



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

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

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

**Katowice, 13 maj 2011 rok**

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

**Komitet naukowy:** prof. dr hab. Beata Walczak  
dr hab. Rafał Sitko  
dr hab. Michał Daszykowski  
prof. dr hab. Irena Staneczko-Baranowska  
dr hab. Irena Pluta, prof. GIG

**Komitet organizacyjny:** dr hab. Wojciech Pisarski, prof. UŚ  
dr Ivana Stanimirova-Daszykowska  
dr Beata Zawisza  
dr Marzena Połowniak

**Kontakt:** Zakład Chemii Analitycznej  
Instytut Chemii  
ul. Szkolna 9  
Katowice 40-006  
tel. 32 359 12 46  
e-mail: marzena.polowniak@us.edu.pl

# Program Seminarium

- 11<sup>00</sup> **Rozpoczęcie Seminarium**
- 11<sup>05</sup> – 11<sup>45</sup> **Problemy proteomiki i metaanaliza danych**  
**J. Silberring, A. Bodzoń-Kułakowska, K. Kułakowski, P. Suder**
- 11<sup>45</sup> - 12<sup>30</sup> **Konfokalna rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna**  
**D. Węgrzynek**
- 12<sup>30</sup> - 13<sup>30</sup> **Sesja posterowa**
- 13<sup>30</sup> – 14<sup>15</sup> **Systemy Lab-on-Chip dla bioanalitiky i diagnostyki medycznej**  
**Z. Brzózka, E. Jędrych, R. Kwapiszewski, K. Ziółkowska, K. Żukowski**
- 14<sup>15</sup> – 15<sup>00</sup> **Aspekty strukturalne i spektroskopia jonów lantanowców w kryształach wanadianów**  
**W. Ryba-Romanowski**
- 15<sup>00</sup> – 17<sup>00</sup> **Sesja posterowa**

# Spis streszczeń

## Wykłady

		Strona
1	<b>Jerzy Silberring, Anna Bodzoń-Kuśakowska, Konrad Kuśakowski, Piotr Suder</b> Problemy proteomiki i metaanaliza danych	6
2	<b>Dariusz Węgrzynek</b> Konfokalna rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna	7
3	<b>Zbigniew Brzózka, Elżbieta Jędrych, Radosław Kwapiszewski, Karina Ziółkowska, Kamil Żukowski</b> Systemy Lab-on-Chip dla bioanalitiky i diagnostyki medycznej	8
4	<b>Witold Ryba-Romanowski</b> Aspekty strukturalne i spektroskopii jonów lantanowców w kryształach wanadianów	9

Nr  
posteru

## Postery

1	<b>Ł. Adam, K. Drab, M. Daszykowski, A. Smolińska, L. Blanchet, L. Buydens, B. Walczak</b> Zastosowanie podejścia fuzji danych dla danych metabolomicznych	10
2	<b>Irena Baranowska, Katarzyna Bijak</b> Woltamperometryczne oznaczanie związków odkażających na elektrodzie z węgla szklanego modyfikowanej nanorurkami węglowymi	11
3	<b>Irena Baranowska, Iwona Wojciechowska, Natalia Solarz</b> Zastosowanie metody UPLC do oznaczania wybranych środków konserwujących w kosmetykach	12
4	<b>Hanna Barchańska, Bożena Babilas</b> Wpływ mezotriponu, atrazyny i produktów jej degradacji na zawartość chlorofilu w różnych gatunkach roślin	13
5	<b>Katarzyna Bober</b> Densytometryczne oznaczanie loratadyny	14
6	<b>Paulina Bocheńska</b> Zastosowanie TLC i densytometrii do oceny chemicznej trwałości kwasu acetylosalicylowego	15
7	<b>Ewelina Cierpiot, Piotr Zerzucha</b> Teoretyczna i eksperymentalna charakterystyka spektroskopowa Eriochromocyjaniny R	16
8	<b>Rozalia Czoik, Justyna Poedniok, Lidia Żur, Wojciech Pisarski</b> Badania optyczne kompleksów Fe(III) z rodaminą B w roztworach	17
9	<b>Rozalia Czoik, Katarzyna Błaszczak</b> Skład i stałe trwałości związków kompleksowych srebra(I) z wybranymi biologicznie aktywnymi ligandami	18
10	<b>Małgorzata Dołowy</b> Spektrofotometryczne oznaczanie spironolaktonu w wybranych preparatach farmaceutycznych	19
11	<b>K. Drab, Ł. Adam, I. Stanimirova, A. Smolińska, L. Blanchet, L. Buydens, B. Walczak</b> Analiza widm <sup>1</sup> H-NMR przy użyciu metody ANOVA-PCA	20
12	<b>Barbara Feist, Anna Rzepka</b> Adsorpcja pierwiastków śladowych na węglu aktywnym	21
13	<b>Justyna Gałeczka, Justyna Poedniok</b> Spektrofotometryczne studium tworzenia kompleksu Sc (III) z Chromazuolem S w obecności bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego (ST) oraz Tritonu X-100	22
14	<b>Danuta Gurak, Danuta Nabiałkowska</b> Zastosowanie TLC do rozdzielania octanu hydrokortyzonu i jego pochodnych od chlorowodoru lidokainy	23
15	<b>Barbara Hachuła, Anna Jarczyk, Jerzy Borek</b> Spektroskopowa i termiczna charakterystyka form polimorficznych indolin-2-onu	24
16	<b>Magdalena Januszyk, Katarzyna Pytlakowska, Karina Kocot, Rafał Sitko</b> Oznaczanie całkowitej zawartości fosforu w wodach techniką EDXRF	25

17	<b>Andrzej Kita, Jakub Hołaj</b> Spektrometria ICP-OES i CV-AAS w wielopierwiastkowej analizie sezonowych wahań zawartości metali oraz metaloidów w liściach wybranych drzew pochodzących z terenów postindustrialnych i rekreacyjnych Sosnowca	26
18	<b>Karina Kocot, Marcin Gulba, Beata Zawisza, Rafał Sitko</b> Zastosowanie mikroekstrakcji typu ciecz – ciecz do oznaczania Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se i Pb w postaci kompleksów z APDC i DDTC techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej	27
19	<b>Paweł Kościelniak, Małgorzata Jeleń, Beata Morak-Młodawska, Krystian Pluta, Celin Besnard</b> Zastosowanie TLC, metod spektroskopowych i analizy rentgenostrukturalnej do identyfikacji nowych chinobenzotiazyn	28
20	<b>Marcin Łobjko, Michał Daszykowski, Beata Walczak</b> Problem nakładania widm w spektroskopii <sup>1</sup> H-NMR	29
21	<b>Sylwia Magiera, Irena Baranowska</b> Zastosowanie centralnego planu kompozycyjnego w celu optymalizacji warunków rozdzielania chromatograficznego	30
22	<b>Barbara Mięka, Katarzyna Drozdek</b> Zastosowanie układu miedź(I)- neokuproina do pośredniego oznaczania kwasu L-askorbinowego	31
23	<b>Beata Morak-Młodawska, Małgorzata Jeleń, Krystian Pluta, Kinga Suwińska</b> Analiza rentgenostrukturalna i spektroskopowa (NMR, NOE, ROESY) w oznaczeniu struktury soli dialkilo-2,7-diazotiazyniowych oraz 7-alkilo-2,7-diazafenotiazyn	32
24	<b>Anna Niestrój</b> Porównanie metod dotyczących obliczenia współczynnika podziału wybranych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych	33
25	<b>Joanna Orzeł, Michał Daszykowski, Beata Walczak</b> Modelowanie danych fluorescencyjnych	34
26	<b>Monika Pędras, Ewa John, Barbara Hachuła, Maria Nowak, Joachim Kusz</b> Mn(II) – 1H-imidazol. Wyznaczanie stałych trwałości oraz struktury krystalicznej kompleksu	35
27	<b>Celina Pieszko, Anna Tyśkiewicz</b> Oznaczanie fenolokwasów w użytkach	36
28	<b>Irena Pluta, Aleksandra Musiolik</b> Oznaczanie baru w wodach kopalnianych z wyrobisk górniczych	37
29	<b>Joanna Płonka, Agnieszka Przyłęcka, Małgorzata Ledwoń</b> Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska w analizie wielopierwiastkowej mleka modyfikowanego dla niemowląt oraz suplementów diety	38
30	<b>Marzena Podgórna</b> Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej oraz metod obliczeniowych do porównania właściwości lipofilowych wybranych steroli	39
31	<b>Justyna Poledniok, Justyna Gałeczka</b> Spektrofotometryczne oznaczanie Ga (III) za pomocą Chromazurolu S w obecności bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego (ST) oraz Tween 40	40
32	<b>Marzena Połowniak, Natalia Mordarska</b> Zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej BCR do oznaczania wybranych pierwiastków zawartych w osadzie dennym Zbiornika Goczałkowice	41
33	<b>Sandra Puch, Beata Morak-Młodawska, Małgorzata Jeleń, Krystian Pluta</b> Zastosowanie TLC oraz metod spektroskopowych (NMR, NOE, FAB MS) w identyfikacji nowych 1,8-diazafenotiazyn	42
34	<b>Bożena Puzio, Barbara Szpikowska-Sroka, Dominik Gołek, Lidia Żur, Wojciech Pisarski</b> Nowoczesne technologie otrzymywania szkieł metodą zol-żel	43
35	<b>Katarzyna Rozpędek, Alina Kafel, Agnieszka-Zawisza Raszka, Janina Gospodarek</b> Optymalizacja pomiaru aktywności hydrolazy węglowodorów aromatycznych w tkankach dżdżownicy <i>Dendrobaena</i> sp.	44
36	<b>Mieczysław Sajewicz, Monika Gontarska, Magdalena Knaś, Karolina Musik, Jarosław Polański, Teresa Kowalska</b> Wpływ impregnacji faz stacjonarnych stosowanych w TLC przy pomocy L- i DL-argininy na retencję naproksenu	45

37	<b>Mieczysław Sajewicz, Dorota Staszek, Monika Waksmundzka-Hajnos, Teresa Kowalska</b> Analiza wybranych frakcji ekstraktów roślinnych wybranych gatunków szalwii ( <i>Salvia L.</i> ) techniką chromatografii cieczowej (HPLC)	46
38	<b>Katarzyna Siudy, Beata Zawisza, Rafał Sitko</b> Analiza próbek środowiskowych techniką rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej z dyspersją energii	47
39	<b>Barbara Szpikowska-Sroka, Bożena Puzio, Lidia Żur, Wojciech Pisarski</b> Badania optyczne struktur zol-żelowych domieszkowanych jonami europu	48
40	<b>Marta Stefaniak, Aleksandra Majchrowska</b> Otrzymywanie, fizykochemiczna i chromatograficzna charakterystyka tris-hydroksyfenylokoroli	49
41	<b>Anna Tomala, Beata Zawisza, Rafał Sitko</b> Oznaczanie pierwiastków śladowych w próbkach ciekłych metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii	50
42	<b>Jolanta Zalejska-Fiolka</b> Dobór metody analitycznej do oznaczenia stężenia nadtlenków lipidowych w surowicy szczurów	51
43	<b>Lidia Żur, Joanna Pisarska, Wojciech Pisarski</b> Właściwości optyczne szkieł i układów szklano – ceramicznych domieszkowanych jonami $\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Dy}^{3+}$ stosowanych jako sondy spektroskopowe	52

## Problemy proteomiki i metaanaliza danych

Jerzy Silberring<sup>1,2</sup>, Anna Bodzoń-Kułakowska<sup>1</sup>, Konrad Kułakowski<sup>3</sup>, Piotr Suder<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Katedra Biochemii i Neurobiologii, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

<sup>2</sup>*Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, PAN, Gliwice*

<sup>3</sup>*Katedra Automatyki, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

Strategie analityczne, stosowane w proteomice podlegały i podlegają w dalszym ciągu burzliwemu rozwojowi. Świadczy o tym stale rosnąca liczba publikacji oraz konferencji międzynarodowych, poświęconych zagadnieniom globalnej analizy molekuł. Nowe podejście skupione jest na diagnostyce klinicznej i projektowaniu nowych leków. Do tej pory jednak nie ma ujednoczonej metodologii proteomicznej, jasno określonych kryteriów jakości tej złożonej procedury, jak też technik badania rozwoju procesu chorobotwórczego.

Spektrometria mas zmieniła radykalnie naszą definicję dotyczącą endogennych molekuł, od immunoreaktywnego materiału (immunoreactive-like material) do rzeczywistej struktury peptydów i białek oraz ich wzajemnych oddziaływań. Ze względu na nowe możliwości globalnej analizy, zmienia się równocześnie warsztat analityczny, który ogromną ilość danych powinien przemienić w informację zawierającą sens biologiczny. Dodatkowo, szereg publikacji opisuje podobne modele eksperymentalne, które należy sprowadzić do wspólnego mianownika.

Wykład omawia zastosowanie metaanalizy w proteomice uzależnień od morfiny (morfinom) i problemów związanych z porównywaniem danych z różnych źródeł (tworzenie bazy danych). Przedstawione zostaną także eksperymenty wskazujące na błędną interpretację wyników, pozbawionych właściwej walidacji.

### Literatura

- 1 J. Silberring, P. Ciborowski, Biomarker discovery and clinical proteomics, *Trends Analyt Chem.* **29** (2010) 128-147.
- 2 A. Bodzon-Kułakowska, P. Suder, A. Drabik, J.H. Kotlinska, J. Silberring, Constant activity of glutamine synthetase after morphine administration versus proteomic results, *Anal. Bioanal. Chem.* **98** (2010) 2939-2942.
- 3 A. Bodzon-Kułakowska, K. Kułakowski, A. Drabik, A. Moszczynski, J. Silberring, P. Suder, Morphine--a meta-analysis applied to proteomics studies in morphine dependence, *Proteomics* **11** (2011) 5-21.

# **Konfokalna rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna**

Dariusz Węgrzynek

*Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*

W ramach rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (X-ray fluorescence/XRF), oprócz klasycznych technik XRF, wyodrębniła się również rentgenowska analiza fluorescencyjna mikroobszarów (micro-beam X-Ray fluorescence/ $\mu$ -XRF). Technika  $\mu$ -XRF służy do wyznaczania, w sposób nieniszczący, powierzchniowych (2-wymiarowych) rozkładów pierwiastków lub ich stężeń w niewielkich próbkach z przestrzenną zdolnością rozdzielczą w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. W ostatnich latach nastąpił istotny rozwój techniki  $\mu$ -XRF w kierunku mikroskopii konfokalnej. Konfokalna rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna pozwala na uzyskanie przestrzennych profili (3-wymiarowych) występowania pierwiastków w przypowierzchniowych regionach analizowanych próbek. W przypadku próbek o niewielkich grubościach ( $< 1$  mm) o organicznej matrycy, możliwe jest wyznaczenie rozkładu pierwiastków w całej objętości próbki. Omówione zostaną podstawy fizyczne, przedstawiona zostanie skonstruowana aparatura pomiarowa oraz wybrane zastosowania konfokalnej rentgenowskiej mikroskopii fluorescencyjnej.

## Systemy Lab-on-Chip dla bioanalitiky i diagnostyki medycznej

Zbigniew Brzózka\*, Elżbieta Jędrych, Radosław Kwapiszewski, Karina Ziółkowska, Kamil Żukowski  
*Zakład Mikrobioanalitiky, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska*

Miniaturyzacja analiz (mikroanalitika) i wykorzystywanie miniaturowych urządzeń chemicznych typu „Lab-on-a-chip”, która jest jedną z najprężniej rozwijających się dziedzin nowoczesnych technologii. Zgodnie z tą koncepcją, dąży się do umożliwienia przeprowadzenia każdej, nawet wieloetapowej analizy przy pomocy jednego mikrourządzenia, jakkolwiek wymaga to zupełnie nowego podejścia do analitiky i systemów pomiarowych [1]. Urządzenie takie składa się ze zintegrowanych pod względem funkcjonalnym i maksymalnie upakowanych w małej przestrzeni elementów, odpowiedzialnych za kolejne etapy przeprowadzanego procesu oraz transport próbki i odczynników. Sama miniaturyzacja nie jest celem samym w sobie a jest efektem określonych zapotrzebowań różnych użytkowników urządzeń analitikznych a głównymi zaletami, jakie pociąga za sobą są przede wszystkim: zmniejszenie objętości próbki potrzebnej do wykonania analizy oraz zużycia odczynników, duża szybkość i czułość pomiaru, jak również łatwość automatyzacji analizy i wykonania jej w strumieniu płynącego przez układ analitu.

Miniaturyzacja urządzeń diagnostycznych pozwala między innymi na przeniesienie skomplikowanych analiz z laboratoriów klinicznych w warunki nielaboratoryjne, co sprzyja ich upowszechnianiu. Główną zaletą korzystania z nowych mikrouządzeń jest jednak integracja wielu, do tej pory oddzielnych, prób analitikznych w jedną kompleksową procedurę, co w znacznym stopniu ułatwia przeprowadzenie testu [2].

Najnowszą tematyką badawczą w miniaturowej skali jest inżynieria komórkowa i tkankowa, które stanowią jedne z najbardziej dynamicznie rozwijających się dyscyplin nowoczesnej nauki [3]. Obszar ich badań obejmuje nie tylko obserwacje wewnątrzkomórkowych procesów, ale także studia dotyczące funkcji komórki w aspekcie środowiska tkankowego. Przyczyniły się do wglądu w mechanizm działania przeciwciał, hormonów, enzymów oraz do pozyskania nowych informacji dotyczących regulacji transkrypcji genów. Badania toksykologiczne przy wykorzystaniu hodowli komórkowej i tkankowej są niezwykle istotną alternatywą dla badań prowadzonych na zwierzętach. Zapewniają poznanie procesów komórkowych i molekularnych oraz szybką i dokładną identyfikację rodzaju uszkodzenia komórek. Umożliwiają pracę na komórkach ludzkich. Należy jednak pamiętać o tym, że hodowla komórkowa stanowi znaczne uproszczenie systemu niezwykle złożonych interakcji zachodzących w organizmie żywym.

