<sup>2</sup>Plant Bioactives Group, Post-Harvest and Wine Technology Division, Agricultural Research Council (ARC), Infruitec-Nietvoorbij, Stellenbosch, South Africa

<sup>3</sup>Department of Food Science, Stellenbosch University, Matieland, Stellenbosch, South Africa

Herbata rooibos, pochodząca z Republiki Południowej Afryki, jest ceniona za jej właściwości prozdrowotne. Dobroczynny wpływ na zdrowie mają m.in. związki antyoskydacyjne – flawonoidy. Herbata rooibos spożywana jest w postaci naparu z przefermentowanych liści czerwonoekrzewu. Celem niniejszych badań była analiza wpływu procesu fermentacji na skład ekstraktów herbaty rooibos oraz identyfikacja związków, biorących udział w tym procesie. Analizę danych przeprowadzono dla danych chromatograficznych (120 próbek x 56 pików) uzyskanych dla trzech typów herbaty rooibos: herbaty zielonej, herbaty częściowo przefermentowanej oraz herbaty przefermentowanej. Pierwszym etapem wstępnego przetwarzania danych był wybór metody standaryzacji/transformacji, mającej na celu stabilizację wariancji rozpatrywanych parametrów. Przy pomocy metody PCA przeprowadzono eksplorację danych i stwierdzono, że dla analizowanych danych najlepszy wynik daje transformacja logarytmiczna. Następnie wybrano odpowiednią metodę normalizacji danych, umożliwiającą minimalizację tzw. efektu stężenia, spowodowanego różnym całkowitym stężeniem próbek. W celu normalizacji analizowanych danych zastosowano metodę PQN [1] (Probabilistic Quotient Normalization). Jednak po zastosowaniu metody analizy wariancji (ASCA [2]) stwierdzono niezgodność otrzymanych wyników z założeniem metody PQN. W związku z powyższym, zamiast metody PQN zaproponowano wykorzystanie logarytmu ze stosunków par parametrów, PLR (Pairwise Log Ratio).

### Podziękowanie

Prezentowane badania zostały wykonane w ramach bilateralnego projektu RPA/ROOIBOS/05/2016 finansowanego przez NRF (RPA) oraz NCBR (Polska).

### Literatura

- 1 F. Dieterle, A. Ross, G. Schlotterbeck, H. Senn, *Anal. Chem.* **78** (2006) 4281–4290.
- 2 M. E. Timmerman, H. C. J. Hoefsloot, A. K. Smilde, E. Ceulemans, *Metabolomics* **11** (2015) 1265–1276.

# Fuzja klasyfikatorów opartych na jądrowej estymacji funkcji gęstości prawdopodobieństwa

Patryk Własiuk<sup>1,2</sup>, Daniel Ramos<sup>3</sup>, Grzegorz Zadora<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

<sup>2</sup>Instytut Ekspertyz Sądowych im. prof. dra Jana Sehna, Kraków

<sup>3</sup>Audias: Audio Data Intelligence and Speech, Escuela Politécnica Superior, Universidad Autónoma de Madrid

<sup>4</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zadaniem klasyfikacyjnym określić można zagadnienie przypisania danego obiektu do jednej z kilku rozważanych kategorii. Chemik analityk, określając cechy fizykochemiczne obiektu (próbki), może podjąć się rozwiązanie tego problemu mając w swojej dyspozycji mnogość narzędzi chemometrycznych nacełowanych na konstrukcję odpowiedniego klasyfikatora. Jeżeli stojące przed analitykiem zadanie klasyfikacyjne osadzone jest w kontekście pracy biegłego sądowego, to preferowanym narzędziem jest model ilorazu wiarygodności [1], który umożliwia nie tylko podanie decyzji klasyfikacyjnej, ale również siły, z jaką jest ona podejmowana. Model ten osadzony jest w Bayesowskim procesie decyzyjnym dając wyraz eleganckiemu rozdzieleniu zadań biegłego sądowego, sądu oraz innych organów wymiaru sprawiedliwości. Biegły zobowiązany jest do stworzenia takiego modelu ilorazu wiarygodności, który w niezawodny sposób będzie asystować wymiarowi sprawiedliwości w podejmowaniu decyzji. W przypadku zagadnienia dotyczącego dwóch kategorii iloraz wiarygodności (ang. *Likelihood Ratio*, LR) zadany jest stosunkiem wartości odpowiednich funkcji gęstości prawdopodobieństwa ( $LR = \Pr(\mathbf{x}|h_1)/\Pr(\mathbf{x}|h_2)$ , gdzie  $\mathbf{x}$  odpowiada cesze fizykochemicznej, a  $h \in \{h_1, h_2\}$  nakreśla objęte rozważaniem kategorie). Wyznaczanie tych wartości odbywać się może na drodze procedur nieparametrycznych odchodzących od konieczności określenia rozkładu, jakiemu podlegają dane. Jedną z tych procedur jest jądrowa estymacja funkcji gęstości prawdopodobieństwa, która wymaga określenia rodzaju funkcji jądrowej oraz wartości parametru wygładzającego. Literatura sugeruje [2], że wartość parametru wygładzającego ma wpływ na jakość pracy klasyfikatora opartego na ilorazie wiarygodności. Ponieważ istniejące modele wyznaczenia tej wartości pozwalają na pewną dozę swobody [2, 3], to myśl holistycznego podejścia, łączącego kilka modeli, staje się atrakcyjna, szczególnie biorąc pod uwagę możliwość uzyskania klasyfikatora o lepszej jakości. To, tak zwane scalanie klasyfikatorów (fuzja), zostało w niniejszej pracy zrealizowane na podstawie procedury wykorzystującej regresję logistyczną. Wynikiem tego podejścia jest iloraz wiarygodności, który, odpowiadając wymaganiom stawianym przez wymiar sprawiedliwości [1], łączy wyniki wielu klasyfikatorów różnicowanych wartością parametru wygładzającego. Procedurę zastosowano w zagadnieniu klasyfikacji obiektów szklanych pochodzących z różnych kategorii, a rozważaniami objęto zadania dwuklasowe. Wartości parametrów oceniających pracę klasyfikatorów wskazują na wyższość fuzji klasyfikatorów nad klasyfikatorami podstawowymi, dając impuls do możliwości jej stosowania w praktyce chemika analityka wykorzystującego metodologię ilorazu wiarygodności.

## Literatura

- 1 G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C. G. G. Aitken, *Statistical Analysis in Forensic Science. Evidential Value of Multivariate Physicochemical Data*, Wiley, 2014.
- 2 P. Własiuk, A. Martyna, G. Zadora, *Chemometr. Intell. Lab.* **144** (2015) 87–99.
- 3 B. W. Silverman, *Density Estimation for Statistics and Data Analysis*, Chapman & Hall, 1986.

# Interpretacja danych wielowymiarowych z wykorzystaniem modeli hybrydowych łączących wieloblokową PCA i iloraz wiarygodności dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości

Agnieszka Martyna<sup>1</sup>, Aleksandra Michalska<sup>2</sup>, Grzegorz Zadora<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Metody spektroskopowe i chromatograficzne stanowią grupę technik bardzo często wykorzystywanych do uzyskania szczegółowych informacji o budowie, składzie, czy strukturze analizowanego materiału. Dzięki różnorodności informacji, jakie dostarczają stanowią one grupę technik o coraz większym zainteresowaniu wśród ekspertów sądowych do opisu cech próbek materiałów dowodowych. Bogactwo danych spektroskopowych i chromatograficznych z jednej strony jest niezwykle pożądane, natomiast z drugiej może stać się uciążliwe, szczególnie w przypadku rozwiązywania problemu porównawczego, czy klasyfikacyjnego [1] z wykorzystaniem metod statystycznych. Trudność pojawia się na etapie oszacowania parametrów statystycznych dla tak wielu cech ponieważ na ogół dysponujemy ograniczoną bazą danych [2,3], jak np. w przypadku stosowania modeli ilorazu wiarygodności (ang. likelihood ratio,  $LR = \frac{\Pr(E|H_1)}{\Pr(E|H_2)}$ , [1]), które są rekomendowaną metodą oceny wartości dowodowej danych fizykochemicznych (E) uzyskiwanych w laboratoriach kryminalistycznych. Teoria LR pozwala na interpretację danych w sposób obiektywny w świetle dwóch przeciwstawnych hipotez ( $H_1$ : próbka dowodowa i porównawcza pochodzą z tego samego źródła,  $H_2$ : próbki nie pochodzą z tego samego źródła). Niezaprzeczalną zaletą modeli LR jest możliwość uwzględnienia częstości występowania cech w populacji generalnej, ich zmienności wewnątrz- i międzyobiektywnej oraz podobieństw między analizowanymi próbkami. Czynniki te stanowią istotny element wnioskowania, często pomijany w innych metodach, takich jak popularnie stosowane testy istotności, np. test t-Studenta.

Modele LR znajdują również ograniczone działanie w przypadku danych wielowymiarowych np. widm czy chromatogramów. Problem wielowymiarowości danych można rozwiązać stosując nowe, tzw. hybrydowe model LR [2,3], które zaprojektowane są w taki sposób, aby efektywnie łączyć metody chemometryczne z modelami LR w celu oceny wartości dowodowej. Zadaniem metod chemometrycznych wykorzystywanych w modelach jest efektywne zredukowanie wymiarowości przestrzeni cech bez znacznej utraty informacji i wybór najbardziej istotnych do rozwiązania danego problemu cech oraz uzyskanie pożądanej struktury wariacji zgromadzonej w danych.

