

SK96K 0086

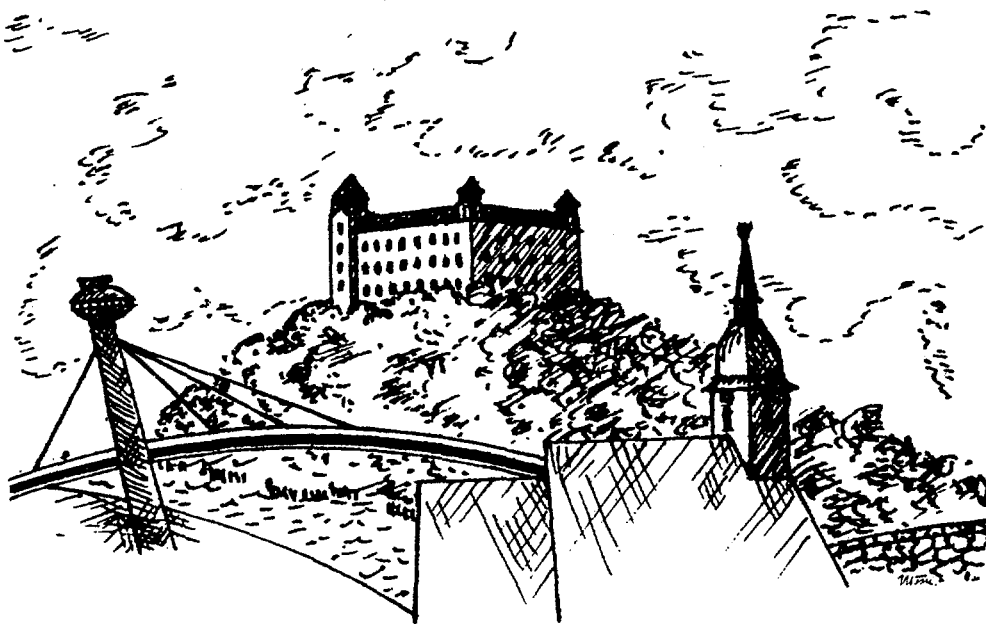
INIS-mf--14913



SK96K0086

# 49. ZJAZD CHEMICKÝCH SPOLOČNOSTÍ

## ZBORNÍK PRÍSPEVKOV



BRATISLAVA, 4. - 7. SEPTEMBER 1995

VOL 20 N 02

**Zjazd chemických spoločností**

**Zborník  
príspevkov  
②**

**Sekcie C, D, E, F, G, H**

**BRATISLAVA**

**4.-7. septembra 1995**

## Mechanism and inhibitors of protein biosynthesis

Mathias Sprinzl

Laboratorium für Biochemie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Federal Republic of Germany, Tel. +49 921-55-2420, Fax +49 921 55-2432

### Introduction

Proteins are polymers consisting of twenty proteinogenic amino acids connected by peptide bonds. The extreme variability of the naturally occurring polypeptides is due to sequence variations of polypeptide chains which can be several hundreds of amino acids long. In turn, the sequence of amino acids determines the protein folding, its tertiary structure and function. Biosynthesis of proteins is a highly regulated process. The controlled expression, transport, modification and degradation of proteins in the living cell determines the cell development, differentiation, growth and cell death. Protein biosynthesis is also a target of specific inhibition by antibiotics several of which, like streptomycin, tetracycline or chloramphenicol are being used as drugs in medicine.

The study of protein biosynthesis attracted considerable attention of researchers in the past three decades. Apart from theoretical questions regarding the mechanism, evolution and function, protein biosynthesis also has significant practical implications. Proteins can be used as chemical reagents, analytical tools or specific drugs, and consequently their production *in vivo* as well as *in vitro* is an important task in biotechnology. Although the synthesis of a peptide bond is a relatively simple chemical reaction, consisting of a nucleophilic attack of an amino group to the activated carbonyl group, the biosynthesis of proteins in the cell is a most complicated biochemical process. About 70 different nucleic acid molecules and up to 100 proteins participate in the synthesis of a polypeptide, even in a most simple bacterial cell.

The protein biosynthesis occurs on ribosomes. The bacterial ribosomes are large ribonucleoprotein complexes of a molecular mass of about  $2.7 \times 10^6$  Da. Ribosomes bind the messenger RNA (mRNA) and two transfer RNA (tRNA) molecules carrying the activated amino acid or the growing peptide chain, respectively. The nucleotide sequence of a messenger RNA is translated into a protein sequence by permitting the formation of a new peptide bond only in a proper order of amino acids which is defined by mRNA sequence, in which three consecutive nucleotides are coding for a particular amino acid in the protein. The tRNA fulfils here a dual function. It serves as a carrier of "activated" amino acid and at the same time as a translator recognizing the particular triplet-codon of the mRNA. In order to achieve a precise translation, the recognition of the codon by specific aminoacyl-tRNA must be chemically coupled with the signal allowing the aminoacyl incorporation into the growing polypeptide chain.

The precision of protein synthesis is extremely high. It was estimated that only about one incorrect aminoacyl residue is incorporated into polypeptide chain during 10,000 elongation cycles. How is this high fidelity achieved when amino acids which are so structurally similar as e.g. valine and isoleucine or serine and threonine have to be distinguished? In addition, the thermodynamic differences between the correct and nearly correct codon-anticodon interaction often depend only on the presence or absence of a single hydrogen bond. How is this weak triplet-triplet interaction amplified to achieve error-free protein synthesis? Clearly, detailed information about the mechanism of translation is needed to explain these questions. Moreover, in nature absolute fidelity is not the ultimate goal. Important biochemical processes as e.g. suppression of nonsense codons, incorporation of the rare amino acid, selenocystein, or replication of viruses, require a programmed misreading of the genetic information (1).

The research in our laboratory is concentrated on mechanistic and structural studies of ribosomal decoding and coupled peptide bond formation. The elongation factor Tu (EF-Tu) plays a central role in this. EF-Tu is a protein which promotes the binding of aminoacyl-tRNA (aatRNA) to codon-programmed ribosomes during polypeptide chain elongation. In this process, EF-Tu interacts sequentially with GTP, aminoacyl-tRNA, ribosomes, GDP and elongation factor Ts (EF-Ts). EF-Tu belongs to a class of regulatory GTPases which includes translational factors, signal transducing proteins, and proteins of ras gene family. The GTPases function by switching between a GTP-bound "signal on" active conformation and a GDP-bound "signal off" inactive conformation. Within this regulatory cycle EF-Tu controls the rate and fidelity of amino acid incorporation into growing polypeptide. In its active, GTP-form, it binds aminoacyl-tRNA and transports it to ribosomes. Correct codon-anticodon interaction contributes the signal for turning on the GTPase activity and EF-Tu·GDP is formed. This complex dissociates from ribosomes and remains inactive in binding aminoacyl-tRNA, until it is again activated by elongation factor Ts (EF-Ts). EF-Ts accelerates the GDP dissociation and facilitates the GTP binding. The formed EF-Tu·GTP then enters the new elongation cycle. In this way EF-Tu functions as a tact-giving element controlling the rate and the fidelity of translation. In order to understand the molecular basis of its function, we must determine the structures of EF-Tu and its complexes with GTP, GDP, aminoacyl-tRNA, EF-Ts and ribosomes. This is the central theme of the research conducted in our laboratory.

We determined the structure of EF-Tu isolated from an extreme thermophilic bacterium *Thermus thermophilus* in its active GTP-conformation (2). This organism was selected since it provides thermostable proteins suitable for crystallisation and x-ray structure analysis. *T. thermophilus* EF-Tu was successfully overproduced in *E. coli*, and a protein with a homogenous sequence was isolated (3). An *in vitro* comparison of biochemical properties and thermostability of genetically engineered EF-Tu did not reveal any differences with EF-Tu isolated from *T. thermophilus* cells.

EF-Tu consists of three domains. The GTPase activity is located in domain I. Domains II and III, as compared to domain I, are smaller structural units and were identified as a part of the tRNA binding surface (2), the site interacting with EF-Ts (4) and as a binding site for the antibiotic kirromycin (5). Crystals of *E. coli* EF-Tu·GDP were also obtained and its three-dimensional structure at 2.6 Å resolution was determined (6). This now allows the comparison of the GDP-bound inactive and the GTP-bound active form structures and reveals an extremely large conformational change during the functional cycle of EF-Tu. The

domains II and III move as a compact structural unit by almost 40 Å, comprising about 1/3 of the molecule size (2). Interactions, mainly those between domains I and III, stabilise the structure of EF-Tu·GDP, whereas the interactions between domains I and II as well as I and III exist in the EF-Tu·GTP. In the EF-Tu·GTP structure a binding cleft for aminoacyl-tRNA is formed, which does not exist in EF-Tu·GDP. Our structure-derived understanding of the interdomain interactions for the regulation of EF-Tu activity now explains the mechanism of two specific inhibitors of protein biosynthesis interacting with EF-Tu, the antibiotics kirromycin (5) and pulvomycin (7).

The functional role of single amino acid residues in EF-Tu in stabilization of structure, mechanism of GTP hydrolysis and interaction with ligands, antibiotics and macromolecular partners is being studied by structure-based site directed mutagenesis, NMR-spectroscopy and biochemical methods. The GTPase is regulated by an ribosome-interacting effector region, which is located in the domain I. The catalysis of GTP hydrolysis occurs by an activation of a protein-bound water molecule, probably under participation of a histidine residue, which is connected to an aspartic acid by a hydrogen bond. The architecture of this catalytic triad is similar to serine proteases, esterases and other hydrolytic enzymes. EF-Tu is, however a special case. The amino acid residues of the triad are significantly displaced and their correct, catalytically competent, alignment is dependent on the activation of GTPase during interaction with ribosomes. This represents a model for a molecular switch mechanism required for regulatory function of this GTPase (2).

The aminoacylation of the tRNA is an important requirement for the formation of ternary complexes between tRNA, EF-Tu and GTP. The binding affinity of tRNA for EF-Tu increases by more than 100,000 fold when the amino acid is attached by an ester bond to its 3'-terminal adenosine (8). Since the 3'-terminal ribose of tRNA possesses two hydroxyl groups, the question about the activity of the 2'- and 3'-positional isomers of aminoacyl-tRNA during protein biosynthesis arose. Several aspects of this question could be clarified by using deoxy analogues of aminoacyl-tRNA in which the aminoacyl residue could not migrate between the vicinal hydroxyl groups (9). It was unambiguously established that the aminoacyl-group is donated from the 3'-position of the terminal adenosine of A-site bound aminoacyl-tRNA and accepted by the 3'-attached peptidyl residue of the P-site-bound peptidyl-tRNA (10). However, the absence of the 2'-hydroxyl group on the 3'-terminal ribose of phenylalanyl-tRNA prevented the synthesis of poly(U)-coded poly-phenylalanine. Thus the cis-diol function, to which the amino acid is normally attached is required for protein biosynthesis (11). NMR studies on <sup>13</sup>C-labelled valine-tRNA in complex with EF-Tu revealed that the aminoacyl residue is forming an orthoester structure located between the two hydroxyls of the terminal adenosine (12). This structure, the formation of which is sensitive to mutations or modifications in the effector region of domain I, explains the mechanism of protection of aminoacyl-tRNA from spontaneous hydrolysis by EF-Tu and provides an explanation for a long-known, but mechanistically not understood, inhibition of ternary complex formation by protease inhibitor, N-tosyl-L-phenylalanyl chloromethyl ketone.

The orthoester structure of aminoacyl-tRNA is possibly also formed when this is bound to the ribosomal A-site. Although there is no structural evidence for such a structure available yet, there are several indications which make this structure plausible. The antibiotic chloramphenicol, the structure which has been known for almost fifty years, can be considered as an analogue of an A-site bound peptidyl-tRNA, a product of

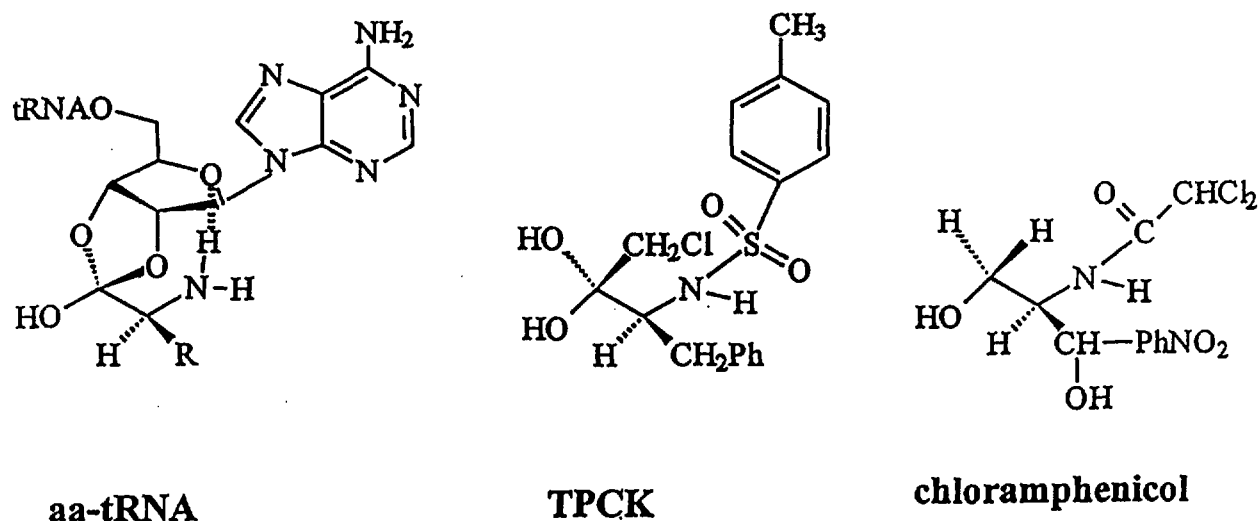


Figure 1. Structures of aminoacyl-tRNA with the orthoester-like attachment of amino acids on the 2'- and 3'-hydroxyl groups of the terminal adenosine (a), N-tosyl-L-phenylalanine chloromethyl ketone and chloramphenicol.

transpeptidylation reaction, in which an orthoester-attachment to the cis-diol function of tRNA is postulated (figure). This intermediate explains not only why the chloramphenicol inhibits the peptidyl transferase reaction, but also provides information about a possible mechanism of peptide bond formation. In order to allow the nucleophilic attack of the amino group of aminoacyl-tRNA on the carbonyl group of peptidyl-tRNA, the primary amino group must be correctly sterically oriented. This can be facilitated by formation of  $sp^3$  hybridized carbon on the aminoacyl residue of the aminoacyl-tRNA. An attractive model for such a reaction includes the involvement of the free 2'-hydroxyl of the peptidyl-tRNA. Thus the peptidyl-tRNA itself provides the function needed for peptide bond formation. This model, compatible with the observed activity of different aminoacyl-tRNA analogues (9, 10, 11), provides explanation for the inhibitory activity of chloramphenicol and explains how protein biosynthesis could evolve on the bases of the RNA world (13).

## References

1. Gesteland, R.F., Weiss, R.B., & Atkins, J.F. (1992) Recoding: reprogrammed genetic decoding. *Science* 257, 1640-1641.
2. Berchtold, H., Reshetnikova, L., Reiser, C.O.A., Schirmer, N.K., Sprinzl, M., & Hilgenfeld, R. (1993) Crystal structure of active elongation factor Tu reveals major domain rearrangements. *Nature* 365, 126-132.
3. Ahmadian, M.R., Kreutzer, R., & Sprinzl, M. (1991) Overproduction of the *Thermus thermophilus* elongation factor Tu in *Escherichia coli*. *Biochimie* 73, 1037-1043.
4. Peter, M.E., Reiser, C.O.A., Schirmer, N.K., Kiefhaber, T., Ott, G., Grillenbeck, N.W., & Sprinzl, M. (1990) Interaction of the isolated domain II/III of *Thermus thermophilus* elongation factor Tu with the nucleotide exchange factor EF-Ts. *Nucleic Acids Res.* 18, 6889-6893.
5. Mesters, J.R., Zeef, L.A.H., Hilgenfeld, R., de Graaf, J.M., Kraal, B., & Bosch, L. (1994) The structural and functional basis for the kirromycin resistance of mutant EF-Tu species in *Escherichia coli*. *EMBO J.* 13, 4877-4885.
6. Kjeldgaard, M. & Nyborg, J. (1992) Refined structure of elongation factor EF-Tu from *Escherichia coli*. *J. Mol. Biol.* 223, 721-742.
7. Zeef, L.A.H., Bosch, L., Anborgh, P.H., Cetin, R., Parmeggiani, A., & Hilgenfeld, R. (1994) Pulvomycin-resistant mutants of *E. coli* elongation factor Tu. *EMBO J.* 13, 5113-5120.
8. Janiak, F., Dell, V.A., Abrahamson, J.K., Watson, B.S., Miller, D.L., & Johnson, A.E. (1990) Fluorescence characterization of the interaction of various transfer RNA species with elongation factor Tu·GTP: evidence for a new functional role for elongation factor Tu in protein biosynthesis. *Biochem.* 29, 4268-4277.
9. Chládek, S. & Sprinzl, M. (1985) The 3'-end of tRNA and its role in protein biosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 24, 371-391.
10. Wagner, T., Cramer, F., & Sprinzl, M. (1982) Activity of 2' and 3' isomers of aminoacyl transfer ribonucleic acid in the *in vitro* peptide elongation on *Escherichia coli* ribosomes. *Biochem.* 21, 1521-1529.
11. Wagner, T. & Sprinzl, M. (1983) Inhibition of ribosomal translocation by peptidyl transfer ribonucleic acid analogues. *Biochem.* 22, 94-98.
12. Förster, C., Limmer, S., Zeidler, W., & Sprinzl, M. (1994) Effector region of the translation elongation factor EF-Tu·GTP complex stabilizes an orthoester acid intermediate structure of aminoacyl-tRNA in ternary complex. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91, 4254-4257.
13. Gilbert, W. (1986) Origin of life: The RNA world. *Nature* 319, 618.

## INFORMAČNÍ SYSTÉMY PRO ASANACI CHEMICKÝCH NEHOD MIMO VÝROBNÍ PODNIKY

Jozef Horák

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemickotechnologická,  
Technická 5, 166 28 Praha 6

Nehody a havárie s účastí chemických látek mimo výrobní podniky chemického průmyslu jsou nebezpečné tím, že při nehodě nejsou často přítomni specialisté, schopní rozhodnout jak postupovat při jejich likvidaci. Proto byla v mnoha státech vytvořena centra udržující nepřetržité služby, která na telefonickou žádost poskytnou tyto služby:

- informaci o vlastnostech daného výrobku,
- vyrozumění výrobce nebo přepravce,
- spojení se specializovanými zásahovými jednotkami,
- spojení se specialisty, např. největším výrobcem látky,
- informování nemocnice o účincích látek, případně spojení se specialisty jiných nemocnic.

Základem činnosti center jsou Bezpečnostní datové listy (MSDS Material Safety Data Sheet), soubory informací předepsané struktury, které je výrobce povinen pro svoje výrobky zpracovat: Identifikace látky a podniku. Složení. Označení nebezpečí. Pokyny pro první pomoc, pro případ požáru. Opatření v případě úniku. Manipulace a skladování. Kontrola expozice, osobní ochrana. Fyzikální a chemické vlastnosti. Stabilita a reaktivita. Toxikologické informace. Ekologické informace. Informace o zneškodňování. Informace pro přepravu. Informace o právních předpisech.

Bezpečnostní datové listy je možné získat od firem, jsou vydávány knižně, pro účely výuky jsou přístupné i v počítačové síti. Projekt MSDS Central<sup>SM</sup> má v USA umožnit přístup k datovým listům v režimu on-line, na magnetické pásce, disketě či CD-ROM.

Největším informačním centrem ve světě je CHEMTREC (Chemical Transportation Emergency Center), centrum zřízené CMA (Chemical Manufacturers Association) v USA. Je vybaveno počítačovou knihovnou MSDS (vedle nich má i rozsáhlou knihovnu a sbírku odborné literatury). Základním komunikačním prostředkem je telefon, jehož prostřednictvím se na středisko obracejí zájemci o pomoc. V roce 1990 byl instalován systém schopný uchovávat 14,4 milionů stran textu. Vyhledávací systém umožňuje najít odpovídající bezpečnostní datový list během několika sekund. Současný počet bezpečnostních datových listů v databázi se blíží 1500000. V roce 1991 bylo asi 7000 žádostí o informaci spojeno s nehodami, nejčastější dotazy byly spojeny s kamionovou dopravou, nejběžnějším objektem nehody byl 55 galonový sud. Středisko CHEMTREC má pro havarijní případy mimo USA telefonní číslo 202-483-7616.

Jeden z nejúčinnějších prostředků, které zrychlily a zjednodušily poskytování informace byl FAX. Faxem je možné poslat na místo nehody kopii bezpečnostního datového listu během několika minut. V některých případech se odesílá větší počet datových listů, např. není-li přesně určeno, o jakou látku se jedná.

Poděkování: Výzkum je podporován Ministerstvem Životního prostředí, označení grantu: GA/611/94

# V Ě D A A E T I K A

## aneb

### E T I C K É P R O B L É M Y V Ě D E C K É P R Á C E

Josef Loub .

Katedra anorganické chemie PřF UK, Hlavova 8/2030, 12840 Praha 2

Tato úvaha není motivována tím, že by byla nějaká bezprostřední krize v etickém chování vědců, ale tím, že zachovávání etických standardů je životně důležité pro celé vědecké podnikání. (Parafráze jedné věty z<sup>1</sup>.) Je nejenom výhodné ale téměř nutné vyjasnit si na začátku některé pojmy, které budou dále užívány.

#### 1. Věda

Základním předpokladem úvahy je uznání, že jsme schopni něco poznat a že toto naše poznání může odpovídat skutečnosti. Pravda je pak výpověď shodující se s naším poznáním a se skutečností. Z praktického hlediska je pravda "dvoudílná": skládá se z poznání shodného se skutečností a z výpovědi shodné s poznáním. Pokud mé poznání se neshoduje se skutečností, dopouštím se chyby (o které ale nevím). Pokud má výpověď se neshoduje s poznáním, dopouštím se lži. Lež je vědomé tvrzení opaku poznání, je opakem pravdy.

Věda jsou uspořádané pravdy získané pozorováním a/nebo uvažováním a ověřené pozorováním a/nebo uvažováním, jinými slovy věda je soustava pravd a ověřitelných hypotéz (teorií). Synonymem vědy je základní výzkum.

Činnost, kterou se dělá věda, se nazývá vědeckou prací. Cílem vědy (vědecké práce) je získat a uspořádat vědecké pravdy. Vědeckou pravdu (a pravdu vůbec) je možno považovat za takovou hodnotu, že je dostatečným důvodem existence vědy i finanční podpory vědy.

Věda se liší od výzkumu: cílem výzkumu není vědecká pravda, ale získání

využitelného výsledku. Ještě více se od vědy liší vývoj, který je ještě těsněji spjat s výrobou. Věda nepředpokládá automatické praktické využití zjištěných pravd, to je záležitostí výzkumu.

## 2. Etika

Jak plyne z hlavního nadpisu, jedná se zde o etiku zúženou na jednu oblast lidské činnosti. Taková etika se nazývá profesní (stavovská, praktická). Profesní etika jsou dohodnutá pravidla jednání skupiny lidí umožňující soužití (spolupráci) těchto lidí a upravující vztahy k ostatním lidem. Dohoda těchto pravidel bývá založena na různých znalostech, vědách, zvycích, filozofiích, náboženstvích a pod.

Etika vědy by měla platit pro všechny vědce, ale zároveň je podmnožinou etiky státu, ve kterém vědci žijí. Je zřejmě rozdíl mezi profesní etikou vědce a profesní etikou diplomata, etikou ekonoma a pod.

Tím, že uznáme etiku, máme dohodnutá pravidla jednání a je možno hodnotit, zda a jak jsou tato pravidla dodržována. Tím se dostáváme k hlavní části úvahy – ke konfrontaci vědecké práce a etiky.

## 3. Některé problémy

1. Může být nějaká věda špatná sama o sobě? Odpověď na takovou otázku je výhodnější převést na odpověď na otázku "Může být předmět nějaké vědy špatný?" Odpověď na tuto otázku by byla "ano". Odpověď je možno ilustrovat tímto příkladem: studium dráhy letu kulky z bodu A do bodu B je eticky indiferentní, pokud se mezi těmito body nenachází člověk. Pokud by tomu tak bylo, pak předmět této "vědy" a tato "věda" by byly špatné.

2. Mezi etapy vědecké práce patří vlastní práce (a), ukončení práce (b) a publikování (c). Ad a): je dobré nezapomínat, že veškerá experimentální data jsou zatížena jistou odchylkou (mají určitý interval spolehlivosti – s odchylkami je nutno se smířit, chyb jsme povinni se vystříhat) a že všechny hypotézy (teorie) mají jistá omezení. Pokud se překročí tato omezení, můžeme se dopustit omylů. Ad b): někdy může být dosti těžké

ukončit práci – a ukončená práce neznámá, že je dokončená. Základní podmínkou, která musí být splněna při ukončení práce, je reprodukovatelnost experimentu, experimentálních dat. Ad c): publikovat je povinnost, bez publikování není vědecké práce. Důvodem publikování by však neměl být jenom "the publish or perish complex". Etickým problémem může být, v jakém časopise publikovat a proč, koho uvádět jako spoluautora /spoluautory a proč, komu poděkovat a proč (jednotlivcům, organizacím, grantovým agenturám, nadacím a pod.). Rovněž doba trvání sepsávání publikace při více autorech může být etickým problémem.