### Literatura

1. E. Jędrych, Z. Pawlicka, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzózka, *Anal. Chim. Acta*, 683, 2, 149-155, 2011.
2. R. Kwapiszewski, M. Skolimowski, K. Ziółkowska, E. Jędrych, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzózka, *Biomedical Microdevices*, DOI 10.1007/s10544-011-9511-0
3. K. Ziółkowska, R. Kwapiszewski, Z. Brzózka, *New J. Chem.*, 35, 979-990, 2011



# **Aspekty strukturalne i spektroskopia jonów lantanowców w kryształach wanadianów**

Witold Ryba-Romanowski

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław*

Intencją prezentacji jest pokazanie celu, zakresu i znaczenia wyników stosowania metod chemii analitycznej w badaniach i optymalizacji krystalicznych ośrodków laserowych. Chociaż zagadnienia te rozważane są w odniesieniu do domieszkowanych kryształów wanadianów, to dotyczą one obszernej grupy związków w postaci monokrystalicznej. Tytułem wprowadzenia przedstawione zostaną podstawowe właściwości fizykochemiczne wanadianów, wpływ domieszkowania jonami lantanowców na ich właściwości optyczne, oraz warunki określające ich zdolności generacyjne. Następnie, opisane i przedyskutowane będą kolejno uwarunkowania technologiczne wzrostu kryształów techniką Czochralskiego i ich wpływ na jakość kryształów, rodzaje defektów, metody badawcze stosowane w charakteryzacji kryształów, wybrane wyniki badań, aktualny stan wiedzy o naturze defektów i ich oddziaływania z jonami domieszek.

## Zastosowanie podejścia fuzji danych dla danych metabolomicznych

Ł. Adam<sup>1</sup>, K. Drab<sup>1</sup>, M. Daszykowski<sup>1</sup>, A. Smolińska<sup>2</sup>, L. Blanchet<sup>2</sup>, L. Buydens<sup>2</sup>, B. Walczak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Pracownia Chemometrii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski,  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice,

<sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry: Chemometrics, Institute for Molecules and Materials, Radboud  
University, Heyendaalseweg 135 6525 AJ Nijmegen.

Szybko rozwijająca się w ostatnich latach biologia systemowa dostarcza komplementarnej informacji na temat procesów zachodzących w organizmach żywych. Jedną z gałęzi biologii systemowej jest metabolomika, która bada zmiany ilościowe metabolitów zachodzące pod wpływem działania bodźców genetycznych i patofizjologicznych w próbkach biologicznych (np.: tkanki, krew, moczu, itp.). W analizie takich próbek stosuje się niedestruktywne techniki analityczne, które umożliwiają pomiar w krótkim czasie. Do takich technik zalicza się protonowy rezonans magnetyczny (<sup>1</sup>H-NMR), który dodatkowo pozwala badać relatywnie małe objętości próbek (ca. 0,025 cm<sup>3</sup>).

W eksperymentach metabolomicznych, w celu uzyskania pełniejszej informacji o zmianach metabolitów, pobiera się różne rodzaje próbek z jednego obiektu badawczego. Więcej niż jedno źródło wariacji danych sprawia, że takie dane są trudne w analizie. Chemometria oferuje podejście zwane fuzją danych, które pozwala na wizualizację i modelowanie danych pochodzących z różnych źródeł [1].

W pracy tej zastosowano podejście fuzji danych dla danych metabolomicznych pozyskanych na drodze analizy próbek krwi i płynu mózgowo-rdzeniowego. Celem prowadzonej analizy było określenie wpływu leku (minocykliny) na przebieg i rozwój stwardnienia rozsianego. Aby zbadać wpływ leku na profile metaboliczne, skonstruowano dyskryminacyjne modele częściowych najmniejszych kwadratów (PLS-DA) [2]. Modele charakteryzowały się zadowalającą mocą predykcyjną dla niezależnych próbek testowych. Analiza danych metabolomicznych uzyskanych w trakcie eksperymentu wykazała pozytywne działanie leku.

### Literatura

- 1 Y. Liu, S.D. Brown, Wavelet multiscale regression from the perspective of data fusion: new conceptual approaches, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **380** (2007) 445-452.
- 2 M. Barker, W. Rayens, Partial least squares for discrimination, *Journal of Chemometrics* **17** (2003) 166-173.

## **Woltamperometryczne oznaczanie związków odkażających na elektrodzie z węgla szklanego modyfikowanej nanorurkami węglowymi**

Irena Baranowska, Katarzyna Bijak

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Związki odkażające stosowane są jako dodatki do kosmetyków oraz wielu produktów gospodarstwa domowego. Ze względu na powszechne użycie oraz toksyczność tych substancji, konieczne jest monitorowanie ich stężenia zarówno w preparatach, których są składnikami, jak i w próbkach środowiskowych. Związki odkażające oznaczanie są zwykle za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz chromatografii gazowej. Stosowane są także metody elektrochemiczne, których zaletami są duża czułość, szybkość oraz stosunkowo niewielkie koszty.

Celem badań było opracowanie woltamperometrycznej metody oznaczania wybranych związków dezynfekujących na elektrodzie z węgla szklanego modyfikowanej nanorurkami węglowymi. Badanymi związkami były: 2-fenylofenol, 4-chloro-3-metylofenol, triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoksy)fenol) i 2-merkaptobenzotiazol. Pomiary prowadzono za pomocą woltamperometrii cyklicznej i woltamperometrii pulsowo-różnicowej, stosując bufor Brittona-Robinsona o różnych pH jako elektrolit podstawowy. Opracowano warunki, w których możliwy jest równoczesny pomiar niektórych związków odkażających: 2-fenylofenolu i 2-merkaptobenzotiazolu, 4-chloro-3-metylofenolu i 2-merkaptobenzotiazolu oraz triclosanu i 2-merkaptobenzotiazolu. Opracowana metoda może znaleźć zastosowanie do równoczesnego oznaczania związków odkażających, które mogą występować obok siebie w kosmetykach lub środkach chemii gospodarczej.

# Zastosowanie metody UPLC do oznaczania wybranych środków konserwujących w kosmetykach

Irena Baranowska, Iwona Wojciechowska, Natalia Solarz  
*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Oznaczanie zawartości środków konserwujących w różnego typu preparatach kosmetycznych jest tematem interesującym zarówno środowiska medyczne jak i niemedyczne. Główną przyczyną tego zainteresowania jest fakt, iż wiele ze stosowanych konserwantów ma właściwości uczulające [1, 2]. Istnieje jednak konieczność ich stosowania w kosmetykach, środkach czystości oraz środkach higieny osobistej ponieważ zabezpieczają one te produkty przed wzrostem mikroorganizmów i przedłużają termin ich przydatności do stosowania.

Celem badań było opracowanie metody UPLC pozwalającej na równoczesne oznaczanie wybranych związków – metyloizotiazolinonu, chlorometyloizotiazolinonu, alkoholu benzyłowego, benzoesanu sodu, metyloparabenu – stosowanych jako środki konserwujące. Opracowana metoda pozwala na wykrycie, rozdzielenie i oznaczenie wybranych konserwantów w próbkach kosmetyków i daje potencjalne możliwości jej szerokiego praktycznego zastosowania m. in.:

- do analiz próbek kosmetyków na zawartość konserwantów,
- do oceny stabilności badanych produktów.

## Literatura

- 1 B. Gruvberger, M. Bruze, M. Tammela, *Acta Derm. Venereol. (Stockh)*. **78** (1998) 52–56.
- 2 A. El-Gindy, S. Emara, A. Mostafa, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **41** (2006) 421-430.

# **Wpływ mezotrionu, atrazyny i produktów jej degradacji na zawartość chlorofilu w różnych gatunkach roślin**

Hanna Barchańska, Bożena Babilas

<sup>1</sup>*Zakład Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Celem badań było określenie wpływu herbicydów na zawartość chlorofilu w roślinach. Analizę ilościową przeprowadzono z zastosowaniem równań symultanicznych. Opracowano optymalne warunki ekstrakcji chlorofilu. Poszukiwania najefektywniejszego ekstrahenta zawężono do tych rozpuszczalników, dla których równania wyznaczył Porra. Zawartość chlorofilu w ekstrakcie, wyznaczona na podstawie tych równań, pozwala na następujące uszeregowanie rozpuszczalników pod względem efektywności ekstrakcji chlorofilu: metanol  $\geq$  DMF  $\gg$  aceton.

Kolejnym etapem w opracowaniu warunków ekstrakcji było znalezienie najlepszej techniki ekstrakcji chlorofilu. Na podstawie zebranych wyników stwierdzono, że najkorzystniejszą metodą ekstrakcji chlorofilu z roślin będzie ucieranie próbki z rozpuszczalnikiem i piaskiem w moździerzu. Opracowaną metodę ekstrakcji zastosowano do oznaczenia zawartości chlorofilu w różnych roślinach.

W dalszej części pracy badano wpływ herbicydów: atrazyny i mezotrionu oraz produktów degradacji atrazyny: deizopropyloatrazyny (DIA), deetyloatrazyny (DEA) oraz deetylodeizopropyloatrazyny (DEDIA) na zawartość chlorofilu w roślinach. Uprawę rzepaku, trawy i rumianku polnego spryskano wymienionymi herbicydami, powszodowo, w stężeniach odpowiadających stężeniom w preparatach handlowych (atrazyna, mezotrion) lub w stężeniach występujących w środowisku (produkty degradacji atrazyny). Ponadto monitorowano zmiany zawartości chlorofilu w kukurydzy i chwastach, w wyniku zastosowania preparatu mezotrionowego, w warunkach rzeczywistych upraw polowych. Oznaczenie powtarzano co siedem dni, w celu określenia szybkości degradacji chlorofilu pod wpływem herbicydów. Spadek zawartości barwnika odnotowano we wszystkich opryskanych roślinach. Zaobserwowano znaczne różnice w szybkości zaniku chlorofilu z zależności od gatunku rośliny jak również zastosowanego herbicydu.

# Densytometryczne oznaczanie loratadyny

Katarzyna Bober

*Zakład Chemii Analitycznej Katedry Chemii Ogólnej i Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

Analizowana substancja, loratadyna, należy do leków antyhistaminowych II generacji. Lek ten ze względu na swoje działanie znalazł zastosowanie w stanach, którym towarzyszy reakcja alergiczna, taka jak alergiczny nieżyt nosa czy alergiczne zapalenie spojówek [1]. Celem badań było opracowanie warunków analizy chromatograficznej z zastosowaniem metody TLC, analizę spektrodensytometryczną analizowanego związku oraz ilościową analizę densytometryczną loratadyny. Badaniu poddano roztwór wzorcowy loratadyny oraz płytki chromatograficzne pokryte żelem krzemionkowym oraz płytki RP-18 (Merck). Przebadano 10 faz ruchomych o różnym składzie. Sporządzono również odpowiednie rozcieńczenia roztworu loratadyny w celu sporządzenia krzywych wzorcowych do oznaczania badanego związku, z wykorzystaniem uznanych jako optymalne warunków chromatograficznych. Krzywe wzorcowe objęły zależności pomiędzy wysokością lub powierzchnią piku chromatograficznego, a zawartością loratadyny. Otrzymane krzywe wzorcowe posłużyły także do oznaczania ilościowego loratadyny w jej preparacie farmaceutycznym, Flonidan (Lek Pharmaceuticals). Płytki chromatograficzne po ich rozwinięciu poddane były analizie spektrodensytometrycznej z użyciem densytometru Camag TLC 3. Skanowanie densytometryczne podczas analizy ilościowej loratadyny przeprowadzono przy użyciu tego samego densytometru oraz oprogramowania winCATS. Podczas ilościowej analizy loratadyny w preparacie Flonidan z zastosowaniem połączenia chromatografii cienkowarstwowej z densytometrią, najlepsze wyniki uzyskano podczas analizy na płytkach pokrytych żelem krzemionkowym z zastosowaniem fazy ruchomej chloroform – octan etylu – aceton oraz na płytkach RP-18 przy zastosowaniu fazy ruchomej amoniak – metanol. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że te warunki chromatograficzne, który uznano podczas badań za najbardziej optymalne, mogą być użyte do oznaczania ilościowego loratadyny w preparatach farmaceutycznych.

## Literatura

1 M.Gorczyca, A. Zejc, *Chemia leków*, PZWL, Warszawa 2008.

# Zastosowanie TLC i densytometrii do oceny chemicznej trwałości kwasu acetylosalicylowego

Paulina Bocheńska

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej,  
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania badaniami trwałości substancji leczniczej. Pierwsze oficjalne zalecenia dotyczące kontroli parametrów trwałości substancji leczniczej zostały wydane w Stanach Zjednoczonych przez Federalny Urząd do spraw Żywności i Leków (FDA) w 1987 roku. W czerwcu 1998 r. wprowadzono zmiany, znacznie porządkujące dotychczasowe wytyczne oraz wprowadzające obowiązek ścisłego protokołowania badań nad trwałością. Europejska Agencja do Spraw Oceny Środków Leczniczych (EMA) wydała pierwsze zalecenie na ten temat z początkiem swego funkcjonowania w 1995 roku. Na początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku powstała Międzynarodowa Konferencja Harmonizacji Wymagań dla Leków (ICH). Jest to wspólne przedsięwzięcie organów nadzoru nad lekami i przemysłu farmaceutycznego grupy państw wysoko uprzemysłowionych – Stanów Zjednoczonych, Japonii oraz krajów Unii Europejskiej.

Celem niniejszej pracy była ocena chemicznej trwałości kwasu acetylosalicylowego (ASA): w różnych rozpuszczalnikach oraz w fazie stałej w zależności od warunków przechowywania. ASA rozpuszczono w sześciu różnych roztworach: wodzie destylowanej o pH=4,86; etanolu absolutnym; soli fizjologicznej; mieszaninie soli fizjologicznej i etanolu objętościowym 1:1; mieszaninie wody i etanolu w stosunku objętościowym 1:1; mieszaninie wody i etanolu w stosunku objętościowym 1:1 doprowadzonej stężonym kwasem solnym do pH=1,96. We wszystkich eksperymentach badane roztwory ASA były наносzone w ilości 5  $\mu$ L na płytki chromatograficzne pokryte żelazem krzemionkowym. Jako fazy ruchomej użyto mieszaniny n-heksanu, eteru dietylowego i kwasu octowego (80%) w stosunku objętościowym 7:2:1. Roztwory przechowywano w lodówce w temperaturze 8°C. Analizy dotyczące trwałości kwasu acetylosalicylowego przeprowadzono w 0, 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21 i 28 dniu. Roztwory również ogrzewano w suszarce Binder (Niemcy) w temperaturze 40( $\pm$ 1)°C w każdym tygodniu przez okres 25 godzin. Analizę przeprowadzono po 1, 2, 3 i 4 tygodniu ogrzewania. Zarówno w temperaturze 8°C i 40°C największe właściwości stabilizujące w stosunku do kwasu acetylosalicylowego (ASA) wykazywał etanol. Natomiast najmniejsze właściwości stabilizujące wykazuje sól fizjologiczna. ASA poddano również procesowi przyspieszonego starzenia na żelu krzemionkowym w temperaturze 40°C i 60°C. Zaobserwowano większe przemiany chemiczne ASA w temperaturze 60°C w porównaniu z 40°C. Wodne i etanolowe roztwory kwasu acetylosalicylowego w kolbkach ze szkła zwykłego i kwarcowego naświetlano promieniowaniem UV o  $\lambda=254$  nm w każdym tygodniu przez okres 25 godzin. Analizę przeprowadzono po 1, 2, 3 i 4 tygodniu naświetlania. Wszystkie roztwory ulegały przemianom chemicznym. Produktami przemian chemicznych ASA był głównie kwas salicylowy, którego tożsamość stwierdzono na podstawie wartości  $R_F=0.33$  oraz analizy spektrodensytometrycznej ( $\lambda_{max}=300$  nm). W fazie stałej zbadano tabletki Aspirin Protect firmy Bayer o zawartości 100mg kwasu acetylosalicylowego oraz tabletki Polopiryna S firmy Polpharma o zawartości 300mg kwasu acetylosalicylowego, które ogrzewano przez okres 100 godzin w suszarce Binder (Niemcy) w temperaturze 40( $\pm$ 1) °C. Zaobserwowano, że preparaty farmaceutyczne nie ulegały żadnym przemianom chemicznym.

Stwierdzono, że czas, temperatura, promieniowanie UV, rodzaj szkła przyspiesza reakcję rozkładu aspiryny. W roztworach aspiryna jest mniej trwała aniżeli w fazie stałej. Głównym powstałym produktem chemicznej przemiany ASA jest kwas salicylowy (SA) oraz najprawdopodobniej kwasy 2,3-dihydroksybenzoesowy, 2,5-dihydroksybenzoesowy oraz 2,3,5-trihydroksybenzoesowy.

## Literatura

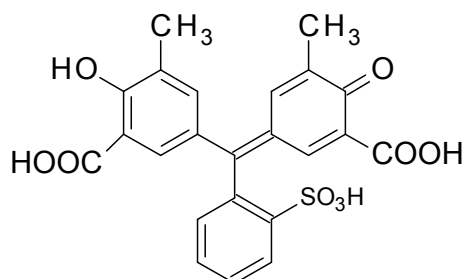
- 1 R. Nadolski, W. Kamysz, J. Łukasiak, *Farm. Pol.* **12** (2005) 557-562.

# Teoretyczna i eksperymentalna charakterystyka spektroskopowa Eriochromocyjaniny R

Ewelina Cierpiol, Piotr Zorzucha

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

Eriochromocyjanina R (Mordant Blue 3) należy do grupy organicznych, chelatujących barwników tryfenylometanowych, wykorzystywanych w chemii analitycznej, jako odczynniki do spektrofotometrycznego oznaczania śladowych ilości jonów wielu metali [1]. W zależności od pH środowiska eriochromocyjanina R występuje w postaci kationowej, obojętnej oraz czterech formach anionowych różniących się barwą, dzięki czemu barwnik ten może być stosowany jako wskaźnik kwasowo-zasadowy.