Ocena wartości dowodowej danych dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości wymaga często interpretacji danych uzyskanych co najmniej dwiema technikami analitycznymi o odmiennych podstawach fizykochemicznych. Ocenę łącznej wartości dowodowej tak zgromadzonych danych można dokonać stosując połączenie modeli LR z wieloblokową analizą głównych składowych (ang. multiblock principal component analysis), pozwalającą na łączenie informacji zgromadzonych w segmentach, z których każdy odnosi się do danych zarejestrowanych np. inną techniką, czy przy innych parametrach analizy. Efektywność działania tych modeli zostanie zaprezentowana dla danych uzyskanych techniką spektrometrii w podczerwieni i pirolitycznej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas dla 16 próbek materiałów polipropylenowych zabezpieczanych na miejscu wypadków drogowych pochodzących z karoserii samochodów (np. zderzaków) oraz opakowań produktów codziennego użytku, a także dla widm Ramana 15 niebieskich lakierów samochodowych uzyskanych stosując zmienne parametry analiz.

## Literatura

- 1 G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C. Aitken, *Statistical Analysis in Forensic Science: Evidential Values of Multivariate Physicochemical Data*, John Wiley & Sons, Chichester 2014.
- 2 A. Martyna, A. Michalska, G. Zadora, *Anal. Bioanal. Chem.* **407** (2015) 3357–3376.
- 3 A. Martyna, G. Zadora, T. Neocleous, A. Michalska, N. Dean, *Anal. Chim. Acta* **931** (2016) 34–46.

# W poszukiwaniu świętego Graala współczesnej kryminalistyki - - produkty degradacji hemoglobiny jako potencjalne źródło informacji o czasie powstania plam krwawych

Alicja Menzyk<sup>1</sup>, Grzegorz Zadora<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Czas odgrywa w kryminalistyce jedną z kluczowych ról. Przedstawiciele nauk sądowych dokładają wszelkich starań, aby zrekonstruować przebieg wydarzeń z przeszłości. Dokonują tego w oparciu o zabezpieczony materiał dowodowy - w szczególności jego właściwości fizykochemiczne, które, zgodnie z heraklitejską maksymą *panta rhei*, ulegają nieustannym przeobrażeniom [1]. Jednym z podejmowanych obecnie zagadnień jest próba oszacowania czasu jaki upłynął od momentu powstania plam krwawych. Literatura naukowa dokumentuje blisko sto lat wyłożonych poszukiwań uniwersalnego rozwiązania tego problemu [2]. Zaproponowane dotąd narzędzia nie charakteryzowały się jednak wystarczającą precyzją i powtarzalnością, a więc cechami warunkującymi użyteczność owych metod w rutynowych analizach. Przyczynę tych niepowodzeń można upatrywać między innymi w niepełnym zrozumieniu mechanizmów degradacji krwi, zachodzących poza organizmem ludzkim, którym, w przeciwieństwie do procesów przebiegających *in vivo*, poświęcono stosunkowo niewiele uwagi.

Wraz z powstaniem plamy krwawej, a więc przerwaniem naczyń krwionośnych i wydostaniem się krwi poza organizm ludzki, rozpoczyna się kaskada procesów fizykochemicznych, odpowiadających za jej degradację. Hemoglobina (Hb) zawarta w erytrocytach, stanowi blisko 97% suchej masy krwi, dlatego też zmiany starzeniowe plam krwawych, zachodzą przede wszystkim z udziałem owego tetramerycznego białka. Wewnątrz organizmu zdrowego człowieka krew występuje w dwóch podstawowych formach - pozbawionej tlenu deoksyhemoglobinie (deoxy-Hb) oraz utlenowanej oksyhemoglobinie (oxy-Hb). Tylko niewielka część oxy-Hb (~3% dziennie) ulega autooksydacji do methemoglobiny (met-Hb), która, dzięki obecności enzymu redukującego, jest poddawana swoistemu „recyklingowi” do deoxy-Hb. Konwersja między różnymi formami Hb zachodząca *ex vivo*, znacząco różni się jednak od przemian przebiegających wewnątrz organizmu. Niedostępność białka redukującego, prowadzi do utworzenia hemi- i hemochromów (HC), produktów denaturacji met-Hb. Konsekwencją tych procesów są zmiany w układzie elektronów w obrębie atomu żelaza i towarzysząca im reorganizacja struktury przestrzennej łańcuchów globiny. Owe strukturalne przekształcenia Hb, dzięki wysokiej symetrii cząsteczek i obecności grup chromoforowych, znajdują odzworowanie w rezonansowych widmach Ramana [3], zaś umiejętne powiązanie owych zmian z upływającym czasem, mogłoby pozwolić na datowanie plam krwawych [4].

Na posterze przedstawione zostaną mechanizmy degradacji Hb, towarzyszące postępującym procesom starzeniowym krwi. Przybliżona zostanie również możliwość wykorzystania rezonansowego efektu Ramana w monitorowaniu dynamicznej natury Hb, zmierzająca do opracowania markerów "obrazujących" zmiany starzeniowe plam krwawych.

## Literatura

- 1 C. Weyermann, O. Ribaux, *Sci. Justice* **52** (2012) 68–75.
- 2 R. H. Bremmer, K. G. de Bruin, M. J. C. van Gemert, T. G. van Leeuwen, M. C. G. Aalders, *Forensic Sci. Int.* **216** (2012) 1–11.
- 3 T. G. Spiro (ed.), *Biological applications of Raman spectroscopy*, Wiley, New York, 1988.
- 4 K. C. Doty, G. McLaughlin, I. K. Lednev, *Anal. Bioanal. Chem.* **408** (2016) 3993–4001.



# Analiza składu pierwiastkowego szkieł z przenośnych urządzeń elektronicznych metodą SEM-EDX na potrzeby badań kryminalistycznych

Anna Psuj<sup>1</sup>, Patryk Własiuk<sup>2,3</sup>, Grzegorz Zadora<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice*

<sup>2</sup>*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Ingardena 3, 30-060 Kraków*

<sup>3</sup>*Institut Ekspertyz Sądowych w Krakowie, Westerplatte 9, 31-033 Kraków*

Nowa klasa mikrośladów jakimi są okruchy szklane pochodzące z przenośnych urządzeń elektronicznych (np. smartfonów, tabletów, laptopów) może być rozpatrywana w kontekście działań biegłego sądowego, którego zadaniem jest podanie wartości dowodowej dla dwóch porównywanych ze sobą mikrośladów. W tym celu potrzebna jest odpowiednia baza danych, dzięki której wartość dowodową można ocenić z wykorzystaniem modeli opartych o test ilorazu wiarygodności ( $LR = \frac{\Pr(E|H_1)}{\Pr(E|H_2)}$ ). Model LR pozwala na interpretację dowodu (E) w kontekście dwóch przeciwstawnych hipotez ( $H_1$ : badane próbki pochodzą z tego samego obiektu,  $H_2$ : badane próbki pochodzą z różnych obiektów), uwzględniając przy tym istotne informacje o zmienności zarówno wewnątrz jak między obiektowej oraz częstotliwość występowania danej cechy w populacji generalnej [1]. Modele ilorazu wiarygodności (LR) działają prawidłowo w przypadku danych o małej wymiarowości, do których nie należą wyniki uzyskane z pierwiastkowej analizy szkła. W takim przypadku stosuje się metody redukcji wymiarowości zagadnienia, m.in. przedstawia się problem wielowymiarowy jako kilka osobnych problemów jednowymiarowych, zakładając niezależność zmiennych albo stosuje się różne metody chemometryczne (np. analizę głównych składowych) lub konstruuje się modele graficzne (uwzględniające korelację między zmiennymi) [1, 2]. Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie różnych modeli ilorazu wiarygodności przy rozwiązywaniu problemu porównawczego pod kątem parametrów oceniających jakość tych modeli. Próba rozwiązania tego zagadnienia została podjęta na podstawie zawartości głównych pierwiastków występujących w szklach pochodzących z osobistych urządzeń elektronicznych (PED) z wykorzystaniem techniki skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikrospektrometrią rentgenowską (SEM-EDX). Baza danych składała się z 1246 okruchów szklanych pochodzących z 84 różnych obiektów szklanych, określonych przez siedem zmiennych [1-3]. W celu oszacowania zmienności między obiektami zastosowana została nieparametryczna (jądrowa) metoda estymacji funkcji gęstości prawdopodobieństwa (KDE), a do oceny wartości dowodowej zostały użyte różne typy modeli LR (modele jednowymiarowe, modele wielowymiarowe oraz graficzne). Walidację wszystkich modeli przeprowadzono w oparciu o symulacje dwóch eksperymentów, określających poziom odpowiedzi fałszywie pozytywnych (FP) i fałszywie negatywnych (FN) oraz wykorzystując metodę empirycznej entropii krzyżowej (ECE), która umożliwia w sposób ilościowy ocenić poprawność modeli LR [1, 3].