3. Není obtížné představit si publikaci, která je množinou dat/informací, doufejme, že pravdivých. Je množina těchto dat vědecká pravda? Kdy přechází množina dat ve vědeckou pravdu? Vědecká pravda je pravděpodobně více než tato množina.

4. Cílem vědy je získat vědeckou pravdu a tedy etickou povinností vědce je hledat tuto pravdu. Pokud tuto svoji povinnost splní, nelze mít proti němu v tomto bodě námitky. Proč ale vědci někdy plní tuto svoji povinnost velmi horlivě? Proto, aby sloužil lidstvu (obecné dobro), aby se uživil (více či méně dobře či špatně), aby se seberealizoval, aby se proslavil nebo z jiných důvodů či ze směsi různých důvodů? Odpovědi na tyto otázky vedou jednak na jiné pole než etické, jednak k některým prohřeškům proti etice.

5. Nejzávažnější prohřešky proti etice vědecké práce jsou tyto: a) podvody: to, co se vydává za fakta získaná experimentem nebo pozorováním, jsou ve skutečnosti hodnoty vymyšlené nebo upravené, b) plagiátorství: krádež cizích výsledků a vydávání těchto výsledků za vlastní (k tomu vede dosti často snaha o získání priority), c) šarlatánství: předstírání dovedností a schopností, které ve skutečnosti dotyčný nemá.

6. Některým prohřeškům by mohla zabránit eticky prováděná kontrolní činnost ostatních vědců. Většinou je jen otázkou času, kdy se k této kontrolní činnosti dostane velmi mnohý. Jde o recenze, oponentury, evaluace atd. publikací, grantů a pod. Mnohým prohřeškům by bylo zabráněno, kdyby tato kontrolní činnost byla prováděna pravdivě a pečlivě lidmi, kteří jsou k tomu způsobilí, nepěstoval se "jánabráchysmus" atd.

7. Je vědec zodpovědný za svoji práci (i kontrolní) a za předvídatelné využití svých výsledků své vědecké práce? Je, a to jak v dobrém tak ve špatném smyslu. Při jakékoliv práci je třeba počítat s riziky, jinak by se ze strachu nemuselo dělat vůbec nic. A zneužít je možno vše. Rozhodně by se mělo dělat vše, co se má dělat, nemusí se však dělat vše, co je možné a ne vždy se snažíme vědět, co bychom měli dělat. Žádné gremium ani etická komise nezabaví vědce osobní odpovědnosti. Pro vědu je nevýhodné, že negativní důsledky zneužití konkrétního vědeckého výsledku se připisují na negativní konto vědy jako takové.

8. Velkým problémem je vztah vědy a ekonomiky: jak drahá je vědecká pravda? kolik stojí vědci daňového poplatníka? co mu za jeho peníze dávají? Náklady na získávání vědeckých pravd se většinou dají vyjádřit kvadratickou parabolou  $y=ax^2+b$ , kde  $y$  je osou paraboly a osou nákladů,  $x$  je osou pravd a  $a, b$  jsou konstanty. Jen nedaleko od počátku je závislost pseudolineární, později je pravda většinou stále dražší. Je eticko-ekonomickou otázkou, kam až jít v hledání pravdy, kolik stojí další informace nebo jejich upřesnění. Výše řečené platí však i pro lež.

9. Společnost/stát obvykle dává na vědu tolik peněz, kolik si společnost cení vědeckou pravdu. V současné době si společnost mnoho necení ani pravdu "praktickou", kdy její opak — lež — má často bezprostřední negativní ekonomické důsledky. Proto se nedá očekávat žádná velká štědrost společnosti vůči vědecké pravdě. Z toho mimo jiné plyne nutnost vědců informovat společnost o výsledcích svých prací, o objevených pravdách, a to způsobem srozumitelným i nevědcům, laikům. Že tato kvalitní osvětová činnost je možná, viz přílohy typu Wissenschaft, Science v některém denním tisku nebo týdenících. Možná, že některé chyby společnosti plynou z toho, že vědci zanedbali tuto osvětovou činnost.

10. Mezi etické problémy nepochybně patří konfrontace zájmů vědců se skutečnými potřebami většiny lidstva. Dá se říci, že lidi/veřejnost zajímají na vědě dvě věci: její využitelnost a odpověď na otázky, které se nazývají filozofické.

#### 4. Závěr

Pokud se někdo domníval, že uslyší etické desatero vědce, může být zklamán nebo

naopak potěšen. Neznám žádné takové publikované desatero. Byly ale publikovány kupř. dosti podrobné etické směrnice pro publikování v časopisech Americké chemické společnosti<sup>1</sup> a jsou známy etické kodexy lékařů, sester, pacientů a pod.<sup>3</sup>. V nedávné době vyšly dvě práce zabývající se eticko–pedagogickými problémy vědecké práce<sup>4,5</sup>.

Možná, že se někomu zdá, že předložené je příliš černobílé a že život je šedivý. Šedivé vidění je možno připustit v případě kritiky jiných, ale ve vlastním rozhodování je velmi obtížné ho připustit: buď jsem něco vykonal nebo nevykonal, buď jsem to udělal tak nebo onak. Vědomě a dobrovolně zde není použito pojmů morálka a svědomí. Ne že by tyto věci neexistovaly, ale patří do jiné kategorie. V hodnocení platí: zákon < etika < morálka < svědomí.

Snaha o nalezení vědeckých pravd je jistě úctyhodná. Ale bez vědomostí o tom, proč a jak máme vůbec žít, je tato snaha nicotná až směšná. Vědomosti o smyslu života nám nedá věda. Ta nám může říci, co můžeme, ale ne, co bychom měli. Tyto vědomosti musíme hledat jinde. Jinak se můžeme stát i vězni své vlastní vědy.

#### Literatura

1. Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research. Chemical Reviews 94, 5A (1994).
2. Lüst R.: Mitteilungen der A. von Humboldt–Stiftung 1990, 3.
3. Haškovcová H.: Lékařská etika. Galén, Praha 1994.
4. On Being a Scientist. Responsible Conduct in Research. Committee on Science, Engineering, and Public Policy. National Academy Press, Washington, D.C. 1995.  
Přístup přes Internet via Word Wide Web: <http://www.nas.edu>, via Gopher: <gopher.nas.edu>, via FTP: <ftp.nas.edu>.
5. Beck M. T., Kauffman G. B.: J. Chem. Educ. 71,922 (1994).



Sekcia

# **Fyzikálna chémia**

CO A JAK LZE ZÍSKAT Z VODIVOSTNÍCH MĚŘENÍ ROZTOKŮ  
JEDNOMOCNÝCH IONTŮ V ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDLECH

Eva Fischerová, Libor Reichstädter<sup>a</sup>, Oldřich Fischer<sup>a</sup>

a) Katedra teoretické a fyzikální chemie MU, Kotlářská 2, 602 00, Brno, ČR.

Stále je aktuální problém, jak se ionty chovají v rozpouštědle, jak ovlivňují strukturu rozpouštědla a jaké jsou jejich vzájemné interakce. Pro svou práci jsme si zvolili jako rozpouštědlo 2-butanon. Jeho poměrně nízká permitivita ( $\sim 18$ ) zajišťuje, že jeho elektrostatické interakce (síly dlouhého dosahu) jsou značné, takže je možné je počítat s dostatečnou přesností. Permitivita rozpouštědla však není tak nízká, aby se tvořily vyšší celky jako jsou trojné a kvadrupólové iontové asociáty, které by znesnadňovaly postup výpočtu.

V tomto rozpouštědle jsme měřili konduktivitu devíti 1-1 elektrolytů, které obsahovaly jen dva druhy poměrně velkých aniontů s malou solvatací, tj. chloristany a tetrafenylboráty. Soli těchto aniontů tvořily jednak kationty s malými krystalografickými poloměry ( $\text{Li}^+$  a  $\text{Na}^+$ ), jednak rozměrné tetraalkylamoniové kationty. Koncentrace elektrolytů byly v rozsahu  $5 \times 10^{-5}$  až  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , rozmezí teplot od  $-35^\circ$  do  $+25^\circ \text{C}$ .

Cílem bylo získat jednak transportní veličiny, z nichž lze pak vypočítat, konkrétně z mezních iontových vodivostí při mezním zředění, hydrodynamické poloměry příslušných iontů. Poloměry je možné snadno stanovit u velkých iontů (jako jsou tetraalkylamonné) za použití Stokesova vztahu. Přínosem byl Stokesův vztah korigovaný empirickým členem na tzv. dielektrickou frikci. Problémem jsou malé ionty (poloměr kolem  $1 \text{ \AA}$ ), u nichž se uplatňuje silná solvatace. V těchto případech se nám osvědčila Hubbard-Onsagerova teorie, která

vedle hydrodynamické frikce uvažuje jako rovnocennou složku dielektrickou frikci způsobenou rozdílem permitivit uvnitř rozpouštědla a v solvatačné sféře, jakož i relaxační dobu molekul rozpouštědla. Výsledkem je hydrodynamický poloměr solvatovaného iontu na jedné straně a krystalografický poloměr iontů jakožto zůstatek po odstranění vlivu hydrodynamické a dielektrické frikce.

Teplotní závislosti limitních iontových vodivostí pro všechny studované ionty jsou stejné a navíc totožné s teplotní závislostí fluidity rozpouštědla. Z těchto závislostí je možné vypočítat aktivační entalpii transportního procesu, která je charakteristická pro dané rozpouštědlo a nezávisí na kvalitě elektrolytu. To je důležitý poznatek pro mechanismus vodivostního transportu, vyžadujícího uvolnění místa pro migrující ion přemístěním molekuly rozpouštědla.

Současně s limitní molární vodivostí lze z vodivostních dat získat i důležitou termodynamickou veličinu jakou je asociační konstanta a navíc i rozměry iontového páru ( vzdálenost středů opačně nabitých iontů). Z hodnot asociačních konstant a jejich závislostí na teplotě lze vypočítat Gibbsovu energii, entropii a entalpii asociace. Dále je možné, za předpokladu platnosti Bjerrumovy teorie asociace iontů, vypočítat z experimentální asociační konstanty frakci způsobenou elektrostatickými silami a podíl připadající na síly krátkého dosahu (především na solvataci). Elektrolyty s rozměrnými ionty vykazují poměrně nízké hodnoty asociačních konstant (kolem 100 v molární škále), málo závislých na teplotě. Jejich podstatná část připadá na vrub sil dlouhého dosahu. Neelektrostatický podíl asociačních konstant tvoří u elektrolytů s malými kationty ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) převažující část, zmenšující se s klesající teplotou.

#### Literatura:

1. Reichstädter L., Fischerová E., and Fischer O.: J. Solution Chem., 22(1993) 809.
2. Reichstädter L., Fischer O., and Fischerová E.: J. Solution Chem., v tisku.

# AKTIVITNÉ KOEFICIENTY A TERMODYNAMICKÉ PRENOSOVÉ FUNKCIE MÁLO ROZPUSTNÝCH SOLÍ

Vladislav Holba

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity  
Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Merala sa rozpustnosť  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (I),  
 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (en = etyléndiamín) (II) a  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \cdot$   
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$  (III), vo vode a v zmesiach voda-metanol,  
voda-*t*-butylalkohol a voda-acetonitril v závislosti od teplo-  
ty. Rovnováha medzi tuhou fázou a nasýteným roztokom sa v pr-  
vých dvoch prípadoch dosiahla niekoľkohodinovým trepaním v  
temperovaných nádobkách, v prípade chromitanovej soli sa  
vzhľadom na menšiu kinetickú stabilitu chromitanového iónu po-  
užilo miešanie ultrazvukom, ktoré bolo podstatne kratšie ako  
trepanie. Rozpustnosť (II) sa merala vo vodných roztokoch nos-  
ných elektrolytov, ktorými boli  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{MgSO}_4$  a  $\text{R}_4\text{NBr}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $1\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sup>1</sup>. Nosnými elek-  
trolytmi pri meraniach rozpustnosti (III) vo vodných roztokoch  
boli  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pozri<sup>2</sup>). Vo všetkých prípadoch bolo  
možné pre extrapoláciu rozpustnosti  $S$  na nulovú iónovú silu  
použiť vzťah

$$\log (S/S_0) = \alpha \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (1)$$

$S_0$  je extrapolovaná hodnota rozpustnosti,  $\alpha = A |z_+ z_-| \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$   
 $A$  je Debyeova-Hückelova konštanta. Závislosť logaritmu rozpust-  
nosti od funkcie iónovej sily podľa vzťahu (1) bola lineárna  
po iónovú silu  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  pre 1:1 nosné elektrolyty, resp.  
 $0.02$  pre  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a  $\text{MgSO}_4$ . Experimentálne hodnoty stredných akti-  
vitných koeficientov,  $\gamma_{\pm} = S_0/S$  sa porovnávali s hodnotami vy-  
počítanými pomocou vzťahov, vyplývajúcich z teórie silných  
elektrolytov. V danom intervale iónových síl dobre vyhovoval  
McInnesov vzťah

$$-\log \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| \sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I}) \quad (2)$$

Vzťah (2) sa použil na výpočet  $\gamma_{\pm}$  pri vyčíslení Gibbsovej ener-  
gie, zodpovedajúcej prenosu skúmanej soli z vody (index w) do  
zmesného rozpúšťadla (index mix),  $\Delta_{tr} G^\circ$ , pre ktorú platí

$$\Delta_{tr} G^\circ = RT \ln [ (S^w/S^{mix}) / (\gamma_{\pm}^w/\gamma_{\pm}^{mix}) ] \quad (3)$$

Teplotnú závislosť prenosovej Gibbsovej energie možno vyjadriť trojparametrovým vzťahom

$$\Delta_{tr} G^\circ = a + bT + cT \ln T \quad (4)$$

Konštanty  $a, b, c$  sa vypočítali nelineárnou metódou najmenších štvorcov. Vzhľadom na platnosť vzťahu  $d\Delta G/dT = -\Delta S$  platí pre prenosovú entropiu

$$-\Delta_{tr} S^\circ = b + c(1 + \ln T) \quad (5)$$

Prenosová entalpia,  $\Delta_{tr} H^\circ$ , sa dopočítala podľa vzťahu

$$\Delta_{tr} H^\circ = \Delta_{tr} G^\circ + T \Delta_{tr} S^\circ.$$

Prenosová Gibbsova energia solí (I) a (II), charakterizujúca ich prenos z vody do zmesí voda-metanol a voda-*t*-butylalkohol má kladné hodnoty (2.6 – 15.2 kJ mol<sup>-1</sup> pri 25°C pre 10 – 40 % váh. kosolventa) a rastie s koncentráciou alkoholu.  $\Delta_{tr} G^\circ$  solí (III) má naopak záporné hodnoty a s rastúcou koncentráciou alkoholov klesá. Prídavok alkoholov má na roztoky solí (I) a (II) destabilizujúci účinok, ktorý zrejme súvisí s hydrofilnou povahou iónov tvoriacich solí. Stabilizujúci účinok na roztoky solí (III) súvisí s hydrofóbnosťou kvartérneho amóniového kationu. Vplyv acetonitrilu na rozpustnosť (I) a (II) sa líši od vplyvu alkoholov. Rozpustnosť obidvoch solí s koncentráciou acetonitrilu najprv rastie a po dosiahnutí maxima (pri ~ 20% váh. CH<sub>3</sub>CN) klesá. Prenosová Gibbsova energia má v týchto prostrediach zápornú hodnotu, teda acetonitril pôsobí na roztoky (I) a (II) stabilizujúco. Prídavok soli (III) do zmesí H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CN mal za následok vznik dvoch kvapalných fáz vzhľadom na veľkú rozpustnosť kvartérnej amóniovej soli v organickej zložke rozpúšťadla. Prenosové entalpie a entropie závisia komplikovaným spôsobom od zloženia rozpúšťadla, čo súvisí so súčasným pôsobením viacerých faktorov, predovšetkým s vplyvom kosolventa na klastrovú štruktúru vody<sup>3,4</sup>.

#### Literatúra:

1. Holba V.: Collect.Czech.Chem.Comm. 58, 1791 (1993).
2. Holba V.: Collect.Czech.Chem.Comm. 57, 2059 (1992).
3. Koga Y., Sin W.W., Wong T.H.: J.Phys.Chem. 94, 7700 (1990).
4. Talukdar H., Kundu K.K.: J.Phys.Chem. 96, 970 (1992).

# ÚLOHA METYLÉNOVEJ MODREJ V PEROXIDÁZOU KATALYZOVANEJ OSCILAČNEJ OXIDÁCII NADH KYSLÍKOM

Peter Ševčík

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK,

842 15 Bratislava

Chrenovou peroxidázou (HRP) katalyzovaná oxidácia  $\beta$ -nikotínamid adenín dinukleotidu (NADH) kyslíkom je najznámejšia biochemická oscilačná reakcia<sup>1</sup>. Možno v nej pozorovať širokú paletu nelineárnych dynamických javov; okrem koncentračných oscilácií aj bistabilitu a chaos. Oscilačná reakcia musí byť udržiavaná ďaleko od rovnováhy a to sa dosahuje najčastejšie kontinuálnym pridávaním NADH a kyslíka do roztoku, ktorý okrem HRP obyčajne obsahuje aj 2,4-dichlorofenol (DCP) a metylénovú modrú ( $MB^+$ ). Kým redukcia platí pôvodne prítomných chemických zložiek na štyri vynechaním DCP je možná, prítomnosť  $MB^+$  je nutná k dlhotrvajúcim osciláciám.

Nedávno bolo naznačené<sup>2</sup>, že úloha  $MB^+$  v tomto biochemickom oscilátore by mohla byť katalytická. Rýchlosť reakcie NADH s kyslíkom za neprítomnosti HRP bola účinkom  $MB^+$  podstatne zvýšená. Každý návrh reálneho reakčného mechanizmu pre NADH-HRP- $O_2$  oscilátor by preto mal reakcie  $MB^+$  vziať do úvahy<sup>3</sup>. Poznať rýchlostné konštanty jednotlivých reakčných krokov je potrebné aj k numerickej simulácii a tým k overeniu reálnosti navrhnutého modelu alebo reakčného mechanizmu.

V tomto príspevku sa určovala rýchlostná konštanta

oxidácie NADH metylénovou modrou za prítomnosti kyslíka pri  $\text{pH} = 9,0$  a  $25^\circ \text{C}$ . Spektrofotometricky, z poklesu absorbancie NADH pri  $340 \text{ nm}$  pri konštantnej koncentrácii  $\text{MB}^+$  sa vyhodnotili rýchlostné konštanty prvého poriadku,  $k_{\text{obs}}$ . Napriek tomu, že koncentrácia  $\text{O}_2$  bola vo veľkom nadbytku a pomer začiatkových koncentrácií NADH k  $\text{MB}^+$  sa pohyboval medzi 8 až 55, rýchlostné konštanty  $k_{\text{obs}}$ , nezávislé od koncentrácie  $\text{O}_2$ , záviseli lineárne od koncentrácie  $\text{MB}^+$ . Zo smernice tejto závislosti sa určilo, že rýchlostná konštanta druhého poriadku pre reakciu NADH s  $\text{MB}^+$  je  $k = 4,21 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pri  $25^\circ \text{C}$  a  $\text{pH} = 9,0$ .

Porovnanie rýchlostných rovníc a rýchlostných konštánt pre anaeróbnu<sup>2</sup> a aeróbnu reakciu NADH s  $\text{MB}^+$  naznačuje, že ten istý rýchlosť určujúci krok je zahrnutý aj v oxidácii NADH metylénovou modrou aj v oxidácii NADH kyslíkom za prítomnosti  $\text{MB}^+$ . Mohol by to byť prenos hydridového iónu z NADH na  $\text{MB}^+$ , prípadne jedno-elektrónová radikálová reakcia medzi tými istými reaktantami. Potvrdilo sa, že úloha  $\text{MB}^+$  v NADH-HRP- $\text{O}_2$  biochemickom oscilátore je katalytická, pričom je zároveň produkovaný dôležitý medziprodukt v systéme, ktorým je  $\text{H}_2\text{O}_2$ , vznikajúci rýchlou reoxidáciou redukovanej formy metylénovej modrej (MBH) rozpusteným kyslíkom.

Literatúra :

1. Yamazaki I., Yokota K., Nakajima R.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 21, 582 (1965).
2. Ševčík P., Dunford H. B.: J. Phys. Chem. 95, 2411 (1991).
3. Olson D. L., Williksen E. P., Scheeline A.: J. Amer. Chem. Soc. 117, 2 (1995).

VYUŽITIE METÓDY ZHÁŠANIA OSCILÁCIÍ NA ŠTÚDIUM  
MANGANISTANOVÉHO OSCILÁTORA

Arpád Nagy <sup>a</sup>, Preben Graae Sorensen <sup>b</sup>, Finn Hynne <sup>b</sup>

a/ Katedra fyzikálnej chémie PRIF UK, Mlynská dolina CH-I,  
842 15 Bratislava, b/ H.C. Orsted Institutet, Kobenhavns  
Universitet, Universitetsparken 5, 2100 Kobenhavn, Denmark

Za posledných desať rokov bolo opísaných asi 20 manganistanových oscilátorov<sup>1-6</sup>, doposiaľ však nie je známy ich podrobný mechanizmus. Cieľom predkladanej práce je iniciovať systematické štúdium kinetiky manganistanových oscilátorov pomocou nedávno navrhnutej perturbačnej metódy založenej na zhášaní oscilácií<sup>7</sup>. Táto metóda študuje stav kompletného oscilačného systému a v spojení s metódou reakčných sietí umožňuje aj získanie rýchlostných konštánt pre reakcie zahrnuté do daného modelu<sup>8</sup>.

Podstatou zhášacej metódy je prechodné zastavenie oscilácií, vznikajúcich v blízkosti superkritickej Hopfovej bifurkácie, prídavkom častice participujúcej v oscilačnej reakcii. Okamih prídavku a prídávaná koncentrácia musia byť zvolené tak, aby sa stav systému v koncentračnom fázovom priestore okamžite posunul z bodu na limitnom cykle do bodu na stabilnej variete nestabilného ohniska. Experimentálne sa úspešné zhasenie oscilácií prejaví dočasným zastavením oscilácií koncentrácie monitorovanej častice, po ktorom sa pozorujú oscilácie s postupne narastajúcou amplitúdou. Výsledkom perturbačných experimentov pre každú časticu, s ktorou sa oscilácie dajú zastaviť, je dvojica údajov: 1./fáza oscilácie monitorovanej častice, v ktorej treba

uskutočniť perturbáciu, 2./ koncentrácia pridávanej častice.

Na praktickú aplikáciu metódy bol zvolený oscilačný systém  $\text{MnO}_4^- - \text{NH}_2\text{OH} - \text{H}_3\text{PO}_4^3$ . Systém osciluje v dokonale premiešavanom prietokovom reaktore (CSTR) a oscilácie boli monitorované spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke absorpčného maxima manganistanových iónov. Dokázali sme, že oscilácie pochádzajú zo superkritickej Hopfovej bifurkácie<sup>9</sup> a môžu byť zhasané malými množstvami  $\text{Mn}^{2+}$ , koloidného  $\text{MnO}_2$  a  $\text{OH}^-$  iónmi. Zaujímavosťou uvedeného oscilátora je, že po návrat systému na limitný cyklus po úspešnom zastavení oscilácií sa pozorovali charakteristické časy okolo dvoch hodín, čo predstavuje asi 40 násobok priemernej doby zdržania reaktantov v prietokovom reaktore.

#### Literatúra:

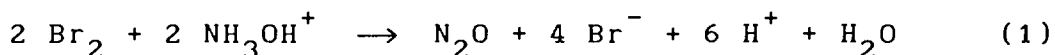
1. Nagy A., Treindl L.: Nature 320, 344 (1986).
2. Treindl L., Nagy A.: Chem Phys. Lett 138, 327 (1987).
3. Nagy A., Olexová A., Treindl L. : J. Phys. Chem. 95, 5809, (1991).
4. Melicherčík M., Mrákavová M., Nagy A., Olexová A., Treindl L.: J. Phys. Chem. 96, 8367, (1992).
5. Orbán M., Epstein I.R.: J. Am. Chem. Soc. 112, 1812 (1990).
6. Doona Ch., Kustin K., Orbán M., Epstein I.R.: J. Am. Chem. Soc. 113, 7484 (1991).
7. Sorensen P.G., Hynne F.: J. Phys. Chem. 93, 5467, (1989).
8. Hynne F., Sorensen P.G., Moller T.: J. Chem. Phys. 98, 211 (1993).
9. Nagy A., Sorensen P.G., Hynne F.: Z. Phys. Chem. (v tlači).