Rys. 1 Struktura Eriochromocyjaniny R.

Celem badań była eksperymentalna jak i kwantowo-chemiczna charakterystyka spektroskopowa barwnika eriochromocyjaniny R oraz jego form zjonizowanych. W badaniach eksperymentalnych wykreślono widma UV/VIS w zakresie pH od 0 do 14 co 0,5 jednostki. Widma eksperymentalne porównano z widmami wyznaczonymi metodami chemii kwantowej. Dla wszystkich form eriochromocyjaniny R przeprowadzono optymalizację geometrii oraz analizę wibracyjną. Obliczenia zostały wykonane metodą DFT [2] z wykorzystaniem funkcjonaru B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d). Dla zoptymalizowanych geometrii przeprowadzono obliczenia energii singletowych przejść elektronowych, co pozwoliło na symulację widm UV/VIS cząsteczki eriochromocyjaniny R oraz jej form jonowych. Obliczenia energii wzbudzeń elektronowych przeprowadzono dla fazy gazowej a efekt rozpuszczalnika uwzględniono na poziomie metody PCM [3]. Na podstawie przeprowadzonych badań określono typy przejść elektronowych odpowiadających  $\lambda_{\max}$ . Obliczenia wykonano za pomocą pakietu obliczeniowego Gaussian 03 [4].

## Literatura

- 1 Z. Marczenko, M. Balcerzak, Separation, preconcentration, and spectrophotometry in inorganic analysis, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 2 R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
- 3 C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancés, M. Cossi, B. Mennucci, C.S. Pomelli, J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.* **32** (1998) 227.
- 4 Gaussian 03, Revision D.01., M.J. Frish, G.W. Trucks, J.A. Pople 2004 Gaussian Inc., Pittsburgh PA.



# Badania optyczne kompleksów Fe(III) z rodaminą B w roztworach

Rozalia Czoik, Justyna Poedniok, Lidia Żur, Wojciech Pisarski  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

W ostatnich latach zauważa się wzrost zainteresowania związkami kompleksowymi, które mogą być stosowane jako czujniki lub sondy fluorescencyjne m.in. w badaniach chemicznych, biologicznych i oceanograficznych. Na szczególną uwagę zasługują kompleksy jonów metali wielowartościowych z różnymi barwnikami organicznymi.

W prezentowanej pracy badano zależność intensywności luminescencji od stężenia atomu centralnego dla kompleksów powstających w układzie: Fe(III) – Rodamina B. Badania prowadzono w roztworach.

Żelazo jest ważnym mikroelementem wchodzącym w skład organizmów żywych (człowiek, zwierzęta, rośliny) i uczestniczy w wielu złożonych reakcjach enzymatycznych. Ponadto, wchodzi w skład leków, preparatów farmaceutycznych i kosmetycznych.

Rodamina B należy do zasadowych barwników fluoronowych o czerwonej barwie. W przemyśle jest stosowana m. in. do barwienia wełny, jedwabiu, papieru, a w analizie chemicznej do oznaczania jonów metali ciężkich. Podczas wzbudzenia laserem rodamina emituje światło przy długości fali 610 nm, dlatego często wykorzystywana jest jako „znacznik” lub laser barwnikowy w biologii i biotechnologii.

Natomiast jony  $Fe^{3+}$  zależnie od „otoczenia” wykazują zdolność do wygaszania lub wzmacniania fluorescencji, co z kolei, znajduje zastosowanie w różnego typu czujnikach.

Badane w pracy jonowo-asocjacyjne związki kompleksowe Fe(III) z rodaminą B tworzą się w środowisku 6M HCl i ekstrahują się do chloroformu ( $CHCl_3$ ) przy stosunku faz 1:1. Nadmiar rodaminy B pozostaje w fazie wodnej. Zarejestrowano widma wzbudzenia i luminescencji oraz wyznaczono czasy zaniku luminescencji dla tych kompleksów.

Próbki wzbudzano w zakresie 315 – 590 nm ( $\lambda_{em} = 610$ ), a widma emisji zarejestrowano w zakresie 480 – 750 nm, przy wzbudzeniu 450 nm. Maksimum emisji zarejestrowano dla  $\lambda = 598$  nm.

Stwierdzono, że w badanych próbkach intensywność luminescencji ulega zmianie w zależności od stężenia jonów metalu – w zakresie stężeń Fe(III) od 0.2 do 40  $\mu g mL^{-1}$  zachodzi zjawisko wygaszania emisji.

Otrzymane kompleksy zbadano również pod względem trwałości w czasie, powtarzając pomiary w okresie 7 dni od momentu otrzymania kompleksów.

Badania te wykazały, że wraz z upływem czasu w próbkach prawdopodobnie dochodzi do rozpadu kompleksu, co silnie wpływa na właściwości optyczne układu.

## Literatura

- 1 Ahmed S. Al-Kady, M. Gaber, Mohamed M. Hussein, El-Zeiny M. Ebeid, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 9474–9484.
- 2 J. Mao, Q. He, W. Liu, *Talanta* **80** (2010) 2093–2098.
- 3 XiangYong Zheng, Wen Juan Zhang, Lan Mu, Xi Zeng, SaiFeng Xue, Zhu Tao, Takehiko Yamatob, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **68** (2010) 139–146.
- 4 S. Bae, J. Tae, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 5389–5392.

# Skład i stałe trwałości związków kompleksowych srebra(I) z wybranymi biologicznie aktywnymi ligandami

Rozalia Czoik, Katarzyna Błaszczuk  
Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Celem pracy było określenie zdolności kompleksotwórczych wybranych ligandów organicznych: kwasu glutaminowego (Glu), glutaminy (Gln), kwasu asparaginowego (Asp) i asparaginy (Asn) względem jonów srebra(I). Badania podjęto ze względu na szczególne właściwości biochemiczne ligandów i atomu centralnego oraz niewielką ilość publikacji dotyczących tych układów, jak i rozbieżności wyników w nich zawartych.

Badane ligandy należą do aminokwasów endogennych - organizm może je syntetyzować samodzielnie. Wchodzą w skład białek i biorą udział w rozmaitych procesach metabolicznych.

I tak na przykład, kwas glutaminowy uczestniczy w przemianach azotowych zachodzących w komórkach i przekształca się w glutaminę. Kwas asparaginowy zwiększa przepływ wapnia do neuronów, co pobudza ich aktywność i dzięki temu ułatwia uczenie się, zapamiętywanie oraz odtwarzanie informacji. Natomiast asparagina wykorzystywana jest m. in. w leczeniu artretyzmu, kiły i białaczki. Z kolei srebro i jego związki ze względu na silne właściwości antybakteryjne i immunostymulujące znajdują szerokie zastosowanie w medycynie, kosmetyce, w przemyśle farmaceutycznym i odzieżowym. Obecnie szczególnym zainteresowaniem cieszy się srebro koloidalne (monojonowe) zwane też naturalnym antybiotykiem. Na podstawie prowadzonych badań uważa się, że jest to lek przyszłości i może znaleźć zastosowanie w leczeniu chorób nowotworowych.

Skład kompleksów i wartości ich stałych trwałości wyznaczono metodą potencjometryczną. Mierzono zmiany stężenia jonów wodorowych, wydzielanych podczas reakcji kompleksowania zachodzącej pomiędzy jonami Ag(I) a odpowiednim ligandem.

Badanie właściwości kompleksotwórczych poprzedzono wyznaczeniem stałych protonowania ligandów. Pomiar przeprowadzono w temperaturze  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , z zachowaniem stałej mocy jonowej  $\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$ . Aby określić, czy powstające kompleksy są jedno- czy wielordzeniowe pomiary wykonano dla różnych stężeń metalu.

Wartości następczych stałych trwałości otrzymano metodami graficznymi: Bjerruma, Olerupa i Rossottich oraz metodą algebraiczną Bjerruma i numeryczną Martella i Motekaitisa.

Analizując uzyskane wyniki stwierdzono, że badane ligandy tworzą z jonami Ag(I) po dwa kompleksy jednorodzeniowe (przebieg krzywych tworzenia Bjerruma nie zależy od stężenia metalu) o średniej trwałości. Biorąc pod uwagę właściwości ligandów i atomu centralnego uważa się, że powstałe związki kompleksowe mają budowę liniową, a badane ligandy mimo, iż są wielodentatne łączą się z jonami srebra tylko przez jeden atom donorowy.

W przypadku związków kompleksowych powstających w układach Ag(I) – Glu i Ag(I) – Asp stwierdzono normalną relację pomiędzy następczymi stałymi tworzenia  $K_{ML} > K_{ML_2}$ . W pozostałych dwóch przypadkach Ag(I) – Gln i Ag(I) – Asn zależność ta jest odwrotna tj.  $K_{ML} < K_{ML_2}$ .

## Literatura

- 1 L.D. Pettit, K.J. Powell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, 1993–2001.
- 2 A. Kabata – Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa, 1999.
- 3 L. Pajdowski, *Wiad. Chem.* **6** (1961) 369–402.
- 4 A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH, Publisher, Inc, 1992.
- 5 M. Rai, A. Yadava, A. Gadea., *Biotechnol. Adv.*, **27** (2009), 76–83.
- 6 H. Kawakami at all, *ISIJ Int.*, **48** (2008) 1299–1304.

# Spektrofotometryczne oznaczanie spironolaktonu w wybranych preparatach farmaceutycznych

Małgorzata Dołowy

*Zakład Chemii Analitycznej, Katedra Chemii Ogólnej i Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

Spironolakton (7- $\alpha$ -Acetylotioandrost-4-en-3-on-17'-spiro-2'-tetrahydrofuran-5'-on) to lek moczopędny z grupy syntetycznych sterydów stosowany w leczeniu nadciśnienia tętniczego oraz w niewydolności krążeniowej [1,2]. Preparatami leczniczymi dostępnymi na rynku farmaceutycznym są zarówno tabletki jak i kapsułki ze spironolaktonem. Wśród metod analitycznych zalecanych przez Farmakopeę Polską do ilościowego oznaczania spironolaktonu jako substancji czynnej w tabletkach jest spektrofotometria UV [2]. W niniejszej pracy opracowano warunki ekstrakcji oraz ilościowego oznaczania spironolaktonu w tabletkach oraz w kapsułkach techniką spektrofotometryczną w zakresie UV. Badaniom poddano obie postacie preparatu zawierające odpowiednio 100 mg spironolaktonu. Spironolakton ekstrahowano z preparatów metanolem, a jego ilość wyznaczono w oparciu o krzywą wzorcową na podstawie pomiarów absorbancji obu ekstraktów przy długości fali  $\lambda=238$  nm. Opracowana metoda ilościowego oznaczania spironolaktonu jest prosta i szybka w użyciu. Ekstrakty badanych preparatów ze spironolaktonem można analizować bezpośrednio bez ich wcześniejszej derywatywacji. Nie obserwuje się również wpływu substancji dodatkowych obecnych w preparatach farmaceutycznych na pomiary absorbancji badanych ekstraktów. Widma ekstraktów obu preparatów oraz metanolewy roztwór wzorcowy spironolaktonu są tożsame, a oznaczona zawartość spironolaktonu w badanych postaciach leku jest porównywalna z ilością deklarowaną przez producentów preparatów.

Opracowana metoda może być w przyszłości wykorzystana w rutynowej kontroli zawartości preparatów ze spironolaktonem zarówno w postaci tabletek jak również w formie kapsułek.

## Literatura

- 1 W. Janiec (red), *Kompendium farmakologii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2006.
- 2 Farmakopea Polska wyd. VI. Wydawnictwo PTFarm, Warszawa, 2002.

# Analiza widm $^1\text{H-NMR}$ przy użyciu metody ANOVA-PCA

K. Drab<sup>1</sup>, Ł. Adam<sup>1</sup>, I. Stanimirova<sup>1</sup>, A. Smolińska<sup>2</sup>, L. Blanchet<sup>2</sup>, L. Buydens<sup>2</sup>, B. Walczak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii Analitycznej, Pracownia Chemometrii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski,  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice,

<sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry: Chemometrics, Institute for Molecules and materials, Radboud  
University, Heyendaalseweg 135 6525 AJ Nijmegen.

W dzisiejszych czasach poszukuje się szybkich, opłacalnych i niedestruktywnych technik analitycznych. Jedną z takich metod jest protonowy rezonans magnetyczny ( $^1\text{H-NMR}$ ), umożliwiający badanie struktury analizowanych związków i określenie ich stężenia w próbce [1]. Ze względu na zalety tej techniki wykorzystuje się ją w metabolomice - dziedzinie biologii systemowej.

Przedmiotem badań metabolomiki są metabolity występujące w organizmach żywych oraz procesy związane z ich powstawaniem. Dzięki analizie widm  $^1\text{H-NMR}$  można skutecznie śledzić zmiany profili metabolicznych następujące np. w wyniku podawania leku, czy też kontrolować rozwój i przebieg schorzeń, które powodują zmiany profili metabolicznych (np. stwardnienie rozsiane). Rejestrowane widma  $^1\text{H-NMR}$  zawierają szum pomiarowy, a przede wszystkim nieistotną wariancję biologiczną, przez co ich interpretacja staje się niezwykle skomplikowana. Aby wyeliminować błąd pomiarowy i ułatwić formułowanie wniosków o prowadzonym eksperymencie, stosuje się metody chemometryczne.

W niniejszej pracy zastosowano analizę wariancji (ANOVA) w połączeniu z analizą czynników głównych (PCA) w celu wyodrębnienia istotnej informacji biologicznej oraz wizualizacji złożonej struktury danych [2]. Zastosowanie metody ANOVA-PCA pozwoliło wykazać pozytywny wpływ działania leku minocykliny w leczeniu stwardnienia rozsianego oraz odróżnić od siebie próbki należące do grupy chorej i zdrowej.

## Literatura

- 1 E.M. Lenz, I.D. Wilson, Analytical Strategies in Metabonomics, *Journal of Proteome Research* **6** (2007) 443-458.
- 2 J.R. de Haan, R. Wehrens, Interpretation of ANOVA models for microarray data using PCA, *Bioinformatics* **2** (2007) 184-190.

# Adsorpcja pierwiastków śladowych na węglu aktywnym

Barbara Feist, Anna Rzepka

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

Celem badań było opracowanie optymalnych warunków zateżenia i oznaczania wybranych metali techniką EDXRF oraz ICP-OES. Technika rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) oraz technika spektrometrii emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-OES) służą do szybkiego i jednoczesnego oznaczania śladowych ilości wielu pierwiastków. Techniki te są czułe, selektywne, cechuje je dobra precyzja i stosunkowo niska granica wykrywalności. Jednakże ze względu na konieczność oznaczania stężeń metali w próbkach o złożonej matrycy i niskiej zawartości tych metali, należy zateżyć próbkę przed końcowym oznaczeniem. Jako metodę zateżenia wybrano ekstrakcję do fazy stałej, która charakteryzuje się wysoką selektywnością oraz dużą odtwarzalnością. Pierwiastki śladowe zateżano na węglu aktywnym. Węgiel aktywny jest ważnym sorbentem ze względu na wysoką zdolność adsorpcji, dużą powierzchnię, porowatą strukturę, oraz selektywną adsorpcję.

Optymalizacja metody polegała na określeniu wpływu pH, masy węgla aktywnego, czasu mieszania, objętości próbki, obcych jonów na zateżenie i oznaczenie Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V, Zn na węglu aktywnym. Wykreślono również izotermy adsorpcji Freundlicha dla wybranych metali, a także dobrano czynnik wymywający. Sprawdzone także możliwość zateżenia pierwiastków na węglu po uprzednim ich skompleksowaniu 2,2'-bipirydylem.

Opracowana metoda jest dokładna i precyzyjna co daje możliwości jej szerokiego praktycznego zastosowania. Dokładność metody sprawdzono stosując certyfikowany materiał odniesienia.

# **Spektrofotometryczne studium tworzenia kompleksu Sc (III) z Chromazuolem S w obecności bromku benzylododecyldimetyloamoniowego (ST) oraz Tritonu X-100**

Justyna Gańczka, Justyna Połedniok

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

Chromazurol S (CAS) jest jednym z najczęściej stosowanych w spektrofotometrii chelatujących odczynników chromogenicznych z grupy barwników trifenylometanowych [1]. Celem niniejszych badań był dobór optymalnych warunków tworzenia kompleksu skandu (III) z CAS w obecności mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych (SPC). Do badań wybrano bromek benzylododecyldimetyloamoniowy (ST) należący do kationowych SPC oraz Triton X-100 – należący do niejonowych SPC. W ramach badań dobrano analityczną długości fali, pH, stężenia reagentów, kolejność ich wprowadzania oraz ustalono trwałość kompleksu w czasie. Znotowano wyraźne przesunięcie batochromowe w stosunku do układu Sc (III)–CAS, niewielkie przesunięcie hipsokromowe wobec Sc (III)-CAS-ST oraz znaczny efekt hiperchromowy w stosunku do obydwu układów. Układ Sc (III)-CAS-ST-Triton X-100 wykazuje maksymalną - stałą absorbancję w zakresie pH 5,3-5,9 przy  $\lambda = 609$  nm i stosuje się do prawa Beera w zakresie stężeń skandu (III) od 0,02 do 0,4  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; molowy współczynnik absorpcji układu jest wysoki - wynosi  $1,8 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## **Literatura**

- 1 Z. Marczenko, M. Balcerzak, *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1998.