Dla 70 % modeli (jednowymiarowe i wielowymiarowe) uzyskano wartość  $C_{lr} > 1$  co oznacza, że modele te mogą dostarczać nieprawidłowych informacji wymiarowi sprawiedliwości (poprawnie działające modele LR powinny charakteryzować się wartościami  $C_{lr} < 1$ , przy czym, im wartość  $C_{lr}$  bliższa zera, tym model działa lepiej). Z pozostałych 30% modeli, dla których  $C_{lr} < 1$ , najlepsze wartości parametrów walidacyjnych uzyskano dla dwóch modeli trójwymiarowych:

- a) LR(Si', K', Ca') – FN: 13,3%, FP: 1,19%,  $C_{lr} = 0,54$ ;
- b) LR(Mg', K', Ca') – FN: 12,1%, FP: 3,57%,  $C_{lr} = 0,82$ .

Zaproponowane modele graficzne, które zazwyczaj dla baz danych zawierających szkła opakowaniowe albo typu *float* charakteryzują się dobrymi parametrami walidacyjnymi [1], w przypadku szkieł PED okazały się nieprzydatnymi, ponieważ w każdym przypadku wartość  $C_{lr}$  była równa około 2. Problem porównawczy okruchów szklanych PED, w świetle przeprowadzonych badań, powinien być podjęty modelami trójwymiarowymi opartymi na zawartość potasu, wapnia oraz magnezu lub krzemu.

## Literatura

- 1 G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C. Aitken, Wiley & Sons, Chichester 2014, ISBN: 978-0-470-97210-6.
- 2 G. Zadora, T. Neocleus, *J. Chemom.* **24** (2010) 367–378.
- 3 D. Ramos, G. Zadora, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **102** (2010) 63–83.

# „Analiza chemiczna ginu z tonikiem”, czyli badania nad wpływem otoczenia chemicznego na dokładność oznaczenia chininy przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej

Joanna Orzeł

*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice*

Chinina jest alkaloidem, który wykazuje właściwości przeciwzapalne, przeciwgorączkowe oraz przeciwbólowe. Jest również pierwszym skutecznym lekiem stosowanym w walce z malarią. Znana jest ze swego gorzkiego smaku, który wykorzystywany jest do uzyskiwania charakterystycznego smaku napojów typu tonik [1].

Chinina jest jedną z pierwszych substancji chemicznych użytą do opisu zjawiska fluorescencji. W swojej strukturze chemicznej zawiera skumulowane pierścienie aromatyczne, które decydują o jej charakterystycznych właściwościach spektralnych. W roztworach wodnych cząsteczki chininy wykazują zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 100 – 400 nm, której towarzyszy emisja promieniowania fluorescencyjnego o barwie niebieskiej, z maksimum emisji około 450 nm [2]. Ze względu na swoje właściwości z powodzeniem może być oznaczana w roztworach wodnych w sposób bezpośredni.

Właściwości spektralne substancji zmieniają się w zależności od otoczenia chemicznego w którym zostaną one zbadane. Zmiana pH lub polarności rozpuszczalnika prowadzi do zmiany właściwości absorpcyjnych opisywanych między innymi jako efekty bato- lub hipsokromowe. Przekładają się one na odmienne właściwości emisyjne (fluorescencyjne). Dodatkowo obecność niektórych substancji chemicznych może prowadzić do wystąpienia zjawiska wygaszenia fluorescencji [2].

Klasyczne połączenie ginu i toniku może spowodować zmiany we właściwościach spektralnych chininy, a co za tym idzie utrudnić oznaczenie tej substancji metodą fluorescencyjną. W badaniach oceniono wpływ obecności alkoholu oraz soku z cytryny – dwóch podstawowych składników popularnego drinka na dokładność oznaczenia chininy.

Przygotowano modelowe próbki zawierające chininę oraz potencjalne substancje przeszkadzające. Oznaczenie substancji wykonano stosując procedurę analityczną opartą na pomiarze fluorescencyjnym oraz odpowiedniej krzywej kalibracyjnej. Do oceny efektów zastosowano centralny plan kompozycyjny (ang. central composite design) zaliczany do metod modelowania płaszczyzny odpowiedzi (ang. response surface methodology) [3].

## Literatura

- 1 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8549#section=Top>.
- 2 J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2010.
- 3 R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, 2009.

# Analiza procesu wymywania bisfenolu A z poliwęglanowych odpadów polimerowych w układzie modelowym

Agnieszka Psiuk, Michał Daszykowski

*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

Tworzywa sztuczne stosuje się powszechnie jako materiały do produkcji wielu wyrobów codziennego użytku, takich jak np. pojemniki na żywność, butelki, części samochodowe, poszycia dachowe, elementy telefonów komórkowych, zabawki, itp. Producenci najczęściej sięgają po polietylen, polipropylen, politereftalan etylenu, polichlorek winylu i poliwęglan. Niestety nie wszystkie z popularnych typów polimerów są biodegradowalne lub może efektywnie podlegać recyklingowi i dlatego coraz większa ich ilość, po zakończeniu cyklu użytkowania, zalega na wysypiskach. Największym zagrożeniem dla środowiska są dzikie składowiska odpadów bez odpowiednio zabezpieczonego podłoża, przez co czynniki zewnętrzne w połączeniu z opadami deszczu ułatwiają wymywanie niebezpiecznych substancji z odpadów polimerowych do gleby, które następnie przenikają do wód gruntowych. Wśród niebezpiecznych substancji wymywanych z odpadów polimerowych są m.in. monomery oraz różne plastyfikatory [1].

Poliwęglany otrzymuje się najczęściej w wyniku polikondensacji bisfenolu A (BPA) z fosgenem albo BPA z węglanem difenyłu. Jest on używany m.in. do produkcji pojemników na żywność czy też do wytwarzania elementów reflektorów samochodowych [2]. Ponieważ część monomeru jest niewbudowana w strukturę polimeru, może on dość swobodnie przenikać do środowiska wodnego. Jako związek ksenoestrogenny, czyli taki, który zaburza gospodarkę hormonalną [3] stanowi realne zagrożenie dla organizmów żywych. BPA pełni również rolę plastyfikatora modyfikującego właściwości polimeru. Związek ten został wykryty m.in. w polichloroku winylu (PVC) [4] oraz w politereftalanie etylenu (PET) [5].

Celem badań było poznanie procesu wymywania BPA z poliwęglanowych odpadów jako pozostałości nośników danych (płyty CD) oraz oszacowanie zawartości jego niezwiązanej formy. Eksperyment przeprowadzono w modelowym dwufazowym układzie typu ciało stałe - ciecz, który zawierał drobne fragmenty odpadów poliwęglanowych i wodę destylowaną. Jako czynnik przyspieszający degradację struktury polimeru i zarazem warunkujący zwiększone uwalnianie BPA do fazy wodnej wykorzystano ultradźwięki. Proces migracji BPA monitorowano dokonując w czasie trwania procesu pomiarów fluorescencji przy użyciu sondy światłowodowej.

## Literatura

- 1 S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, *J. Hazard. Mater.* **3** (2008) 468–493.
- 2 F. Rodriguez, C. Cohen, C.K. Ober, L. Archer, *Principles of Polymer Systems*, CRC Press, 2014.
- 3 M. Fattore, G. Russo, F. Barbato, L. Grumetto, S. Albrizio, *Food Chem. Toxicol.* **83** (2015) 68–75.
- 4 J. López-Cervantes, P. Paseiro-Losada, *Food Addit. Contam.* **20** (2003) 596–606.
- 5 Y.-Y. Fan, J.-L. Zheng, J.-H. Ren, J. Luo, X.-Y. Cui, L. Q. Ma, *Environ. Pollut.* **192** (2014), 113–120.

# Eksploracja obrazów hiperspektralnych wspomagana dwuwymiarowymi metodami segmentacji obrazów

Łukasz Pieszczyk, Michał Daszykowski

Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni (*near-infrared*, NIR) jest podstawową metodą instrumentalną szeroko wykorzystywaną w analityce technologii procesów (*process analytical technology*, PAT), która wspomaga m.in. kontrolę jakości leków [1] oraz żywności [2,3]. Za dużą popularnością NIR w wariacie odbiciowym przemawiają jej główne zalety: (i) analiza próbek nie wymaga ich uprzedniego przygotowania, (ii) metoda jest nieniszcząca oraz (iii) rejestracja widm jest bardzo szybka.

Obrazowanie hiperspektralne (*hyperspectral imaging*, HSI) w zakresie bliskiej podczerwieni to nowoczesna i bardzo efektywna technika instrumentalna analizy składu próbek, która uwzględnia zalety NIR, a dodatkowo umożliwia przestrzennie mapowanie rozkładu głównych składników chemicznych próbki [4]. W trakcie rejestracji obrazu hiperspektralnego gromadzi się od setek do nawet do kilkunastu tysięcy widm NIR i dlatego, analiza takich obrazów jest prawdziwym wyzwaniem [5].

Jeden z możliwych sposobów eksploracji hiperspektralnych obrazów zakłada wielowymiarową analizę (*multivariate image analysis*, MIA) [6] poprzez wstępną dekompozycję zbioru widm (tworzących woksele obrazu) do kilku ukrytych zmiennych, które ujawniają rozkład widm. Niestety, ze względu na bardzo dużą liczbę wokseli tworzących obraz hiperspektralny, projekcję często zaburza obecność nieistotnych widm, które opisują jedynie tło obrazu, a nie podstawową strukturę danych. Stąd, przed MIA obraz hiperspektralny powinien być odpowiednio przygotowany. Jednym z etapów jest skuteczne maskowanie tła znane także jako tzw. progowanie czy binaryzacja obrazu. Procedura polega na wyeliminowaniu wokseli odpowiadających obszarowi tła obrazu.