## KINETIKA A MECHANIZMUS OXIDÁCIE HYDROXYLAMÍNU BRÓMOM

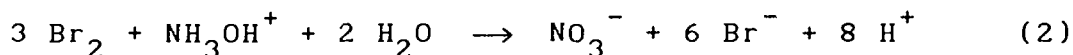
Ivan Valent, Ľubica Adamčíková

Katedra fyzikálnej chémie PRIF UK, Mlynská dol.  
842 15 Bratislava

Z experimentálnych zistení vyplýva pre reakciu v prostredí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za nadbytku  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  nasledujúca stechiometria



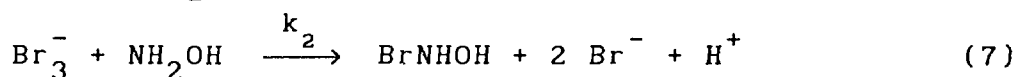
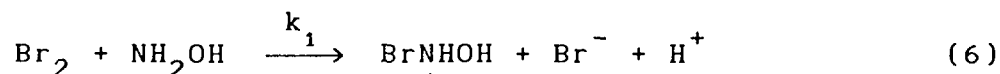
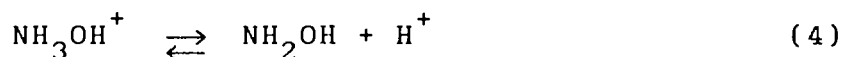
kým v podmienkach dostatočného nadbytku brómu reakcia prebieha podľa stechiometrickej rovnice



Keďže sa jedná o rýchlu reakciu, jej kinetika sa sledovala spektrofotometricky pri 454 nm použitím metódy zastaveného toku. Vlnová dĺžka 454 nm zodpovedá izosbestickému bodu látok  $\text{Br}_2$  a  $\text{Br}_3^-$ , ktoré sú vo vzájomnej rovnováhe. Z kinetických meraní v podmienkach nadbytku  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{H}^+$  a  $\text{Br}^-$  iónov sa určila experimentálna kinetická rovnica

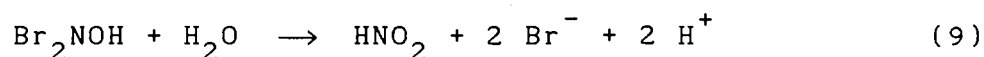
$$-\frac{d[\text{Br}_2]_{\text{tot}}}{dt} = \left( \frac{a + b [\text{Br}^-]}{1 + c [\text{Br}^-]} \right) \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{Br}_2]_{\text{tot}}}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

kde  $[\text{Br}_2]_{\text{tot}} = [\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-]$  a hodnoty parametrov pri 25 °C a iónovej sile 1,0 M sú  $a = (3,2 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $b = (6,8 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $c = (16,5 \pm 0,9) \text{ M}^{-1}$ . Získané experimentálne výsledky sú v súlade s navrhnutým mechanizmom

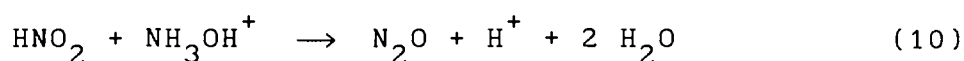




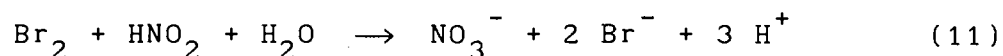
Reakcie (6) a (7) sú rýchlosturčujúce, ostatné kroky sú veľmi rýchle. Hodnoty rýchlostných konštánt  $k_1$  a  $k_2$  pri 25 °C sa určili ako  $k_1 = (1,84 \pm 0,05) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $k_2 = (2,3 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Po reakcii (8) nasleduje ďalší veľmi rýchly krok



pričom sa tvorí  $\text{HNO}_2$  v súlade s experimentálnymi pozorovaniami. Vzniknutá kyselina dusitá reaguje s ďalším móлом hydroxylamínu (ak je hydroxylamín stále prítomný) v pomalom procese<sup>1,2</sup>



Celková stechiometria medzi brómom a hydroxylamínom je potom 1:1, tak ako sa to zistilo pri stechiometrických meraniach v reakčných zmesiach s počiatočným 5-násobným nadbytkom hydroxylamínu. V podmienkach dostatočného nadbytku  $\text{Br}_2$  je medziprodukt  $\text{HNO}_2$  oxidovaný tretím móлом  $\text{Br}_2$  v pomalejšej reakcii<sup>3</sup>



v súlade so zistenou celkovou stechiometriou 3:1 pre reakciu  $\text{Br}_2\text{-NH}_3\text{OH}^+$  v týchto podmienkach.

#### Literatúra:

1. Hughes M.N., Stedman G.: J.Chem.Soc. 1963, 2824 (1963).
2. Morgan T.D., Hughes M.N., Stedman G.: J.Chem.Soc.B 1968, 344 (1968).
3. Pendlebury J.N., Smith R.H.: Aust.J.Chem. 26, 1847 (1973).

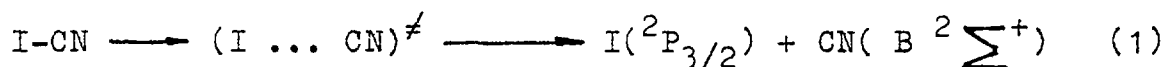
## ČAS DISOCIÁCIE CHEMICKEJ VÄZBY

Ladislav VALKO

Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU Radlinského 9  
812 37 Bratislava

V poslednom čase v súvislosti s konštrukciou femtosekundových laserov sa ukázali nové možnosti získania poznatkov o chemických väzbách. Súvisí to predovšetkým s vytvorením novej chemickej disciplíny - femtochémie, základy ktorej položil Zewail so svojou školou<sup>1</sup>. Z ich experimentov vyplynulo, že dynamiku začiatočného elektrónového excitovaného stavu lokalizovaného na určitej väzbe v molekule, možno elegantne opísať pomocou evolúcie vlnového balíka. Analýzou nimi vykonaných meraní vo femtosekundovej časovej stupnici realizovaných pomocou utrkrátkových laserových pulzov, bolo možné chemickej väzbe pripísať ďalšiu novú charakteristiku a to čas potrebný na jej roztrhnutie. To čo bolo pre chemikov snom stalo sa skutočnosťou. Napr. pomocou uvedenej techniky femtosekundového tranzitného stavu možno stanoviť aj čas trvania tranzitného stavu, čo bolo základným predpokladom Eyringovej teórie rýchlostnej konštanty.

Čas disociácie chemickej väzby možno určovať v základnom, alebo excitovanom elektrónovom stave molekuly. Prvé pokusy stanovovania času trvania chemickej väzby v excitovanom stave boli realizované na molekule



V rámci použitej techniky femtosekundového tranzitného stavu, pomocou čerpacieho pulzu I-CN väzba v molekule  $\text{I}^1\text{CN}$  bola excitovaná do stavu spojitého spektra vlastných hodnôt. Na tejto energetickej hladine disociačný proces popisuje populárny exponenciálny repulzný potenciál

$$V(x) = V_0 e^{-\lambda x}$$
 (2)

kde  $V_0$ , a  $\lambda$  sú konštanty a  $x = r - r_i$ , kde  $r_i$  je začiatočná medzijadrová vzdialenosť v okamihu excitácie I-CN väzby. Na tejto repulznej hladine nastáva trhanie chemickej väzby za vzniku fragmentov uvedených v rovnici (1).

V princípe možno realizovať disociáciu chemickej väzby aj pomocou infračervenej multifotonovej techniky v základnom elektrónovom stave molekuly. Disociáciu popisuje aj v tomto prípade rovnica (1) s tým rozdielom, že produkty disociácie sú v iných elektrónových stavoch. Potenciálnu energiu I-CN väzby v základnom elektrónovom stave dobre popisuje Morseho potenciál

$$V(x) = D_e(e^{-2ax} - 2e^{-ax}) \quad (3)$$

kde  $D_e$ ,  $a$  sú konštanty so známym významom a  $x = r - r_e$ .

My sme prispeli k rozvoju femtochémie odvodením vzťahov pre výpočet času disociácie chemickej väzby v oboch uvažovaných prípadoch, pre potenciály (1) a (2). Pre potenciál (2) sme zo zákona zachovania energie dostali pre čas disociácie chemickej väzby rovnicu <sup>3,4</sup>

$$\tau = \frac{\pi}{\omega_e} \sqrt{\frac{D_e}{2\hbar\omega_e}} \quad (4)$$

kde  $D_e$  je disociačná energia chemickej väzby a  $\omega_e$  je jej fundamentálna frekvencia. Vypočítaná hodnota času disociácie I-CN je 197 fs, čo súhlasí s experimentálnou hodnotou  $205 \pm 30$  fs<sup>1</sup>.

Aj pre repulzný potenciál sme odvodili rovnicu pre čas disociácie chemickej väzby. Súhlas s experimentálnou hodnotou je veľmi dobrý <sup>4</sup>.

#### Literatúra

1. Liu Q., Zewail A.H.: J.Phys.Chem. 97, 2209 (1993).
2. Valko L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 57, 225 (1992).
3. Valko L.: Phys. Rev. A 47, 4123 (1993).
4. Valko L.: J. Phys. Chem. (v tlači).

# TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI TUHÝCH LÁTEK A FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V SUBSOLIDUSOVÉ OBLASTI V SYSTÉMU Y-Cu-O

Matouš Mrověk a Jindřich Leitner

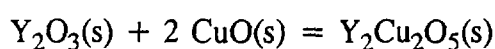
Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

Na základě podrobné analýzy dostupných experimentálních dat byla pomocí programu OPTIM určena sada optimálních hodnot termodynamických veličin pro směsné oxidy  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  a  $\text{YCuO}_2$  (viz. tabulka). Konstanty teplotní závislosti  $C_{\text{pm}}$  byly v případě  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  určeny z experimentálních hodnot  $C_{\text{pm}}$  měřených v oboru teplot 298,15 - 1200 K, v případě  $\text{YCuO}_2$  byly odhadnuty na základě Neumannova-Koppova pravidla. Hodnoty standardních slučovací entalpií ( $\Delta H_f^\circ(298,15 \text{ K})$ ) a standardních molárních entropií ( $S_m^\circ(298,15 \text{ K})$ ) byly získány na základě výsledků kalorimetrických i rovnovážných měření. Při optimalizaci byly uvažovány všechny experimentální údaje, přičemž každé hodnotě byla přiřazena určitá váha na základě těchto obecných kritérií:

- a) obvyklá přesnost dané experimentální metody,
- b) chyba daného měření uváděná autory,
- c) kvalita měřených vzorků (fázová analýza, stechiometrie, čistota),
- d) citlivost dané experimentální veličiny na hodnoty optimalizovaných parametrů při zpětném výpočtu.

| Látka                             | $\Delta H_f^\circ(298,15 \text{ K})$<br>(kJ/mol) | $S_m^\circ(298,15 \text{ K})$<br>(J/K.mol) | $C_{\text{pm}} = A + B.T + C/T^2$ (J/K.mol) |           |          | Obor teplot<br>(K) |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------|----------|--------------------|
|                                   |                                                  |                                            | A                                           | B         | C        |                    |
| $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ | -2220,4                                          | 197,6                                      | 210,712                                     | 29,552E-3 | -2,923E6 | 298-1300           |
| $\text{YCuO}_2$                   | -1040,9                                          | 92,8                                       | 90,648                                      | 14,956E-3 | -1,073E6 | 298-1300           |

Takto získané hodnoty byly dále užity pro posouzení termodynamické stability tuhých podvojných oxidů  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  a  $\text{YCuO}_2$  a pro výpočet a konstrukci ternárních fázových diagramů systému Y-Cu-O v subsolidusové oblasti. Teplotní závislost změny Gibbsovy energie doprovázející reakci



lze na základě optimalizovaných hodnot termodynamických funkcí  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  vyjádřit ve tvaru

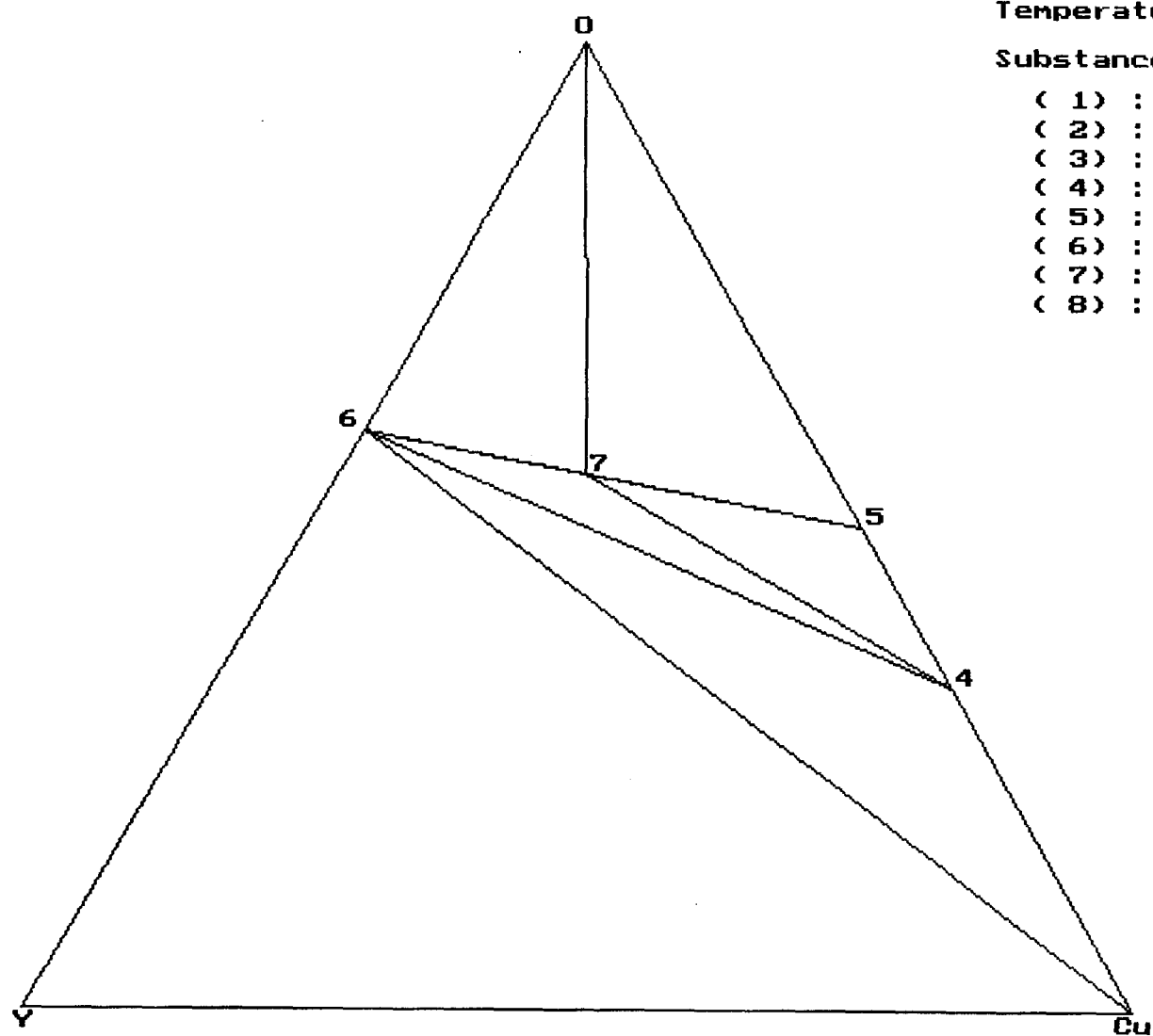
$$\Delta G_f^\circ = 10913,3 - 11,388 \cdot T \text{ (J)}$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že směsný oxid  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  je termodynamicky stabilní vzhledem k jednoduchým oxidům  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{CuO}$  při teplotách nad 958 K. Fázový diagram systému Y-Cu-O pro teplotu 1200 K vypočtený a zkonstruovaný pomocí programu TERNARY, který je součástí integrovaného systému MSE-THERMO<sup>1</sup>, je uveden na obrázku.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu 106/93/0298 GAČR.

#### Literatura:

1. Leitner J., Chuchvalec P., Voňka P.: High Temp. Sci. (v tisku).



Temperature : 1200 K

Substances :

- ( 1 ) : Y
- ( 2 ) : Cu
- ( 3 ) : O
- ( 4 ) :  $\text{Cu}_2\text{O}$
- ( 5 ) :  $\text{CuO}$
- ( 6 ) :  $\text{Y}_2\text{O}_3$
- ( 7 ) :  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$
- ( 8 ) :  $\text{YCuO}_2$

R A Y L E I G H O V R O Z P T Y L S V E T L A  
A LOKÁLNA ŠTRUKTÚRA KVAPALNÝCH ZMESÍ

Jozef Vavra

Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

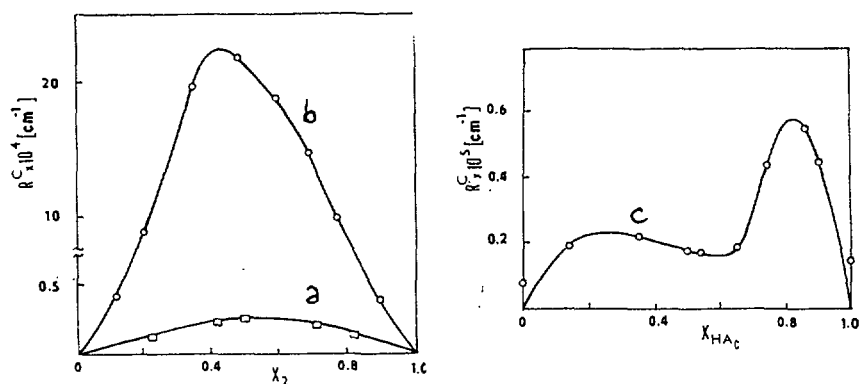
Metóda rozptylu svetla môže poskytnúť cenné informácie o interakciách, prebiehajúcich na molekulovej úrovni v kvapalných zmesiach. Tu fluktuácie v koncentrácii  $\Delta x$  a tzv. koncentračný rozptyl svetla  $R_c$  súvisia vzťahom

$$\overline{(\Delta x)^2} \cdot v = 2 \lambda^4 R_c / \kappa^2 (\partial n^2 / \partial x)^2$$

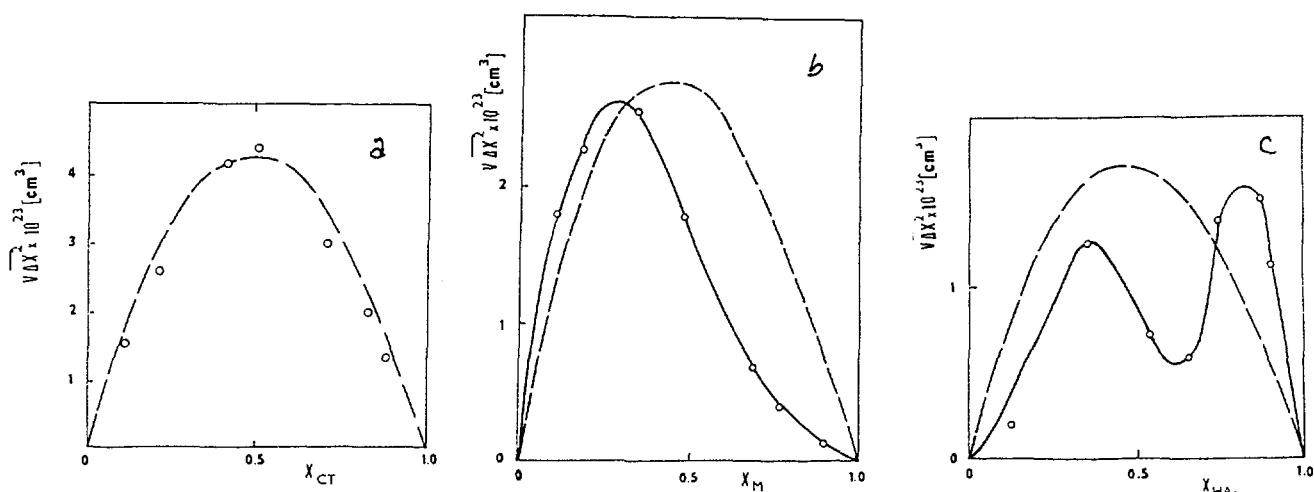
pričom už na základe priebehu závislostí  $R'_c = f(x_B)$  (obr. 1) vidíme prítomnosť odlišných interakcií v študovaných zmesiach. Bližšiu informáciu poskytuje obr. 2, kde z porovnania experimentálnych a teoretických údajov vidíme, že zmes cyklohexán- $\text{CCl}_4$  sa mieša molekulovo (ideálne). Takýto uzáver je v súlade s výsledkami meraní tlaku pary, kde pre Margulesove limitné aktivitné koeficienty našli sa hodnoty  $\gamma_A^\infty = 1,12$  a  $\gamma_B^\infty = 1,10$ .

Zmes pyridín-kyselina octová výrazný pokles koncentračnej fluktuácie na experimentálnom priebehu a obdobný pokles vidíme na teoretickej krivke pre komplex  $A_3B_2$  (obr. 3). V pyridíne (protón-akceptórny charakter) dochádza k ionizácii kyseliny octovej a dôjde ku vzniku komplexu  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot 3 \text{CH}_3\text{COOH}$ , ktorého prítomnosť sa dokázala aj na základe merania rovnováhy kvapalina-para.

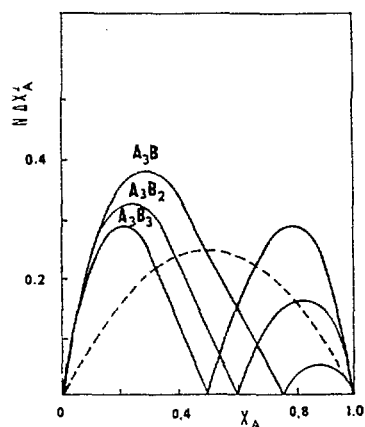
Pre zmes benzén-metanol v súlade s výsledkami meraní tlaku pár a adiabatической stlačiteľnosti treba predpokladať prítomnosť efektu disociácie i asociácie molekúl zložiek zmesi (nemolekulové miešanie).



Obr. 1. Koncentračná závislosť rozptylovej veličiny  $R^C$  v roztokoch cyklohexán- $\text{CCl}_4$  (a), benzén-metanol (b) a pyridín-kys. octová (c).



Obr. 2. Koncentračná fluktuácia v roztokoch v zmysle obr. 1. ; očakávaná pre ideálny roztok (prerušovaná čiara) a pozorované hodnoty fluktuácie (o).



Obr. 3. Modelový priebeh koncentračnej fluktuácie pre komplexy rozmanitého zloženia.

## SPOJENÁ FORMULÁCIA RAOULTOVHO A HENRYHO ZÁKONA

Ján M. Lisý

Katedra fyzikálnej chémie STU, Radlinského 9,

812 37 Bratislava

Podľa Raoultovho zákona parciálny tlak  $p_1$  nasýtenej pary zložky 1 dvojzložkovej sústavy (zložky 1 a 2), ktorej parná fáza sa správa stavovo ideálne, vyjadruje rovnica

$$p_1 = p_1^0 x_1 \gamma_1 \quad (1)$$

kde  $p_1^0(T, p)$  je tlak nasýtenej pary čistej zložky 1 pri teplote a tlaku sústavy,  $x_1$  je jej molový zlomok v kvapalnej fáze a  $\gamma_1$  raoultovský aktivitný koeficient. Ten istý parciálny tlak podľa Henryho zákona vyjadruje rovnica

$$p_1 = p_{12}^0 x_1 \gamma_{12} \quad (2)$$

kde  $p_{12}^0$  je Henryho konštanta zložky 1 a  $\gamma_{12}$  jej henryovský aktivitný koeficient. Vzhľadom na zjednodušenie, podľa ktorého parná fáza sa správa stavovo ideálne, veličiny  $p_1^0$  a  $p_{12}^0$  sú štandardné fugacity, ktoré pre sústavu zložiek 1 a 2 závisia len od teploty a od tlaku.