# Zastosowanie TLC do rozdziału octanu hydrokortyzonu i jego pochodnych od chlorowodorku lidokainy

Danuta Gurak<sup>1</sup>, Danuta Nabałkowska<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Techniki chromatograficzne, w tym również TLC, należą obecnie do najpopularniejszych metod, które znalazły zastosowanie do badania związków organicznych i nieorganicznych. Dane wskazują, że w Japonii około 50% analiz chromatograficznych wykonuje się przy zastosowaniu TLC [1,2]. Największe zastosowanie TLC znalazła w badaniach związków o znaczeniu farmaceutycznym. TLC stosowana jest średnio w 75% ogólnej liczby analiz opracowanych w różnych Farmakopeach (np. w XXI Farmakopei amerykańskiej w 42%, a Farmakopei Japońskiej w 90%) [3,4]. Należy zwrócić uwagę, że opracowania farmakopeidalne nie uwzględniają możliwości ilościowego oznaczania związków biologicznie aktywnych występujących w lekach poprzez połączenie chromatografii cienkowarstwowej z densytometrią.

Zgodnie z zaleceniami farmakopeidalnymi substancje występujące w lekach muszą być oddzielone od ich potencjalnych pochodnych. Na polskim rynku farmaceutycznym dostępny jest preparat *Hydrocortisonum* firmy Jelfa. Jest to zawiesina do wstrzyknięć o składzie: 0,125 g octanu hydrokortyzonu (HA) i 0,025 g chlorowodorku lidokainy (L). Z powyższych względów podjęto badania nad opracowaniem warunków rozdziału octanu hydrokortyzonu i chlorowodorku lidokainy od pochodnych octanu hydrokortyzonu tzn. hydrokortyzonu (H), prednizolonu (PR) i octanu kortyzonu (CRA). Rozdziału chromatograficznego wymienionych substancji dokonano na płytkach aluminiowych pokrytych żelazem krzemionkowym 60F<sub>254</sub> (E. Merck, #105570) oraz przy użyciu fazy ruchomej chloroform + aceton + amoniak (25%) w stosunku objętościowym 8:2:0,1. Pasma podstawowe ( $\lambda_{\text{max}}$ ) hydrokortyzonu, prednizolonu i octanu hydrokortyzonu występuje przy 250 nm, octanu kortyzonu przy 247 nm, a chlorowodorku lidokainy przy 200 nm. Z tego względu oceny uzyskanego rozdziału chromatograficznego dokonano poprzez analizę densytometryczną na densytometrze firmy Camag przy 200 nm i 250 nm. W zastosowanych warunkach chromatograficznych hydrokortyzon i prednizolon tworzą jedno pasmo chromatograficzne o wartości  $R_F = 0,07$ . Natomiast wartości  $R_F$  octanu hydrokortyzonu, octanu kortyzonu i chlorowodorku lidokainy są następujące:  $R_{F(\text{HA})}=0,40$ ;  $R_{F(\text{CRA})}=0,55$ ;  $R_{F(\text{L})}=0,85$ .

Opracowane warunki rozdziału chromatograficznego mogą zostać wykorzystane do ilościowego oznaczania octanu hydrokortyzonu i chlorowodorku lidokainy w preparacie *Hydrocortisonum* firmy Jelfa po wcześniejszej walidacji metody TLC-densytometrycznej.

## Literatura

- 1 Z. Witkiewicz *Podstawy chromatografii*, WNT, Warszawa, 1995.
- 2 Z. Witkiewicz, M. Mazurek, Z. Stefaniak, *Metody analizy żywności w perspektywie wymagań Unii Europejskiej*, Merck, Warszawa 1995.
- 3 H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods, Vol 1b, Physical and Chemical Detection Methods: Activation Reactions, Reagents Sequences, Reagents II*; VCH: Weinheim, Germany, 1994.
- 4 G. Matysik, *Problemy optymalizacji chromatografii cienkowarstwowej*, Akademia Medyczna w Lublinie, Lublin, 1997.

# Spektroskopowa i termiczna charakterystyka form polimorficznych indolin-2-onu

Barbara Hachuła<sup>1</sup>, Anna Jarczyk<sup>1</sup>, Jerzy Borek<sup>2</sup>

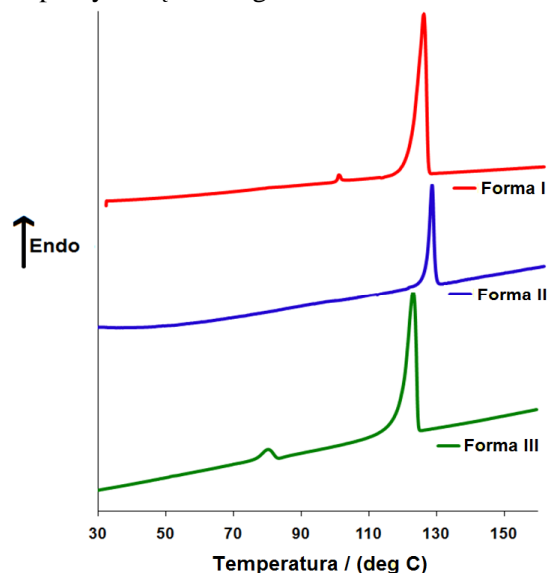
<sup>1</sup>Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

<sup>2</sup>Zakład Chemii i Technologii Środowiska, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

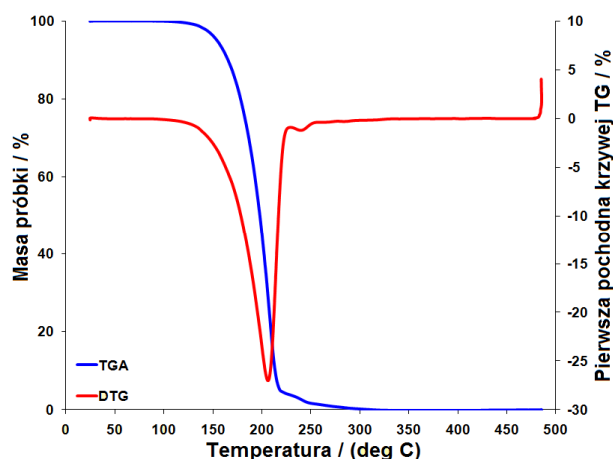
Polimorfizm określa zdolność związku chemicznego do występowania w różnych postaciach krystalicznych. Zjawisko polimorfizmu odnosi się wyłącznie do substancji w stanie stałym, a identyczność składu chemicznego powoduje, że wszystkie formy krystaliczne i amorficzne danego związku zachowują się w ten sam sposób w roztworach i po stopieniu. Różnią się natomiast własnościami fizycznymi i fizykochemicznymi, które wywierają bezpośredni wpływ na reaktywność i biodostępność związku [1,2]. Grupą metod wykorzystywanych w badaniu polimorfizmu są m.in. metody spektroskopowe i metody analizy termicznej (różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) i termogravimetria (TG)).

Przykładem zastosowania metody spektroskopii w podczerwieni i analizy termicznej w badaniu polimorfizmu jest indolin-2-on, substancja tworząca trzy bezwodne formy polimorficzne [3,4]. Formę I otrzymano w wyniku krystalizacji substancji z roztworu wodnego acetonu, fazę II z acetonu, a fazę III z metanolu. Odmianę II otrzymano również z odmian I i III, ogrzewając je w temperaturze topnienia. Podczas badania spektroskopowego indolin-2-onu otrzymano próbki różniące się widmami IR w ciele stałym, które potwierdziły istnienie różnych odmian polimorficznych badanej substancji. Z wyjątkiem odmiany II we wszystkich pozostałych przypadkach na termogramach DSC występowały po dwa efekty endotermiczne (Rys. 1). Pik w niższej temperaturze związany był z przemianą krystaliczną, natomiast w wyższej – z topnieniem formy II. Odmiany I i III ulegały transformacji do formy II, która okazała się być postacią najtrwalszą termodynamicznie w oparciu o reguły Burgera-Rambergera [4,5].

Termogravimetria wykazała, że indolin-2-on topi się w temperaturze 105 °C, po czym stopiony związek ulega rozkładowi z całkowitym ubytkiem masy do temperatury 305 °C (Rys. 2).



Rys.1 Przebieg termogramów DSC trzech form polimorficznych indolin-2-onu.



Rys.2. Krzywe TGA i DTG indolin-2-onu.

## Literatura

- 1 M. Wesołowski, *Laboratorium* **10** (2007) 24-28.
- 2 A. Sykuła, E. Łodyga-Chruścińska, M. Zakrzewski, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej* **984** (2006) 93-106.
- 3 Cambridge Crystallographic Data Centre, *CCDC* – 817385–817390.
- 4 B. Hachuła, M. Zubko, J. Kusz, J. Borek, *under review*.
- 5 A. Burger and R. Ramburger, *Mikrochim. Acta* **2** (1979) 259-272.



# Oznaczanie całkowitej zawartości fosforu w wodach techniką EDXRF

Magdalena Januszyk, Katarzyna Pytlakowska, Karina Kocot, Rafał Sitko  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Fosfor jest jednym z makroelementów niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju wszystkich organizmów żywych. W naturalnych warunkach rozwoju ekosystemu wodnego jego poziom jest niski. Przyjmuje się, że stężenie fosforu w wodach nie powinno przekraczać  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ . Zdarza się jednak, że granica ta zostaje naruszona, co powoduje eutrofizację zbiorników wodnych. Istotnym źródłem fosforu w wodach naturalnych są m.in.: nawozy sztuczne, ścieki bytowe, gospodarcze czy przemysłowe.

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków do oznaczania całkowitej zawartości fosforu w próbkach wód techniką rentgenowskiej fluorescencji z dyspersją energii (EDXRF). Bezpośrednie oznaczanie fosforu techniką EDXRF jest utrudnione z powodu jego niskiej masy atomowej oraz emisji fotonów o bardzo niskich energiach. W opracowanej metodzie dokonuje się pośredniego oznaczenia fosforu, poprzez pomiar natężenia promieniowania fluorescencyjnego molibdenu. Do oznaczania fosforu wykorzystano najczęściej stosowaną metodę błękitu fosforomolibdenowego, która opiera się na reakcji w środowisku kwaśnym, jonów ortofosforanowych z nadmiarem jonów molibdenianowych (VI), w wyniku czego powstaje heteropolikwas molibdenofosforowy o żółtym zabarwieniu. Heteropolikwas jest następnie redukowany przy pomocy siarczanu hydrazyny, chlorku cyny czy kwasu askorbinowego. Oznaczeniu fosforu przeszkadzają związki arsenu, krzemu, germanu i wanadu, które tworzą podobne heteropolikwasy. W celu poprawy selektywności metody stosuje się odpowiednie środki maskujące oraz optymalizuje pH środowiska reakcji [1]. Natomiast, aby uzyskać wysoką czułość oznaczenia fosforu w próbkach wody, wstępnie je zagęszczono stosując metodę mikroekstrakcji do kropli ekstrahentu zawieszony na powierzchni roztworu próbki (DSDME) [2]. Zastosowanie metody błękitu fosforomolibdenowego, mikroekstrakcji oraz techniki EDXRF umożliwiło oznaczenie fosforu w próbkach wody różnego typu. Dokładność uzyskanych wyników potwierdzono metodą dodatku wzorca. Największą zawartość fosforu oznaczono w próbkach wód stojących (staw hodowlany), co ma związek z zachodzącym w stawie zjawiskiem eutrofizacji, a najmniej - w próbkach wód płynących (rzeka Rawa i Soła).

## Literatura

- 1 J. Murphy, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **27** (1962) 31.
- 2 A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, *TRAC-Trend Anal. Chem.*, **29**(1) (2010) 1-14.

# Spektrometria ICP-OES i CV-AAS w wielopierwiastkowej analizie sezonowych wahań zawartości metali oraz metaloidów w liściach wybranych drzew pochodzących z terenów postindustrialnych i rekreacyjnych Sosnowca

Andrzej Kita, Jakub Hołaj

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Efektom znaczącego uprzemysłowienia oraz postępującej urbanizacji jest między innymi poważny wzrost ryzyka wystąpienia nadmiernej koncentracji pierwiastków metalicznych – przeważnie toksycznych – w środowisku naturalnym. Do najważniejszych źródeł emisji zanieczyszczeń odpowiedzialnych za niniejszy stan rzeczy należą pyły; w sprzyjających warunkach możliwym jest uruchomienie mobilnych form w jakich związane są metale w pyłach, skutkiem czego dochodzi do skażenia pozostałych elementów biotopu. Niekontrolowane uwalnianie się polutantów stowarzyszone jest także m.in. z emisją gazów spalinowych (transport) oraz polityką w gospodarowaniu odpadami (wysypiska, hałdy).

Informacja użyteczna dla analityka może zostać zdobyta na drodze różnorodnych przedsięwzięć badawczych. Na szczególną uwagę zasługuje grupa metod bioindykacyjnych. Gwarantują one – w porównaniu z tradycyjnymi technikami pomiarowymi – znaczący wzrost możliwości badawczych w analizie śladowej. Pojęcie *biomonitoringu* rozumiane jest jako wykorzystanie określonych właściwości fauny lub flory w celu zdobycia informacji o charakterze jakościowym lub ilościowym, odnoszącej się do wybranej charakterystyki biosfery. Od bioindykatorów wykorzystywanych w diagnozowaniu zanieczyszczeń metalami ciężkimi obecnymi w atmosferze wymaga się m.in. wysokiej czułości związanej ze zdolnością do akumulacji w przeciągu całego okresu wegetacyjnego (niezależnie od warunków atmosferycznych, geologicznych oraz topograficznych).

Celem pracy było określenie zdolności bioindykacyjnych liści brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth), kasztanowca zwyczajnego (*Aesculus hippocastanum* L.), lipy drobnolistnej (*Tilia cordata* Mill.), klonu jaworowego (*Acer pseudoplatanus* L.) oraz wierzby białej (*Salix alba* L.) bazując na technice ICP-OES. Próbkę pochodzą z terenów zurbanizowanych miasta Sosnowca (województwo śląskie). Analizie porównawczej poddano także próbki liści pochodzących z terenów ekologicznie niezdegradowanych (miasto Dukla, województwo podkarpackie).

## Literatura

- 1 K. Piczak *et al.* Environmental Monitoring and Assessment **86** (2003) 273–287.

# **Zastosowanie mikroekstrakcji typu ciecz – ciecz do oznaczania Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se i Pb w postaci kompleksów z APDC i DDTC techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej**

Karina Kocot, Marcin Gulba, Beata Zawisza, Rafał Sitko  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Oznaczanie śladowych ilości pierwiastków techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) praktycznie zawsze wymaga stosowania wstępnych procedur zagęszczania. Ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz, coraz częściej zastępowana jest przez mikroekstrakcję do fazy ciekłej, pozwalającą wyeliminować największe wady klasycznej ekstrakcji, takie jak zużywanie dużych ilości szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników, formowanie emulsji czy czasochłonność [1,2].

Celem niniejszych badań było zastosowanie dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz – ciecz [3] do oznaczania śladowych ilości pierwiastków w próbkach środowiskowych przy użyciu spektrometrii XRF. W pracy porównano wyniki uzyskane za pomocą pirydynotiokarbaminianu amonu (APDC) i dietyloditiokarbaminianu sodu (Na-DDTC) jako odczynników chelatujących. Procedurę analityczną przeprowadzono poprzez nastrzyk mieszaniny dyspersyjnej składającej się z 30  $\mu\text{L}$  czterochlorku węgla (ekstrahent) i 500  $\mu\text{L}$  metanolu (odczynnik dyspersyjny) do 5 mL próbki zawierającej 100  $\mu\text{L}$  5% (m/v) roztworu odczynnika chelatującego. W chwili nastrzyku ekstrahent w postaci mikrokropek zostaje rozproszony w całej objętości próbki i oznaczane pierwiastki w postaci hydrofobowych kompleksów są ekstrahowane do fazy organicznej. Po odwirowaniu mętnego roztworu (10 min/4000rpm) 10  $\mu\text{L}$  wyekstrahowanej fazy organicznej наносono na filtr Millipore i poddawano pomiarowi XRF. W pracy przebadano precyzję, dokładność metody oraz odzysk. Stosując opracowaną procedurę uzyskano granice wykrywalności na poziomie 2.8, 1.6, 2.5, 1.7, 2.1 i 4.1  $\text{ng mL}^{-1}$  odpowiednio dla Fe, Co, Zn, Ga, Se i Pb.

## **Literatura:**

- 1 F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, *Anal. Chim. Acta*, **669** (2010) 1-16.
- 2 F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta, Part B* **64** (2009) 1-15.
- 3 M. Rezaee, Y. Assadi, M.H. Mohammad-Reza, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, *J. Chromatogr. A*, **1116** (2006) 1-9.

# Zastosowanie TLC, metod spektroskopowych i analizy rentgenostrukturalnej do identyfikacji nowych chinobenzotiazyn

Paweł Kościelniak<sup>1</sup>, Małgorzata Jeleń<sup>2</sup>, Beata Morak-Młodawska<sup>2</sup>, Krystian Pluta<sup>2</sup>, Celin Besnard<sup>3</sup>

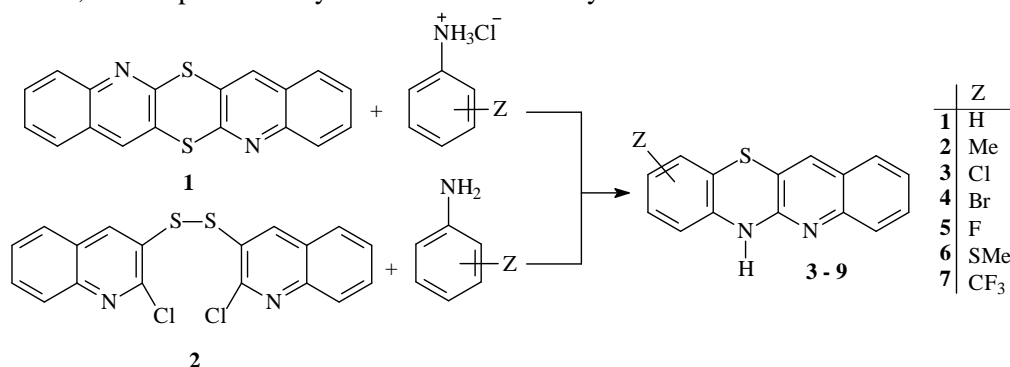
<sup>1</sup>Koło Naukowe Studenckiego Towarzystwa Naukowego przy Katedrze Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

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

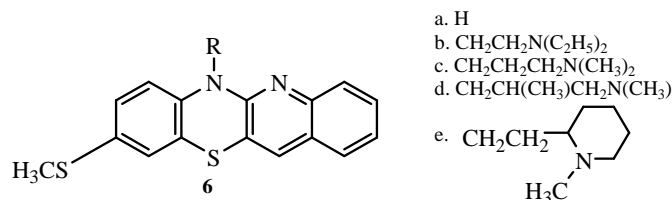
<sup>3</sup>Laboratoire de Cristallographie, 24, quai Ernest Ansermet, 1211 Geneva 4, Switzerland

Fenotiazyny od dawna znajdują zastosowanie jako leki neuroleptyczne, przeciwhistaminowe, przeciwkaszlowe, przeciwwymiotne i przeciwbakteryjne. Ostatnie doniesienia wskazują na cenne właściwości przeciwnowotworowe nowych 10-podstawionych fenotiazyn [1,2].