Celem prowadzonych badań była ocena wpływu użytej metody maskowania obrazów hiperspektralnych na wynik ich segmentacji. Posłużono się obrazami hiperspektralnymi opisującymi zbiory ziaren trzech gatunków ryżu (długoziarnisty, jaśminowy i basmati). Do maskowania tła obrazów użyto metodę binaryzacji Otsu, lokalne progowanie Bradley'a, a także lokalne progowanie w oparciu o medianę i średnią ważoną intensywności sąsiadujących wokseli. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że implementacja badanych technik segmentacji obrazów zasadniczo przyspiesza, a w niektórych przypadkach automatyzuje proces poznawania morfologii próbki. Zauważono również, że metody lokalne redukują defekty obrazu spowodowane niejednorodnym doświetleniem badanego materiału. Ponadto, skuteczne maskowanie tła obrazu hiperspektralnego znacząco ułatwia interpretację struktury danych ujawnionej na projekcjach widm w przestrzeni wybranych ukrytych zmiennych, a także wspiera proces dalszej analizy jakościowej i ilościowej.

## Literatura

- 1 Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond, N. Jent, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **44** (2007) 683–700.
- 2 L. Wang, D. Liu, H. Pu, D.-W. Sun, W. Gao, Z. Xiong, *Food Anal. Methods* **8** (2014) 515–523.
- 3 L. Xu, X.-S. Fu, H.-Y. Fu, Y.-B. She, *J. Food Qual.* **38** (2015) 450–457.
- 4 M. Manley, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 8200–8214.
- 5 J.M. Amigo, H. Babamoradi, S. Elcoroaristizabal, *Anal. Chim. Acta* **896** (2015) 34–51.
- 6 J. Burger, A. Gowen, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **108** (2011) 13–22.

# Monitorowanie stanu pacjentów po transplantacji nerki w oparciu o analizę profili metabolicznych

Paweł Matuszewski<sup>1</sup>, Adam Ząbek<sup>2</sup>, Piotr Młynarz<sup>2</sup>, Mirosław Banasik<sup>3</sup>, Katarzyna Kościelska-Kasprzak<sup>3</sup>, Elżbieta Piątkowska<sup>4</sup>, Michał Daszykowski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

<sup>3</sup>Katedra i Klinika Nefrologii i Medycyny Transplantacyjnej, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu

<sup>4</sup>Wrocławskie Centrum Badań EIT+, Wrocław

Ryzyko odrzucenia przeszczepu nerki przez organizm biorcy to jeden z podstawowych problemów transplantologii. Postęp, jaki dokonał się w ostatnich latach sprawił, że monitorowanie stanu pacjentów po przeszczepie stało się prostsze, a zapobieganie ewentualnemu odrzuceniu narządu efektywniejsze. Powszechnie przyjęte metody kontroli stanu pacjentów po przeszczepie nerki, takie jak pomiar stężenia kreatyniny we krwi lub biopsja nerki mają pewne wady. Pierwsza z metod jest szybka i tania, lecz nie zawsze za jej pomocą uzyskuje się rzetelne wyniki, a druga jest inwazyjna [1].

Alternatywne i zarazem innowacyjne podejście zakłada wykorzystanie potencjału, który oferuje metabolomika. Przedmiotem metabolomiki jest wykrywanie i oznaczanie drobnocząsteczkowych produktów metabolizmu w płynach ustrojowych (np. krwi, moczu lub ślinie) zakładając, że profil metaboliczny organizmu zmienia się pod wpływem działania na niego określonego bodźca, np. jednostki chorobowej. Profile metaboliczne lub ich fragmenty mogą być wówczas traktowane jako swoiste „odciski palca”, ułatwiając dalszą diagnostykę medyczną [2].

Pobrany materiał biologiczny, ze względu na bardzo dużą liczbę zawartych w nim analitów i zazwyczaj ich niskie stężenia, jest analizowany przy użyciu takich technik jak magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) czy spektrometria mas (MS). Otrzymane za pomocą tych technik sygnały instrumentalne określane są mianem profili metabolicznych. Z uwagi na złożoność profili metabolicznych, ich dalsza analiza porównawcza wymaga użycia metod chemometrycznych.

W przeprowadzonym eksperymencie monitorowano łącznie 74 osoby, z których 19 cierpiało na niewydolność nerki i zostało poddane zabiegowi transplantacji, a 55 osób zdrowych utworzyło grupę kontrolną. Od osób zdrowych pobrano jedną próbkę moczu, natomiast od chorych cztery - jedną przed zabiegiem transplantacji i trzy po, w różnych odstępach czasu. Następnie, próbki moczu pacjentów opisano za pomocą sygnałów NMR. Celem badań jest ustalenie potencjalnych różnic profili metabolicznych pacjentów obserwowanych po dokonaniu przeszczepu [3], poszukując zarazem chemicznie i biologicznie istotnej informacji o mechanizmach odrzutu nerki. Znajomość metabolitów, które są charakterystyczne i zmian biochemicznych szlaków metabolicznych również może aktywnie wspomóc monitorowanie stanu pacjentów po transplantacji nerki. Konstruując grupy pacjentów ze względu na poszczególne etapy poboru próbek (przed i po transplantacji), identyfikację różnic w profilach metabolicznych pacjentów prowadzono w oparciu o dyskryminacyjny wariant metody częściowych najmniejszych kwadratów [4] poszerzony o procedurę walidacji Monte Carlo [5] i procedurę eliminacji nieistotnych zmiennych [6]. Dokonując analizy porównawczej pomiędzy poszczególnymi parami grup, obserwowano ewolucję zmian profili metabolicznych w czasie, a także identyfikowano poszczególne zmienne/metabolity odpowiedzialne za obserwowane różnice pomiędzy parami grup pacjentów w różnych odstępach czasu po przeszczepie.

## Literatura

- 1 J. Gołąb, M. Jakóbisiak, W. Lasek, T. Stokłosa, *Immunologia*, PWN, Warszawa, 2007.
- 2 J. Lindon, J. Nicholson, E. Holmes, *The handbook of metabonomics and metabolomics*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 3 M. Calderis, A. Vivi, P. Młynarz, M. Tassin, M. Banasik, T. Dawiskiba, M. Carmellini, *Transplant Proc.* **45** (2013) 1511–1515.
- 4 R. Brereton, G. Lloyd, *J. Chemometr.* **28** (2014) 213–225.
- 5 B. Krakowska, D. Custers, E. Deconinck, M. Daszykowski, *Analyst* **141** (2016) 1060–1070.
- 6 V. Centner, D. Massart, O. de Noord, S. de Jong, B. Vandeginste, C. Sterna, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3851–3858.

# Porównanie działania dwóch algorytmów do wieloparametrowej regresji liniowej z brakującymi elementami

Michał Gajewski, Ivana Stanimirova  
*Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Iteracyjna wieloparametrowa regresja liniowa (MCR-ALS) jest podstawową metodą stosowaną do analizy wielowymiarowych danych chemicznych uzyskanych za pomocą technik chromatograficznych wyposażonych w wielokanałowe detektory oraz danych rejestrowanych w trakcie spektrofotometrycznego miareczkowania [1]. Pozwala ona przedstawić dane jako liniową kombinację macierzy wkładów (zawierającej informacje o stosunkach ilościowych czystych składników w mieszaninie) i macierzy profili spektralnych. W odróżnieniu od innych podejść, metoda prowadzi do oszacowania czystych profili spektralnych i ustalenia ich wkładów, przy założeniu, że poszczególne elementy nie mogą przyjmować wartości ujemnych, co zarazem ułatwia ich fizyczną interpretację. W przypadku, gdy dane zawierają brakujące elementy, klasyczny model MCR nie może być stosowany. Należy wyróżnić dwa główne mechanizmy występowania brakujących elementów: (i) całkowicie przypadkowe oraz (ii) pewne wartości mogą być poniżej granicy wykrywalności/oznaczalności lub powyżej liniowego zakresu rejestracji danej techniki analitycznej.

Istnieją dwa algorytmy, które umożliwiają oszacowanie profili spektralnych, gdy w danych występują brakujące elementy całkowicie przypadkowo. Minimalizują one sumę kwadratów reszt dla obserwowanych wartości w macierzy danych na dwa sposoby: (i) ignorując brakujące elementy (MCR-ALS) lub (ii) ważąc brakujące elementy odwrotnie proporcjonalnie do wartości niepewności pomiarowej (MCR-WALS). Jedynie ważony wariant iteracyjnej wieloparametrowej regresji liniowej, MCR-WALS, pozwala na efektywne przetwarzanie danych zawierających elementy poniżej granicy wykrywalności lub powyżej liniowego zakresu rejestracji danej techniki analitycznej poprzez ustalenie niepewności pomiarowej tak, aby przewidziane wartości dla tychże elementów były poniżej lub powyżej danej wartości progowej.

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono wyniki porównania metod MCR-ALS i MCR-WALS uzyskane dla symulowanych danych, z określoną strukturą korelacyjną, w których występują różnego typu brakujące elementy. Ponadto, działanie metod zilustrowano rzeczywistym przykładem danych opisujących proces dimeryzacji wodorosiarczynu sodu badanego za pomocą spektrofotometrycznego miareczkowania w zakresie UV.