Raoultov zákon popisuje správanie ideálneho roztoku a Henryho zákon správanie zložky 1 v jej nekonečne zriedenom roztoku. Tieto zákony sú pri štúdiu rovnováhy kvapalina - para<sup>1,2,3</sup> aplikované simultánne. Formálne možno rovnice (1) a (2) vyjadriť jednou rovnicou:

$$p_1 = p_1^+ x_1 \quad (3)$$

kde  $p_1^+(p_1^0(T, p), p_{12}^0(T, p), x)$  je hypotetický tlak zložky 1, ktorý je funkciou štandardných fugacít  $p_1^0$  a  $p_{12}^0$  a zloženia roztoku. Závislosť  $p_1^+$  od zloženia treba vyjadriť tak, aby tlak  $p_1^+$  pre ideálny roztok bol totožný s raoultovskou štandardnou fugacitou  $p_1^0$  a pre nekonečne zriedený s henryovskou  $p_{12}^0$ :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} p_1^+ = p_{12}^0 \quad \text{a} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} p_1^+ = p_1^0 \quad (4)$$

Vzťahy (4) vyjadrujú podmienky zodpovedajúce ideálnemu a nekonečne zriedenému roztoku. Závislosť  $p(x)$  musí spĺňať aj podmienky, podľa ktorých raoultovská priamka má byť k závislosti  $p_1(x_1)$  dotyčnicou v bode  $x_1 = 1$  a henryovská v bode  $x_1 = 0$ :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \partial p_1 / \partial x_1 = p_1^0 \quad \text{a} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \partial p_1 / \partial x_1 = p_{12}^0 \quad (5)$$

Pre  $p_{12}^0 \rightarrow p_1^0$  rovnica (3) má vyjadrovať Raoultov zákon ( $p_1^+ = p_1^0$ )

$$p_{1,2}^0 \lim_{p_1 \rightarrow p_1^0} p_1 = p_1^0 x_1 \quad \text{Raoultov zákon (ideálny roztok)} \quad (6)$$

a pre  $p_{12}^0 \rightarrow p_1^0$  Henryho zákon ( $p_1^+ = p_{12}^0$ )

$$p_{1,2}^0 \lim_{p_1 \rightarrow p_{12}^0} p_1 = p_{12}^0 x_1 \quad \text{Henryho zákon (nekonečne zriedený rozk)} \quad (7)$$

Porovnaním vzťahov (1), (2) a (3) pre raoultovský a henryovský aktivitný koeficient vychádza

$$\gamma_1 = p_1^+ / p_1^0 \quad \text{a} \quad \gamma_{12} = p_1^+ / p_{12}^0$$

A pre limitné aktivitné koeficienty

$$\gamma_1^\infty = p_{12}^0 / p_1^0 \quad \text{a} \quad \gamma_{12}^\infty = p_1^0 / p_{12}^0$$

Rovnicu (3) možno použiť napríklad pri vyhodnotení nameraných údajov rovnováhy kvapalina-para. Ak tlak  $p_1^+$  pre dvojzložkovú sústavu vyjadríme so zjednodušeniami Margulesovej rovnice, potom rovnica (3) má tvar

$$p_1 = p_1^0 \left[ (p_{12}^0 / p_1^0)^{(1-2x_1)x_2^2} (p_{21}^0 / p_2^0)^{2x_1x_2^2} \right] x_1 \quad (8)$$

Analogicky vyjadríme aj parciálny tlak zložky 2. Spracovaním nameraných údajov závislosti celkového tlaku nasýtených pár od zloženia pomocou rovníc (8) možno váženou nelineárnou metódou najmenších štvorcov zistiť hodnoty štyroch štandardných fugacít s úplnou maticou kovariancií a variancií týchto parametrov.

#### Literatúra:

1. Hala E., Aim K., Boublík T., Linek J., Wichterle I.: Rovnováha kvapalina-para za normalných a nízkych tlaku. Academia, Praha 1982.
2. Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P.: Computer Calculations for multi component Vapor-Liquid. Prentice Hall, New York 1969.
3. Surový J., Graciová E., Ovečková J.: Czech. Chem. Commun. 59, 1729 (1994).

## VYSOKOTEPLTNÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE V TERMODYNAMICE KOVŮ

Jan Vřešťál<sup>a,b</sup>, Josef Tomiska<sup>c</sup>

a/ Katedra teoretické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity Brno, Kotlářská 2, 611 37, ČR  
 b/ Ústav fyziky materiálů AVČR Brno, Žižkova 22, 616 62, ČR  
 c/ Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse 42, A-1090 Wien, Österreich

Spojení Knudsenovy efúzní metody měření tenzí par s hmotnostním spektrometrem patří k těm metodám, které principiálně umožňují měření nízkých tenzí par (<20 Pa) za vysokých teplot (>1200 K). Vzhledem k technickým problémům spojeným s konstrukcí tohoto spojení metod se komerčně taková zařízení nevyrábí a aparatury, které umožňují tenzimetrické měření hmotnostním spektrometrem jsou vesměs originální konstrukce.

Zkušenosti z přestavby komerčního hmotnostního spektrometru pro potřeby vysokoteplotní termodynamiky získané v Institutu für Physikalische Chemie Universität Wien byly využity ke konstrukci spojení Knudsenovy efúzní komůrky s monopólovým hmotnostním spektrometrem firmy Elektron, (Ukrajina) v Ústavu fyziky materiálů AVČR v Brně, které je využíváno ve spolupráci s Katedrou fyzikální chemie přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. Knudsenova komůrka je z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , umístěná v molybdenovém bloku a ohřívána odporovým ohřevem. Teplota se měří termočlánkem Pt/PtRh10 kalibrovaným in situ pomocí teplot tání čistých kovů Cu, Co, Ni a Fe. Páry vzorku z Knudsenovy komůrky se vedou přímo do iontového zdroje, kde dochází k ionisaci nárazem elektronů urychlených na energii asi 15 eV. Ionty molekul plynu z iontového zdroje se separují podle poměru

své hmotnosti a náboje v monopólovém hmotnostním spektrometru a četnost prošlých iontů pro jednotlivé hodnoty poměru hmotnosti a náboje se detekuje násobičem sekundárních elektronů a digitálně se zpracovává. Hodnota emisního proudu iontového zdroje byla optimalizována tak, aby bylo dosaženo maximální hodnoty poměru signálu k šumu. Konstantní teplota iontového zdroje byla zajištěna odcloněním prostoru iontového zdroje od vyhřívaného prostoru efúzní komůrky vodou chlazenou clonou s malým otvorem ( $\Phi=1$  mm) propouštějícím ionty z efúzní komůrky do iontového zdroje. Funkce aparatury byla ověřena měřením teplotní závislosti tenze páry řady čistých kovů (Cu, Co, Ni, Fe, Cr), což vytvořilo předpoklady pro uplatnění této tenzimetrické metody ve vysokoteplotní termodynamice kovů a slitin.<sup>1,2</sup>

Vzhledem k tomu, že pro absolutní měření tenzí par hmotnostní spektrometrie není vhodná, byl vyvinut postup<sup>3</sup>, kterým lze podíl tenzí par složek binárního resp. ternárního systému transformovat na hodnoty dodatkových funkcí systému. Metoda byla aplikována na měření termodynamických funkcí v soustavách Fe-Cr<sup>4</sup> a Fe-Cr-Ni<sup>5</sup>. Cílem měření termodynamických funkcí jednotlivých fází je získat podklady pro predikci fázových rovnováh ve vícesložkových soustavách.

#### Literatura:

1. Vřešťál J., Tomiska J.: J. of Non-Crystalline Solids 156-158, 429 (1993)
2. Vřešťál J., Tomiska J.: Monatshefte für Chemie 124, 1099 (1993)
3. Tomiska J.: Thermochimica Acta 151, 145 (1989)
4. Vřešťál J., Brož P., Tomiska J.: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 98, 1601 (1994)
5. Brož P., Vřešťál J., Tomiska J.: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 99, No. 6 (1995).

SONOELEKTROCHEMIE - VLIV ULTRAZVUKU NA VOLTAMMETRICKÁ MĚŘENÍ  
NA PEVNÝCH ELEKTRODÁCH

Jiří Klíma<sup>1</sup>, Claude Bernard<sup>2</sup> a Chantal Degrand<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika

<sup>2</sup> Equipe Electrochimie Organique (URA 434, CNRS), Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 63177 Aubière Cedex, France

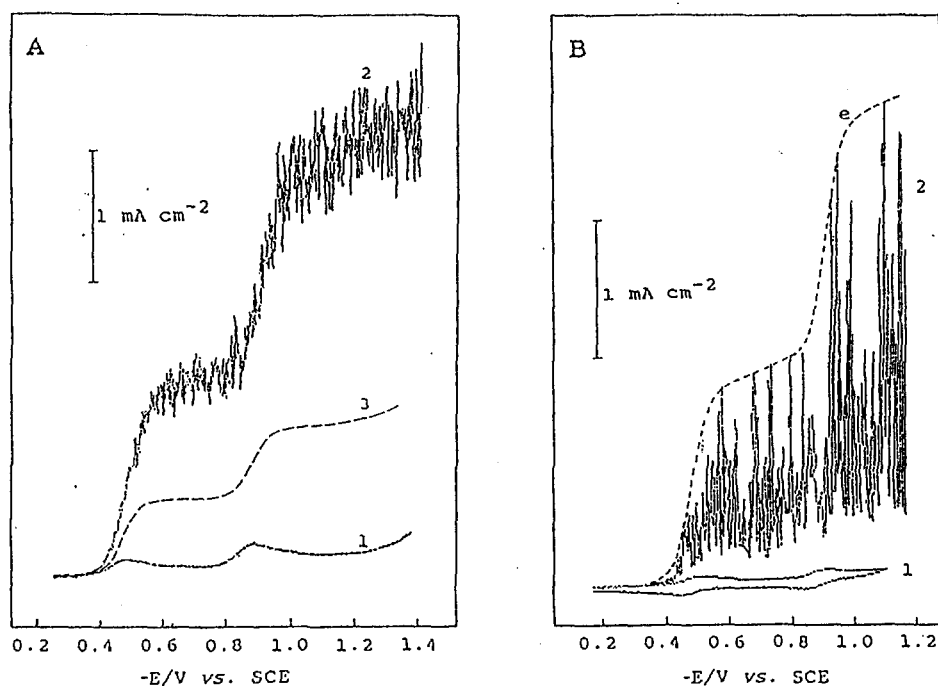
Sonochemie, která se zabývá vlivem ultrazvuku na chemické procesy, je rychle se rozvíjející obor. Sonoelektrochemie může být definována, analogicky jako sonochemie, jako obor zabývající se vlivem ultrazvuku na elektrochemické procesy.

V praktické elektrochemii je ultrazvuk používán již mnoho let při elektrochemické přípravě plynů [1] a při galvanickém pokovování [2]. V posledních letech se objevují práce aplikující ultrazvuk i v dalších elektrochemických oborech (elektropolymerizace, elektroanalýtika, elektrosyntéza, aktivace povrchu elektrod a j. - podrobněji viz [3]).

Studium vlivu ultrazvuku na voltammetrická měření na pevných elektrodách může vést nejen k udhacení mechanismů působení ultrazvuku na elektrochemické procesy, ale i k objasnění mechanismů v heterogenní sonochemii.

Voltammogramy registrované na větší platinové elektrodě (16 mm<sup>2</sup>, obr.A) mají tvar podobný křivce na rotační diskové elektrodě (křivka 3). Limitní proud odpovídá 340 otáčkám za sekundu. Charakteristické jsou však velké oscilace proudu. Voltammogram získaný na elektrodě s povrchem 0.2 mm<sup>2</sup> (Pt disk 0.2 mm<sup>2</sup>, obr.B) je charakterizován fluktuacemi s ještě větší amplitudou. Proud opakovaně roste v jednotlivých pulzech. Proudová hustota v maximech odpovídá proudové hustotě na RDE při 1900 ot.s<sup>-1</sup>. Původ a tvar těchto pulzů se nám podařilo objasnit na základě teorií

ultrazvukové kavitace (viz např. [4]) a aplikováním teoretických výpočtů Pleseta a Chapmana [5], kteří modelovali numericky kolaps bubliny v blízkosti rozhraní kapalina-pevná látka. Naše výsledky tak ukazují, že růst střední hodnoty proudové hustoty vlivem působení ultrazvuku je způsoben velkým počtem jednotlivých proudových pulzů vznikajících jako důsledky opakovaných "mikrostříků" (jets) kapaliny na různých místech elektrody a nikoliv růstem proudové hustoty na celé elektrodě. Důsledky těchto prudkých "stříků" na mechanismy elektrodových procesů a sonochemických reakcí budou diskutovány.



Methylviologen (AN, 0.1M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) A: 0.5 mM, B: 0.23 mM; křivka 1 - bez ultrazvuku, křivka 2 - s ultrazvukem, obě 0.1 V/s. Křivka 3 - RDE 80 ot/s.

- [1] G.Schmid, L.Ehret, Z.Elektrochem. **43** (1937) 408, 597
- [2] S.R.Rich, Plating **42** (1955) 1407
- [3] J.Klíma, C.Bernard, C.Degrad, J.Electroanal. Chem. **367** (1994) 297, *ibid* (1995) in press
- [4] E.A.Neppiras, Phys. Rep. (Rev. Sect. Phys. Lett.) **61** (1980) 159
- [5] M.S.Plesset, R.B.Chapman, J.Fluid.Mech. **47** (1971) 283

## ŠTÚDIUM ANODICKÝCH PROCESOV ZA VYSOKÝCH PRÚDOVÝCH HUSTÔT

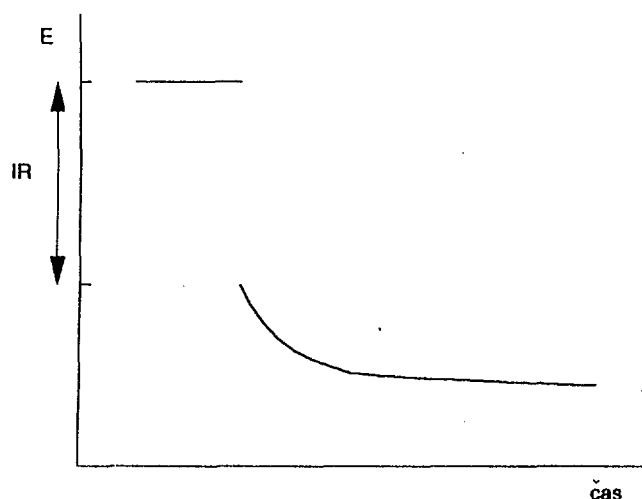
Ján Hiveš<sup>a</sup>, Ivo Roušar<sup>b</sup>

a) Katedra anorganickej technológie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

b) Ústav anorganické technologie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

Polarizačné krivky elektród (závislosť prúdovej hustoty od potenciálu elektródy) patria medzi základné charakteristiky elektrochemických systémov. Na ich základe možno získať informácie o kinetických dejoch prebiehajúcich na elektróde. Potenciál prúdovo zaťaženej elektródy sa meria vzhľadom k referenčnej elektróde vhodne umiestnenej v meranom systéme. Napäťový rozdiel medzi polarizovanou elektródou a referenčnou elektródou je sumou rovnovážneho potenciálu elektródy, nadpätia a úbytku napätia na vrstve elektrolytu medzi meranou a referenčnou elektródou (IR-spád). Pri malej polarizácii elektród (nízka prúdová hustota) je posledne menovaný člen zanedbateľne malý, prípadne sa dá jeho hodnota jednoducho experimentálne určiť. Meranie elektródových potenciálov za vysokých prúdových hustôt je zaťažené veľkou hodnotou IR-spádu napätia, ktorého veľkosť, v závislosti od experimentálneho usporiadania, niekoľkonásobne prevyšuje hodnotu potenciálu prúdovo zaťaženej elektródy<sup>1</sup>. Presné určenie hodnoty IR-spádu napätia z celkového meraného potenciálu elektródy je dominantným problémom korektného merania polarizačných kriviek elektród za vysokých prúdových hustôt.

Táto práca sa zaoberá stanovením potenciálu anód (mäkká oceľ, nikel, zliatiny Ni-Cr-Fe) za vysokých prúdových hustôt ( $1 - 100 \text{ A cm}^{-2}$ ) v prietochnej cele metódou rýchleho prerušenia prúdu. Vychádza sa z predstavy, že ak je polarizačný prúd dostatočne rýchlo prerušený (desiatky ns) záznam potenciálu anódy na rýchlom osciloskope vykazuje strmý pokles zodpovedajúci IR-spádu napätia, po ktorom nasleduje relaxácia exponenciálneho tvaru ako dôsledok vybíjania kapacity elektrickej dvojvrstvy faradayickými reakciami (pozri obrázok).



Za predpokladu Tafelovského správania sa skúmaných materiálov možno prechodovú krivku  $E = f(\tau)$  zapísať v tvare<sup>2</sup>

$$E(\tau) = E(0) - IR - b \cdot \ln\left(\frac{\tau \cdot j}{b \cdot C} + 1\right)$$

kde  $E(0)$  je potenciál anódy tesne pred prerušením,  $I$  je prúd tečúci systémom tesne pred prerušením,  $R$  je odpor vrstvy elektrolytu medzi referenčnou elektródou a anódou,  $b$  je smernica Tafelovej rovnice ( $\eta = a + b \ln(j)$ ),  $\tau$  je čas,  $j$  je prúdová hustota a  $C$  je kapacita elektrickej dvojvrstvy na fázovom rozhraní elektróda-elektrolyt.

Nelineárnou regresnou analýzou zaznamenaných prechodových kriviek v intervale 200 - 3000 ns sa na základe uvedenej rovnice vypočítali parametre  $b$ ,  $C$ ,  $R$  a následne potenciál anódy zbavený  $IR$ -spádu napätia. Polarizačné krivky boli namerané v troch typoch elektrolytov 20 hm% NaCl, 20 hm% NaClO<sub>3</sub> a 20 hm% NaNO<sub>3</sub> pre rýchlosti prúdenia zodpovedajúce laminárnemu toku elektrolytu v medzielektródovej medzere ( $Re = 3730$ ) a turbulentnému toku elektrolytu ( $Re = 7370$ ) pri teplote elektrolytu  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Z tvaru polarizačných kriviek možno jednoznačne skonštatovať, že priebeh potenciálu anódy v meranom rozsahu prúdových hustôt má predpokladaný tafelovský charakter<sup>3,4</sup>. V niektorých prípadoch možno na polarizačných krivkách zaregistrovať oblasť zlomu, ktorá pravdepodobne súvisí s vytvorením nasýtenej vrstvy produktov rozpúšťania na povrchu anódy. Získané hodnoty smerníc polarizačných kriviek možno v prvom priblížení použiť pri výpočte okrajových podmienok pre riešenie LaPlaceovej rovnice rozdelenia potenciálu v medzielektródovej medzere.

#### Literatúra :

1. D. Landolt, R.H. Muller and Ch.W Tobias: J. Electrochem. Soc. 116, 1384 (1969).
2. A.N.Frumkin: Acta Physicochimica USSR 18, 23 (1943)
3. J. Híveš, I. Roušar: J. Applied Electrochem. 23, 1263 (1993)
4. J. Híveš, I. Roušar: J. Applied Electrochem. 24, 798 (1994)

## MERANIE NABÍJACIEHO PRÚDU NA Hg-KVAPKOVEJ ELEKTRÓDE AKO METÓDA NA ŠTÚDIUM NADMOLEKULOVEJ ŠTRUKTÚRY KVAPALÍN.

Jozef Polakovič<sup>a</sup>, Jozefína Polakovičová<sup>b</sup>

a/ Katedra fyzikálnej chémie ChTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, b/ Geologický ústav UK, 800 00 Bratislava

V polarografii registrovaný celkový prúd  $i_T$  sa skladá z faradaického prúdu  $i_F$  a nabíjacieho (kapacitného) prúdu  $i_N$  pričom platí:

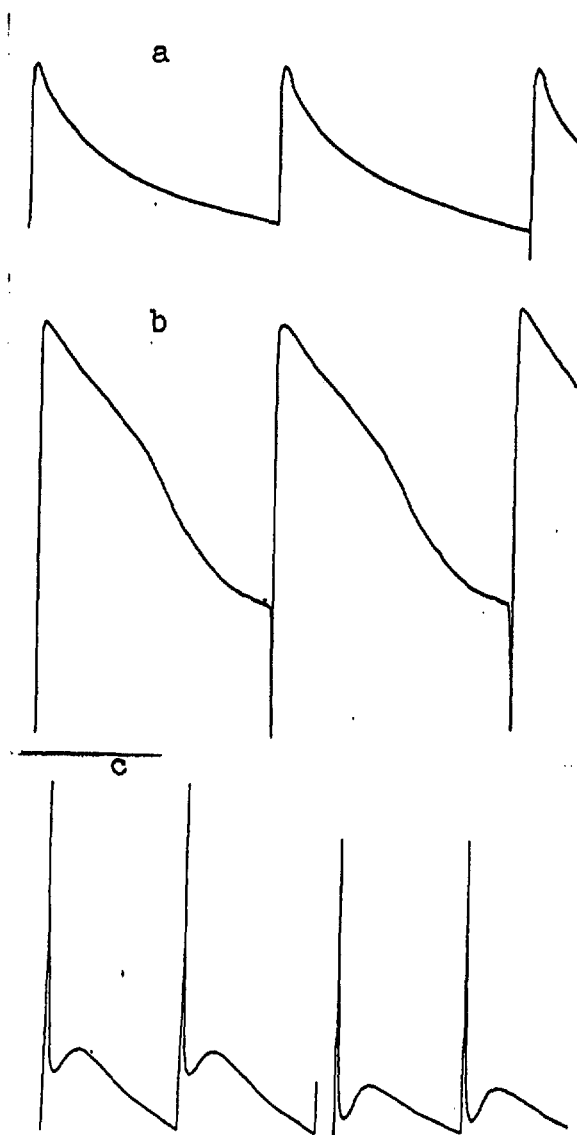
$$i_T = i_F + i_N$$

Nakoľko pre analytické aplikácie polarografických metód je dôležitá závislosť  $i_F$  od koncentrácie a nie  $i_T$  od koncentrácie je potrebné nabíjací prúd  $i_N$  eliminovať. Riešeniu tohoto problému sa v posledných rokoch venovala veľká pozornosť. Za tým účelom boli vyvinuté početné nové polarografické metódy, umožňujúce oddeliť resp. potlačiť nabíjací prúd  $i_N$ . Vlastnému nabíjaciemu prúdu resp. jeho závislosti na čase (dobe trvania kvapky) sa zatiaľ nevenovala dostatočná pozornosť.

Dionýz Ilkovič<sup>1,2</sup> bol pravdepodobne prvý a zatiaľ jediný kto meral závislosť nabíjacieho prúdu od času na Hg-kvapkovej elektróde. Jeho cieľom bolo zmerať "polarizačnú kapacitu" Hg-kvapkovej elektródy. Na meranie závislosti  $i_N$  od času použil torzný zrkadlový galvanometer, ktorý umožňoval merať závislosti pre krátke doby života Hg-kvapky (2-3 sec.). V súčasnosti dostupnosť kapilár s dlhou dobou života kvapky (až 200 sec.) umožnila skonštruovať zariadenie<sup>3</sup>, ktoré sa vyznačuje:

- jednoduchosťou
- možnosťou merať aj v nevodných prostrediach.

Predmetom tejto práce je poukázať na možnosti aké poskytuje toto zariadenie pri štúdiu nadmolekulovej štruktúry kvapalín. Vzťah medzi nabíjacím prúdom a nadmolekulovou štruktúrou kvapaliny, do ktorej narastá Hg-kvapková elektróda, vyplýva z kinetiky tvorby elektrickej dvojvrstvy. Rastúca Hg-kvapka vytvára na svojom povrchu časovo premenlivé, silne nehomogénne elektrické pole, ktoré spôsobuje reorientáciu polárnych molekúl kvapaliny nachádzajúcich sa v blízkosti jej povrchu a takto vzniká nabíjací (kapacitný) elektrický prúd. Tým táto metóda umožňuje merať nabíjací prúd aj v systémoch, ktoré neobsahujú elektricky nabité častice (ktoré sa dominantne uplatňujú pri tvorbe elektrickej dvojvrstvy keď sú prítomné v kvapaline).



Pomocou tohoto zariadenia  
boli študované tieto vodné systémy:

- redestilovaná voda
- destilovaná voda
- vodné roztoky elektrolytov

a tieto polárne kvapaliny:

- metanol
- etanol
- n-propanol
- izopropanol
- n-butanol
- izobutanol.

Zo získaných výsledkov je možné  
urobiť tieto uzávery:

- závislosť nabíjacieho prúdu  
od času  $i_N=f(t)$  sa nezhoduje  
s teoretickým priebehom<sup>4</sup>
- uvedená závislosť je pre kvapalinu  
charakteristická,  
ako o tom svedčia záznamy  
na priloženom obrázku.

Obr.č.1 Závislosť  $i_N=f(t)$  pre:

- a, etanol
- b, n-propanol
- c, n-butanol.

#### Literatúra:

1. Ilkovič D.: Collection 8, 13 (1936)
2. Ilkovič D.: Collection 8,170 (1936)
3. Polakovič J., Polakovičová J.: PV 3598-91 (z 27.11.1991)  
Spôsob stanovenia zloženia a vlastností kvapalín najmä  
odpadových vôd a zariadenie na jeho realizáciu.
4. Heyrovský J., Kůta J.:  
Základy polarografie, str.43 vzťah (3)  
Naklad. ČSAV, Praha 1962

## VÝPOČET ROTAČNÝCH BARIÉR V POLYETYLÉNE

Jozef Tiňo<sup>a</sup>, Igor Koreň<sup>a</sup>, Pavel Mach<sup>b</sup>, Ján Urban<sup>b</sup>

a/ Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

b/ Matematicko-fyzikálna fakulta UK, Katedra biofyziky a chemickej fyziky, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Pri štúdiu molekulovej pohyblivosti v polyméroch metódou Monte Carlo (MC) sa vychádza z modelu elementárnych submolekulových štruktúr. Pri náhodnom výbere týchto štruktúr treba spoznať ich rotačné bariéry, ktoré pozostávajú z intra- a intermolekulových interakcií. V amorfnej fáze nie je možné dopredu poznať okolie vybranej submolekulovej štruktúry a interčast' bariéry treba počítat' v rámci riešenia inej úlohy. V MC metóde obyčajne ide o veľký počet pokusov o pohyb ( $10^6$  a viac) a preto nie je možné (ani pri optimálnej výpočtovej technike) počítat' bariéry v každom MC kroku pri riešení iných úloh. Problém sa často rieši tak, že sa volí priemerná bariéra pre všetky rotujúce väzby, čo značne ovplyvňuje hodnovernosť výsledkov.