W trakcie naszych badań opracowaliśmy oryginalne syntezy nowych, dotychczas nieopisanych, chinobenzotiazyn **3-9** [3] o potencjalnej aktywności przeciwnowotworowej i immunomodulującej [4]. Reakcje ditiinu **1** i disulfidu **2** z podstawionymi anilinami i ich chlorowodorkami pozwoliły na otrzymanie 8-, 9- i 10-podstawionych 6H-chinobenzotiazyn.



6H-9-metylotiochinobenzotiazyna **6** w reakcjach z chlorowodorkami alkiloaminoalkilowymi tworzyła pochodne **6b - 6e**.



Do oceny postępu reakcji otrzymywania, rozdziału i wykrywania nowych chinobenzotiazyn wykorzystaliśmy chromatografię cieńkowarstwową (TLC). Zostały także dobrane selektywne odczynniki detekcyjne. Struktura nowych pochodnych została potwierdzona za pomocą widm <sup>1</sup>H MNR i MS oraz analizą rentgenostrukturalną wybranej pochodnej.

## Literatura

- 1 R. R. Gupta ed, Phenothiazines and 1,4-Benzothiazines - Chemical and Biological Aspects, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 2 N. Motohashi, M. Kawase, K. Satoh, M. Sakagami, *Curr. Drug Targets* **7** (2006) 1055.
- 3 M. Jeleń, K. Pluta, *Heterocycles* **78** (2009) 2325.
- 4 M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *Cell. Mol. Biol. Let.* **14** (2009) 622.

# Problem nakładania widm w spektroskopii $^1\text{H-NMR}$

Marcin Łobejko, Michał Daszykowski, Beata Walczak

Zakład Chemii Analitycznej, Pracownia Chemometrii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

W ostatnich latach, spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego ( $^1\text{H-NMR}$ ) odgrywa kluczową rolę w badaniach złożonych próbek i systemów biologicznych. Przyczyna tak dużej popularności tej techniki tkwi w możliwości wykonywania szybkich i wiarygodnych analiz, dając w efekcie unikatowy sygnał analityczny opisujący próbkę, tzw. „odcisk palca”. Jednakże, uzyskane w trakcie prowadzonego eksperymentu dane są wielowymiarowe i niezwykle złożone, przez co ich interpretacja jest utrudniona lub nawet niemożliwa. Wnioskowanie o prowadzonym eksperymencie na podstawie zgromadzonych danych analitycznych znacznie ułatwiają metody chemometryczne [1,2]. Umożliwiają one wizualizację struktury danych, konstrukcję modeli kalibracyjnych i/lub dyskryminacyjnych.

Jednym z głównych problemów eksploracji i modelowania wielowymiarowych danych złożonych z widm  $^1\text{H-NMR}$  jest problem przesunięć pików, które powstają na skutek niezależnych czynników zewnętrznych, np. niewielkie zmiany pH, oddziaływania międzycząsteczkowe czy niestabilność pola magnetycznego. Ponieważ zastosowanie metod chemometrycznych wymaga, aby w każdej kolumnie macierzy danych była zawarta informacja o tym samym składniku, stąd w przypadku obecności przesunięć pików ich korekcja jest kluczem poprawnej eksploracji danych.

W niniejszej pracy omówiono trzy techniki nakładania sygnałów instrumentalnych: COW (ang. *correlation optimized warping*) [3], icoshift [4], a także technikę automatycznego nakładania sygnałów instrumentalnych [5]. Działanie tychże metod zilustrowano na przykładzie zbiorów sygnałów  $^1\text{H-NMR}$ .

## Literatura

- 1 D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, part A, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- 2 B.G.M. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of chemometrics and qualimetrics*, part B, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1998.
- 3 A.M. van Niderkassel, M. Daszykowski, P.H.C. Eilers, Y. Vander Heyden. A comparison of three algorithms for chromatograms alignment, *Journal of Chromatography A* **1118** (2006), 199-210.
- 4 F. Savorani, G. Tomasi, S.B. Engelsen, icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra, *Journal of Magnetic Resonance* **202** (2010) 190-202.
- 5 M. Daszykowski, Y. Vander Heyden, C. Boucon, B. Walczak, Automated alignment of one-dimensional chromatographic fingerprints, *Journal of Chromatography A* **1217** (2010), 6127-6133.

# Zastosowanie centralnego planu kompozycyjnego w celu optymalizacji warunków rozdzielania chromatograficznego

Sylwia Magiera, Irena Baranowska

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Optymalizacja to proces poszukiwania najlepszego, ze względu na wybrane kryterium, rozwiązania danego problemu, przy uwzględnieniu narzuconych ograniczeń. W procesie optymalizacji rozpatruje się określoną cechę procedury analitycznej będącą funkcją „*n*” czynników, które w tym procesie mogą odegrać istotną rolę. Celem optymalizacji jest znalezienie wartości czynników dla których funkcja przyjmuje wartość ekstremalną najkorzystniejszą [1].

W niniejszej pracy przeprowadzono optymalizację procedury badawczej oznaczania izoflawonów w płynach biologicznych. W planowaniu eksperymentu użyto centralny plan kompozycyjny (CCD) z wykorzystaniem współczynnika alfa ortogonalności. Ze względu na duże znaczenie doboru właściwych parametrów rozdzielania chromatograficznego, badano wpływ trzech zmiennych: temperatury kolumny, składu i pH fazy ruchomej. W ramach badań określono warunki brzegowe procesu oraz stworzono plan eksperymentu, który na podstawie CCD umożliwił zbadanie wpływu trzech wyżej wymienionych zmiennych. Dla każdego z substratów przeprowadzono 16 eksperymentów optymalizacyjnych, które pozwoliły na określenie wpływu badanych czynników na efektywność procesu chromatograficznego. Dzięki zastosowanemu modelowi doświadczenia możliwe było wyznaczenie optymalnych warunków chromatograficznych.

Ostatecznie rozdzielanie izoflawonów przeprowadzono w odwróconym układzie faz, używając kolumny analitycznej Develosil RP Aqueous AR-5 RP-30. Jako fazę ruchomą stosowano wodny roztwór kwasu trifluoroctowego (pH 2.5) oraz acetonitryl w układzie gradientowym. Oznaczanie izoflawonów przeprowadzono z zastosowaniem detektora DAD. Opracowana metoda analityczna została poddana walidacji. Dla celów izolacji badanych związków z próbek biologicznych opracowano warunki ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Efektywne parametry rozdzielania umożliwiły zastosowanie metody HPLC-DAD do analizy próbek moczu oraz osocza na zawartość izoflawonów w różnych odstępach czasu od doustnego podania suplementów diety zawierających oznaczane związki [2].

## Literatura

- 1 A. Müller, D. Flottmann, W. Schulz, W. Seitz, W.H. Weber, *Anal. Bioanal. Chem.* **390** (2008) 1317.
- 2 I. Baranowska, S. Magiera, *CEJC* (artykuł wysłany do druku).

## **Zastosowanie układu miedź(I)- neokuproina do pośredniego oznaczania kwasu L- askorbinowego**

Barbara Mięka, Katarzyna Drozdek  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Absorpcyjna spektrofotometra atomowa jest technika umożliwiającą bezpośrednie oznaczanie pierwiastków metalicznych w śladowych i ultraśladowych ilościach. Wprowadzenie metod pośredniego oznaczania ww. technice pozwala na zastosowanie jej do pośredniego oznaczania związków organicznych.

Zasada pośredniego oznaczania opiera się na uprzednim przeprowadzeniu reakcji pomiędzy analitem a kationem metalu lub jego kompleksem służącym jako reagent. W pośrednich metodach oznaczania techniką FAAS wykorzystuje się właściwość, że sygnał analityczny pochodzący od metalu w detektorze jest proporcjonalny do stężenia analitu.

Ważną grupę reakcji chemicznych stosowanych w chemii analitycznej stanowią reakcje, których wynikiem jest tworzenie par jonowych. Zastosowanie do tworzenia tego typu połączeń znalazły kationowe chelaty amin heterocyklicznych z jonami metali ciężkich. W reakcji z anionami nieorganicznymi lub organicznymi tworzą jonowe asocjaty w postaci trudno rozpuszczalnych osadów.

Kontynuując badania dotyczące zastosowania tworzenia się jonowych-asocjatów z udziałem amin heterocyklicznych w metodach spektroskopowych podjęto prace badawcze mające na celu wykorzystanie ww. układów do pośredniego oznaczania kwasu L-askorbinowego techniką FAAS.

Kwas L- askorbinowy ma szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, konieczna więc jest ciągła jego kontrola analityczna.

Celem pracy było przebadanie możliwości zastosowanie tworzenia jonowych asocjatów ww. analitu z kationowymi chelatami neokuproiny i pośredniego oznaczania techniką FAAS.

Badania wstępne jakościowe pozwoliły na wytypowanie najkorzystniejszego układu z udziałem kationowych chelatów metali z neokuproiną. Przy wyborze pary jonowej kierowano się trwałością powstających połączeń, tworzeniem się osadów w szerokim zakresie pH i ich rozpuszczalnością w kwasach mineralnych.

Stwierdzono, że najkorzystniejszy układ asocjatu jonowego powstaje w wyniku reakcji kationowego chelatu miedzi (I) z neokuproiną i kwasem L-askorbinowym. Ustalono optymalne warunki pośredniego oznaczania kwasu L-askorbinowego poprzez miedź. Zakres oznaczalności analitu jest ściśle związany z właściwym doбором warunków tworzenia pary jonowej. Pośrednia metoda oznaczania analitu polega na oznaczaniu miedzi techniką FAAS w osadzie lub przesączu. Otrzymane wyniki są przeliczane na zawartość analitu z uwzględnieniem stechiometrii reakcji tworzenia się pary jonowej w warunkach oznaczania. W dobranych optymalnych warunkach ustalony zakres oznaczalności kwasu L- askorbinowego zawiera się w granicach od 0,80 mg/ L do 7,05 mg/ L

Opracowane metody pośredniego oznaczania kwasu askorbinowego zastosowano do oznaczania tegoż analitu w owocach cytrusowych i preparatach farmaceutycznych.

Otrzymane wyniki charakteryzują się zadawalającą dokładnością, powtarzalnością i precyzją.

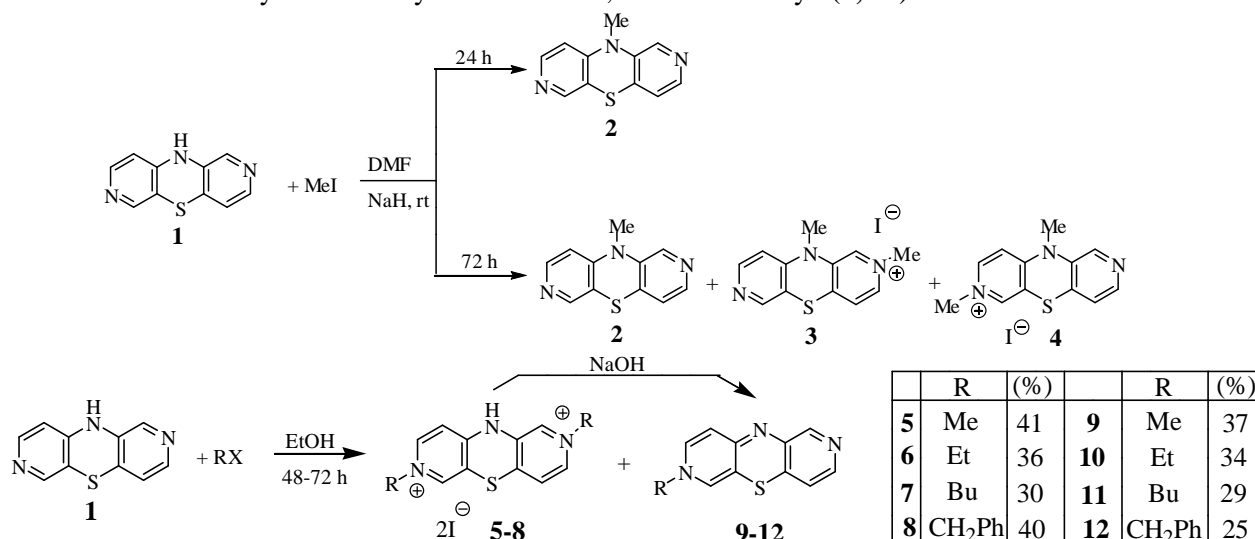
# Analiza rentgenostrukturalna i spektroskopowa (NMR, NOE, ROESY) w oznaczeniu struktury soli dialkilo-2,7-diazafenotiazynowych oraz 7-alkilo-2,7-diazafenotiazyn

Beata Morak-Młodawska<sup>1</sup>, Małgorzata Jeleń<sup>1</sup>, Krystian Pluta<sup>1</sup>, Kinga Suwińska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny

<sup>2</sup>Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Fenotiazyny są grupą leków neuroleptycznych szeroko stosowaną w psychiatrii. Na przełomie ostatnich dziesięciu lat pojawiły się liczne doniesienia o nowych właściwościach biologicznych klasycznych fenotiazyny, do których należą właściwości przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, przeciwpierwotniakowe, przeciwwirusowe, przeciwpironowe oraz właściwości modyfikujące oporność wielolekową [1]. Chemiczna modyfikacja struktury fenotiazyny prowadząca do nowych pochodnych realizowana jest między innymi poprzez zmianę pierścienia benzenowego na azynowy. Podczas naszych badań nad syntezą i modyfikacją struktur fenotiazynowych otrzymaliśmy 10-podstawione 2,7-diazafenotiazyny wykazujące znaczące właściwości przeciwnowotworowe i immunosupresyjne [2,3]. Alkilowanie halogenkami alkilowymi 10*H*-2,7-diazafenotiazyny **1** prowadziło w zależności od warunków reakcji do różnych produktów [4,5]: pochodnej 10-metylowej (**2**), jodku 2,10-dimetylo-2,7-diazafenotiazyniowego, jodku 7,10-dimetylo-2,7-diazafenotiazyniowego (**3-4**) czy też soli 2,7-dialkilo-2,7-diazafenotiazyniowych (**5-8**) i 7-alkilo-2,7-diazafenotiazyn (**9-12**). Sole 2,7-dialkilo-2,7-diazafenotiazyniowe (**5, 8**) można przekształcić w środowisku alkalicznym w izomeryczne 7-alkilo-2,7-diazafenotiazyn (**9, 12**).



Zasadniczym problemem było jednoznaczne udowodnienie struktury otrzymanych produktów. Wykorzystując spektroskopię <sup>1</sup>H NMR, COSY, NOE, ROESY oraz spektrometrię mas (FAB MS, EI MS) udało się potwierdzić budowę nowo otrzymanych molekuł. Natomiast analiza rentgenostrukturalna soli **3, 4** i **5** udowodniła w sposób niepodważalny nietypową budowę tych związków.

## Literatura

- 1 J. J. Aaron, M. D. Gaye Seye et al., *Top Heterocycl. Chem.* **16** (2009) 153.
- 2 K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, *Pharmacol. Reports* **3** (2010) 319.
- 3 M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *Cell. Mol. Biol. Let.* **14** (2009) 622.
- 4 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, *Heterocycles* **71** (2007) 1347.
- 5 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, *Heterocycles* **78** (2009) 1289.



# Porównanie metod dotyczących obliczenia współczynnika podziału wybranych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych

Anna Niestrój

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

Niniejsza praca stanowi kontynuację badań nad właściwościami fizykochemicznymi długołańcuchowych kwasów tłuszczowych [1÷4]. Jednym z podstawowych parametrów służących do oceny lipofilowości związków chemicznych jest współczynnik podziału ( $\log P$ ) w układzie oktanol-woda. Celem niniejszej pracy było obliczenie współczynnika podziału w oparciu o badania chromatograficzne i wybrane indeksy topologiczne. Przedmiotem badań były następujące związki: kwas oleinowy, kwas linolowy i kwas linolenowy. Lipofilowość badanych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych zmienia się następująco: kwas oleinowy > kwas linolowy > kwas linolenowy. Otrzymane wyniki porównano z eksperymentalnymi wartościami współczynnika podziału ( $\log P_{\text{exp}}$ ) oraz  $\log P$  obliczonym metodą Rekkera ( $\log P_{\text{Rek}}$ ) i innymi teoretycznymi wartościami współczynników podziału (ALOGPs, AC  $\log P$ , miLogP, ALOGP, MLOGP, KOWWIN, XLOGP2, XLOGP3) obliczonymi na podstawie określonych programów komputerowych [5].