# Nanomateriały węglowe modyfikowane $\beta$ -cyklodekstrynami w adsorpcji jonów metali ciężkich

Tomasz Rawlik, Karina Kocot, Rafał Sitko  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Współcześnie stosowane techniki analityczne pozwalają na oznaczanie pierwiastków na poziomie śladowym i ultraśladowym. Często zdarza się jednak, że bezpośrednia analiza jest utrudniona lub wręcz niemożliwa, ze względu na niski poziom stężeń pierwiastków lub występowanie interferencji spowodowanych obecnością składników matrycy. Konieczne jest stosowanie różnego rodzaju technik zateżania i/lub wzbogacania analitów. Najczęściej stosowane techniki zateżania, tj. ekstrakcja ciecz-ciecz oraz ekstrakcja do fazy stałej, są coraz częściej zastępowane przez techniki mikroekstrakcyjne, w których analizowane są próbki o niewielkich objętościach i stosowane są niewielkie ilości szkodliwych reagentów.

W przedstawionych badaniach, jako metodę zateżania zastosowano dyspersyjną ekstrakcję do mikro-fazy stałej (DMSPE), w której niewielka ilość stałego adsorbentu (kilkaset  $\mu\text{g}$ ) rozpraszana jest w analizowanej próbce [1]. W ostatnich latach na popularności zyskały adsorbenty oparte na nanomateriałach węglowych, np. wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs), grafenie lub tlenku grafenu (GO) [2]. Dla zwiększenia selektywności i pojemności sorpcyjnej stosowanych nanomateriałów przeprowadza się różnego rodzaju modyfikacje ich powierzchni [3].

Celem prowadzonych badań było sprawdzenie wpływu modyfikacji utlenionych wielościennych nanorurek węglowych (ox-MWCNTs) oraz tlenku grafenu (GO)  $\beta$ -ceklodekstrynami ( $\beta$ -CD), na sorpcję metali ciężkich, tj. Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Se(IV), Se(VI), As(III), As(V). Pomiary prowadzono przy użyciu atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Podjęto również próbę wytworzenia membran, zawierających zmodyfikowane złoża.

## Literatura

- 1 J. M. Jimenez-Soto, S. Cardenas, M. Valcarcel, *Anal. Chim. Acta* **714** (2012) 76–81.
- 2 R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, *Trends Anal. Chem.* **51** (2013) 33–43.
- 3 J. Liu, J. Tang, J. Gooding, *J. Mater. Chem.* **25** (2012) 12435–12452.

# Modyfikowany tlenek grafenu w oznaczaniu metali ciężkich technikami spektroskopowymi

Paulina Janik<sup>1</sup>, Beata Zawisza<sup>1</sup>, Ewa Talik<sup>2</sup>, Rafał Sitko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Fizyki Kryształów, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Oznaczanie związków występujących w próbkach środowiskowych na poziomie śladowym wymaga zastosowania procedur analitycznych ze wstępnym etapem izolacji i/lub zateżenia analitów, gdyż większość technik instrumentalnych nie jest dostatecznie czuła aby zapewnić możliwość bezpośredniego oznaczania śladowych ilości składników. Jedną z obecnie stosowanych technik zateżenia jest dyspersyjna ekstrakcja do mikro-fazy stałej (DMSPE). Zaletą tej techniki jest szybki czas ekstrakcji wynikający z doskonałego kontaktu rozproszonego adsorbentu w analizowanej próbce. Ponadto technika DMSPE zaliczana jest do technik przyjaznych dla środowiska, zgodnych z założeniami wynikającymi z zasad „zielonej chemii”. O efektywności procesu zateżenia i/lub oddzielania analitów technikami ekstrakcyjnymi decyduje odpowiedni dobór sorbentu. Właściwie dobrany materiał sorpcyjny powinien gwarantować możliwie jak najlepszy odzysk oraz wysoki współczynnik zateżenia. Obecnie nanomateriały węglowe, w tym głównie nanorurki węglowe, grafen i tlenek grafenu należą do najczęściej stosowanych sorbentów.

Celem badań było zsyntetyzowanie i zastosowanie tlenku grafenu (GO) zmodyfikowanego grupami tiolowymi (GO-SH) oraz grupami aminowymi (GO-NH<sub>2</sub>) jako stałych sorbentów w DMSPE do zateżenia i specjacji wybranych jonów metali ciężkich. GO-SH oraz GO-NH<sub>2</sub> otrzymano w wyniku przyłączenia 3-mercaptopropylotrimetoksylsilanu oraz 3-amino-propylotrietoksylsilanu do powierzchni GO. Strukturę obydwu materiałów przebadano w oparciu o techniki mikroskopowe i spektroskopowe. Badania wykazały, że GO-SH może zostać wykorzystany do ilościowej specjacji jonów As(III) i As(V). Natomiast w przypadku GO-NH<sub>2</sub> stwierdzono selektywne właściwości adsorpcyjne wobec jonów Pb(II). Dalsze postępowanie analityczne polegało na optymalizacji podstawowych warunków procesu adsorpcji takich jak: pH roztworu, czas mieszania i objętość analizowanych próbek. W oparciu o uzyskane izotermie określono, że adsorpcja badanych jonów metali ciężkich ma chemiczny charakter. Do oznaczania jonów As(III) i As(V) wykorzystano technikę całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego (TXRF), z kolei śladowe ilości jonów Pb(II) po wcześniejszym zateżeniu na powierzchni GO-NH<sub>2</sub> oznaczono przy użyciu techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS). Zaproponowane procedury analityczne pozwoliły uzyskać wysokie odzyski, współczynniki zateżenia oraz niskie granice wykrywalności. Opracowane metody zostały zastosowane do oznaczania ultra śladowych ilości jonów Pb(II), As(III) i As(V) w próbkach wód [1,2].

## Literatura

- 1 R. Sitko, P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, *Anal. Chem.* **87** (2015) 3535–3542.
- 2 R. Sitko, P. Janik, B. Feist, E. Talik, A. Gagor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 20144–20153.



## Modyfikowane membrany celulozowe w adsorpcji jonów arsenu

Ewa Łukojko, Rafał Sitko

*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Głównym źródłem zanieczyszczeń chemicznych obecnych w różnego rodzaju produktach żywnościowych są nieustannie generowane zanieczyszczenia przemysłowe i środowiskowe. Wśród nich wymienia się metale ciężkie, występujące w postaci związków nieorganicznych i organicznych. Nawet śladowe ilości tych związków w żywności stanowi poważne zagrożenie dla życia organizmów. Do głównych metali ciężkich stanowiących niebezpieczeństwo dla zdrowia należy arsen. Podstawową drogę krążenia arsenu w środowisku (w postaci arsenianów i arseninów) stanowi środowisko wodne. Dlatego też współczesna nauka udoskonala techniki służące oczyszczaniu wody. Metody te opierają się m. in. na zjawisku adsorpcji z wykorzystaniem zaawansowanych materiałów, takich jak materiały porowate czy membrany polimerowe. Celem badań była synteza nowych membran mogących znaleźć zastosowanie w adsorpcji jonów arsenu z roztworów wodnych oraz ich oznaczeniu techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. W pierwszym etapie przeprowadzono silanizację filtrów celulozowych metodą Stöbera oraz ich chemiczną modyfikację grupami tiolowymi z wykorzystaniem funkcjonalizowanego organosilanu: (3 – merkaptopropylo)trimetoksylan. Sprawdzono zdolności sorpcyjne wytworzonych filtrów względem arsenu (III) i (V). W tym celu zbadano wpływ pH roztworów oraz jonów przeszkadzających na proces adsorpcji. Pomiary wykazały, że filtry mogą być zastosowane w adsorpcji jonów As(III) przy pH = 1 oraz pH = 10. Następnie w oparciu o izotermę Langmuira wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną zmodyfikowanych membran dla jonów As (III). Przeprowadzone doświadczenia wskazują na możliwość otrzymania membran, które mogą posłużyć w analizie specjacyjnej wyżej wymienionego pierwiastka w próbkach ścieków i wód, nawet mocno zasolonych.

## Zatężanie śladowych ilości jonów chromu (III) na nanokompozycie tlenku grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru (IV) (GO/CeO<sub>2</sub>)

Anna Baranik<sup>1</sup>, Anna Gagor<sup>2</sup>, Beata Zawisza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk we Wrocławiu

W środowisku naturalnym jony chromu występują głównie na (III) i na (VI) stopniu utlenienia. Ten sam pierwiastek występujący na dwóch stopniach utlenienia w przyrodzie charakteryzuje się odmiennymi właściwościami. Cr(III) wpływa na równowagę między innymi lipidów, czy cukrów prostych w procesach metabolicznych, podczas gdy Cr(VI) jest rakotwórczy [1].

Przedstawiona praca pokazuje syntezę nanokompozytu tlenku grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru (IV) (GO/CeO<sub>2</sub>) [2]. Badania strukturalne skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM), dyfrakcją rentgenowską (XRD), spektroskopią Ramanowską i badania jakościowe analizą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) potwierdziły osadzenie nanocząstek CeO<sub>2</sub>. Badania wpływu pH na sorpcję wybranych jonów metali pokazały, że zsyntezowany nanokompozyt wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Cr(III) w zakresie pH od 5.0 do 9.0 z odzyskiem adsorpcyjnym 100%. Maksymalna pojemność sorpcyjna GO/CeO<sub>2</sub> (pH=5.0) w stosunku do jonów Cr(III) wynosi 21 mg g<sup>-1</sup>.