Riešenie poskytuje návrh Bicerana [1], ktorý ukázal, že distribúcia bariér sa dá opísať distribučnou funkciou (1)

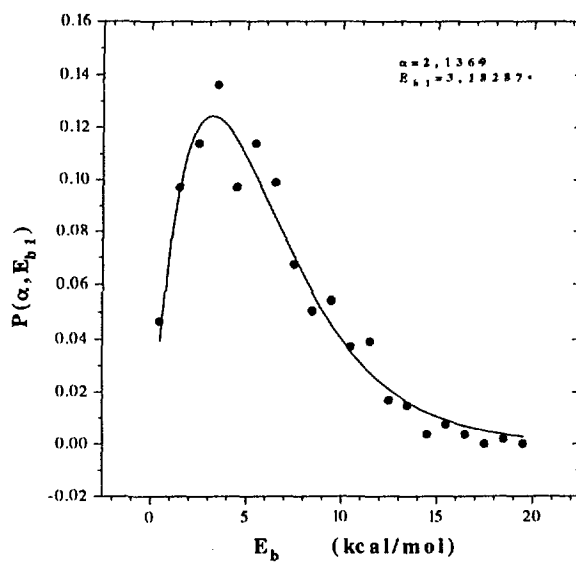
$$P(E_b, \alpha) = \left[ \frac{\alpha - 1}{E_{b1} \Gamma(\alpha)} \right] \cdot \left[ \frac{(\alpha - 1)E_b}{E_{b1}} \right]^{\alpha-1} \cdot e^{\left( \frac{-(\alpha-1)E_b}{E_{b1}} \right)} \quad (1)$$

kde  $E_b$  ( $E_{b1}$ ) je rotačná bariéra (najpravdepodobnejšia hodnota  $E_b$ ),  $\alpha$  - parameter rovnice ( $\alpha > 1$ ),  $\Gamma(\alpha)$  je gama funkcia.

V tomto príspevku sa aplikuje rovnica (1) na polyetylén (PE). Bola vypracovaná verzia MM metódy pre výpočet rotačných bariér v PE pri zohľadnení okolia rotujúcej väzby. Z objemu o rozmeroch 36, 62 a 43 Å, v ktorom bolo vygenerovaných 32 reťazcov o dĺžke 100 CH<sub>2</sub> skupín, sa

náhodne vyberali menšie objemy v tvare gule ( $r=10 \text{ \AA}$ ). V ich centre (alebo v jeho blízkosti) sa vyberali väzby, okolo ktorých sa robila rotácia. Počet takto vypočítaných bariér je 536 a distribúcia, ako ukazuje obrázok sa dá opísať gama distribúciou s parametrami  $E_{b1} = 13.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\alpha = 2.1$ .

Takto určená distribúcia sa potom v MC metóde môže používať na výber bariér podľa povahy riešeného problému.



Gama distribúcia rotačných bariér v PE

#### Literatúra:

1. Bicerano J.: J. Polymer Sci.: Part B, Polymer Phys. 29, 1345 (1991).

## **PÁROVÁ POPULAČNÍ ANALÝSA. NOVÝ PROSTŘEDEK PRO ANALÝSU A VISUALIZACI MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY**

**Robert Ponec**

Ústav Chemických Procesů, Akademie Věd České Republiky, Praha 6, Suchbát 2,  
Rozvojová 135, 165 02 Česká Republika

Nedávno navržený formalismus tzv. lineární a nelineární populační analýsy [1,2] představuje nový relativně jednoduchý nástroj pro analýsu strukturních informací obsažených ve vlnové funkci a pro následnou vizualizaci molekulární struktury. Vedle přímočaré reprodukce struktury jednoduchých molekul dobře popsáných klasickým Lewisovým modelem 2c-2e vazeb lze navržený formalismus využít i pro vizualizaci struktury molekul složitějších, obsahujících např. tří- či vícecentrické vazby. Použití uvedeného formalismu je prakticky demonstrováno na analýze vybraných molekul s důrazem na systémy s vícecentrickými vazbami. V uvedených příkladech je formalismus uvedené analýsy aplikován na úrovni semiempirických method ale metoda sama je zcela obecná a lze ji rozšířit i na ab-initio úroveň.

[1] R. Ponec, M. Strnad Int. J. Quant. Chem. 50, 43 (1994)

[2] R. Ponec, R. Bochicchio, Int. J. Quant. Chem. accepted

# METÓDY URČOVANIA TERMODYNAMICKO-KINETICKÝCH PARAMETROV MONOMOLEKULOVÝCH REAKCIÍ

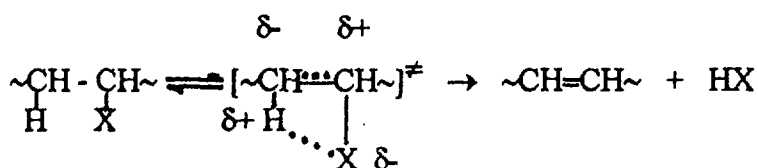
**Pavel Kovařík**

*Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava*

V posledných rokoch sa výskumné programy vyspelých priemyselných krajín venujú štúdiu mechanizmov priebehu monomolekulových reakcií, pričom sa osobitne veľká pozornosť venuje reakciám rozkladu nízkomolekulových i makromolekulových látok za vzniku nízkomolekulových látok akými sú halogénovodíky, amoniak, voda a pod. Súčasný stav teórie chemickej kinetiky dovoľuje interpretovať teoretickými postupmi termodynamicko-kinetické parametre monomolekulových reakcií - aktivačné energie a aktivačné entropie.

V predloženej práci sú diskutované tri nami modifikované metódy výpočtu aktivačných energií a aktivačných entropií eliminácie HX z primárnych, sekundárnych a terciárnych halogénalkánov, ako aj z halogénalkénov s dvojitou väzbou na konci a v strede reťazca.

Všetky metódy vychádzajú z predstavy, že monomolekulové odštiepovanie HX z halogénuhľovodíkov prebieha cez rovinný, polárny aktivovaný komplex:



## 1. Metóda aditivity výpočtu aktivačných energií a aktivačných entropií

Aktivačné energie sú určované na základe aditivity disociačných energií väzieb v základnom stave ( $Q_i$ ) a v aktivovanom komplexe ( $Q_i^{\ddagger}$ ):

$$E = Q_{\text{C-X}} + Q_{\text{C-H}} - (Q_{\text{C}\cdots\text{X}}^{\ddagger} + Q_{\text{C}\cdots\text{H}}^{\ddagger} + Q_{\text{H}\cdots\text{X}}^{\ddagger} + Q_{\pi-\pi}^{\ddagger} + \omega^{\ddagger})$$

$\omega^{\ddagger}$  je parameter zahŕňajúci vplyv dvojitej väzby v reťazci na aktivovaný komplex.

Aktivačné entropie sú určované na základe aditivity entropických príspevkov väzieb ( $S_{\text{bond}}^0, S_{\text{bond}}^{\ddagger}$ ), konjugácie ( $\Delta S_{\text{conj}}^0, \Delta S_{\text{conj}}^{\ddagger}$ ) a kumulácie ( $\Delta S_{\text{cum}}^0, \Delta S_{\text{cum}}^{\ddagger}$ ) dvojitých väzieb a vplyvu symetrie ( $\sigma, \sigma^{\ddagger}$ ), optickej aktivity ( $n, n^{\ddagger}$ ) a elektrónovej degenerácie ( $g_e, g_e^{\ddagger}$ ) molekuly v základnom a v aktivovanom stave:

$$\Delta S^\ddagger = \sum_{a=1}^{\gamma} S_{\text{bond},a}^0 - \sum_{a=1}^{\gamma} S_{\text{bond},a}^\ddagger - \sum_{b=1}^{\delta} (\Delta S_{\text{conj},b}^\ddagger - \Delta S_{\text{conj},b}^0) - \sum_{c=1}^{\varepsilon} (\Delta S_{\text{cum},c}^\ddagger - \Delta S_{\text{cum},c}^0) + R \ln(\sigma_{\text{tr}}^\ddagger g_{\text{tr}}^\ddagger / \sigma_{\text{tr}}^0 g_{\text{tr}}^0)$$

## 2. BEBO metóda výpočtu aktivačných energií

Aktivačná energia je určovaná ako súčet príspevkov pochádzajúcich od zmien disociačných energií väzieb ( $\Delta E_{\text{BEBO}}$ ), dipól-dipólovej interakcie ( $\Delta E_{\text{dip}}$ ), deformácie valenčných uhlov ( $E_{\text{def}}$ ), zmien neväzbových disperzných a elektrostatických interakcií ( $\Delta E_{\text{nev}}$ ) a od torzných kmitov aktivovaného komplexu ( $E_{\text{torz}}$ ):

$$E = \Delta E_{\text{BEBO}} + \Delta E_{\text{dip}} + \Delta E_{\text{nev}} + E_{\text{def}} + E_{\text{torz}}$$

## 3. Štatisticko-termodynamická metóda výpočtu aktivačných entropií

Aktivačná entropia je určovaná ako súčet entropických príspevkov od valenčných a deformačných vibrácií ( $\Delta S_{\text{vib}}^\ddagger$ ) molekuly v základnom a v aktivovanom stave, obmedzených vnútorných rotácií ( $S_{\text{tr}}^0$ ) v základnom stave a torzných vibrácií v aktivovanom stave ( $S_{\text{torz}}^\ddagger$ ) a príspevku zahŕňajúceho zmeny symetrie a optickej aktivity pri prechode molekuly zo základného stavu do aktivovaného komplexu:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\text{vib}}^\ddagger - (-S_{\text{tr}}^0 + S_{\text{torz}}^\ddagger) + \Delta S_{\text{sym}}^\ddagger$$

Navrhnuté metódy boli otestované výpočtom termodynamicko-kinetických parametrov pre eliminačné reakcie viac ako 70-tich chlór-, brómo- a jódouhľovodíkov, z ktorých mnohé slúžia ako modelové látky pre štúdium dehydrochlorácie PVC, štúdium vlastností retardérov horenia a i.

Výsledky boli porovnané s údajmi publikovanými v literatúre, pričom u všetkých metód sa dosiahla veľmi dobrá zhoda experimentálnych a vypočítaných hodnôt aktivačných energií a aktivačných entropií a následne predexponenciálnych faktorov.

U aktivačných energií je stredná chyba medzi experimentálnymi a vypočítanými aktivačnými energiami  $\pm 6.25 \text{ kJ mol}^{-1}$  a u predexponenciálnych faktorov  $\pm 0.5 \log(\text{A/s}^{-1})$ .

# POUŽITIE DIRECT SIMULATION MONTE CARLO METÓDY PRI MODELOVANÍ SÚSTAV ZA NÍZKEHO TLAKU

Juraj Lutišan a Ján Cvengroš  
Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Jedným zo základných problémov molekulovej dynamiky zriadených plynov je poznať časový vývoj a konečný, stacionárny stav rozdeľovacej funkcie v skúmanom systéme. Tento stav sa získava riešením vhodnej pohybovej rovnice, veľmi často Boltzmannovej, pričom však neexistuje univerzálna metóda riešenia tejto rovnice pracujúca s dostatočnou presnosťou.

S nástupom výpočtovej techniky sa v tejto oblasti začali uplatňovať metódy priameho modelovania, pri ktorých sa nepracuje s rozdeľovacou funkciou, ale priamo s molekulami nachádzajúcimi sa v študovanom systéme. Významným pokrokom bolo zavedenie štatistického prístupu do tejto metódy, ako i zvyšovanie výkonnosti výpočtovej techniky. Vyvinutá Monte Carlo metóda priameho modelovania<sup>1</sup> (Direct Simulation Monte Carlo - DSMC) patrí v súčasnosti medzi najpoužívanejšie pri riešení technických problémov v oblasti molekulovej dynamiky zriadených plynov.

Pri tejto metóde sa v pamäti počítača uchováajú priamo informácie o molekulách, nachádzajúcich sa v modelovanej sústave. Uchováajú sa tie polohové súradnice molekúl, v smere ktorých dochádza k zmene vlastností sústavy (pre jednorozmerný tok plynu v smere osi  $x$  je to len  $x$ -ová súradnica), všetky zložky vektora rýchlosti  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ , prípadne zložky jednotlivých vnútorných pohybov molekúl (zvyčajne rotačnej, prípadne vibračnej). Parametre molekúl sa generujú náhodne podľa príslušných distribučných funkcií, pred zahájením výpočtu podľa počiatočných podmienok, počas výpočtu podľa podmienok okrajových. Metóda rieši nestacionárne problémy, podáva popis časového vývoja sústavy z počiatočného stavu do stavu koncového. Zmena času sa vykonáva s časovým krokom  $\Delta t_m$ , dostatočne malým voči strednej dobe zrážok medzi molekulami. Modelovaný objem fyzikálneho priestoru je rozdelený na bunky, pričom rozmer bunky musí byť dostatočne malý voči gradientom makroskopických veličín v modelovanej sústave.

Činnosť vykonaná v jednom časovom kroku  $\Delta t_m$  sa dá popísať nasledovne:

1. Všetky molekuly sa premiestnia na vzdialenosť, určenú ich rýchlosťou a časovým krokom  $\Delta t_m$  a staré polohové súradnice sa nahradia novými. Vykoná sa analýza, či molekuly počas pohybu križovali povrch tuhého telesa alebo hranice modelovaného systému a tieto interakcie sa ošetrí (napr. odraz, adsorpcia). Na hraniciach, cez ktoré existuje tok molekúl do modelovaného systému, sa generujú nové molekuly.
2. V každej bunke fyzikálneho priestoru sa vykonajú zrážky medzi molekulami, ktoré zodpovedajú časovému kroku  $\Delta t_m$ . Rýchlosť, prípadne zložky energie vnútorných pohybov sa zamenia za pozrážkové hodnoty. Podľa spôsobu výberu počtu párov molekúl na zrážku sa rozoznávajú rôzne varianty tejto metódy.

Pre určenie počtu zrážok v jednej bunke fyzikálneho priestoru za časový krok  $\Delta t_m$  bolo popísaných viacero algoritmov, ich popis a porovnanie je podané v <sup>2</sup>. Za

najprogresívnejší sa v súčasnosti považuje *no-time counter* algoritmus popísaný nezávisle viacerými autormi <sup>3</sup>.

Ak je potrebné znížiť štatistický rozptyl riešenia, je možné pri nestacionárnych stavoch výpočet za jeden časový krok  $\Delta t_m$  viackrát zopakovať a výsledok spriemerniť, alebo po dosiahnutí stacionárneho stavu riešenie spriemerniť za niekoľko časových krokov  $\Delta t_m$ .

Hodnoty makroskopických veličín ako hustota, tlak, teplota, tok tepla a látky, sa počítajú na základe polohy a rýchlostí molekúl, a to buď vo zvolenom časovom intervale (pri sledovaní nestacionárnych dejov), alebo po dosiahnutí stacionárneho stavu (deje stacionárne).

Použitie tejto skupiny metód umožňuje modelovať také komplikované úlohy ako je aerodynamika kozmických telies, vákuové nanášanie tenkých vrstiev, interakcia plynov s povrchom tuhých telies, tokové pomery vo vákuových aparátúrach, odparovanie a kondenzácia látok za nízkeho tlaku.

Typickým chemicko-inžinierskym dejom, prebiehajúcim za nízkeho tlaku, je molekulová destilácia, využívaná najmä v malotonážnych výrobách chemických špecialít vo farmácii, chémii, potravinárstve a inde. Proces nie je nateraz komplexne spracovaný a pociťuje sa potreba doplniť niektoré jeho teoretické aspekty. Na modelovanie tohto procesu je vhodná práve DSMC metóda. Na našom pracovisku sme vytvorili niekoľko programov založených na algoritme DSMC metódy, ktoré modelujú dej molekulovej destilácie a prešetrujú vplyv súboru faktorov ako odparovacia a kondenzačná teplota, tvar destilačného priestoru, zloženie destilovanej látky alebo tlaku inerty v destilačnom priestore na stav destilačného systému a jeho dopad na rýchlosť a separačnú účinnosť destilácie <sup>4, 5</sup>.

Z vykonaného modelového štúdia molekulovej destilácie vyplýva, že pre jej nerušený priebeh je nevyhnutné

- dostatočne schladiť kondenzátor a tým zabrániť reevaporácii molekúl z jeho povrchu
- udržať dostatočne nízky tlak inerty v odparke.

Vplyv ostatných parametrov na proces molekulovej destilácie je výrazne menší, napríklad v literatúre často uvádzaná požiadavka na hodnotu strednej voľnej dráhy sa ukázala ako preceňovaná. Zvyšovanie vzdialenosti odparovač - kondenzátor spôsobuje len pozvoľný pokles destilačnej rýchlosti.

#### LITERATÚRA:

- 1 Bird G. A.: Molecular Gas Dynamics, Clarendon Press, Oxford 1976.
- 2 Lutišan J.: Molecular Simulation, in press.
- 3 Bird G.A.: Perception of Numerical Methods in Rarefied Gasdynamics, Proc. of the 16th Internat. Symp. on Raref. Gas Dyn., p 211, AIAA, Washington DC 1989.
- 4 Lutišan J., Cvengroš J.: The Chemical Engineering Journal 56, 39 (1995).
- 5 Lutišan J., Cvengroš J.: Separation Science and Technology, in press.

# AN EXPLICITLY CORRELATED COUPLED CLUSTER CALCULATION OF THE HELIUM-HELIUM INTERATOMIC POTENTIAL

Jozef Noga<sup>a</sup> and Wim Klopper<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Inorganic Chemistry,  
Slovak Academy of Sciences, SK-842 36 Bratislava, Slovakia.

<sup>b</sup> Interdisciplinary Project Center for Supercomputing, Swiss Federal Institute of Technology,  
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland.

A potential energy curve for the He dimer was calculated at the CCSDT-1a level as close to the basis set limit as currently possible. This was accomplished by utilizing the CCSDT-1a-R12 method, which includes explicitly correlated terms into the wave function expansion. We used a new, integral-direct implementation of the CCSDT-1a-R12 approach<sup>1</sup>. This implementation allowed us to employ large Gaussian basis sets of the type 11s8p6d5f4g and 11s8p6d5f4g3h, for the potential curve and a single point calculation, respectively.

The deviation of the present, basis set limit CCSDT-1a curve from the "experimental" potential<sup>2</sup>, appears to be entirely due to the contribution of quadruple excitations.

It proved to be possible to compute a potential with near complete basis set quality with purely atom-centered basis sets. The counterpoise correction with these sets were comparatively small, some tenth of a kelvin around the minimum of the potential, and no linear dependencies problems occurred.

We express our hope that in the future, the new code may serve as an alternative, powerful tool for high precision calculations of electron correlation effects.

## References

1. J. Noga, W. Klopper, and W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Letters **199**, 497 (1992).  
J. Noga and W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **101**, 7738 (1994).
2. R.A. Aziz and M.J. Slaman, J. Chem. Phys. **94**, 8047 (1991).

## ISOMERIZACE C-8 CYKLANU

Robert Holub<sup>a</sup>, Oldřich Švajgl<sup>b</sup> a Miloš Címr<sup>b</sup>

a)Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

b)Výzkumné a vývojové centrum, Chemopetrol a.s. Litvínov

Cyklohexanové a cyklopentanové typy uhlovodíků jsou významnou složkou benzinů, získávaných z ropy. Jejich dosavadní význam tkvěl především ve snadnosti přeměny na aromáty, zejména při katalytickém reformingu. Aromatizace však z ekologických důvodů ztrácí na důležitosti a do popředí se dostává v první řadě jejich isomerizace, zejména na vysoce účinných platino-aluminových katalysátorech aktivovaných chlorem.

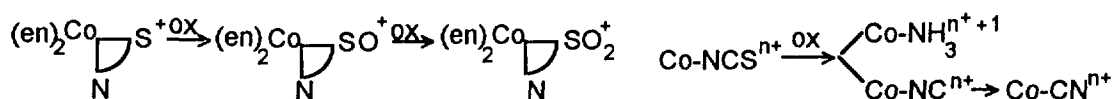
V předkládaném sdělení jsou shrnuty poznatky o isomerizaci C-8 cyklanů, které jsou extrémním typem cyklanů vhodných pro tento proces. Při tom pozornost je zaměřena jak na posouzení složité chemické rovnováhy i na porovnání výsledků výpočtů s experimenty. Toto porovnání prokázalo velmi dobrou shodu a přineslo tak řadu námětů pro přípravu technologického zpracování ve větším měřítku.

## VPLYV PROSTREDIA NA KINETIKU OXIDÁCIE KOORDINAČNE VIAZANEJ SÍRY V KOBALTITÝCH KOMPLEXOCH

Ol'ga Vollárová, Ján Benko

Katedra fyzikálnej chémie PriFUK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Študovali sa oxidácie koordinačne viazanej síry v Co(III) komplexoch s oxidačnými činidlami  $S_2O_8^{2-}$ ,  $IO_4^-$  a  $H_2O_2$ . Komplexné ióny typu  $Co(en)_2X^+$  obsahovali chelátové ligandy  $X = -SCH_2COO^{2-}$ ,  $-SOCH_2COO^{2-}$ ,  $-SCH_2(CHCOO)NH_2^{2-}$ ,  $-SOCH_2(CHCOO)NH_2^{2-}$ , ligand  $-NCS^-$  obsahovali: *trans*- $CoNH_3(en)_2NCS^{2+}$ , *trans*- $Co(en)_2(Cl)NCS^+$ , *trans*- $CoNH_3(tn)_2NCS^{2+}$  a  $Co(NH_3)_5NCS^{2+}$  <sup>1</sup>. Oxidáciu chelátového ligandu popisuje schéma I, oxidáciu izotiokyanátového ligandu, schéma II:



$ox = S_2O_8^{2-}$ ,  $IO_4^-$  a  $H_2O_2$ .

schéma I

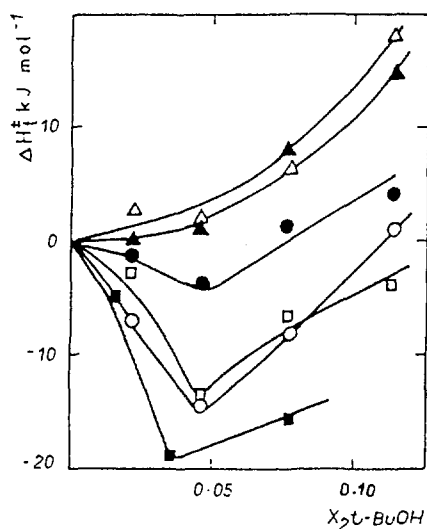
schéma II

Reakcie prebiehajú  $S_N2$  mechanizmom spojeným s prenosom atómu kyslíka oxidačného činidla na nukleofilnú síru ligandu v Co(III) komplexe.

Vplyv pH sa sledoval v prostredí  $0.001 - 0.5 \text{ mol dm}^{-3} HClO_4$ . Najväčší vplyv pH na rýchlostnú konštantu sa pozoroval pre oxidácie s  $IO_4^-$ . Pre sedem študovaných reakcií bol rozdiel pozorovanej aktivačnej entalpie pre oxidáciu komplexného iónu s protonovanou formou,  $H_5IO_6$  a neprotonovanou formou,  $IO_4^-$   $\delta\Delta H^\ddagger = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ , čo odpovedá entalpii acidobázickej rovnováhy oxidačného činidla<sup>2</sup>. Zmeny rýchlostnej konštanty pri oxidácii  $H_2O_2$  sa pozorovali až v silne kyslom prostredí  $c_{HClO_4} > 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Reakcie s  $S_2O_8^{2-}$  boli najmenej citlivé na zmenu pH.

Vplyv nevodnej zložky na rýchlostnú konštantu a aktivačné parametre reakcií sa sledoval vo vodných zmesiach s  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_3COH$ ,  $(CH_3)_2CHOH$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3COCH_3$  a  $CH_2OHCH_2OH$ . Zmena rýchlostnej konštanty od koncentrácie nevodnej zložky nekorelovala so zmenou permitivity zmesného rozpúšťadla, čo poukazuje na prítomnosť špecifických efektov. Zmena aktivačnej entalpie pre oxidácie jodistanom s koncentráciou  $(CH_3)_3COH$  je na obr. 1.