## Literatura

- 1 A. Niestrój, A. Pyka, J. Śliwiok, *J. Planar Chromatogr.* **15** (2002) 177.
- 2 A. Niestrój, A. Pyka, J. Śliwiok, *J. Planar Chromatogr.* **17** (2004) 143.
- 3 M. Stefaniak, A. Niestrój, J. Klupsch, J. Śliwiok, A. Pyka, *Chromatographia* **62** (2005) 87.
- 4 A. Niestrój, *J. Planar Chromatogr.* **19** (2006) 208.
- 5 I.V. Tetko V. Yu. Tanchuk, Virtual Computational Chemistry Laboratory, VCC-lab2002, <http://146.107.217.178/lab/alogsps/start.html>.

## Modelowanie danych fluorescencyjnych

Joanna Orzeł, Michał Daszykowski, Beata Walczak  
*Zakład Chemii Analitycznej, Pracownia Chemometrii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

Przykładem wielowymiarowych sygnałów analitycznych są dwuwymiarowe widma uzyskiwane z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencyjnej. Rejestrując równocześnie widma wzbudzenia i emisji uzyskujemy informacje na temat fluoroforów zawartych w próbkach, każdy z nich charakteryzuje się obszarem spektralnej aktywności (zakresem długości fal elektromagnetycznych w których wykazuje zdolność do absorpcji lub emisji promieniowania). Obszary poszczególnych fluoroforów mogą częściowo nakładać się, utrudniając interpretację uzyskanych widm. Pomocne w takich sytuacjach okazują się chemometryczne metody modelowania danych. Umożliwiają one uzyskanie istotnej informacji chemicznej zawartej w skomplikowanych sygnałach analitycznych. Przykładami takich metod chemometrycznych są Parallel Factorial Analysis (PARAFAC) [1] czy Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) [2]. Metoda PARAFAC zastosowana do dwuwymiarowych danych fluorescencyjnych umożliwia dekompozycję widm tak, że otrzymujemy czyste profile spektralne wzbudzenia i emisji oraz profile stężeniowe fluoroforów zawartych w próbkach. Dzięki temu istnieje możliwość równoczesnego określenia stężeń fluoroforów i ich ewentualna identyfikacja. W niniejszej pracy, skupiono się na przedstawieniu możliwości eksploracyjnych metody PARAFAC, a także wykazano jej przydatność do określenia składu próbki.

### Literatura

- 1 R. Bro. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **38** (1997) 149-171.
- 2 R. Tauler, E. Casassas, A. Izquierdo-Ridorsa. *Ana.l Chim. Act.* **248** (1991) 447-458.

## Mn(II) – 1H-imidazol.

### Wyznaczanie stałych trwałości oraz struktury krystalicznej kompleksu

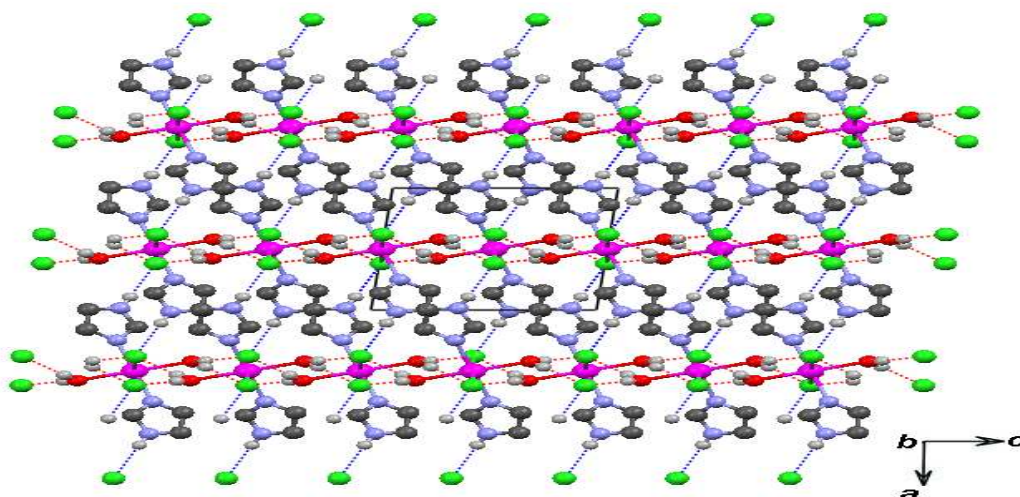
Monika Pędras<sup>1</sup>, Ewa John<sup>1</sup>, Barbara Hachuła<sup>1</sup>, Maria Nowak<sup>2</sup>, Joachim Kusz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

<sup>2</sup>*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Wchodzące w zakres badań podstawowych eksperymentalne wyznaczenie wartości stałych równowagowych reakcji kompleksowania ma istotne znaczenie dla wielu dziedzin nauk przyrodniczych, na wszystkich etapach planowanego eksperymentu i nie tylko. Analityka chemiczna często sięga do tych danych w celu ustalenia optymalnych warunków skomplikowanych oznaczeń, zwiększenia ich selektywności lub w poszukiwaniu nowych metod identyfikacji. Rangę wspomnianych badań podnoszą szerokie możliwości aplikacyjne, szczególnie w przypadku ligandów aktywnych biologicznie, a wzbogacenie ich o badania strukturalne pozwala odpowiedzieć na pytanie o budowę i działanie biokompleksów. Przeprowadzone badania dotyczą połączeń manganu - ważnego mikroelementu, pełniącego rolę aktywatora wielu enzymów z imidazolem, który stanowiąc tzw. miejsce aktywne w cząsteczkach enzymów, wpływa na ich prawidłowe funkcjonowanie [1,2].

Związki kompleksowe manganu(II) z prostymi ligandami organicznymi charakteryzują się niską trwałością. Powodem tego jest zerowa energia stabilizacji jonu  $Mn^{2+}$  w stanie wysokospinowym  $t_{2g}^3 e_g^2$ . Jon ten tworzy więc termodynamicznie mniej trwałe kompleksy niż jony pozostałych metali 3d – elektronowych, co jest zgodnie z teorią pola ligandów. Dzięki potencjometrycznemu pomiarowi zmian aktywności jonów wodorowych w czasie reakcji kompleksowania w roztworze zarejestrowano wyłącznie jednordzeniowe, niezbyt trwałe kompleksy 1:1 o wzorze  $ML^{2+}$ . Dyfrakcja rentgenowska syntezowanego kompleksu wykazała monodentatny charakter imidazolu, a więc koordynację liniową za pomocą pirydynowego atomu azotu z utworzeniem połączeń jednordzeniowych. Para elektronowa przy pirolowym atomie azotu wchodzi w skład trwałego układu aromatycznego, nie wykazując w ten sposób zdolności koordynacyjnych [3,4].



Rys. Struktura krystaliczna kompleksu  $[MnCl_2(C_3H_4N_2)_2(H_2O)_2]_n$

#### Literatura

- 1 W. Z. Traczyk, *Fizjologia człowieka w zarysie*, PZWL, Warszawa 1992.
- 2 P. Kafarski, B. Lejczak, *Chemia bioorganiczna*, PWN, Warszawa 1994.
- 3 Cambridge Crystallogr. Data Center, CCDC – 714813, CSD version 5.30, Nov. 2008.
- 4 B. Hachuła, M. Pędras, D. Pentak, M. Nowak, J. Kusz, J. Borek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C65** (2009) m215 - m218.

## Oznaczanie fenolokwasów w używkach

Celina Pieszko, Anna Tyśkiewicz

*Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Kwasy fenolowe należą do dużej grupy związków zwanych polifenolami. Są to najczęściej pochodne kwasu benzoowego i cynamonowego, które w roślinach występują w postaci wolnej, a także w połączeniach estrowych oraz glikozydowych. Należą do związków biologicznie aktywnych, które mają wpływ na przebieg wielu procesów biologicznych, np. działań naprawczych oraz adaptacyjnych ustroju, do którego zostały wprowadzone wraz z pokarmem. Do produktów żywnościowych dostarczających fenolokwasy do organizmu ludzkiego zaliczamy: kawę, herbatę, wino, owoce i soki owocowe, warzywa i zboża. Kwasy fenolowe związane są z barwą, smakiem (zwykle gorzkim i kwaśnym) oraz odżywczymi i przeciwutleniającymi właściwościami żywności. Celem niniejszych badań była analiza kwasów: galusowego i kawowego w używkach metodą spektrofotometrii UV-Vis z zastosowaniem spektrofotometru HP-8452 A z matrycą DAD. Kwas galusowy oznaczano po reakcji z rodaniną ( $\lambda=520$  nm), a kwas kawowy po reakcji Arnova ( $\lambda=500$  nm), jednocześnie oznaczono sumę polifenoli metodą Folina – Ciocalteu.

Materiał do badań stanowiły próbki naparów z kaw (ziarnistej, mielonej i rozpuszczalnej), herbat (czarnej, zielonej i owocowej) oraz nalewek (brzoskwiniowej, śliwkowej i wiśniowej) i ekstraktu z czekolad (mlecznej i gorzkiej).

Zawartość polifenoli w badanych próbkach wahała się w granicach 9-188 mg/100g s. m.(100 ml), przy czym największą zawartość oznaczono w czekoladzie gorzkiej, nalewkach, a najmniejszą w naparze herbaty Saga owocowa parzonej przez 3 min. Największa ilość kwasu galusowego znajdowała się w czekoladzie gorzkiej, a najmniejsza w nalewce brzoskwiniowej, co stanowi około 25% jego zawartości w całkowitej zawartości polifenoli. Natomiast % zawartość kwasu kawowego w badanych próbkach była różna i sięgała nawet do 53,4%.

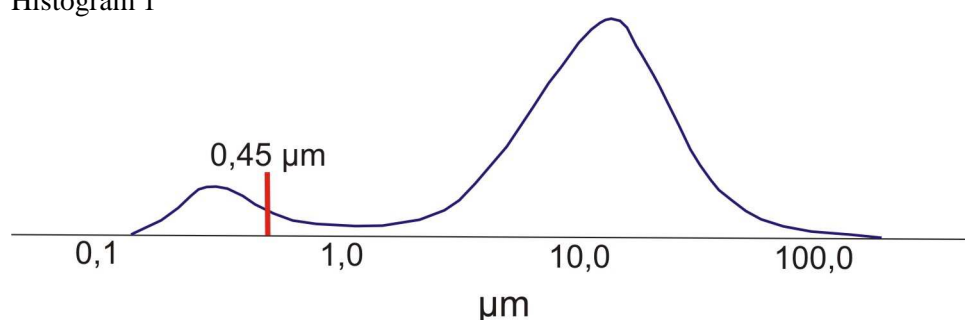
# Oznaczanie baru w wodach kopalnianych z wyrobisk górniczych

Irena Pluta<sup>1</sup>, Aleksandra Musiolik<sup>2</sup>

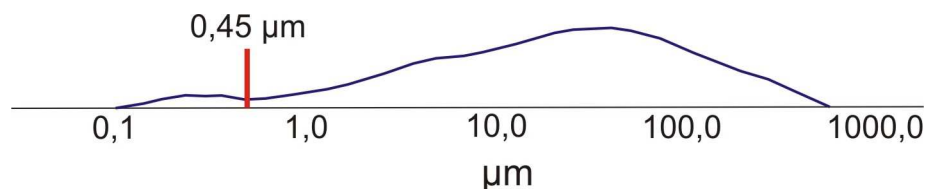
<sup>1</sup>Zakład Ochrony Wód, Główny Instytut Górnictwa, Katowice  
<sup>2</sup>Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze, Jastrzębie Zdrój

Do kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego dopływają wody o zróżnicowanej genezie. Wody te różnią się składem chemicznym, w tym zawartością jonu barowego i siarczanowego. W naturalnych wodach kopalnianych stwierdzono do 2910 mg/dm<sup>3</sup> jonu barowego oraz 8170 mg/dm<sup>3</sup> jonu siarczanowego (Pluta, 2005). W czasie ich mieszania w wyrobiskach górniczych następuje wytrącenie siarczanu baru. Badania tego procesu wykazały zmienność uziarnienia powstającego osadu w zależności od intensywności procesu mieszania. W czasie intensywnego przepływu wody uziarnienie osadu siarczanu baru wytrącającego się z solanki kopalnianej 1, charakteryzuje- histogram 1, a w czasie wolnego przepływu solanki 2- histogram 2.

Histogram 1



Histogram 2



W przypadku oznaczeń zawartości baru, podobnie jak innych składników chemicznych wód kopalnianych, przyjęto zasadę obowiązującą w monitoringu wód podziemnych, a dotyczącą analizy form rozpuszczonych (Nielsen, 1991). Do oznaczenia baru woda kopalniana jest przefiltrowywana przez filtr membranowy o porach 0,45 µm, bezpośrednio po pobraniu (Standard Methods, 1989). Jak wynika z badania uziarnienia siarczanu baru wytrąconego w solankach część osadu o cząstkach <0,45 µm jest oznaczana w roztworze jako bar rozpuszczony. Mając na uwadze ten fakt oraz stwierdzone zmienności uziarnienia osadu siarczanu baru należy rozważyć zastosowanie do oznaczenia baru w wodach kopalnianych z wyrobisk górniczych filtru membranowego o porach 0,1-0,2 µm.

## Literatura

- 1 D.M. Nielsen, *Practical handbook of groundwater monitoring*. Chelsea, Lewis Pub., 1991, p.717.
- 2 I. Pluta., *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego- geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania*, Prace Naukowe GIG Nr 865, 2005, str. 169.
- 3 *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Pub. APHA Public Health Ass., AWWA and WPCF, 17<sup>th</sup> Ed, 1989.

# **Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska w analizie wielopierwiastkowej mleka modyfikowanego dla niemowląt oraz suplementów diety**

Joanna Płonka, Agnieszka Przyłęcka, Małgorzata Ledwoń  
*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

Skład pokarmu niemowlęcia jest istotny zwłaszcza w pierwszych miesiącach jego życia. W mleku modyfikowanym znajdują się substancje odżywcze takie jak białka, węglowodany, witaminy i składniki mineralne. Suplementy diety to produkty spożywcze charakteryzujące się dobroczynnym działaniem na organizm ze względu na zawartość między innymi witamin i składników mineralnych. Metoda fluorescencji rentgenowskiej nie była wcześniej stosowana w analizie szerokiego spektrum pierwiastków w próbkach żywności specjalnego zastosowania takich jak produkty dla niemowląt czy suplementy diety. W pracy oznaczono metodą XRF w mlekach modyfikowanych początkowych i następnych oraz wybranych suplementach diety takie pierwiastki jak Na, Mg, Cl, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Se i I. Opracowano aplikacje pomiarowe do analizy jakościowej oraz ilościowej dobierając odpowiednie kryształy, maski kolimatorów oraz kąty pomiarowe. Wyznaczono krzywe kalibracyjne dla oznaczanych pierwiastków z uwzględnieniem wpływów matrycowych. Opracowane programy zastosowano do analizy próbek rzeczywistych wybranych mlek modyfikowanych dla niemowląt oraz suplementów diety.

# **Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej oraz metod obliczeniowych do porównania właściwości lipofilowych wybranych steroli**

Marzena Podgórna

*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Sterole ze względu na swoje właściwości biologiczne stanowią przedmiot wielu badań. Sterole odgrywają znaczącą rolę w procesach biochemicznych w organizmach żywych. Szczególnie ważną cechą związków biologicznie aktywnych są ich właściwości lipofilowe, które wpływają na obszar biodostępności.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie i porównanie właściwości lipofilowych wybranych steroli: cholesterolu, ergosterolu i stigmasterolu. Oceny właściwości lipofilowych dokonano przez obliczenie  $\log P$  na podstawie danych teoretycznych, jak również w oparciu o badania chromatograficzne. Na podstawie w/w badań wykazano, że właściwości analizowanych steroli są następujące: ergosterol < cholesterol < stigmasterol.

# Spektrofotometryczne oznaczanie Ga (III) za pomocą Chromazurołu S w obecności bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego (ST) oraz Tween 40

Justyna Połedniok, Justyna Gałeczka

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

Gal jest pierwiastkiem śladowym, zaliczanym do pierwiastków rzadkich. Z uwagi na niski poziom stężeń w analizowanych materiałach oznaczenie galu skłania do poszukiwania nowych metod analitycznych o wysokiej czułości, dokładności i precyzji. Ga (III) tworzy z chromazurołem S (CAS) barwny kompleks typu chelatowego. W obecności substancji powierzchniowo czynnych molowy współczynnik absorpcji kompleksu wyraźnie wzrasta [1]. Celem niniejszych badań było opracowanie nowej spektrofotometrycznej metody oznaczania galu w oparciu o kompleks Ga (III) z CAS w obecności mieszaniny surfaktantów: kationowego ST oraz niejonowego Tween 40. W ramach badań podstawowych dobrano analityczną długość fali, pH, stężenia reagentów, kolejność ich wprowadzania oraz ustalono trwałość kompleksu w czasie. Skład kompleksu Ga (III) - CAS wyznaczony metodą Joba wynosi 1:4. Układ stosuje się do prawa Beera w zakresie stężeń galu od 0,02 do 0,6  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; współczynnik korelacji liniowej jest równy 0,9995; molowy współczynnik absorpcji  $\epsilon$  przy  $\lambda = 627 \text{ nm}$  i  $\text{pH}=3,8$  wynosi  $1,87 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  i jest znacznie wyższy od  $\epsilon$  dla innych metod oznaczania galu podawanych w literaturze. Metoda jest precyzyjna (RSD wynosi 0,67 %) i dokładna. Opracowaną metodę oceniono pod kątem selektywności i zastosowano w analizie próbek środowiskowych: grzybów i trawy.

## Literatura

- 1 G. Kwapulińska, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40** (1995) 783-790.