Z racji na istniejące koincydencje w technice EDXRF pomiędzy liniami analitycznymi Ce L<sub>α</sub>, L<sub>β</sub> i L<sub>γ</sub> (pochodzącymi od nanokompozytu) i linią analityczną Cr K<sub>α</sub>, opracowano nową metodę analityczną w zatężaniu i oznaczaniu śladowych ilości Cr(III) na GO/CeO<sub>2</sub>. Zaproponowana została dyspersyjna ekstrakcja do mikro fazy stałej (DMSPE) w połączeniu z optycznym spektrometrem emisyjnym ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Metoda DMSPE/ICP-OES w zatężaniu Cr(III) na GO/CeO<sub>2</sub> została zoptymalizowana. Przebadano: rodzaj eluenta, objętość eluenta, wpływ objętości i czasu kontaktu analitu ze złożem, oraz wpływ jonów przeszkadzających i kwasu humusowego, których stężenia są obecne w wodach środowiskowych.

### Literatura

- 1 A. M. Zayed, N. Terry, *Plant and Soil* **249** (2003) 139–156.
- 2 Y. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, *Mater Res. Bull.* **37** (2002) 313–318.

# Badanie wpływu jonów obcych na sorpcję wybranych metali na TiO<sub>2</sub>

Magdalena Michalik, Beata Zawisza, Anna Baranik  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Metale ciężkie obecne w środowisku naturalnym niosą ze sobą poważne zagrożenie. Przez wzgląd na ich nie uleganie biodegradacji, kumulują się w organizmach żywych. W efekcie ilość nagromadzonych metali ciężkich staje się toksyczna, zarówno dla środowiska, jak i człowieka. Problem skażenia metalami ciężkimi wynika przede wszystkim z rozwoju jednostek przemysłowych oraz infrastrukturalnych. Instytucjom tym narzucane jest przestrzeganie odpowiednich norm i rozporządzeń, dotyczących najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych w wodach, ściekach, glebach i produktach żywnościowych. Poszukiwanie przez chemików zależności między sorbującymi metalami i innymi jonami, ma na celu wykorzystanie ich w szeroko rozumianej ochronie środowiska.

Celem pracy było zbadanie sorpcji metali ciężkich As(V), Se(IV) w obecności jonów przeszkadzających (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, kwasu humusowego), wprowadzonych w odpowiednio dobranych stężeniach. Łączna objętość próbki wyniosła 20 ml. Metale sorbowano na membranie celulozowej, którą poddano modyfikacji poprzez wprowadzenie tlenku tytanu - TiO<sub>2</sub>. Dalsze postępowanie analityczne polegało na obniżeniu pH próbki do 2 [1], wytrząsaniu przez trzy godziny oraz suszeniu. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) [2].

## Literatura

- 1 A. Garces Marques, Synthesis and use of nano- TiO<sub>2</sub> filters for the adsorption and determination of fetal ions in aqueous solutions, Katowice 2017.
- 2 R. Sitko, *Wprowadzenie do metod instrumentalnych*. Katowice, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2013.

# Wyznaczenie pojemności sorpcyjnych nowego nanosorbentu opartego na tlenku cyrkonu (IV)

Tomasz Rozmus, Anna Baranik, Beata Zawisza  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Współczesna chemia analityczna nadal w głównej mierze opiera się na zastosowaniu nowoczesnych aparatów instrumentalnych. Jednak wciąż poszukuje się tanich, szybkich i prostych metod zatężania oznaczanych pierwiastków w próbkach środowiskowych.

Celem pracy badawczej było przygotowanie filtrów celulozowych z naniesionymi nanocząsteczkami tlenku cyrkonu (IV) oraz wyznaczenie ich maksymalnych pojemności sorpcyjnych dla wybranych jonów metali. Jak pokazały przeprowadzone badania zsyntezowany nanosorbent znajduje zastosowanie do adsorpcji wybranych jonów metali zarówno w formie kationowej jak i anionowej. Wykonano optymalizację procedury przygotowywania filtrów nano-ZrO<sub>2</sub>/celuloza. Dalsze badania dla otrzymanego nanosorbentu celulozowego polegały na tym, że dla wybranych jonów metali w formie kationowej/anionowej, zoptymalizowano pH sorpcji i wyznaczano izotermy sorpcyjne. Uzyskane wyniki wskazują, że otrzymany nano – ZrO<sub>2</sub>/celuloza charakteryzuje się dobrymi pojemnościami sorpcyjnymi dla wybranych jonów: As(III), As(V), Cr(III), Cr(VI), Se(IV) i Se(VI). Pomiary wykonano przy pomocy rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

## Literatura

- 1 V. Almeida, N. Balzaretta, T. Costa, G. Machado, M. Gallas, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **65** (2012) 143–149.
- 2 K.Chen, S.Chiang, H.Tsao, *J. Nanopart. Res.* **3** (2001) 119–126.

## **Badanie właściwości sorpcyjnych nanotlenku manganu (IV)**

Agata Suchecka, Anna Baranik, Beata Zawisza

*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Nieustannie szeroko badanym zagadnieniem w chemii analitycznej jest pozyskiwanie nowych sorbentów przydatnych w zakresie analizy śladowej pierwiastków. Celem badań była synteza nanocząstek tlenku manganu(IV) na celulozowych filtrach [1], a następnie opracowanie metody oznaczania śladowych ilości wybranych jonów metali ciężkich na zsyntetyzowanym sorbencie poprzez zastosowanie techniki SPE (ekstrakcji do fazy stałej). W prezentowanej pracy dokonano optymalizacji parametrów sorpcyjnych tj. pH, objętości próbki i czasu wytrąsania. Oceniono również wpływ obecności jonów obcych na efektywność prowadzenia procesu sorpcji w próbkach o złożonej matrycy. W celu określenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej wyznaczono izotermy Langmuira i Freundlicha. Pomiarów prowadzono techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. Wyniki wykazały możliwość prowadzenia analizy specjacyjnej, czyli identyfikacji i ilościowego oznaczania pierwiastków występujących w próbce w różnych formach, z wykorzystaniem nanocząstek  $MnO_2$  jako sorbentu.

### **Literatura**

- 1 A. Asfaram, M. Gheadi, A. Goudarzi, M. Soylak, *RSC Adv.* **5** (2015) 39084–39096.

# Porównanie właściwości sorpcyjnych nanosorbentów opartych na tlenku cynku

Roksana Kudła, Anna Baranik, Beata Zawisza  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Tlenek cynku ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne znajduje szerokie zastosowanie. Znane są również jego właściwości sorpcyjne [1]. Celem badań było porównanie właściwości sorpcyjnych dwóch nanomateriałów: nanocząstek ZnO i nanokompozytu ZnO/chitozan. Chitozan jest dobrym sorbentem, ponieważ charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcyjną oraz zdolnościami chelatującymi. Jest to naturalny polimer otrzymany przez częściową deacetylację pancerzy skorupiaków [2]. W badaniu wykorzystano proces ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Polega on na doprowadzeniu ciekłego roztworu do kontaktu z fazą stałą, którą stanowią sorbenty, przy czym następuje adsorpcja analitu na powierzchni fazy stałej [3]. Zbadano wpływ pH na proces adsorpcji jonów Se(IV) i Se(VI), As(III) i As(V). Wyznaczono pojemności sorpcyjne wykorzystując do tego izotermy Freundlicha i Langmuira. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

## Literatura

- 1 J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali, *Procedia Chemistry* **19** (2016) 211–216.
- 2 L. Al-Naamani, S. Dobretsov, J. Dutta, J. Grant Burgess, *Chemosphere* **168** (2017) 408–417.
- 3 M. Moors, D. L. Massart, R. D. McDowall, *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 277–304.

## Badania specjacyjne dla jonów arsenu, chromu i selenu

Klaudia Bożek, Anna Baranik, Beata Zawisza  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Celem badań było opracowanie metody zagęszczania różnych form arsenu, selenu oraz chromu na membranach zawierających nanocząstki  $\text{TiO}_2$  i ich oznaczenie techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Badania polegały na optymalizacji czasu redukcji/utleniania wybranych pierwiastków [1, 2, 3] do form możliwych do adsorbowania na membranach oraz optymalizacji ilości i stężenia czynników redukujących i utleniających potrzebnych do pełnej przemiany pierwiastków w formy łatwe do adsorbowania.

### Literatura

- 1 N. Li, M. Fan, J. Van Leeuwen, B. Saha, H. Yang, C. P. Huang, *J. Environ. Sci.* **19** (2007) 783–786.
- 2 L. Xia, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu, R. Chen, L. Li, *J. Anal. At. Spectrom.* **21** (2006) 362–365.
- 3 V.N. Bulut, D. Ozdes, O. Bekircan, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylak, *Anal. Chim. Acta* **632** (2009) 35–41.

# Badanie wpływu objętości próbki i czasu wytrząsania na sorpcję wybranych pierwiastków

Michalina Mikunda, Anna Baranik, Beata Zawisza  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Czas wytrząsania oraz objętość próbki mogą mieć wpływ na sorpcję jonów metali. Zmienia się bowiem – wydłuża bądź skraca czas, w którym jony mają możliwość adsorbowania się na membranach. Celem badań było sprawdzenie zależności pomiędzy czasem adsorpcji wynoszącym od 15 do 180 min oraz objętością próbki z zakresu od 20 do 100 mL na sorpcję jonów chromu(III), arsenu (V) oraz selenu (IV) na membranach celulozowych pokrytych nano tlenkiem tytanu – TiO<sub>2</sub>. Każda próbka, w której stężenie metalu wynosiło 25 ng mL<sup>-1</sup>, była doprowadzona do odpowiedniego pH, w którym jony powyższych metali wykazywały największą zdolność do sorbowania się na membranach. Dla chromu to pH wynosiło 5, a dla arsenu i selenu 2. Po wytrząśnięciu, membrany były suszone w suszarce przez 30 min w temperaturze 80°C. Ilość analitu zaadsorbowanego na nano tlenku tytanu została oznaczona za pomocą rentgenowskiej spektrofotometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii [1].