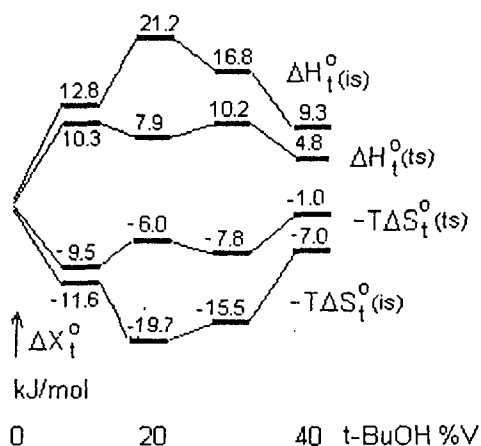
Vplyv nevodnej zložky rozpúšťadla na reaktivitu sa posudzoval prostredníctvom Gibbsových prenosových funkcií reaktantov, *is*, ako aj prechodového stavu, *ts*. Malé zmeny prenosovej Gibbsovej aktivačnej energie,  $\Delta G_t^\ddagger$  boli vo väčšine reakcií výsledkom o niečo menšej stabilizácie *is* v porovnaní s *ts*. Malé zmeny  $\Delta G_t^\ddagger$  súvisia s kompenzačným efektom medzi entalpickým a entropickým členom, ktoré sa menili výrazne, obr. 2, 3



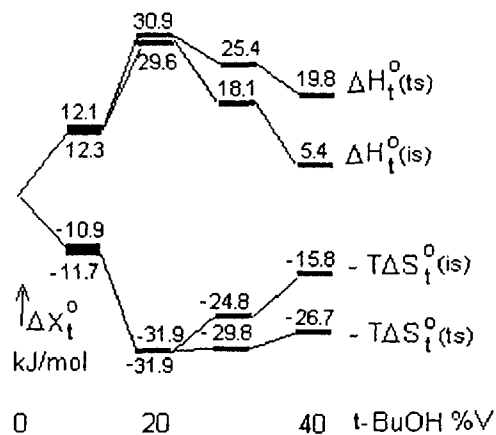
Obr. 1 Závislosť prenosovej aktivačnej entalpie  $\Delta H^\ddagger$  oxidácie koordinačne viazanej síry v Co(III) komplexoch jodistanom od koncentrácie (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH:

- o - Co(en)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>(CHCOO)NH<sub>2</sub><sup>+</sup>,
- Δ - Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NCS<sup>2+</sup>,
- Δ - Co(NH<sub>3</sub>)(en)<sub>2</sub>NCS<sup>2+</sup>,
- - Co(en)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>(COO)<sup>+</sup>,
- - Co(en)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>(CHCOOH)NH<sub>2</sub><sup>2+</sup>,
- - Co(en)<sub>2</sub>SOCH<sub>2</sub>(CHCOO)NH<sub>2</sub><sup>+</sup>

Pre oxidácie *trans*-CoNH<sub>3</sub>(en)<sub>2</sub>NCS<sup>2+</sup>, *trans*-Co(en)<sub>2</sub>(Cl)NCS<sup>+</sup> a *trans*-CoNH<sub>3</sub>(tn)<sub>2</sub>NCS<sup>+</sup> jodistanom bolo možné porovnať výsledky analýzy *is* - *ts* s trojparametrovou korelačnou analýzou,  $\Delta G^\ddagger = a\delta A + b\delta B + cG^E$ , kde A - acidita, B - bazicita a G<sup>E</sup> - dodatková zmiešavacia Gibbsova energia sú parametre zmesného rozpúšťadla, ktoré odrážajú jeho vplyv na študované reakcie.



Obr. 2



Obr. 3

Závislosť prenosovej entalpie a entropie pre *is* a *ts* oxidácie Co(en)<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COO<sup>+</sup> (obr. 2) a CoNH<sub>3</sub>(en)<sub>2</sub>NCS<sup>2+</sup> (obr 3) jodistanom v zmesi voda - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH

1. Vollárová O., Benko J.: Current Top. Solut. Chem. 1, 107 (1994)
2. Crouthamel C.E., Hayes A.M., Martin D.S.: J. Am. Chem. Soc. 73, 82 (1951).

## FOTOKATALYTICKÉ REAKCIE NA OXIDE TITANIČITOM

Vlasta Brezová<sup>a</sup>, Michal Čeppan<sup>b</sup>, Alžbeta Blažková<sup>b</sup>, Andrej Staško<sup>a</sup>

a) Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava

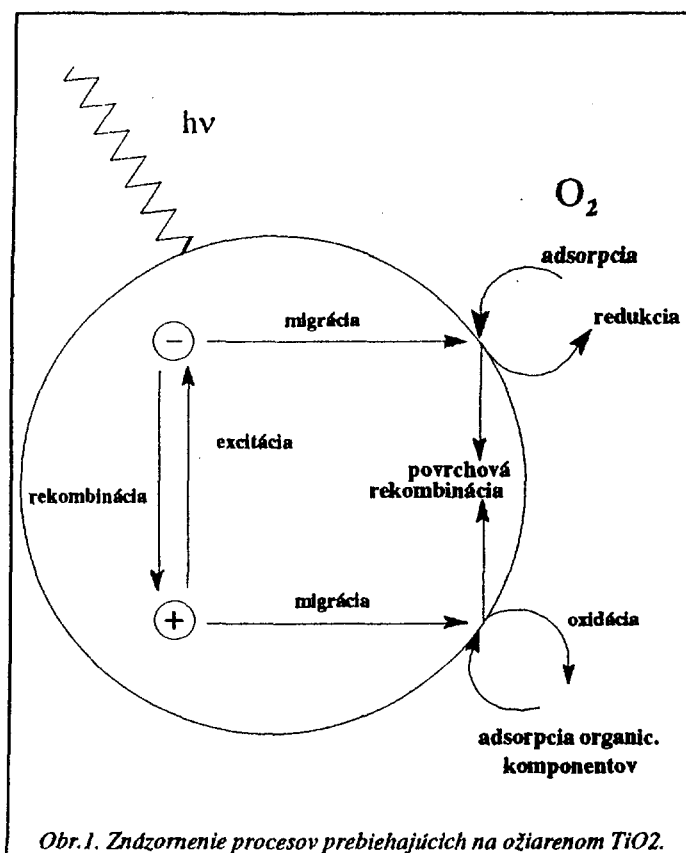
b) Katedra polygrafie a aplikovanej fotochémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava

Fotoelektrochemické reakcie na polovodičových práškových systémoch (fotokatalytické reakcie) predstavujú dynamicky sa rozvíjajúcu oblasť fotochémie. Pozornosť sa sústreďuje na získavanie vodíka a kyslíka rozkladom vody, na nekonvenčné postupy využitia fotokatalýzy v organickej syntéze a najmä na degradáciu organických i anorganických toxických zlúčenín nachádzajúcich sa vo vode<sup>1,2</sup>.

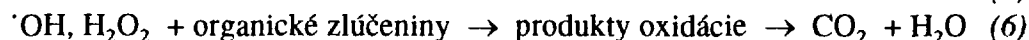
Princípy fotokatalýzy na polovodičových práškoch možno úspešne vysvetliť pásovou teóriou polovodičov, teóriou katalýzy a polovodičovej elektrochémie. Pri ožarovaní polovodičovej častice žiarením, ktorého energia je väčšia, ako je šírka zakázaného pásu polovodiča, dochádza ku generácii kladného náboja (diera,  $h^+$ ) vo valenčnom páse a záporného náboja (elektrón,  $e^-$ ) vo vodivostnom páse. Po separácii sa môžu fotogenerované nosiče náboja zúčastňovať oxidačno-redukčných reakcií prebiehajúcich na povrchu fotokatalyzátora (obr.1).

Oxid titaničitý, ktorý sa často využíva ako aktívny polovodičový katalyzátor má pomerne veľkú energiu zakázaného pásu (3.2 eV pre anatas; 3.02 eV pre rutil), preto je na generáciu párov elektrón-diera potrebné UV žiarenie. Táto nevýhoda je však kompenzovaná nízkou cenou, zanedbateľnou toxicitou a najmä vysokou stabilitou  $TiO_2$  vo vodných roztokoch, pretože nepodlieha fotokorózii. Oxid titaničitý sa úspešne použil pri odstraňovaní fenolov a ich substituovaných derivátov, povrchovoaktívnych látok, herbicídov a pesticídov zo znečistených vôd<sup>2</sup>.

Organické zlúčeniny nachádzajúce sa vo vodných suspenziách  $TiO_2$  sa postupne oxidujú až na vodu a  $CO_2$  pôsobením hydroxylových radikálov a ďalších reaktívnych medziproduktov, ktoré vznikajú v prítomnosti kyslíka na povrchu  $TiO_2$  nasledovným mechanizmom (1-6):

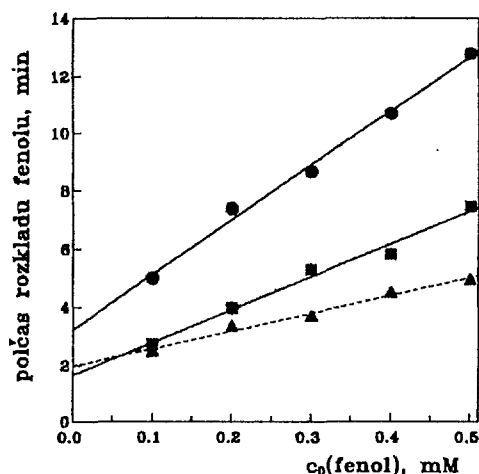


Obr.1. Zhrnutie procesov prebiehajúcich na ožiarenom  $TiO_2$ .



Vznik reaktívnych hydroxylových radikálov v ožiarených suspenziách  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) sa potvrdil EPR spektroskopiou použitím spinového lapača 5,5-dimetyl-1-pyrrolín-N-oxidu (DMPO) ako spinový adukt  $\cdot\text{DMPO-OH}^3$ . Podrobne sa preštudovala kinetika tvorby  $\cdot\text{DMPO-OH}$  v suspenziách  $\text{TiO}_2$  obsahujúcich rôzne koncentrácie organického polutantu<sup>4,5</sup> a dokázalo sa, že v nepufrovaných suspenziách možno rýchlosť tvorby aduktu opísať modifikovanou Langmuirovou-Hinshelwoodovou rovnicou<sup>4</sup>.

V priebehu štúdia fotokatalytických reakcií 2-etoxyetanolu<sup>6</sup>, kyseliny benzoovej<sup>7</sup>, *para*-krezolu<sup>8</sup>, kyseliny *para*-toluénsulfónovej<sup>9</sup>, fenolu<sup>10,11</sup> sa overila vysoká aktivita oxidu titaničitého Degussa P25 (80 % anatás, 20 % rutil; merný povrch  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Pre technologické aplikácie čistenia vody je však používanie suspenzií  $\text{TiO}_2$  nevhodné. Riešením problému je príprava aktívnych vrstiev  $\text{TiO}_2$  imobilizovaných na vhodných podložkách<sup>2</sup>. Oxid titaničitý sa imobilizoval vo vrstve polyvinylacetátu a aktivita prípravej vrstvy sa porovnala so suspenziou pri degradácii kyseliny *para*-toluénsulfónovej<sup>9</sup>. Termickou fixáciou<sup>10</sup> a sál-gél procesom<sup>11</sup> sa podarilo pripraviť na povrchu sklenených vlákien stabilné vrstvy  $\text{TiO}_2$ , ktoré sa testovali pri degradácii fenolu vo vodných roztokoch. Fotokatalytická aktivita imobilizovaných  $\text{TiO}_2$  vrstiev je vysoká, porovnateľná s aktivitou suspenzie (obr.2).



Obr.2.

Závislosť polčasu rozkladu fenolu od počiatočnej koncentrácie vo fotokatalytických  $\text{TiO}_2$  systémoch.

- imobilizovaná vrstva  $\text{TiO}_2$  pripravená sál-gél procesom na sklenených vláknach;
- Degussa P25 imobilizovaná termickým procesom na sklenených vláknach;
- ▲ suspenzia  $\text{TiO}_2$ .

## Literatúra

- Serpone N., Pelizzetti E.: *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 1989.
- Ollis D. F., Al-Ekabi H.: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- Brezová V., Staško A., Lapčík L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59**, 115 (1991).
- Brezová V., Staško A.: *J. Catal.* **147**, 156 (1994).
- Brezová V., Staško A., Biskupič S., Blažková A., Havlíňová B.: *J. Phys. Chem.* **98**, 8977 (1994).
- Brezová V., Vodný Š., Veselý M., Čeppan M., Lapčík L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **56**, 125 (1991).
- Brezová V., Čeppan M., Brandšteterová E., Breza M., Lapčík L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59**, 385 (1991).
- Brezová V., Brandšteterová E., Čeppan M., Pieš J.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* **58**, 1285 (1993).
- Brezová V., Jankovičová M., Soldán M., Blažková A., Reháková M., Šurina I., Čeppan M., Havlíňová B.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **83**, 69 (1994).
- Brezová V., Blažková A., Brežňan M., Kottáš P., Čeppan M.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (v tlači).
- Mikula M., Brezová V., Čeppan M., Pach L., Karpinský L.: *J. Mater. Sci.* (v tlači).

## CHEMICAL SCAVENGING TECHNIKA AKO METÓDA IDENTIFIKÁCIE OD KYSLÍKA ODVODENÝCH RADIKÁLOV - MOŽNOSTI A OBMEDZENIA

*Ján Sýkora*

**Slovenská technická univerzita, Chemickotechnologická fakulta,  
Katedra anorganickej chémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,  
Slovenská republika**

V rámci systematického štúdia aerobných fotooxidácií organických substrátov<sup>1</sup> v prítomnosti komplexov medi sa zistilo, že tieto procesy sú výrazne ovplyvňované od kyslíka odvodenými radikálmi vznikajúcimi v primárnych fotochemických a sekundárnych termických dejoch. Vzhľadom na to, že úloha týchto radikálov je významná i v širších súvislostiach (ekológia a fotoekológia, biosystémy) potreba vhodnej voľby metód umožňujúcich ich identifikáciu je veľmi aktuálna.

Obsahom predkladaného príspevku je analýza možností aplikácie techniky chemického zhášania (chemical scavenging technique) ako metódy poskytujúcej informácie o od kyslíka odvodených radikáloch a ich úlohe vo (foto)oxidačných procesoch v kondenzovaných systémoch v prítomnosti kovov a komplexov medi zvlášť. Formulujú sa podmienky použitia tejto techniky, jej prednosti a obmedzenia v porovnaní s inými metódami (EPR spin - trapping, pulzačná laserová záblesková fotolýza, izotopová kinetická analýza a.i.).

V úvodnej časti práce sa uvádza prehľad použitia jednotlivých chemických zhášačov (scavengerov) využívaných na identifikáciu špecifických foriem od kyslíka odvodených radikálov - singletového kyslíka, superoxidového anión radikálu a OH radikálov. Vychádzajúc z kritickej analýzy literárnych poznatkov<sup>2,3</sup> sa okrem predností a výhod techniky chemického zhášania zároveň poukazuje na častú neadekvátnosť robenia záverov získaných touto, v mnohých ohľadoch veľmi cennou technikou. Je ukázané, že určité nevýhody diskutovanej metódy je možné obísť vhodnou kombináciou použitých scavengerov.

Možnosti ale i zložitosť tejto problematiky možno demonštrovať na systémoch, v ktorých sa študovali katalyzované fotooxidácie fenolov vo vodných a nevodných prostrediach v prítomnosti komplexov medi<sup>4</sup>. Zistili sme, že

fotooxidácia fenolu vo vodnom prostredí výrazne závisí od pH a povaha produktov je ovplyvňovaná od kyslíka odvodenými radikálmi. Tak napr. prítomnosť azidového iónu (známy scavenger pre  $^1\text{O}_2$ ) vedie k spomaleniu rýchlosti fotooxidácie fenolu, čo by svedčilo o prítomnosti  $^1\text{O}_2$  v reakčnom mechanizme. Ak sa však zohľadní znížená zhášacia účinnosť azidu voči  $^1\text{O}_2$  pri nižšom pH ( $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) v porovnaní s hodnotou konštanty zhášania pri pH=7 ( $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ako i relatívne vysoká zhášacia schopnosť azidu voči OH radikálom ( $1.19 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), experimentálne zistenú inhibíciu fotooxidácie fenolu možno interpretovať práve prítomnosťou OH radikálov v systéme. Tento predpoklad sa plne potvrdil použitím iných scavengerov (DMSO, etanol - HPLC analýza produktov fotodegradácie fenolu). Výsledky, získané v sústavách, v ktorých sa použil benzén (scavenger známy svojou vysokou reaktivitou voči OH radikálom avšak inertnosťou voči  $^1\text{O}_2$ ) tieto závery rovnako podporujú. Použitím askorbátu (scavenger pre superoxidový anión radikál) sa prítomnosť superoxidového radikálu neindikovala. Uvedené je v dobrom súlade i s výsledkami kinetických izotopových štúdií (zmesi  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ) a termodynamickými údajmi.

Analýza získaných experimentálnych údajov viedla k záveru, že aplikácia chemical scavenging techniky (včetně vhodnej kombinácie scavengerov) umožňuje navrhnuť novú originálnu metódu produkcie OH radikálov, využiteľnú najmä v ekológii (fotodeštrukcie polutantov) a biosystémoch.

### **Literatúra:**

1. J. Sýkora, E. Brandšteterová, A. Jabconová in Photosensitive Metal Organic Systems: Mechanistic Principles and Applications: C. Kutal and N. Serpone (Eds.), American Chemical Society: Washington, DC, (1993), 377-398.
2. R.V. Bensasson, E.J. Land, T.G. Truscott, Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine, Oxford University Press, (1993).
3. W.R. Haag, T. Mill, Photochem. Photobiol. **45**, 317 (1987).
4. J. Sýkora, E. Brandšteterová, A. Jabconová, Bull. Soc. Chim. Belg. **101**, 821 (1992).

## EPR SPEKTROSKOPIA NÁHODNE ORIENTOVANÝCH RADIKÁLOV V TUHEJ FÁZE

Peter Pelikán

*Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU*

812 37 Bratislava

Prevažnú časť EPR spektier v tuhej fáze tvoria spektrá náhodne orientovaných paramagnetických centier (polykrystalické látky, práškové materiály, sklá, keramické materiály, zamrznuté roztoky). V tomto prípade je potrebné pre získanie fyzikálne relevantných výsledkov vykonať numerickú simuláciu, alebo nelineárnu optimalizáciu parametrov spinového hamiltoniánu. Situácia sa často komplikuje v dôsledku prítomnosti rôznych paramagnetických častíc v danej vzorke.

Predkladaná práca rieši uvedené problémy nelineárnej optimalizácie EPR spektier náhodne orientovaných radikálov v tuhej fáze. Súčasne je navrhnutý algoritmus rozkladu EPR spektier pre jednotlivé typy paramagnetických častíc umožňujúci vyhodnotiť ich relatívny obsah v danej vzorke. Uvedený algoritmus bol použitý pre riešenie vybraných fyzikálnych a chemických problémov pri štúdiu skelných a keramických materiálov.

Závislosť experimentálne získaného EPR spektra  $Y(B)$  na indukcii vonkajšieho magnetického poľa  $B$  sa dá vyjadriť ako lineárna kombinácia derivačných pásov  $y_i(B)$  (Lorentzove, Gaussove a pod.)

$$Y(B) = x_0 + \sum_i^n x_i y_i(B) \quad (1)$$

kde  $x_0$  je konštantné pozadie meraného spektra;

$x_i$  ( $i=1, n$ ) sú koeficienty lineárnej kombinácie, ktoré reprezentujú

relatívne množstvá jednotlivých paramagnetických častíc;

$n$  je počet rôznych paramagnetických častíc v danej vzorke.

V prípade náhodne orientovaných radikálov v tuhej fáze musia byť derivačné pásy  $y_i(B)$  spriemernené cez elementárny uhlový objem

$$y_i(B) = N_i \int_0^\pi \int_0^{\pi/2} P_i(\vartheta, \varphi) G_i(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2)$$

kde uhly  $\vartheta$  a  $\varphi$  sú definované vzhľadom na hlavné osi  $g$ -tenzora.

$N_i$  je normalizačná konštanta, ktorá spĺňa podmienku

$$\int_0^\infty \int_0^B y_i(B') dB' dB = 1 \quad (3)$$

$P_i(\vartheta, \varphi)$  je pravdepodobnosť daného prechodu a  $G_i(\vartheta, \varphi)$  je tvar daného spektrálneho pásu.

Najlepši odhad  $n_p$  neznámych parametrov (parametre spinového hamiltonianu a relatívne koncentrácie jednotlivých paramagnetických častíc) sa dajú získať minimalizáciou sumy štvorcov odchýliek

$$F(\vec{p}) = \sum_i^{n_B} [Y^{calc}(B_i) - Y^{exp}(B_i)]^2 = \min \quad (4)$$

kde  $\vec{p}$  je vektor  $n_p$  neznámych parametrov;

$Y^{exp}(B)$  sú experimentálne merané body spektra;

$Y^{calc}(B)$  sú teoreticky vypočítané body spektra podľa rovnice (1).

Ak je experimentálne spektrum normalizované, t.j. ak platí

$$\int_0^\infty \int_0^B [Y^{exp}(B') - x_0] dB' dB = 1 \quad (5)$$

je splnená nasledovná podmienka

$$\sum_i^n x_i = 1 \quad (6)$$

Minimalizácia môže byť rozdelená na dve vzájomne zviazané časti:

1) nelineárnu minimalizáciu vzhľadom na parametre spinového hamiltoniánu, ktoré sú určené fyzikálnym charakterom riešeného problému;

2) lineárnu minimalizáciu vzhľadom na vektor

$$\vec{x} = \{x_i\} \quad \text{pre } i = 0, n \quad (7)$$

zahrňujúcu väzbovú podmienku (6) a súčasne

$$x_i \geq 0 \quad \text{pre } i = 1, n \quad (8)$$

Lineárna minimalizácia sa uskutočňuje pri každom výpočte F-kritéria.

Veľký počet vzájomne spätých optimalizovaných parametrov vyžaduje špeciálnu modifikáciu minimalizačného algoritmu. Táto pozostáva z postupnej optimalizácie menších súborov optimalizovaných parametrov, pričom sa takýto výpočet cyklicky opakuje. Na konci minimalizačnej procedúry sa optimalizujú všetky parametre súčasne.

Uvedený model výpočtu bol použitý pri štúdiu rôznych fyzikálnych a chemických problémov v skelných a keramických materiáloch.

Cu(II) spinová sonda sa využila pri riešení vývoja štruktúry pri tepelnom spracovaní SiO<sub>2</sub> xerogélu.

Štúdium radiačne indukovaných paramagnetických centier vo viaczožkových silikátových sklách poskytlo cenné informácie o lokálnej štruktúre týchto skiel.

Mn(II) spinová sonda sa použila pri analýze relaxačných procesov v SiO<sub>2</sub> xerogéloch.

Analýza EPR spektier umožnila urobiť uzávery o štruktúre prechodnými prvkami dopovaných keramických materiálov so špecifickou teplotnou závislosťou.

## **Some Problems Associated with Quantitative EPR Spectroscopy.**

*Milan Maziur, Marián Valko, Robert Klement and Peter Pelikán*

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovakia*

The serious problems of the reproducibility in quantitative EPR spectroscopy were clearly demonstrated in 1962<sup>1</sup>, and 1991-92<sup>2</sup> when the comparison of the results between different laboratories were carried out.

A lot of instrumental and sample associated errors affect the quantitative EPR measurement<sup>3</sup>, causing the significant systematic or nonsystematic errors of the obtained results. Some of the mentioned errors could be partially avoid by using the double cavity in which the unknown and standard samples are measured simultaneously under the identical instrumental setting. However, using the double cavity could be obtained the significantly different conclusions, which is caused by the field compression effect<sup>4</sup>. The sample inserted into the microwave cavity tends to alter the microwave system. The different perturbation of both microwave and modulation field was found in the dependence of the sample size, sample shape and sample positioning into the cavity<sup>5</sup>.

It is clear that, the different sample size, sample shape and various sample positioning into the microwave cavity can introduce the significant errors in quantitative EPR spectroscopy. Therefore a new sample setup for precision standard and unknown sample insertion into the Bruker TE<sub>104</sub> double rectangular cavity for the routine quantitative EPR experiment was suggested<sup>6</sup>.

The goal of the work presented was the investigation of the sample and double TE<sub>104</sub> cavity associated errors. It was found that:

1) The EPR signal intensity of the identical line-like samples, which were packed by the same procedure (with the same powdered material into the identical sample tubes, and were precision inserted in the same positions into the double TE<sub>104</sub> cavity with special sample setup, and measured using the same instrumental parameters) could be obtained with the experimental errors between 3 - 4%. However, if the procedure of the powdered sample packing was changed, the experimental errors could be over 20%.

2) The experimental dependence of the EPR signal intensity upon the movement of the line-like samples (30 mm of length) along the x-axis of the double TE<sub>104</sub> cavity showed the 12.5 mm width plateau, with the constant EPR signal intensity. The experimental error of the average EPR signal intensity over the plateau was 0.5-0.7%.

3) The existence of the wide plateau in the case of the line-like sample (30 mm of length) was found to be the essential difference comparing with the similar dependence for the point-like sample.

There is obvious that, the usage of the double cavity in the quantitative EPR spectroscopy is not quite cure-all, and the any quantitative conclusions from the experimental data have to be taken with a very large caution.