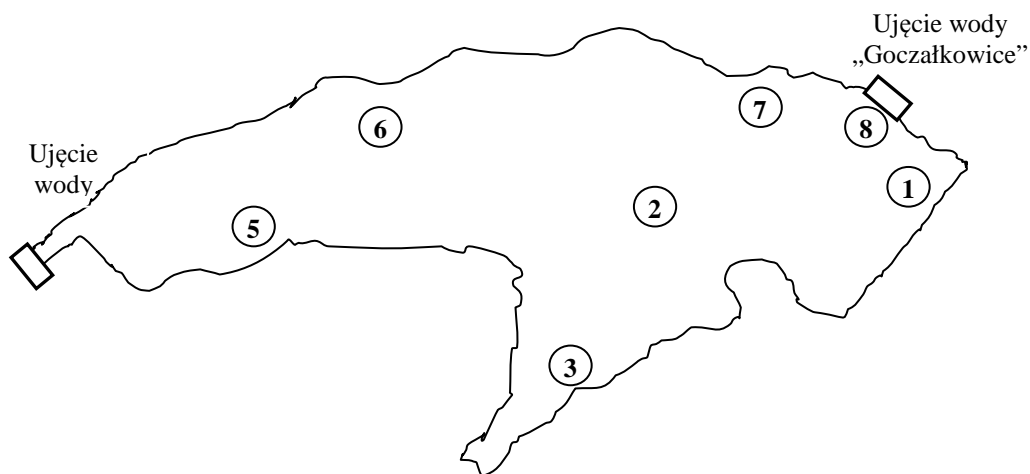
# Zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej BCR do oznaczania wybranych pierwiastków zawartych w osadzie dennym Zbiornika Goczałkowice

Marzena Połowniak, Natalia Mordarska  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Zbiornik Goczałkowicki to największy zbiornik zaporowy w południowej Polsce. Mimo, że jest dziełem człowieka możemy dziś obserwować niezwykle bogactwo przyrody związane z tak powstałym ekosystemem. Jest on wykorzystywany jako jedno z głównych źródeł wody pitnej dla mieszkańców Górnego Śląska, jednak jest on pod niekorzystnym wpływem przemysłu oraz rolnictwa tego regionu. Znajomość zawartości metali ciężkich w wodach i osadach dennych ma duże znaczenie ze względu na toksyczność metali i ich negatywny wpływ na ekosystem.

Mała Wisła od dawna wzbudzała zainteresowanie hydrotechników. Zlewnia rzeki typowo góraska oraz duża ilość opadów atmosferycznych powodowała liczne powodzie tragiczne w skutkach. Rozwój Górnos Śląskiego Okręgu Przemysłowego, grożący deficyt wody pitnej i przemysłowej znacząco przyspieszył decyzję o lokalizacji i budowie zbiornika zaporowego w Goczałkowicach. Powstał on w 1955 r. przez przegrodzenie doliny rzeki Wisły zaporą czołową i uformowanie wału bocznego w miejscowościach Chybie i Strumień. Oprócz tych obiektów brzegi zbiornika pozostały w stanie naturalnym. Podstawowe parametry zbiornika to: pojemność całkowita 165,6 mln m<sup>3</sup>; powierzchnia zlewni w przekroju zapory 522 km<sup>2</sup>; maksymalna wysokość piętrzenia 14 m; długość zapory w koronie 2980 m; długość zbiornika 12 km; szerokość 2-6 km. Wysokość zbiornika mierzona na poziomie korony zapory wynosi 259 m n.p.m.

Próbki osadów dennych zostały pobrane z ośmiu punktów na obszarze zbiornika wyznaczonych przy pomocy GPS.



Pobrano je próbnikiem do butelek z tworzywa sztucznego i suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu rozdrobniono i przesiano przez sito o średnicy 2 mm. W celu lepszego ujednoczenia próbek osadów dennych rozcierano je w moździerzu porcelanowym. Następnie zastosowano trzyetapową procedurę BCR opartą o poniższe ekstrahenty służące do zidentyfikowania zawartości metali obecnych w poszczególnych frakcjach:

1. CH<sub>3</sub>COOH                      metale przyswajalne i związane z węglanami;
2. NH<sub>2</sub>OH·HCl                    metale wbudowane w tlenki żelaza i manganu;
3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>            metale frakcji organicznej i siarczkowej.

Po ekstrakcji próbki sączono do pojemników z tworzywa sztucznego i analizowano na zawartość wybranych metali.

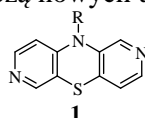
# Zastosowanie TLC oraz metod spektroskopowych (NMR, NOE, FAB MS) w identyfikacji nowych 1,8-diazafenotiazyn

Sandra Puch<sup>1</sup>, Beata Morak-Młodawska<sup>2</sup>, Małgorzata Jeleń<sup>2</sup>, Krystian Pluta<sup>2</sup>

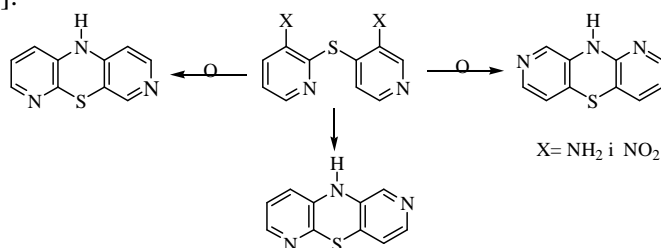
<sup>1</sup>Koło Naukowe Studenckiego Towarzystwa Naukowego przy Katedrze Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

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

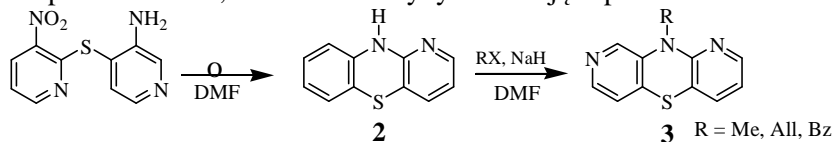
W ostatnich latach w Katedrze Chemii Organicznej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach została otrzymana dipirydotiazyna o budowie 2,7-diazafenotiazyny **1** wykazująca obiecujące aktywności przeciwnowotworowe, immunomodulujące i antyoksydacyjne [1-4]. Fakt ten skłonił do podjęcia dalszych badań nad syntezą nowych układów dipirydotiazynowych.



Wykorzystując odpowiednio podstawiony sulfid 2,4'-dipirydylowy można teoretycznie otrzymać w zależności od warunków reakcji aż 3 układy dipirydotiazynowe o budowie 1,8-, 2,6- lub 3,6-diazafenotiazyny. Reakcje te mogą biec poprzez przegrupowanie Smileisa lub cyklizację Ulmanna. Z danych literaturowych wiadomo, że w produktach reakcji mogą pojawiać się również dipirydodiazyny jak i dipirydoditiiny [5].



W ramach naszych badań udało się dotychczas nieopisaną w światowej literaturze chemicznej 10H-1,8-diazafenotiazynę **2**, którą następnie przekształciliśmy na drodze chemicznych transformacji w 10-podstawione 1,8-diazafenotiazyny zawierające podstawniki alkilowe.



Chromatografia cienkowarstwowa (TLC) pozwoliła na śledzenie postępu reakcji jak i wykrywania układu azafenotiazynowego. Udało się dobrać takie układy chromatograficzne, które rozróżniały otrzymane produkty 10-podstawione 1,8-diazafenotiazyny **3** od substratu.

Struktury otrzymanych, nowych produktów zostały jednoznacznie potwierdzone przy użyciu spektroskopii <sup>1</sup>H NMR oraz spektrometrii mas (FAB MS). Budowa 10H-1,8-diazafenotiazyny została udowodniona z wykorzystaniem widma NOE, COSY oraz spektrometrii EI MS.

## Literatura

- 1 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, *Heterocycles* **78** (2009) 1289.
- 2 K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, *Pharmacol. Reports* **3** (2010) 319.
- 3 M. Zimecki, J. Artym, M. Kocięba, K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *Cell. Mol. Biol. Let.* **14** (2009) 622.
- 4 B. Morak-Młodawska, K. Pluta, A. N. Matralis, A. P. Kourounakis, *Archiv Pharmazie* **343** (2010) 268.
- 5 K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *J. Heterocycl. Chem.* **46** (2009) 355.

## Nowoczesne technologie otrzymywania szkieł metodą zol-żel

Bożena Puzio, Barbara Szpikowska-Sroka, Dominik Gołek, Lidia Żur, Wojciech Pisarski  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Szklą otrzymywane są najczęściej w procesie wysokotemperaturowym przez bezpośrednie stapianie surowców. Metoda ta jest niemożliwa do zastosowania w przypadku otrzymywania szkieł o składach trudnych bądź niemożliwych do wytopienia oraz gdy konieczne jest unikanie niekorzystnych zjawisk związanych z tym procesem.

Metodą alternatywną jest metoda zol-żel. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania niskich temperatur oraz niewielkich ilości odczynników do produkcji szkieł, materiałów ceramicznych i kompozytów oraz otrzymywanie materiałów o wysokim stopniu czystości. Istotną cechą charakteryzującą proces zol-żel jest jednorodność szkieł, którą uzyskuje się bezpośrednio w roztworze w skali molekularnej. Wyeliminować można w ten sposób trudności otrzymywania jednorodnych szkieł metodami klasycznymi. Unika się również problemów związanych z lotnością fluoru w trakcie otrzymywania tlenkowo-fluorkowych układów.

Podstawą wytwarzania szkieł metodą zol-żel jest reakcja hydrolizy i kondensacji składników wyjściowych (prekursorów) w roztworze alkoholu. Stosowane prekursory mają decydujący wpływ na właściwości optyczne i mechaniczne wytwarzanych struktur.

Niskotemperaturowa metoda zol-żel jest stosowana do otrzymywania materiałów o specjalnych zastosowaniach, np. w technologiach kosmicznych, do wytwarzania powierzchni o wysokiej odporności na zarysowania i promieniowanie UV, w produkcji światłowodów, do wytwarzanie materiałów stosowanych w medycynie.

Prostota tej metody i niska temperatura pozwala uzyskiwać także cienkie warstwy na różnych podłożach.

Ze względu na duże znaczenie materiałów uzyskiwanych metodą zol-żel, zastosowano ją do otrzymywania szkieł i układów szklano-ceramicznych typu  $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$  domieszkowanych lantanowcami.

Proces otrzymywania szkieł składa się z czterech zasadniczych etapów:

- hydroliza i kondensacja związków krzemu,
- polimeryzacja i żelowanie roztworu,
- suszenie żelu,
- spiekanie.

Ważnym etapem jest suszenie otrzymanego żelu, podczas którego występuje zjawisko synerезy, czyli kurczenia się produktów wytworzonych podczas żelowania. Podczas tego zjawiska wzrasta prawdopodobieństwo pęknięcia na skutek zmiany objętości. Dlatego w tym celu przebadano:

- rodzaj prekursorów,
- pH,
- ilość rozpuszczalników,
- rodzaj katalizatora,
- czas i temperaturę procesu żelowania,
- zawartość wody.

Otrzymane szklą poddawano następnie procesowi spiekania w piecu w temp. 300 – 800°C w celu uzyskania kryształów fluorkowych, potencjalnie w skali nanometrycznej, rozproszonej w matrycy zol-żelowej. Rentgenowska analiza fazowa (XRD) posłużyła do identyfikacji struktury otrzymanego układu szklano-ceramicznego.

### Literatura

- 1 J. Del-Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.V. Moshchalkov, V.D. Rodríguez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **532** (2010) 509-514.
- 2 J. Del-Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, *Optical Materials* **32** (2009) 104-107.
- 3 V.D. Rodríguez, J. Del Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. Torres, J. Peraza *Optical Materials* **29** (2007) 1557-1561.

## Optimalizacja pomiaru aktywności hydrolazy węglowodorów aromatycznych w tkankach dżdżownicy *Dendrobaena* sp.

Katarzyna Rozpędek<sup>1</sup>, Alina Kafel<sup>1</sup>, Agnieszka-Zawisza Raszka<sup>1</sup>, Janina Gospodarek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet Śląski, Katedra Fizjologii Zwierząt i Ekotoksykologii, Katowice

<sup>2</sup>Uniwersytet Rolniczy, Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Kraków

Celem pracy było ustalenie optymalnych warunków dla pomiaru aktywności hydroksylazy węglowodorów aromatycznych (AHH) [E.C.1.14.14.1]. Aktywność enzymu oznaczano oceniając spadek fluorescencji benzo-a-pirenu jako substratu reakcji. Do analizy wykorzystano frakcje: postmitochondrialną (uzyskaną po wirowaniu przy 15000 g przez 20 minut w 4°C) a potem cytozolową i mikrosomalną (uzyskane po wirowaniu przy 100000 g przez 1 h w 4°C) otrzymane z całych ciał lub przewodów pokarmowych dżdżownic *Dendrobaena* sp.

W doświadczeniu różnicowano sposób przechowywania prób w różnych warunkach temperatury (w ciekłym azocie albo w zamrażarce niskotemperaturowej [-70°C]), medium reakcji oraz ilość białka w próbce wykorzystanej do analizy aktywności enzymu.

Przy oznaczaniu AHH, duże trudności przysparza sam pomiar fluorescencji benzo-a-pirenu. Fluorescencja może zależeć od: ilości białka, rodzaju medium reakcji, frakcji komórkowej i temperatury przechowywania prób. Problemem w analizie aktywności hydroksylazy może być prawidłowa izolacja frakcji mikrosomalnej, i aktywność AHH we frakcji cytozolowej.

### Literatura

- 1 J.P. Whitlock, H.R. Gelboin, H.G. Coon, Variation in aryl hydrocarbon (benzo[a]pyrene) hydroxylase activity in heteroploid and predominantly diploid rat liver cells in culture, *The Journal of Cell Biology* **70** (1976) 217–225.
- 2 Y.F. Ueng, C.C. Chen, C.F. Chen, Inhibition of Benzo(a)pyrene Hydroxylation by Lignans Isolated from *Justicia procumbens*, *Journal of Food and Drug Analysis* **8** (2000) 309–314.
- 3 K.L. Willett, C.Wilson, J. Thomsen, W. Porter, Evidence for and against the presence of polynuclear aromatic hydrocarbon and 2,3,7,8-tetrachloro-p-dioxin binding proteins in the marine mussels, *Bathymodiolus* and *Modiolus modiolus*, *Aquatic Toxicology* **48** (1999) 51–64.

# Wpływ impregnacji faz stacjonarnych stosowanych w TLC przy pomocy *L*- i *DL*-argininy na retencję naproksenu

Mieczysław Sajewicz<sup>1</sup>, Monika Gontarska<sup>1</sup>, Magdalena Knaś<sup>2</sup>, Karolina Musik<sup>1</sup>, Jarosław Polański<sup>2</sup>,  
Teresa Kowalska<sup>1</sup>

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

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

Po raz pierwszy impregnacja żelu krzemionkowego roztworem *L*-argininy została użyta do rozdzielania pary enancjomerów ibuprofenu w roku 1996 [1]. W celu lepszego poznania mechanizmu rozdzielania enancjomerycznych par profenów techniką chromatografii cienkowarstwowej, w dalszych badaniach wykorzystano tę samą procedurę do rozdzielania innych par profenów (jak np. naproksen), a także wprowadzono jej modyfikację stosując nieimpregnowany żel krzemionkowy [2-5]. Na podstawie porównania uzyskanych wyników w postaci odpowiednich densytogramów oraz videoskanów można przypuszczać, iż krystaliczna chiralność ditlenku krzemu powoduje częściowy rozdział antymerów profenów w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu fazy ruchomej, natomiast molekularna chiralność *L*-argininy jest odpowiedzialna za rozdział enancjomeryczny w kierunku zgodnym z tym przepływem [6]. W niniejszej pracy prezentujemy kolejny, istotny krok badawczy, polegający na porównaniu wpływu impregnacji żelu krzemionkowego oraz mieszaniny żelu krzemionkowego i ziemi okrzemkowej roztworami *L*-argininy oraz *DL*-argininy na retencję wybranych analitów testowych.

W przeprowadzonym eksperymencie jako anality testowe zastosowano roztwory naproksenu (*S*-(+)-naproksen i *rac*-naproksen) w 70% etanolu oraz sześć różnych faz stacjonarnych, których skład został podany poniżej:

- żel krzemionkowy impregnowany roztworem *L*-argininy,
- żel krzemionkowy impregnowany roztworem *DL*-argininy,
- żel krzemionkowy bez impregnacji,
- mieszanina żelu krzemionkowego i ziemi okrzemkowej impregnowana roztworem *L*-argininy,
- mieszanina żelu krzemionkowego i ziemi okrzemkowej impregnowana roztworem *DL*-argininy,
- mieszanina żelu krzemionkowego i ziemi okrzemkowej bez impregnacji.

Porównanie chromatogramów uzyskanych na żelu krzemionkowym zaimpregnowanym *L*-argininą oraz *DL*-argininą, potwierdziło wcześniejsze obserwacje na temat wpływu molekularnej chiralności impregnatu na retencję i rozdział enancjomeryczny naproksenu. Porównanie chromatogramów uzyskanych na żelu krzemionkowym z chromatogramami uzyskanymi na mieszaninie żelu krzemionkowego i ziemi okrzemkowej pozwoliło wnioskować na temat wpływu aktywności chromatograficznej adsorbentu na retencję próbek testowych.

## Literatura

- 1 R. Bushan, V. Parshad, *J. Chromatogr. A* **721** (1996) 369–372.
- 2 M. Sajewicz, R. Piętka, G. Drabik, E. Namysło, T. Kowalska, *J. Planr Chromatogr.-Modern TLC* **19** (2006) 273–277.
- 3 M. Sajewicz, H.-E. Hauck, G. Drabik, E. Namysło, B. Głód, T. Kowalska, *J. Planr Chromatogr.-Modern TLC* **19** (2006) 278–281.
- 4 M. Sajewicz, G. Grygierczyk, M. Gontarska, T. Kowalska, *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* **30** (2007) 2185–2192.
- 5 M. Sajewicz, M. Gontarska, M. Wróbel, T. Kowalska, *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* **30** (2007) 2193–2208.
- 6 M. Sajewicz, M. Gontarska, A. Dąbrowa, T. Kowalska, *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* **30** (2007) 2369–2383.