## Literatura

- 1 R. Sitko, *Wprowadzenie do metod instrumentalnych*. Katowice: Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2013.



## **Badanie zdolności sorpcyjnych jonów Cr na różnych stopniach utlenienia na węglu aktywnym z zastosowaniem batofenantroliny**

Barbara Feist, Małgorzata Kocz, Sara Siegmunt  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Celem niniejszych badań było zastosowanie węgla aktywnego jako efektywnego sorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (DSPE) do oznaczania jonów chromu techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Jako odczynnik chelatujący zastosowano batofenantrolinę. Badania obejmowały określenie optymalnych warunków sorpcji kompleksów batofenantroliny z jonami Cr(III) oraz Cr(VI) na powierzchni utlenionego węgla aktywnego. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jony Cr(III) oraz Cr(VI) sorbują przy różnych wartościach pH, co pozwala na ich specjację. Ponadto dla jonów Cr(III) przebadano wpływ rodzaju i stężenia eluentu, czasu mieszania, objętości próbki oraz wyznaczono pojemność sorpcyjną otrzymanego złoża w stosunku do jonów Cr(III) oraz Cr(VI) w oparciu o uzyskaną izotermę sorpcji Langmuira i Freundlicha. Dla optymalnych warunków sorpcji jonów Cr(III) wyznaczono granicę wykrywalności, precyzję metody oraz współczynnik załężania.

## **Zastosowanie tlenku grafenu modyfikowanego 5-amino-1,10-fenantroliną w sorpcji jonów ołowiu**

Barbara Feist, Justyna Kuczera

*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Celem niniejszej pracy było zastosowanie tlenku grafenu (GO) zmodyfikowanego 5-amino-1,10-fenantroliną jako selektywnego sorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) do oznaczania jonów ołowiu(II) techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Badania obejmowały syntezę GO-5-amino-1,10-fenantrolina oraz określenie optymalnych warunków sorpcji jonów Pb(II) na powierzchni otrzymanego materiału. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jony Pb(II) są selektywnie adsorbowane na powierzchni nośnika. Przebadano wpływ pH, rodzaju i stężenia eluentu, czasu mieszania, objętości próbki oraz wyznaczono pojemność sorpcyjną otrzymanego złoża w stosunku do jonów Pb(II) w oparciu o uzyskaną izotermę sorpcji Langmuira i Freundlicha. Dla optymalnych warunków sorpcji jonów Pb(II) wyznaczono granicę wykrywalności oraz współczynnik załężania. Zbadano także wpływ obcych jonów. Dokładność metody sprawdzono stosując certyfikowany materiał odniesienia. Opracowaną procedurę zastosowano do oznaczania jonów Pb(II) w rybach.

# Sorpcja metali ciężkich na tlenku grafenu chemicznie modyfikowanym kwasem iminodiectowym

Joanna Dąbrowa<sup>1</sup>, Marek Matussek<sup>2</sup>, Barbara Hachuła<sup>3</sup>, Michał Pilch<sup>4</sup>, Wojciech A. Pisarski<sup>5</sup>,  
Katarzyna Pytlakowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy

<sup>3</sup>Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>4</sup>Zakład Fizyki Ferroelektryków, Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>5</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Nanomateriały węglowe od lat cieszą się nieustającym zainteresowaniem analityków głównie ze względu na swoje właściwości sorpcyjne, stabilność chemiczną oraz powierzchnię właściwą. Przedstawicielem tej grupy sorbentów jest tlenek grafenu (GO). Charakteryzuje się on dużą pojemnością sorpcyjną, która związana jest nie tylko z obecnością na jego powierzchni tlenowych grup funkcyjnych, w tym karboksylowych, hydroksylowych i epoksydowych, ale również dostępnością obydwu stron jego arkuszy do adsorpcji [1]. Tlenek grafenu nie jest sorbentem selektywnym i może adsorbować na swojej powierzchni kilka rodzajów jonów metali jednocześnie. W związku z tym adsorpcja zachodzi konkurencyjnie, a jej efektywność zależy od powinowactwa poszczególnych kationów do jego powierzchni. Aby uniknąć tego typu zjawiska i poprawić selektywność tlenek grafenu poddaje się różnego rodzaju modyfikacjom. Jedną z metod funkcjonalizacji powierzchni GO polega na utworzeniu wiązań kowalencyjnych pomiędzy tlenowymi grupami funkcyjnymi tlenku grafenu a wolną parą elektronową modyfikatora [2]. Ten sposób zastosowano do otrzymania stosowanego w pracy sorbentu - tlenku grafenu zmodyfikowanego kwasem iminodiectowym (GO-IDA).

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie pojemności sorpcyjnej GO-IDA względem wybranych jonów metali z zastosowaniem modeli izoterm Langmuira i Freundlicha. Badania prowadzono w następujących warunkach: pH środowiska - 6, masa sorbentu - 1 mg, objętość końcowa próbki - 25 ml, czas sorpcji - 180 minut. Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru emisji optycznej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że pojemność sorpcyjna GO-IDA wynosi odpowiednio:

- a) Cu(II) – 119,6 mg/g,
- b) Cr(III) – 117,0 mg/g,
- c) Zn(II) – 108,4 mg/g,
- d) Pb(II) – 80,7 mg/g.

Lepsze dopasowanie uzyskano dla modelu izoterm Langmuira niż Freundlicha, co świadczy o tym, że sorpcja jonów metali na GO-IDA ma charakter chemiczny (chemisorpcja).

## Literatura:

- 1 R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, *Trends Anal. Chem.* **51** (2013) 33–43.
- 2 S.K. Singh, M.K. Singh, P.P. Kulkarni, V.K. Sonkar, J.J.A. Grácio, D. Dash, *ACS Nano* **6** (2012) 2731–2740.

# Zastosowanie chemicznie zmodyfikowanego grupami tiolowymi tlenku grafenu i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania wybranych metali ciężkich

Dagmara Grabowiecka<sup>1</sup>, Jacek Nycz<sup>2</sup>, Michał Pilch<sup>3</sup>, Barbara Hachuła<sup>2</sup>, Wojciech A. Pisarski<sup>4</sup>,  
Katarzyna Pytlakowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>3</sup>Zakład Fizyki Ferroelektryków, Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>4</sup>Zakład Chemii Materiałów i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna polega na napromieniowaniu badanej próbki pierwotnym promieniowaniem rentgenowskim lub promieniowaniem gamma, a w konsekwencji wzbudzeniu promieniowania charakterystycznego obecnych w niej pierwiastków. Analityczna metoda XRF dzieli się na dwie odmienne w założeniu i wykorzystaniu techniki badawcze. Jedną z nich jest spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii. Analiza próbek roztworowych tą techniką jest utrudniona głównie ze względu na silne rozpraszanie promieniowania pierwotnego, które prowadzi do pogorszenia się stosunku sygnału do tła. W efekcie granice wykrywalności uzyskiwane przy 5-30 minutowym czasie zliczania impulsów mieszczą się w zakresie  $\text{mg L}^{-1}$ , co jest niezadowolające z punktu widzenia analizy śladowej i ultraśladowej [1,2]. Z tego względu oznaczanie pierwiastków w próbkach roztworowych zwykle poprzedzone jest etapem wstępnego zateżenia. Technika EDXRF jest dedykowana do analizy próbek stałych. Zatem najbardziej użytecznymi metodami zateżenia są te, które pozwalają uzyskać w efekcie końcowym stałe próbki cienkowarstwowe. Tego typu próbki z jednej strony zapewniają odpowiednią czułość i rozdzielczość spektralną, a z drugiej upraszczają analizę ilościową ze względu na możliwość pominięcia efektów matrycowych [3].

Dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (DSPE) jest jedną z najchętniej stosowanych technik zateżenia w połączeniu z EDXRF ze względu na szeroki wachlarz dostępnych sorbentów, możliwość otrzymania próbek cienkowarstwowych, w których można zaniedbać efekty matrycowe oraz szybkość i prostotę wykonania. Niegdyś wykorzystywane syntetyczne żywice jonowymiennie i chelatujące, żel krzemionkowy, folie poliuretanowe czy węgiel aktywny zostały z powodzeniem zastąpione przez różnego typu nanosorbenty, w tym nanomateriały węglowe takie jak jedno- i wielościenne nanorurki węglowe, grafen i tlenek grafenu. Wynika to z faktu, że materiały te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i pojemnością sorpcyjną, doskonałą wydajnością i stabilnością chemiczną. Zastosowanie tego typu materiałów w klasycznej mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME) napotyka wiele trudności głównie ze względu na niewielkie rozmiary nanomateriałów, elastyczność ich arkuszy, tendencję do agregacji oraz wnikanie w pory fazy stałej wypełniającej wnętrze kolumny [1]. Tego typu problemy można ominąć w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE), w której mikrogramowe ilości nanosorbentów są bezpośrednio rozpraszane w analizowanym roztworze. Ze względu na prawie natychmiastową interakcję analit-sorbent, wyraźnie skraca się czas ustalania równowagi procesu.