#### References:

1. Kohnlein W.: Proc. Sec. Int. Congr. of Rad. Res., Harrogate, 1962, Eds. Ebert, M., Howard A., Nord Holland Publishing Company, Amsterdam, p. 206, (1963)
2. Yordanov N.D., Ivanova M.: Appl. Magn. Reson., 6, 333-340, (1994)
3. Warren D.C., Fitzgerald J.M.: Anal. Chem., 49, 250-255, (1977)
4. Casteleijn G., Bosch J.J., Smidt J.: J. Appl. Phys., 39, 4375-4380, (1968)
5. Poole C.P.: Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques. Inter science Publishers, Willay, New York, (1967)
6. Mazúr M. Valko M., Klement R., Pelikán P.: (to be published)

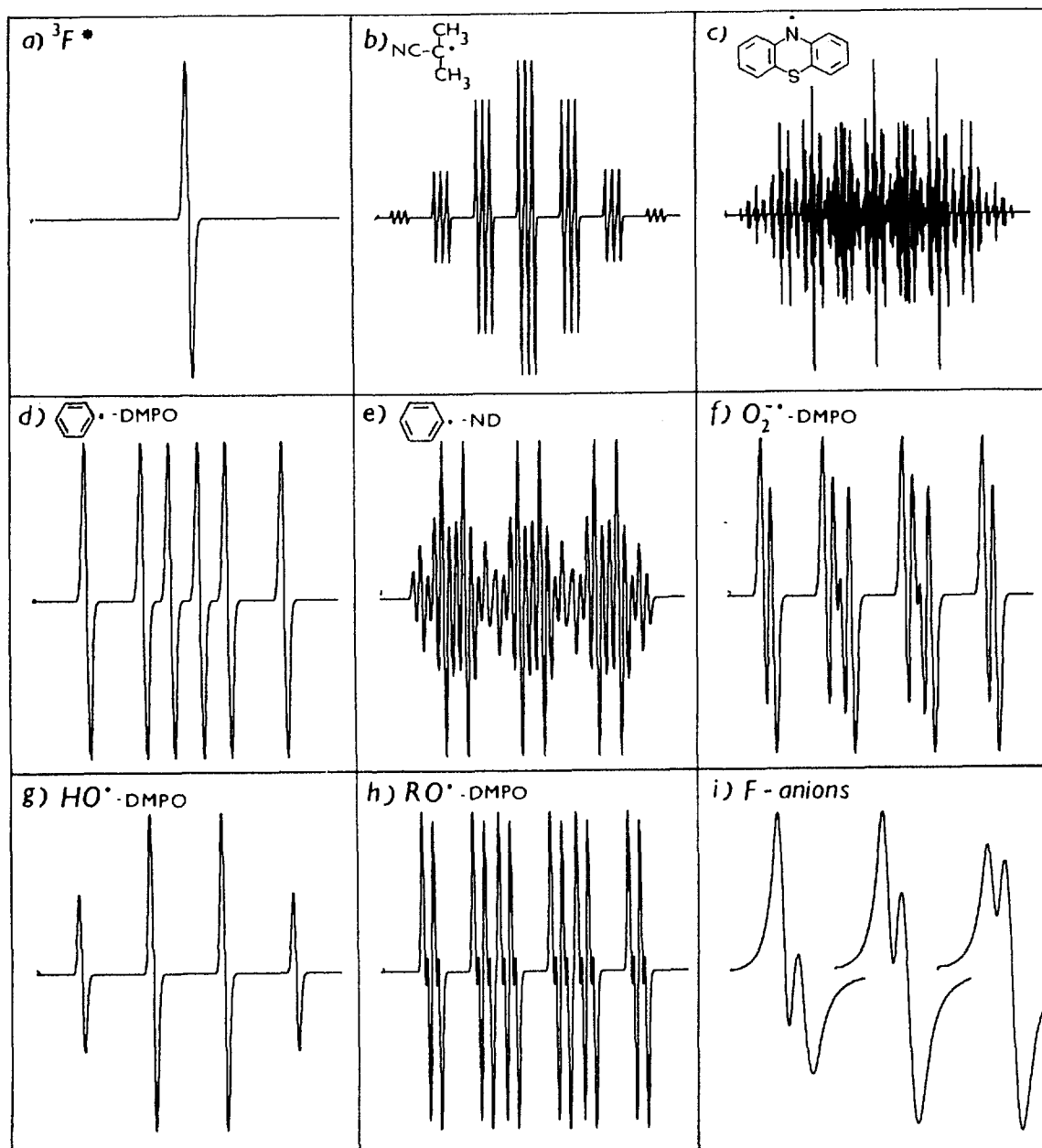
## RADIKÁLOVÉ MEDZIPRODUKTY VO FOTOCHEMICKÝCH REAKCIÁCH (EPR ŠTÚDIUM)

*Andrej Staško, Vlasta Brezová, Katarína Erentová, Imrich Vrábel*

*Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava*

Fotochemické reakcie sú spravidla sprevádzané tvorbou voľných radikálov rôznej stability. Najvhodnejšou metódou k určeniu ich štruktúry, popisu stability, i kinetiky vzniku a zániku je EPR spektroskopia. V súčasnej dobe sa prudko rozvíja časovo rozlíšená technika až do oblasti nanosekúnd, dostupná však iba na niekoľkých pracoviskách vo svete. Bežne však (aj v našom laboratóriu) sa využíva časové rozlíšenie do milisekundovej oblasti. Alternatívou pre popis krátkožijúcich radikálov je technika spinových lapačov využívaná v našom laboratóriu. Vzhľadom na dobrú fotochemickú stabilitu lapačov ako aj ich radikálových aduktov sa mimoriadne osvedčili dva lapače: nitrózoduren (ND) a 5,5-dimetyl-pyrolín-N-oxid (DMPO). Výhodou ND je relatívne detailný prínos informácií o štruktúre radikálu, ktorá je zakotvená v hyperjemnej štruktúre spektra. Prednosťou DMPO je neobyčajne vysoká stabilita aduktov často využívaná pri kinetických štúdiách. Načrtnutá problematika je ilustrovaná na niekoľkých príkladoch.

Jedným z primárnych krokov fotochemickej excitácie je prechod do tripletového stavu. Tento má spravidla veľmi krátku životnosť. V prípade fullerénu  $C_{60}$  je kvantový výťažok generácie tripletu vysoký ( $\phi_T=1$ )<sup>1</sup> a životnosť stavu relatívne dlhá (200  $\mu$ s), a tým sa dosiahla aj merateľná stacionárna koncentrácia ( $\sim 10^{-7}$  M) s EPR spektrom na obr.a<sup>1</sup>. V dôsledku fotochemickej excitácie dochádza aj k homolytickému rozštiepeniu väzieb a tvorbe voľných radikálov. Napr. iniciátor radikálových reakcií AIBN vytvára  $(CH_3)_2CN-C^\bullet$  radikály (obr.b). Pri ožiarení fenotiazínu dochádza k rozštiepeniu N-H väzby a tvorbe aminylového radikálu (obr.c). Najčastejšie sa tvoria nestabilné radikály so stacionárnou koncentráciou nižšou ako je citlivosť spektrometra. Potom napr. pri rozklade  $Ph-N=N-(CH_3)_2CH$  vznikajúci nestabilný  $Ph^\bullet$  radikál je možné určiť pomocou spinového lapača. Na obr.d je spektrum aduktu  $Ph-ND^\bullet$ . Z jeho hyperjemnej štruktúry by bolo prípadne možné posúdiť aj substitúciu benzénového jadra. Obr.e ilustruje spektrum rovnakého radikálu ( $Ph^\bullet$ ) avšak zachyteného lapačom DMPO, ktoré je vhodné pre kinetické štúdium<sup>2</sup>. Pomocou DMPO je dobre možné sledovať aj vznik a aktiváciu kyslíka<sup>3</sup>  $O_2$  na superoxid  $O_2^{\bullet-}$  a jeho následné produkty ako sú hydroxylové radikály<sup>4-6</sup>, (obr.g), prípadne alkoxy radikály<sup>7</sup> (obr.h). Bola preskúmaná aktivácia kyslíka vo vodných suspenziách  $TiO_2$  a schopnosť tohto systému mineralizovať organické látky na karbonáty so zreteľom na čistenie odpadových vôd. Uskutočnili sa rozsiahle štúdie štruktúry radikálových produktov a kinetiky rozpadu iniciátorov radikálových reakcií na báze azozlúčenín a sulfóniových solí<sup>8,9</sup> a boli vypracované techniky kinetického štúdia pomocou lapačov radikálov. Fotochemickou aktiváciou v suspenzii  $TiO_2$  ako aj vo fotoaktivovanom systéme amínových donorov boli generované anionové radikály fullerénov<sup>1,10</sup> (obr.i).



**Obrázok.** EPR-spektrá radikálov pozorovaných vo fotochemických reakciách (simulačná ilustrácia).

#### Literatúra

1. Brezová V., Staško A., Rapta P., Domschke G., Bartl A., Dunsch L.: *J. Phys. Chem.* (zaslané do tlače).
2. Staško A., Adamčák V., Lipert T., Wokaun A., Dauth J., Nuyken O.: *Makromol. Chem.* **194**, 3385 (1993).
3. Staško A., Blažková A., Brezová V., Breza M., Lapčík E., Lapčík E. Jr.: *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **76**, 159 (1993).
4. Brezová V., Staško A., Biskupič S.: *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **71**, 229 (1993).
5. Brezová V., Staško A.: *J. Catal.* **147**, 156 (1994).
6. Brezová V., Staško A., Biskupič S., Blažková A., Havlíková A.: *J. Phys. Chem.* **98**, 8977 (1994).
7. Staško A., Szabová K., Cholvad V., Nuyken O., Dauth J.: *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **69**, 295 (1993).
8. Staško A., Rapta P., Brezová V., Nuyken O., Vögel R.: *Tetrahedron* **49**, 10917 (1993).
9. Staško A., Rapta P., Brezová V., Nuyken O., Vögel R.: *Appl. Magn. Res.* **5**, 457 (1993).
10. Staško A., Brezová V., Biskupič S., Dinse K.-P., Schweitzer P., Baumgartner M.: *J. Phys. Chem.* **99** (May 1995).

## Kvantovochemické výpočty elektrónovej štruktúry molekúl na paralelných počítačoch

Stanislav Biskupič a Ján Micanko

Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU  
812 37 Bratislava

Možnosť riešiť numericky náročné problémy teoretickej chémie na súčasných výkonných počítačoch je prakticky obmedzená fyzikálnymi limitami realizácie procesorových čípov, ktoré by dosahovali enormne vysoké rýchlosti. Pri programovaní vedeckých alebo inžinierskych problémov pre konvenčné jednoprocesorové počítače sa vyžaduje ako od počítača (hardvér), tak aj od programovacieho jazyka (softvér) uskutočnenie riešenia daného problému v sekvenčnej forme. V poslednom desaťročí došlo k dramatickému zvýšeniu výpočtovej mohutnosti súčasných počítačov. Predstavovalo to prechod od počítačov *von Neumannovského* typu až po veľmi výkonné, masívne sparalelné počítače dneška. Nárast výkonu viedol k výrazným pokrokom vo výpočtovej fyzike a chémii <sup>1</sup>.

Predkladaný príspevok predstavuje demonštráciu možností využitia paralelného výpočtového prostredia pri kvantovochemických výpočtoch založených na priamej SCF metóde <sup>2,3</sup>. Náš paralelný systém pozostával zo siete štyroch transputerov T800, pričom ako komunikačné prostredie bol použitý systém *FORTNET* <sup>4,5</sup>. Výpočtový program (napísaný vo *FORTRANE* 77) využíval jednoduché *1s* Gaussove funkcie (orbitály s vyššími kvantovými číslami *l* boli emulované *1s* pomocou funkcií). Časovo najnáročnejšia časť výpočtu, t.j. výpočet dvojelektrónových repulzných integrálov sa v prípade priamej SCF metódy uskutočňuje v každom iteračnom cykle, neukladajú sa ako to býva zvykom u konvenčných metód na diskové

médiá, ale sa z nich priamo počítajú prvky Fockovej matice. Pri našich počítačových experimentoch sme použili tri rôzne bázy : a) bázu 15 funkcií (Be atóm), b) bázu 30 funkcií (Be<sub>2</sub> molekula) a c) bázu 60 funkcií (Be<sub>4</sub> klaster). Rozparalelnili sme iba časť kódu počítajúcu dvojelektrónové integrály (  $O(N^4)$  problém) a predpokladali sme, že jednotlivé procesory ( "master" a "slavy") boli v priebehu paralelného výpočtu približne rovnako vyťažené a mali k dispozícii kompletnú maticu hustoty.

Tabuľka 1 demonštruje opodstatnenosť nášho prístupu rozpalenia SCF kódu, pretože z celkových CPU časov meraných na jednotlivých procesoroch je zrejmé, že systém 4 procesorov bol dobre vyvážený. Vyváženosť systému rástla so zvyšujúcou sa dimenziou riešeného problému.

*Tabuľka 1. Celkové časy [s] pri výpočte 2-elektrónových integrálov na jednotlivých procesoroch*

| Veľkosť bázy | 1. procesor | 2. procesor | 3. procesor | 4. procesor |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 15           | 19.62       | 19.08       | 18.77       | 18.55       |
| 30           | 389.38      | 386.97      | 383.74      | 382.34      |
| 60           | 6652.93     | 6633.99     | 6627.98     | 6621.78     |

### **Literatúra**

1. S.Biskupič, Čsl. čas. pro fyziku, **43** (1993) 163
2. S.Biskupič, Czech. J. Phys., **43** (1993) 709
3. S.Biskupič, J.Micanko, Czech. J. Phys., (1995), prijaté
4. R.K.Cooper, R.J.Allan, Comp. Phys. Comm. **70** (1992) 521
5. R.J.Allan, *FORTNET v4.0*, SERC, Daresbury Laboratory, 1992

# KINETIKA REAKCIÍ HYDROXYLOVÝCH RADIKÁLOV VO FOTOAKTIVOVANOM HOMOGÉNNOM ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) A HETEROGÉNNOM ( $\text{TiO}_2$ , $\text{O}_2$ ) VODNOM SYSTÉME SLEDOVANÁ SPINOVÝMI LAPAČMI

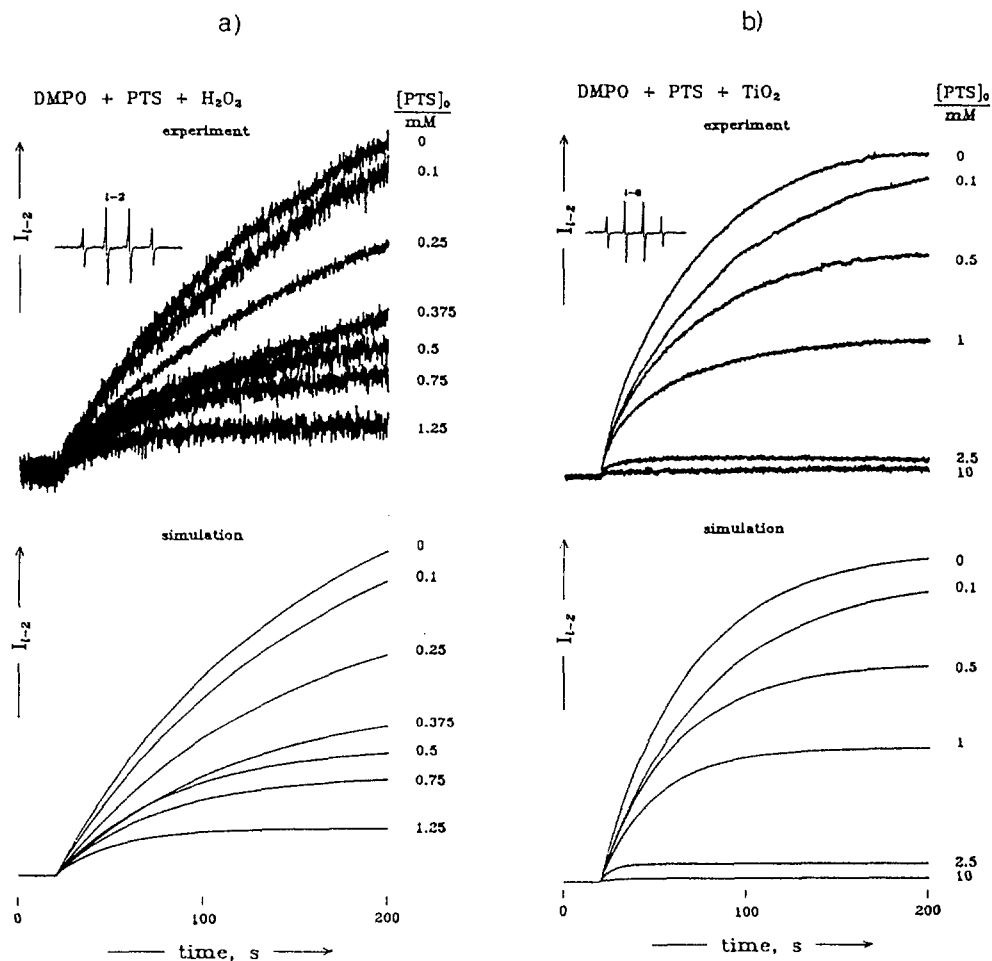
Vlasta Brezová, Andrej Staško, Stanislav Biskupič,  
Alžbeta Blažková, Bohuslava Havlíňová  
Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava

Narastajúce znečistenie pozemných a podzemných vôd toxickými zlúčeninami, ktoré sú len veľmi obtiažne degradovateľné biologickými procesmi, vyvoláva potrebu štúdiá nových procesov a technológií čistenia vody. Fotokatalytické odbúravanie škodlivých organických zlúčenín, nachádzajúcich sa vo vode (napr. fenoly, chlórované fenoly, polychlórované bifenyly) na ožiarenom povrchu oxidu titaničitého v prítomnosti kyslíka je veľmi efektívny proces, ktorého prednosťou je postupná oxidácia polutantu reaktívnymi hydroxylovými radikálmi generovanými na povrchu  $\text{TiO}_2$  žiarením, až na vodu a oxid uhličitý. Oxidácia organických zlúčenín je zložitý heterogénny proces, ktorý okrem primárnej fotogenerácie párov elektrón-diera na povrchu polovodičového  $\text{TiO}_2$  a následnej tvorby reaktívnych radikálových medziproduktov, zahŕňa tiež adsorpciu a desorpciu organických substrátov na aktívnych centrách  $\text{TiO}_2$ .

EPR spektroskopiou použitím spinového lapača 5,5-dimetyl-1-pyrólín-N-oxidu (DMPO) sa potvrdila tvorba hydroxylových radikálov, ktoré sa identifikovali ako  $\cdot\text{DMPO-OH}$  adukt vo vodných suspenziách  $\text{TiO}_2$  nasýtených kyslíkom<sup>1</sup>. Kinetiku tvorby aduktu  $\cdot\text{DMPO-OH}$  možno úspešne popísať v ožiarených nepufrovaných vodných suspenziách v prítomnosti *para*-krezolu modifikovanou Langmuirovou-Hinshelwoodovou rovnicou<sup>2</sup>. Kinetický popis procesu tvorby aduktu však nepostačuje na zodpovedanie otázky: Prebieha reakcia hydroxylového radikálu na povrchu alebo v homogénnej fáze v tesnej blízkosti povrchu?

S cieľom hľadať odpoveď na položenú otázku sme porovnali tvorbu hydroxylového radikálu a degradáciu kyseliny *para*-toluénsulfónovej (PTS) v homogénnom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a v heterogénnom systéme ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Kinetiku tvorby hydroxylového radikálu sme sledovali EPR spektroskopiou monitorovaním signálu aduktu  $\cdot\text{DMPO-OH}$  v roztokoch a suspenziách pufrovaných Kolthoffovým-Vleeschhouwerovým fosfáto-borátovým pufrom. Ukázalo sa, že prítomnosť pufru má veľký vplyv na adsorpciu organických zlúčenín na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Preštudovali sme elektrokinetické vlastnosti ( $\zeta$  potenciál)  $\text{TiO}_2$  v nepufrovaných suspenziách v intervale pH hodnôt 2-11 a v prítomnosti pufru v intervale 5.8-9.2 a zistili sme, že fosfáto-borátový pufer významne interaguje s povrchom  $\text{TiO}_2$  a posúva hodnoty  $\zeta$  potenciálu ku negatívnym hodnotám. Adsorpcia iónov pufru na povrchu  $\text{TiO}_2$  znižuje pravdepodobnosť adsorpcie DMPO a PTS, čo sa prejavilo aj pri meraní adsorpčnej izotermy.

Z časových závislostí tvorby EPR signálu  $\cdot\text{DMPO-OH}$  znázornených na obrázku, sme vypočítali počiatočné rýchlosti vzniku aduktu. Identické závislosti počiatočnej rýchlosti tvorby  $\cdot\text{DMPO-OH}$  aduktu od koncentrácie PTS v homogénnom i v heterogénnom systéme, spolu s negatívnym posunom  $\zeta$  potenciálu potvrdili, že reakcia hydroxylových radikálov, ich adícia na DMPO a oxidačná degradácia PTS, sa v prítomnosti fosfáto-borátového pufru odohráva mimo povrchu  $\text{TiO}_2$  v homogénnej fáze pravdepodobne v tesnej blízkosti povrchu.



**Obrázok.**

Závislosť tvorby  $^{\bullet}\text{DMPO-OH}$  aduktu počas ožarovania pri konštantnej počiatočnej koncentrácii spinového lapača ( $[\text{DMPO}]_0 = 0.05 \text{ M}$ ) pre rôzne počiatočné koncentrácie PTS. (Inset-EPR spektrum  $^{\bullet}\text{DMPO-OH}$ ). Simulácia znázorňuje matematický popis kinetickej krivky.

- a) homogénny systém s konštantnou počiatočnou koncentráciou peroxidu vodíka ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$ );  
 b) heterogénny systém s konštantnou koncentráciou  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g dm}^{-3}$ ).

## Literatúra

1. Brezová V., Staško A., Lapčík L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59**, 115 (1991).
2. Brezová V., Staško A.: *J. Catal.* **147**, 156 (1994).
3. Brezová V., Staško A., Biskupič S., Blažková A., Havlíková B.: *J. Phys. Chem.* **98**, 8977 (1994).

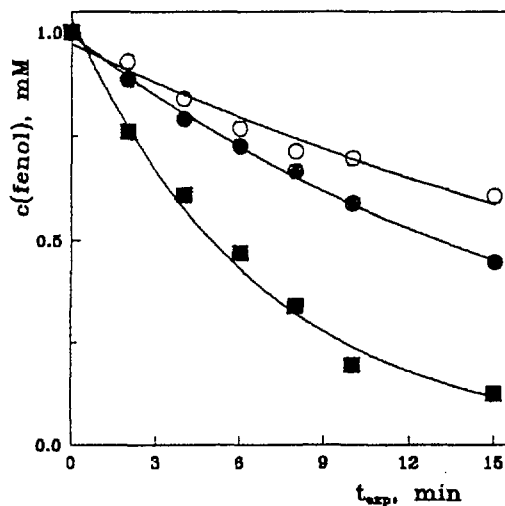
## VPLYV IÓNOV KOVŮ V ROZTOKU NA FOTOKATALYTICKÚ DEGRADÁCIU FENOLU VO VODNÝCH SUSPENZIÁCH $\text{TiO}_2$

Vlasta Brezová, Alžbeta Blažková, Eva Borošová, Michal Čeppan, Radim Fiala  
Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava

Fenoly a ich substituované deriváty možno veľmi efektívne fotokatalyticky oxidovať vo vodných suspenziách  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup>. Adsorpcia iónov kovov z vodného roztoku na povrch  $\text{TiO}_2$  môže významne ovplyvniť reakčnú rýchlosť fotokatalytickej oxidácie a to analogickým spôsobom, ako v prípade modifikácie povrchu polovodičového katalyzátora kovom<sup>2</sup>. Fotogenerované elektróny a diery predstavujú reakčné centrá, na ktorých prebiehajú rôzne oxidačné a redukčné reakcie<sup>1,2</sup>. Pre ión kovu ich možno všeobecne zapísať rovnicami (1-2).



Výsledné pôsobenie kovu na priebeh degradácie nemožno jednoznačne predpovedať, ale možno ho odhadnúť na základe štandardných redoxných potenciálov kovov. Predpokladá sa, že kovy, so zápornejším štandardným potenciálom ako je potenciál prislúchajúcej reakcii redukcie titánu  $\text{Ti}^{IV} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{III}$ , ovplyvnia fotokatalytickú reakciu len nepatrne.



Obrázok.

Závislosť koncentrácie fenolu od času ožarovania vo vodných suspenziách  $\text{TiO}_2$  nasýtených kyslíkom.

- suspenzia  $\text{TiO}_2$  bez prídavku kovov;
- $\text{Cu}^{2+}$  (0.6 mM);
- $\text{Fe}^{3+}$  (0.6 mM).

Výraznejší vplyv môžu mať kovy s kladnejším štandardným redoxným potenciálom v porovnaní s titánom, pretože sa môžu vyredukovať na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Po vyredukovaní kovu sa však významne zmenia povrchové vlastnosti  $\text{TiO}_2$  (napr. nárast koncentrácie rekombinačných centier, zmena optických vlastností). Lahšia redukcia kovov môže byť tiež príčinou spomalenia fotokatalytickej degradácie polutantu, pretože fotogenerované elektróny, ktoré sa zúčastňujú tvorby reaktívnych kyslíkatých radikálových medziproduktov, sú odčerpávané reakciou redukcie kovu (obrázok). Pozornosť treba venovať najmä tým prechodným kovom, u ktorých sú obidva oxidačné stupne  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$  rozpustné vo vode. Okrem povrchových redoxných reakcií iniciovaných fotogenerovanými elektrónmi a dierami môžu prebiehať v systéme aj reakcie Fentonovho typu s peroxidom vodíka generovaným v systéme (3) a Fentonova reakcia sa stáva sekundárnym zdrojom reaktívnych hydroxylových radikálov.