Praca jednego z autorów (M.G.) od roku 2008 jest częściowo wspomagana przez stypendia projektu "Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy", współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

## Analiza wybranych frakcji ekstraktów roślinnych wybranych gatunków szalwii (*Salvia* L.) techniką chromatografii cieczowej (HPLC)

Mieczysław Sajewicz<sup>1</sup>, Dorota Staszek<sup>1</sup>, Monika Waksmundzka-Hajnos<sup>2</sup>, Teresa Kowalska<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej, Katedra Chemii, Uniwersytet Medyczny w Lublinie

Rodzaj szalwii (*Salvia*) obejmuje około 900 gatunków, które są szeroko rozpowszechnione na całym świecie. [1]. Różne gatunki szalwii są powszechnie stosowane w medycynie tradycyjnej, ze względu na szerokie spektrum ich aktywności biologicznej (np. właściwości antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe i przeciwwirusowe). Z upływem lat klasyfikacja różnych gatunków rodzaju *Salvia* stała się bardzo trudna. Wiele gatunków szalwii jest do siebie podobnych, jak również wiele z nich posiada różne odmiany (podgatunki), którym nadano specyficzne nazwy [2]. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się substancjom biologicznie czynnym i rozpuszczalnym w wodzie, zawartym w szalwii. Są to głównie flawonoidy polifenolowe, kwasy fenolowe i proste kumaryny. Większość kwasów fenolowych zawartych w szalwii to pochodne kwasu kawowego, którego depsydy (np. kwas rozmarynowy i kwas chlorogenowy) są uważane za główne składniki biologicznie czynne [1]. Zgodnie z literaturą, kwas rozmarynowy jest główną substancją odpowiedzialną za działanie antyoksydacyjne ekstraktów szalwii [3]. Analiza składu chemicznego ekstraktów szalwii prawdopodobnie pomoże lepiej zrozumieć ich potencjał biologiczny oraz systematyczne relacje między badanymi gatunkami.

W pierwszym etapie badań skoncentrowano się na spektrofotometrycznym oznaczeniu sumy zawartości kwasów fenolowych i flawonoidów w ekstraktach szalwii metodami farmakopealnymi [4]. W tym celu przeprowadzono dwie odrębne ekstrakcje dla kwasów fenolowych z użyciem odczynnika Arnova oraz dla flawonoidów z użyciem chlorku glinu. Badania te umożliwiły wyselekcjonowanie spośród 26 gatunków szalwii 9 gatunków o najwyższej zawartości związków fenolowych (*S. amplexicaulis*, *S. azurea*, *S. cadmica*, *S. glutinosa*, *S. pratensis*, *S. pratensis ssp. Haematodes*, *S. sclarea*, *S. staminea* oraz *S. triloba*). Wyżej wymienione gatunki poddano wyczerpującej ekstrakcji typu ciało stałe – ciecz w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem oczyszczania metodą ciecz – ciecz. Następnie dokonano jakościowej i ilościowej analizy poszczególnych frakcji zawierających glikozydy i aglikony flawonoidowe, jak również wolne oraz uwolnione po hydrolizie (kwasowej i zasadowej) kwasy fenolowe i flawonoidy, stosując wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Praca ta stanowi kolejną część kompleksowych badań, dotyczących wspomnianych wyżej, wybranych gatunków szalwii.

### Literatura:

- 1 Y. Lu, Y. Foo, *Phytochem.* **59** (2002) 117.
- 2 J.B. Walker, K.J. Šytsma, J. Treutlein, M. Wink, *Am. J. Bot.* **91** (2004) 1115.
- 3 M.E. Cuvelier, H. Richard, C. Berset, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 645.
- 4 *Farmakopea Polska VI* Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa 2002

## **Analiza próbek środowiskowych techniką rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej z dyspersją energii**

Katarzyna Siudy, Beata Zawisza, Rafał Sitko

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

Rentgenowska analiza fluorescencyjna z dyspersją energii jako jedna z niewielu metod spektroskopowych pozwala na bezpośrednią analizę elektrody zaraz po procesie elektrolizy. Metoda ta nie wymaga dodatkowych zabiegów analitycznych dzięki czemu jest szybka i tania. Praca ta jest poświęcona opracowaniu metody elektrolitycznego zagęszczania wybranych metali na katodzie.

Układ elektrod użyty w eksperymencie stanowił drucik platynowy jako anoda natomiast jako materiał katody został wybrany grafit, aluminium oraz innowacyjny grafen w postaci nanorurek. Aby zwiększyć wydajność procesu zagęszczania na elektrody nakroplono ciecz jonową w tym przypadku był to 1-butylo-3-metyloimidazoliowy heksafluorofosforan (BMIM-PF<sub>6</sub>).

Metoda elektrolitycznego zagęszczania wymaga zoptymalizowania warunków prowadzenia procesu elektrolizy. W tym celu przeprowadzono szereg doświadczeń, które pozwalały dobrać optymalne pH i objętość roztworu analitu, czas elektrolizy, napięcie i natężenie prądu anodowego, oraz ocenić wpływ jonów przeszkadzających.

Niniejsza praca przedstawia opracowanie szybkiej, taniej i dokładnej metody elektrolitycznego wydzielania śladowych zawartości pierwiastków z wody przy użyciu różnych katod i ich modyfikacji.

# Badania optyczne struktur zol-żelowych domieszkowanych jonami europu

Barbara Szpikowska-Sroka, Bożena Puzio, Lidia Żur, Wojciech Pisarski  
*Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Metoda zol-żel jest niskotemperaturowym procesem otrzymywania szkielek, materiałów ceramicznych oraz kompozytów o wysokim stopniu czystości oraz jednorodności. Z wykorzystaniem tej metody otrzymano struktury zol-żelowe domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$ .

Widma luminescencyjne lantanowców charakteryzują się zawężonymi, o małej szerokości spektralnej, pasmami będącymi wynikiem przejść f-f elektronowych ze stanów wzbudzonych [1-3]. Zarejestrowano widma emisji w zakresie od 450 do 720 nm. W tym zakresie spektralnym zaobserwowano 5 charakterystycznych pasm odpowiadających przejściom  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$  ( $J=0-4$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ :

- ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  przy długości fali 577 nm
- ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  przy długości fali 590 nm
- ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  przy długości fali 611 nm
- ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$  przy długości fali 643 nm
- ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$  przy długości fali 697 nm

Na podstawie intensywności dwóch pasm odpowiadających przejściom  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (linia czerwona) oraz  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  (linia pomarańczowa) obliczono dla otrzymanych struktur współczynniki intensywności luminescencji przejść  $R ({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1)$

Współczynnik R zależy od:

- symetrii jonów
- uporządkowania ośrodka
- stężenia aktywatora
- rodzaju matrycy

W zależności od matrycy szklistej współczynniki R zmieniają się ze zmianą charakteru wiązań występujących między jonami europu a ich najbliższym otoczeniem. Ich wartość wzrasta wraz z lokalną asymetrią oraz udziałem wiązań kowalencyjnych.

Otrzymane struktury poddano obróbce cieplnej w zakresie temperatur 350-800°C. Otrzymano materiały szklano-ceramiczne o odmiennych właściwościach optycznych w porównaniu do wyjściowych szkielek.

Zbadano czasy życia poziomu  ${}^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklek zol-żelowych przed i po wygrzewaniu. Zaobserwowano znaczne wydłużenie czasów życia luminescencji w szklek poddawanych procesowi wygrzewania.

## Literatura

- 1 J. Del-Castillo, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. V. Moshchalkov, V. D. Rodriguez, *J Sol-Gel Sci Technol* **53** (2010) 509-514.
- 2 J. Del-Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, *Optical Materials* **32** (2009) 104-107.
- 3 V.D. Rodríguez, J. Del Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. Torres, J. Peraza *Optical Materials* **29** (2007) 1557-1561.



# Otrzymywanie, fizykochemiczna i chromatograficzna charakterystyka tris-hydroksyfenylokoroli

Marta Stefaniak, Aleksandra Majchrowska

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

W Zakładzie Syntezy Organicznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego od szeregu lat są prowadzone badania w zakresie syntezy porfiryn i metaloporfiryn, jak również poznania wybranych właściwości fizykochemicznych układów czteropirolowych [1-4]. Przedmiotem przeprowadzonych badań był tris-3-hydroksyfenylokorol, tris-4-hydroksyfenylokorol, które były otrzymane w wyniku reakcji odpowiedniego hydroksybenzaldehydu i pirolu w środowisku kwasu octowego. W/w związki nie były wcześniej opisane w literaturze naukowej. Modyfikacja grupy hydroksylowej w omawianych korolach może prowadzić do potencjalnie cennych połączeń szczególnie w terapii PDT oraz dla oznaczeń wybranych metali. Podjęto także próbę syntezy tris-2-hydroksyfenylokorola, która zakończyła się niepowodzeniem w testowanych warunkach. Po przeprowadzeniu reakcji produkty poddano analizie chromatograficznej. Jako fazę stacjonarną zastosowano żel krzemionkowy i fazę RP-18, a jako fazę ruchomą odpowiednio mieszaniny metanol/chloroform oraz metanol/woda w różnych stosunkach objętościowych. Dla otrzymanych związków wykonano także widma absorpcyjne UV VIS, fluorescencji, ESI MS.

## Literatura

- 1 P. Kuś, M. Stefaniak, *Monatshefte für Chemie*, **135** (2004) 509.
- 2 M. Stefaniak, P. Kuś, J. Śliwiok, *Journal of Planar Chromatography (JPC)* **17** (2004) 72.
- 3 M. Stefaniak, *Journal of Planar Chromatography (JPC)* **20** (2007) 361.
- 4 M. Stefaniak, *Acta Chromatographica*, **14** (2004) 165.

# Oznaczanie pierwiastków śladowych w próbkach ciekłych metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii

Anna Tomala, Beata Zawisza, Rafał Sitko

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Spektrometria EDXRF pozwala zidentyfikować i określić stężenie pierwiastków w szerokim zakresie pomiarowym. Badanie nie niszczy próbki, nie jest inwazyjne i wymaga niewielkiego przygotowania próbki, jednakże w przypadku oznaczania pierwiastków śladowych bardzo często wymaga zastosowania procedur zagęszczających.

Celem badań było opracowanie dwóch metod zagęszczania pierwiastków śladowych na specjalnie przygotowanych foliach i ich oznaczenie techniką EDXRF. Jeden sposób polegał na preparowaniu folii zawierających środek kompleksujący z dodatkiem polimeru. Optymalizacja metody polegała na określeniu ilości i stężenia roztworu polimetakrylanu metylu służącego do wytworzenia folii, ilości i rodzaju środka kompleksującego wybrane pierwiastki, jak również warunków prowadzenia ekstrakcji między innymi pH roztworu analitu czy objętości badanej próbki. Druga metoda obejmowała wprowadzenie elementu „zielonej chemii”, a mianowicie opracowanie techniki otrzymywania folii wybranych pierwiastków z chitosanu. Chitosan jest substancją, która znajduje się w szkielecie skorupiaków i ścianach grzybów. Jest on używany w operacjach plastycznych, farmacji oraz w leczeniu niewydolności nerek. W praktyce okazał się bardzo skuteczny w leczeniu otyłości ze względu na jego zdolności blokowania wchłaniania tłuszczów i cholesterolu. Chitosan w chemii analitycznej stosowany jest głównie ze względu na obecność dwóch rodzajów grup funkcyjnych grupę aminową i grupę hydroksylową. Wykazuje potencjał w adsorpcji metali ciężkich. A co najważniejsze jest nieszkodliwy dla środowiska naturalnego, ponieważ jest całkowicie biodegradowalny. Optymalizacja metody obejmowała między innymi: pH roztworu analitu, ilości chitosanu potrzebnego do zagęszczenia wybranych pierwiastków śladowych i sporządzenia folii, czas gotowania chitosanu w celu jego aktywacji i czas stabilizacji próbki. Na rysunku 1 przedstawiono strukturę chemiczną chitosanu.

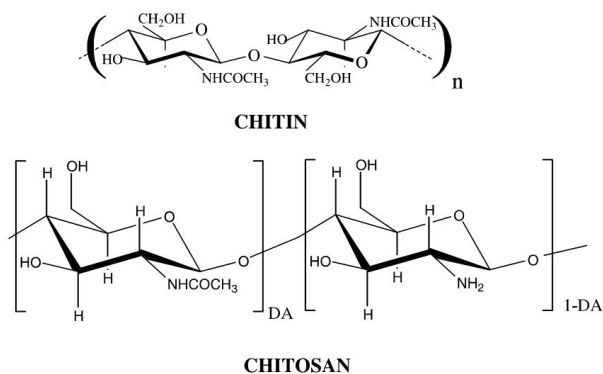


Fig. 1. Chemical structure of chitosan (DA is the degree of acetylation). [1]

## Literatura

- 1 Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A., El Meray M., *European Polymer Journal* **38** (2002) 1524.

# Dobór metody analitycznej do oznaczenia stężenia nadtlenków lipidowych w surowicy szczurów

Jolanta Zalejska-Fiolka

Zakład Biochemii Ogólnej Katedry Biochemii w Zabrze SUM w Katowicach

Tłuszcze obecne w produktach spożywczych, stanowią podstawowe źródło energii oraz materiałów budulcowych, z których organizm czerpie składniki do biosyntezy związków biologicznie czynnych oraz strukturalnych. Ze względu na budowę, tłuszcze ulegają procesowi utleniania, co powoduje niepożądane zmiany ich właściwości biologicznych oraz wartości żywieniowych.

Wolnorodnikowy proces utleniania kwasów tłuszczowych obecnych w tłuszczach, w którym powstają nadtlenki tych związków nazywamy peroksydacją lipidów. Produkty peroksydacji lipidów wykazują działanie niekorzystne na organizm. Modyfikują właściwości fizyczne błon komórkowych, reagują z grupami tiolowymi białek, zmieniają właściwości antygenowe białek, hamują aktywność układów enzymatycznych, czy też są czynnikami rozprzegajającymi fosforylację oksydacyjną w mitochondriach [1]. Zagadnienie badania reakcji utleniania tłuszczów naturalnych a szczególnie olejów jadalnych jest przedmiotem wielu uzasadnionych badań z uwagi na właściwości biologiczne omawianych tłuszczów. Ocena zawartości nadtlenków lipidowych w surowicy krwi szczurów utrzymywanych na diecie wysokotłuszczowej może natomiast stanowić cenną informację o szybkości i intensywności przebiegu reakcji utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody oznaczania stężenia nadtlenków lipidowych w surowicy krwi szczura. Zmodyfikowano warunki oznaczania stężenia nadtlenków metodą spektrofotometryczną [2]. Przedstawiona praca stanowi wycinek badań nad wpływem spożywania wybranych olejów na metabolizm organizmów żywych (króliki, szczury).

## Literatura

- 1 J. Zalejska-Fiolka. Praca doktorska Ocena przeciwutleniających właściwości wybranych substancji naturalnych w olejach roślinnych. SUM, Katowice, (2002)
- 2 E. Södergen, J. Nourooz-Zadeh, L. Berglund, B. Vessby, Re-evaution of the ferrous oxidation in xylenol orange assay for the measurement of plasma lipid hydroperoxides, *J. Biochem. Biophys. Methods*

# Właściwości optyczne szkieł i układów szklano – ceramicznych domieszkowanych jonami $\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Dy}^{3+}$ stosowanych jako sondy spektroskopowe

Lidia Żur<sup>1</sup>, Joanna Pisarska<sup>2</sup>, Wojciech Pisarski<sup>1</sup>

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

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

Szklą oraz materiały szklano-ceramiczne aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  pełnią ważną rolę sond spektroskopowych, wskazujących korelacje między strukturą materiału a jego luminescencją [1] oraz emitują światło w zakresie widzialnym.

W układach domieszkowanych jonami europu stosunek intensywności przejść pasma czerwonego ( $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ) do pasma pomarańczowego ( $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ ) określany jest jako współczynnik intensywności fluorescencji R.

W przypadku zastosowania jako domieszki jonów  $\text{Dy}^{3+}$  [2] mówi się o współczynniku Y/B, który charakteryzuje stosunek intensywności przejść  $^4\text{F}_{9/2}\text{--}^6\text{H}_{13/2}$  (linia żółta) do  $^4\text{F}_{9/2}\text{--}^6\text{H}_{15/2}$  (linia niebieska). Wysoka wartość współczynników R i Y/B informuje o lokalnej asymetrii oraz o dużym udziale wiązania o charakterze kowalencyjnym pomiędzy jonami ziem rzadkich, a jego najbliższym otoczeniem. Na wartość współczynników R i Y/B zasadniczo wpływają:

- symetria jonów
- uporządkowanie ośrodka
- stężenie aktywatora
- rodzaj matrycy

Obróbka cieplna szkieł prowadzi do otrzymywania materiałów szklano – ceramicznych. Badania jednoznacznie wykazały zmianę właściwości optycznych w wyniku przemiany szkła w materiał szklano – ceramiczny [3]. Bezpośrednie otoczenie domieszki optycznie aktywnej uległo zmianie. W wyniku tej przemiany część jonów  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  lub  $\text{Dy}$ ) została rozproszona w fluorkowej fazie krystalicznej  $\beta\text{-PbF}_2$ . Zwiększony udział wiązań jonowych oraz uporządkowanie otoczenia wokół jonów lantanowców spowodowało zmianę (redukcję) wartości parametrów R ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz Y/B ( $\text{Dy}^{3+}$ ).

## Literatura

- 1 W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloy. Compd.* **484** (2009) 45-49.
- 2 J. Pisarska, L. Żur, W.A. Pisarski, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011 (w druku).
- 3 J. Pisarska, L. Żur, W.A. Pisarski, *J. Mol. Struct.*, 2011 (w druku).