Celem niniejszej pracy było zastosowanie chemicznie zmodyfikowanego grupami tiolowymi tlenku grafenu (GO-SH) i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) do oznaczania wybranych metali ciężkich w próbkach roztworowych. W pierwszym etapie badań zsyntetyzowano GO-SH. Strukturę sorbentu potwierdzono technikami: FTIR, XPS, SEM i EDXRF. Otrzymany sorbent zastosowano do opracowania procedury analitycznej opartej na dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE).

## Literatura

- 1 E. Marguá, R. Van Grieken, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt, *Appl. Spectrosc. Rev.* **45** (2010) 179–205.
- 2 E. Marguá, B. Zawisza, R. Sitko, *Trends Anal. Chem.* **53** (2014) 73–83.
- 3 R. Sitko, *Spectrochim. Acta B* **64** (2009) 1161–1172.

## Badanie zawartości metali ciężkich w mniszku pospolitym i glebie z zastosowaniem techniki ICP-OES

Agata Wójcik, Justyna Spiler, Marzena Dabioch  
Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Mniszek pospolity (łac. *Taraxacum officinale* Web.) to bylina wieloletnia, rosnąca na łąkach, polach, nieużytkach, przy drogach oraz w ogrodach i sadach. Roślina ta ma lancetowate liście zebrane w rozetę, z której na środku wyrasta pusta łodyżka zakończona pojedynczym żółtym kwiatem. Korzeń jest gruby, palowy ze sporadycznymi odrostami. Gatunek ten ze względu na szeroki obszar występowania jest uznawany za bioindykator, gdyż wchłania metale ciężkie obecne w środowisku. Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi jest jednym z ważniejszych zagrożeń dla zdrowia ludzi. Do organizmu człowieka metale ciężkie są wchłaniane przez skórę, wdychane oraz spożywane z produktami roślinnymi i zwierzęcymi. Gleba w środowisku występuje naturalnie jako porowata forma, która składa się głównie z materii organicznej oraz cząstek minerałów i stanowi najbardziej powierzchniową część skorupy ziemskiej. Formy pierwiastków występujące w glebie decydują w dużym stopniu o ich mobilności i przyswajalności przez rośliny.

Celem badań była ocena i porównanie zawartości metali ciężkich (Zn, Cu, Cr, Ni, Co, Cd, Pb, Mo, V) w mniszku pospolitym oraz w glebie z terenu Jeziora Paprocańskiego w Tychach i nieistniejącej już huty metali nieżelaznych w Katowicach Szopienicach. Próbkę liści i korzeni mniszka po wysuszeniu i rozdrobnieniu poddano mineralizacji w 65% HNO<sub>3</sub> w temperaturze 120°C w systemie otwartym w mineralizatorze M-9. Natomiast próbki glebowe spod rośliny poddano ekstrakcji jednoetapowej, która pozwala na symulowanie naturalnych warunków przechodzenia metali z gleby do roślin. W badaniach zastosowano niezbyt agresywne roztwory, takie jak niezbuforowany roztwór soli (0,01 mol/L CaCl<sub>2</sub>) oraz roztwór związku kompleksującego (0,05 mol/L EDTA). W celu ustalenia optymalnych warunków procesu ekstrakcji badano dwie objętości ekstrahenta 10 mL i 20 mL oraz różny czas wytrząsania 1 h, 3 h oraz 6 h. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że najlepsze wyniki pomiaru dla 0,01 mol/L roztworu CaCl<sub>2</sub> uzyskano przy objętości 20 mL i czasie 1 h, natomiast dla 0,05 mol/L roztworu EDTA w objętości 20 mL i czasie 6 h. Stężenia pierwiastków w roztworach po mineralizacji i ekstrakcji określono przy zastosowaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES).

### Literatura

- 1 T. Milićević, D. Relić, S. Škrivanj, Ž. Tešić, A. Popović, *Chemosphere* **171** (2017) 284–293.
- 2 B. Munker, *Kwiaty leśne i polne – leksykon przyrodniczy*, Wyd. Świat Książki, Warszawa 1998.
- 3 A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. PWN, Warszawa 1999.

# **Analiza zawartości krzemu, cynku i miedzi w preparacie farmaceutycznym przy wykorzystaniu techniki ICP-OES**

Natalia Polak, Marzena Dabioch

*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Krzem, cynk i miedź to mikroelementy, które pełnią bardzo ważne funkcje w organizmie człowieka. Biorą one udział w wielu procesach życiowych organizmu, wpływają na regenerację tkanek, procesy metaboliczne oraz wzmacniają jego odporność. Stanowią także składnik wielu enzymów i białek. Pierwiastki te wykazują również znaczny wpływ na prawidłowy stan włosów, skóry i paznokci oraz szybkość procesu gojenia się ran, co sprawia, że są one cennym składnikiem wielu preparatów farmaceutycznych. Krzem, cynk i miedź nie są pierwiastkami syntezowanymi w organizmie, w związku z czym muszą zostać dostarczone do niego wraz z pożywieniem [1,2,3]. W przypadku niedoborów tych mikroelementów w codziennej diecie korzysta się z ich suplementacji poprzez stosowanie odpowiednich preparatów farmaceutycznych.

Celem badań było oznaczenie zawartości krzemu, cynku i miedzi w preparacie farmaceutycznym przy zastosowaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Materiałem badawczym był suplement diety na włosy, skórę i paznokcie „Bio-Silica” firmy Olimp Laboratories o masie około 0,2 g (n=7). W celu optymalizacji procesu mineralizacji próbki poddano roztwarzaniu w systemie otwartym w podwyższonej temperaturze z zastosowaniem stężonych kwasów azotowego(V) i chlorowodorowego oraz ich mieszanin z ewentualnym dodatkiem 30% roztworu nadtlenu wodoru. Na podstawie wyników przeprowadzonej optymalizacji do dalszych badań postanowiono użyć stężonego kwasu chlorowodorowego. W przypadku cynku i miedzi wyniki analizy wykazały zbliżoną zawartość tych pierwiastków do wartości deklarowanej przez producenta. Natomiast analiza zawartości krzemu wykazała znacznie niższe stężenie tego pierwiastka w badanej próbce w stosunku do wartości deklarowanej przez producenta, co jest wynikiem prawdopodobnie niecałkowitej mineralizacji krzemu.

## **Literatura**

- 1 K. Różanowska, *Witaminy i biopierwiastki*, wyd. Emilia, Kraków 1997.
- 2 S. Wiąckowski, *Abecadło witamin i pierwiastków*, wyd. Tower Press, Gdańsk 2004.
- 3 E. Somer, *Encyklopedia witamin i składników mineralnych*, wyd. Amber, Warszawa 1997.

# Nanomateriały węglowe modyfikowane $\beta$ -cyklodekstrynami jako nowe adsorbenty dla jonów uranu

Michalina Kuban, Karina Kocot, Rafał Sitko  
*Zakład chemii analitycznej, Instytut chemii, Uniwersytet Śląski*

Rozwój technologiczny prowadzi do wytwarzania dużych ilości odpadów. Najbardziej niebezpieczną grupą zanieczyszczeń środowiska są metale ciężkie, m.in. uran. Uran jest pierwiastkiem śladowym, zaliczonym do pierwiastków rzadkich i promieniotwórczych [1]. Ze względu na rosnące zanieczyszczenie środowiska, wzrastają wymagania dotyczące jego usuwania. Występowanie uranu w środowisku naturalnym w bardzo niskich stężeniach, skłania do poszukiwania nowych procedur analitycznych, charakteryzujących się wysoką czułością, dokładnością i precyzją. W ostatnich latach najczęściej stosowaną metodą zateżania lub wzbogacania analitów jest ekstrakcja do fazy stałej. Wynika to z tego, że projektuje się oraz wytwarza nowe materiały, których właściwości pozwalają na wykorzystanie ich jako wysoce specyficznych adsorbentów. Do takich materiałów należą m.in. nanomateriały węglowe, takie jak grafen lub nanorurki węglowe [2,3].

Celem prowadzonych badań było zbadanie możliwości zastosowania węgla aktywnego (AC), tlenku grafenu (GO) oraz utlenionych wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) modyfikowanych  $\beta$ -cyklodekstrynami ( $\beta$ -CD) jako adsorbentów dla jonów uranu. Jako metodę zateżania zastosowano dyspersyjną ekstrakcję do mikro-fazy stałej (DMSPE). W ramach badań porównano sorpcję na materiałach modyfikowanych i niemodyfikowanych w zależności od pH roztworu. Do oznaczenia uranu w roztworze wodnym, po procesie sorpcyjnym, wykorzystano metodę atomowej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnej (ICP-OES). Określono również podstawowe parametry walidacyjne metody opracowanej procedury zateżania za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

## Literatura

- 1 G. Tyler, *Plant and Soil* **267** (2004) 191–206.
- 2 G. Lasarte-Aragonés, R. Lucena, S. Crdenas, M. Valcercel, *Bioanalysis* **3** (2011) 2533–2548.
- 3 P. Chen, H.-W. Liang, X.-H. Lv, H.-Z. Zhu, H.-B. Yao, S.-H. Yu, *ACS Nano* **7** (2011) 5928-5935.