Preštudoval sa vplyv iónov kovov  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  v intervale koncentrácií 0.28-1.1 mM na rýchlosť fotokatalytickej degradácie fenolu vo vodných suspenziách  $\text{TiO}_2$ . Získané informácie možno stručne zosumarizovať nasledovne:

- Prítomnosť iónov  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  neovplyvňuje degradáciu fenolu v systéme.
- Rozpustené ióny  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  inhibujú degradáciu fenolu, avšak zníženie rýchlosti degradácie nie je závislé od koncentrácie iónu kovu. V prítomnosti meďnatých iónov sa pozoruje fotodepozícia elementárnej medi v zmesi s oxidom meďným na povrchu  $\text{TiO}_2$ .
- Prítomnosť iónov  $\text{Cr}^{3+}$  v suspenzii fotokatalytickú degradáciu fenolu úplne zastaví. Príčinou je výrazná adsorpcia chromitých iónov na povrchu fotokatalyzátora.
- Rýchlosť degradácie fenolu sa zvyšuje v prítomnosti železitých iónov, zvýšenie je závislé od koncentrácie  $\text{Fe}^{3+}$  v roztoku; pre koncentráciu  $\text{Fe}^{3+}$  0.57 mM sa dosiahol polčas rozkladu fenolu 6 minút.

#### Literatúra

1. Serpone N., Pelizzetti E.: *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York. 1989.
2. Ollis D. F., Al-Ekabi H.: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 1993.
3. Brezová V., Blažková A., Borošová E., Čeppan M., R. Fiala: *J. Mol. Catal.* v tlači (1995).

VPLYV TEPLOTY NA KATALYTICKÉ VLASTNOSTI  
MODIFIKOVANÝCH VANÁDO-FOSFOREČNÝCH KATALYZÁTOROV

Milan Brutovský, Daniela Kladková, Adam Košturiak a  
Katarína Reiffová

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11,  
041 67 Košice

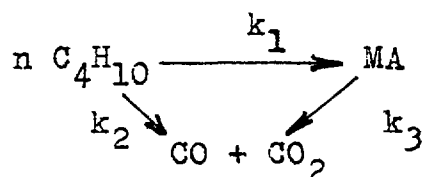
Vanádo-fosforečné katalyzátory sú toho času najperspektívnejšími pre parciálnu oxidáciu  $C_4$  uhľovodíkov na maleínanhydrid, ktorý je veľmi žiadaným medziproduktom pre rozvetvené syntézy mnohých chemických výrobkov.

Uvedená reakcia vyžaduje vysokú aktivitu a selektivitu katalyzátora. Náš výskum je teda zameraný na preskúmanie vplyvu rôznych faktorov na katalytické vlastnosti vanádo-fosforečných katalyzátorov v danej reakcii. Katalytické vlastnosti ovplyvňujú odchýlky v zložení katalyzátora, ktoré sú podmienené napr. metódou syntézy formovania a aktivácie katalyzátora <sup>1,2</sup>, ďalej defekty v kryštalickej stavbe katalyzátora <sup>2,3</sup>. Naším špecifikom je však zavedenie modifikačných prvkov do mriežky týchto katalyzátorov <sup>1,4</sup> a skúmanie vplyvu modifikátorov na katalytické vlastnosti v kontexte s ich chemickým charakterom.

V pôvodnej vedeckej literatúre je doteraz málo údajov o modifikovaných vanádo-fosforečných katalyzátoroch a doterajšie poznatky o nich sú v súbornej práci <sup>5</sup>.

V terajšom príspevku sme sa zamerali na vplyv teploty na aktivitu modifikovaných vanádo-fosforečných katalyzátorov v parciálnej oxidácii n-butánu na maleínanhydrid (MA). Pre-

skúmali sme sériu katalyzátorov modifikovaných cérom, zinkom a kobaltom, ktoré sú porovnané s nemodifikovaným katalyzátorom. Možno konštatovať, že s rastúcou teplotou rastie aktivita katalyzátorov pre konverziu butánu, avšak selektivita procesu pre vznik maleínanhydridu klesá. Pokles selektivity vzniku MA s teplotou súvisí s dodatočnou oxidáciou MA na produkty hlbkej oxidácie. Podľa práce citovanej v publikácii <sup>5</sup> prebieha oxidácia ako následná reakcia pseudo prvého poriadku



Z teplotnej závislosti rýchlosti premeny butánu a vzniku MA vyplýva, že zdanlivé aktivačné energie reakcie na jednotlivých vanádo-fosforečných katalyzátoroch sa veľmi nelíšia. Usudzujeme teda, že modifikačné prísady nemenia mechanizmus reakcie.

#### Literatúra:

1. Brutovský M., Ferdinandyová L., Gerej Š., Novák J. : Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1007 (1993).
2. Brutovský M., Gerej Š., Novák J., Ferdinandyová L. : Collect. Czech. Chem. Commun. 57, 2475 (1992).
3. Brutovský M., Gerej Š. : Chem. Papers 42, 595 (1988).
4. Brutovský M., Gerej Š. : Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 403 (1982).
5. Hutchings G.J. : Appl. Catal. 72, 1 (1991).

## FYZIKÁLNA RAFINÁCIA JEDLÝCH OLEJOV

Ján Cvengroš

Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Fyzikálna rafinácia rastlinných olejov je atraktívna svojou jednoduchosťou bez negatívnych dopadov na životné prostredie a dobrou kvalitou rafinátu [1,2].

Klasický postup, nazývaný tiež chemický alebo mokrý, pozostáva z odslizenia obvykle hydratáciou, z neutralizácie vodným roztokom alkálie, z bielenia adsorpciou na hlinke a z dezodorácie stripovaním vodnou parou. Fyzikálna rafinácia, nazývaná tiež suchá, je založená na vyššej prchavosti mastných kyselín v porovnaní s triacylglycerolmi. Pozostáva z troch operácií, z ktorých prvé dve - odslizenie a bielenie - sú prakticky zhodné pre obidva postupy. Zásadný rozdiel je v prístupe k likvidácii kyslosti. Voľné mastné kyseliny (VMK) sa tu odstraňujú stripovaním vodnou parou za vákuu spolu s niesaponifikovateľnými látkami, zapáchajúcimi zložkami a pod. Vynechaním chemického kroku neutralizácie sa eliminuje soapstock s jeho vážnymi ekologickými problémami, znižia sa straty oleja a kvalita VMK je vyššia. Operácia je jednoduchšia, spojená s nižšími investičnými nákladmi, nižšou spotrebou pary, vody a energie. Týmto postupom je možné spracovať aj oleje so zvýšenou kyslosťou (palmový olej).

Praktické skúsenosti ukázali, že fyzikálna rafinácia je úspešná vtedy, ak východiskový olej je kvalitný. Veľký dôraz sa kladie tiež na predbežnú úpravu pred vákuovou destiláciou s cieľom odstrániť zložky, ktoré by mohli tmavnúť alebo inak nevhodne sa meniť počas vysokoteplotnej vákuovej destilácie a znižovať tak kvalitu produktu [3]. Táto predbežná úprava, zahrňujúca odslizenie a bielenie, môže byť pomerne jednoduchá, ak surový olej neobsahuje veľa peptidov a železa. V tejto súvislosti sa uvádza najmä repkový a slnečnicový olej.

Význam repkového oleja výrazne stúpol s vývojom jeho odrody "00", ktorá obsahuje iba stopy kyseliny erukovej a glukosinolátov [4].

Náš príspevok k fyzikálnej rafinácii jedlých olejov obsahuje dva nové momenty [5]:

1. v našej vyvinutej technológii spracovávame za studena lisovaný repkový olej, ktorý v porovnaní s extrahovaným olejom obsahuje minimum fosfolipidov a ďalších zložiek, ktoré je potrebné z oleja odstraňovať počas predprípravy;

2. na deacidifikáciu-deodorizáciu používame miesto vákuovej destilácie vodnou parou molekulovú destiláciu v krátkocestnej odparke so stieraným filmom.

**Repkový olej lisovaný za studena.** Tento druh repkového oleja sa objavil ako nová surovina najmä v súvislosti s vývojom alternatívnych palív pre dieselové motory z obnoviteľných zdrojov. Palivo sa vyrába relatívne nenáročnou technológiou v menších prevádzkových jednotkách s kapacitou 500 - 10 000 t/r, kedy extrakcia repkového semena uhlíkovodíkmi neprichádza do úvahy. Repkový olej sa získava lisovaním za studena v

malokapacitných lisoch, kde teplota neprestúpi 75 - 80 °C . Takto získaný surový olej obsahuje iba málo fosfatidov a iných zložiek a je vhodný práve na fyzikálnu rafináciu na jedlé oleje. Lisovanie za studena sa síce prejaví na výťažnosti oleja, relácie však nie sú drastické. Výťažnosť repkového oleja z procesu predlis - extrakcia je asi 97 %, z procesu predlis - dolis asi 86 % a z lisovania za studena asi 82 %. Vedľajší produkt - výlisky - predstavuje hodnotnú zložku do krmných zmesí pre zvieratá, a to bez úpravy alebo po úprave.

**Molekulová destilácia.** Destilácia vodnou parou s cieľom oddestilovať VMK a ďalšie neželané zložky z oleja prebieha pri nízkom tlaku 400 - 700 Pa pri teplotách 220 - 270 °C podľa typu oleja [2]. Doba pobytu oleja v destilačnom zariadení je však dlhá, až niekoľko desiatok minút, a je určovaná aj teplotou [6]. Za týchto podmienok je celkom pochopiteľné, že niektoré olejové zložky podliehajú chemickým zmenám. Z tohto hľadiska podstatne výhodnejšie podmienky pre deacidifikáciu-dezodorizáciu bez nebezpečenstva tepelného rozkladu možno dosiahnuť pri vysokovákuovej destilácii v krátkocestnej odparke so stieraným filmom. Pri tlaku zvyškových plynov 0,1 - 100 Pa klesne destilačná teplota o 200 - 250 °C v porovnaní s procesom pri normálnom tlaku. Ak olej preteká odparkou vo forme tenkého stieraného filmu s hrúbkou 0,1 - 1 mm, doba vystavenia spracovávanej kvapaliny účinku zvýšených teplôt sa skráti na niekoľko sekúnd. Obidva tieto faktory, spolu s nepatrným parciálnym tlakom kyslíka v odparke, zaručujú destiláciu tepelne nestálych látok a látok s nízkou prchavosťou bez ich tepelného rozkladu. Navyše špeciálny mechanizmus prestupu látky v destilačnom priestore medzi odparovačom a kondenzátorom so vzdialenosťou 20 - 70 mm umožňuje využívať vysoký odparný výkon 20 - 40 g m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

Molekulová destilácia tak využíva spomedzi všetkých destilačných postupov najnižšiu možnú pracovnú teplotu. Cieľavedomým a citlivým nastavením pracovných parametrov je možné účinne oddeliť VMK z oleja a súčasne podľa okolností v ňom ponechať a zachovať cenné prírodné látky typu fytosterolov a najmä tokoferolov bez ich chemických zmien. Pracovný postup deacidifikácie na vákuovej odparke so stieraným filmom je v porovnaní s destiláciou vodnou parou jednoduchší a ekonomicky výhodnejší.

## Literatúra

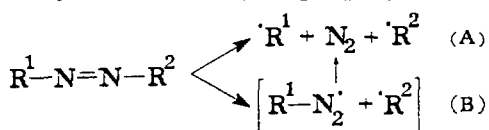
1. Tandy D.C., McPherson W.J.: J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1253 (1984).
2. Forster A., Harper A.J.: Ibid. 60, 265 (1983).
3. Balicer Z., Leibovitz Z., Ruckenstein C.: Proc. 16th ISF Congress, edited by J. Hollo, Akademiai Kiado, Budapest 1983, pp. 393-403.
4. Ohlson R.: J. Am. Oil Chem. Soc. 69, 195 (1992).
5. Cvengroš J., Cvengroš M., Schmidt Š.: Pat. SK 277 771 (1994).
6. Dudrow F.A.: J. Am. Oil Chem. Soc. 60, 272 (1983).

# RADIKÁLY VZNIKAJÚCE PRI FOTOCHEMICKY INICIOVANOM ROZKLADE AZOZLÚČENÍN A SULFÓNOVÝCH SOLÍ

Katarína Erentová, Imrich Vrábel, Vladimír Adamčík, Andrej Staško

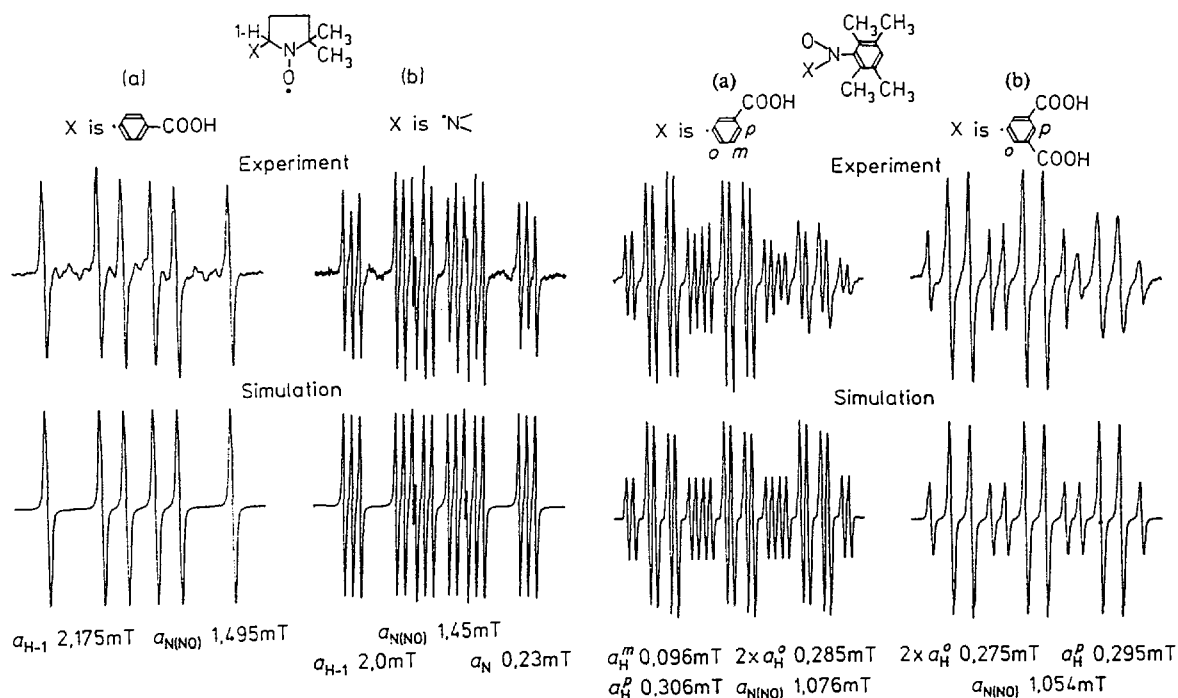
Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Cielená modifikácia azozlúčenín so zreteľom na špecifické podmienky iniciácie radikálových reakcií, najmä pri polymerizácii je predmetom intenzívneho výskumu.

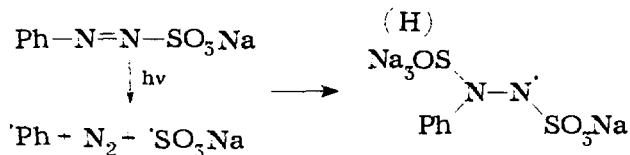


Dva mechanizmy, synchrónny (A) a asynchrónny (B) sú predpokladané pri rozklade azozlúčenín. Stabilita  $\text{R}^1\text{N}_2$  je veľmi malá<sup>1,5</sup>, preto

spravidla pri oboch mechanizmoch A, B sa ako konečné produkty pozorujú rovnaké radikály  $\cdot\text{R}^1$ ,  $\cdot\text{R}^2$ . Modifikáciou  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  sa dosahuje rôzna termická a fotochemická stabilita<sup>2-4</sup>. Termicky veľmi stabilné sú sírou substituované azozlúčeniny<sup>5,9</sup> (napr.  $\text{R} = -\text{S-Ar}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Ar}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ), pričom fotochemický rozklad zostane veľmi efektívny. Predĺženie dusíkového reťazca na tri-, tetra-, až hexa-, -azény výrazne zväčšuje termicky a fotochemicky iniciovaný rozklad<sup>6,10</sup>. Vzhľadom na vysokú reaktivitu a tým aj malú stabilitu radikálov  $\cdot\text{R}^1$  a  $\cdot\text{R}^2$  priebeh radikálových iniciácií je sledovaný pomocou techniky spinových lapačov. Spektrá na obr.1a,b ilustrujú identifikáciu radikálových produktov za použitia lapača 5,5-dimetyl-pyrolin-N-oxid (DMPO). Uhlíkom centrováný p-HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> radikál poskytuje sextet a neprináša informácie o hyperjemnej štruktúre benzenového jadra (1a). Dusíkom centrováný radikál sa prejaví tým, že sextet v 1a je ďalej rozštiepený na triplet (1:1:1) príspevkom interakcie s jadrom dusíka (1b). Naproti tomu pri využití nitrozodurénu (ND) ako lapača radikálov, jednoznačne vidíme príspevok orto, meta a para protónov benzenového jadra (obr.2) k hyperjemnej štruktúre spektra. Obr.3 znázorňuje sledovanie a vyhodnotenie kinetiky takéhoto rozkladu za použitia lapača DMPO.



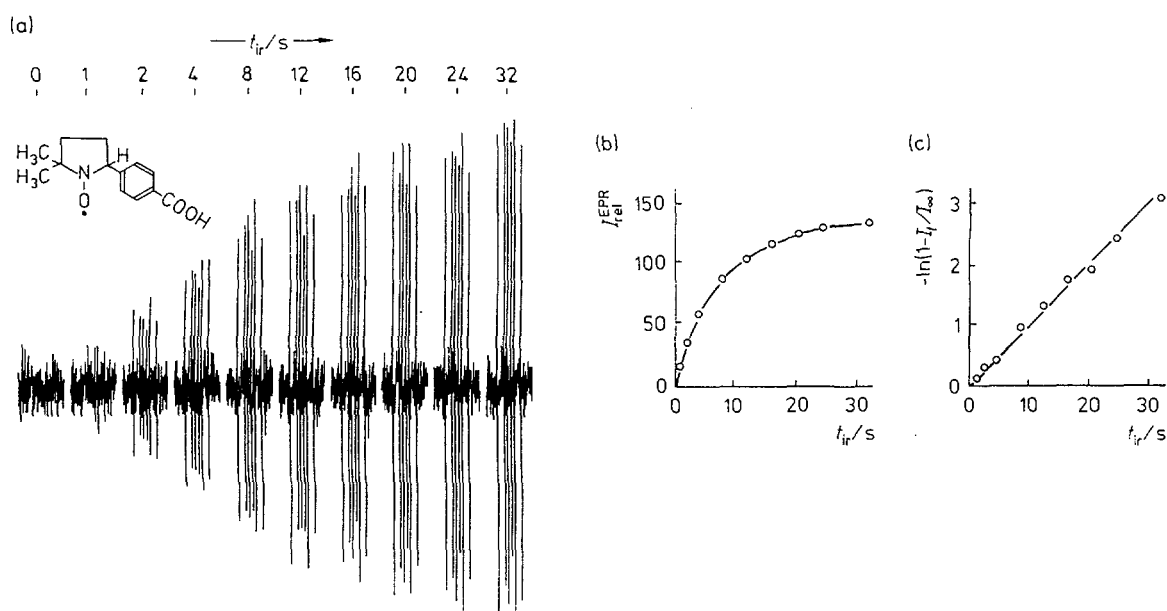
**Obr.1,2** Experimentálne a simulované EPR spektrá ilustrujúce identifikáciu radikálových produktov vznikajúcich pri fotochemickom rozklade triazénov typu  $\text{X}^1\text{X}^2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N=N-NR}^1\text{R}^2$  pomocou lapača DMPO (1) a ND(2)



Azoslúčeniny typu  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3\text{Na}$  sa rozkladajú na  $\text{Ph}$  a  $\text{SO}_3\text{Na}$  radikály, ale zároveň môžu pôsobiť ako lapače vlastných radikálov a tvoriť príslušné hydrazylové adukty. Veľmi často dochádza k terminácii reaktívnych radikálov azoslúčenín

abstrakciou vodíka z rozpúšťadiel a v systéme sú identifikované príslušné radikály rozpúšťadla. Kyslík sa ukazuje ako výrazné zhášadlo uhlíkom centrovaných radikálov za následnej tvorby príslušných peroxy-, hydroxy- a alkoxy- radikálov.

O mechanizme fotochemického rozkladu sulfónových solí (napr.  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{X}^-$ ) je málo známe. Sú výdatným zdrojom radikálov so značným prenosom na rozpúšťadlo<sup>8,9</sup>. V menšej miere, v pokročilom štádiu ožiarovania sú pozorované aj  $\text{PhS}^\cdot$  radikály vznikajúce však až fotolýzou nazhromaždeného sekundárneho produktu  $\text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}$ .



**Obr. 3** Sledovanie kinetiky fotochemického rozkladu  $m\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-NEt}_2$  pomocou spinového lapača

DMPO a vyhodnotenie časového vývoja relatívnej intenzity EPR signálu  $I$  (EPR, rel.)

## Literatúra

1. A. Staško, O. Nuyken, B. Voit, S. Biskupič: *Tetrahedron Lett.* 31, 5737 (1990)
2. A. Staško, V. Cholvad, K. Szabová, O. Nuyken: *J. Photochem. and Photobiolog.* 69, 295 (1993)
3. T. Lippert, O. Nuyken, A. Staško: *J. Photochem. and Photobiolog.* 78, 139 (1994)
4. A. Staško, V. Adamčík, T. Lippert, J. Dauth: *Makromol. Chem.* 194, 3385 (1993)
5. O. Nuyken, A. Lang, A. Staško, A. Wokaun: *Makromol. Chem.* (accepted)
6. V. Cholvad, K. Szabová, A. Staško, O. Nuyken: *Magnetic. Res. in Chem* 29, 402 (1991)
7. A. Staško, P. Rapta, V. Brezová, O. Nuyken: *Appl. Magnet. Res.* 5, 457 (1994)
8. A. Staško, P. Rapta, V. Brezová, O. Nuyken: *Tetrahedron* 49, 10917 (1993)
9. K. Erentová, V. Adamčík, A. Staško, O. Nuyken: *Coll. Czech. Chem. Commun.* (submitted)
10. P. Rapta, L. Omelka, A. Satško, J. Dauth, B. Deubzer: *J. Chem. Soc.* (accepted)

## PRÍSPEVOK K DENATURÁCIÍ DNA

Peter Gerši , Ladislav Valko

Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU , Radlinského 9 ,

812 37 Bratislava

Dynamika transkripcie DNA je jedným z najzaujímavejších problémov modernej biofyziky nakoľko súvisí s podstatou života . V súčasnosti sa pozoruje lokálna denaturácia DNA a v tejto súvislosti sa ukazuje zaujímavým problémom skúmať tepelnú denaturáciu dvojitého helixu ako zahajovací proces transkripcie čo umožňuje pochopiť jej význam . Táto problematika bola a je predmetom veľkého počtu experimentálnych a teoretických výskumov . V posledných rokoch najcennejšie výsledky v tomto smere vykonala škola okolo Prohofskeho ,ktorá vypracovala efektívnu metódu skúmania vlastností DNA založenú na modeli mriežkovej dynamiky a metodicky využívajúca modifikovanú self-konzistentnú fononovú numerickú techniku <sup>1</sup>.

Jednou cestou k riešeniu uvedeného problému je študium topenia DNA . Naš príspevok k riešeniu uvedeného problému spočíva vo vytvorení veľmi jednoduchého modelu DNA , ktorý je obmedzený na minimálny počet stupňov voľnosti , pritom zohľadňuje všetky dôležité vlastnosti vodíkových väzieb medzi jednotlivými bázami (G-C , A-T) DNA . Vlastný prístup riešenia problému možno zaradiť medzi dynamické nelineárne prístupy riešenia dynamiky DNA . Nelinearita riešenia problému väzi v tom , že vodíkové väzby medzi jednotlivými bázami reprezentované modelom X-H...Y sme vyjadrili Morseho potencialom

$$V(x) = V_0(1 - e^{-ax})^2 - V_0 \quad (1)$$

kde  $V_0$  , a  $a$  sú známe konštanty a  $x = r - r_e$  . Na získanie rovnice pre teplotu topenia DNA sme využili Feynmanov princíp minima voľnej energie <sup>2</sup>, ktorý možno vyjadriť v tvare

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (2)$$

kde  $F_0, H_0$  su voľná energia a hamiltonian neporušeného systému a  $F, H$  je voľná energia a hamiltonian porušeného

systemu ( vodikov väzby medzi jednotlivými bázami DNA ) . Pritom

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \left( \frac{\mu\omega^2}{2} \right) (x-a)^2 \quad , \quad F_0 = 2kT \sinh\left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \quad (3,4)$$

pričom

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \left\langle \frac{\mu\omega^2}{2} x^2 + lx^3 - \frac{\mu\omega^2}{2} (x-a)^2 \right\rangle_0 \quad (5)$$

Minimalizáciou voľnej energie (2) pre teplotu topenia DNA dostávame

$$T_d = \frac{\hbar\omega}{k \ln\left( \frac{\beta+1}{\beta-1} \right)} \quad , \quad \beta = \frac{2\mu\omega}{\hbar} \left( \frac{\mu\omega^2}{6l} \right)^2 \quad , \quad l = \left( \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_0 = -V_0 \alpha^3 \quad (6,7,8)$$

Vstupnými parametrami pre výpočet teploty denaturácie  $T_d$  sú  $V_0$  , a  $\alpha$  . Získaním uvedených parametrov z experimentálnych IR a Ramanových spektier DNA a tiež Prohovského self-konzistentných dát pre jednotlivé vodíkové väzby (tri pre dvojicu G-C a dve pre dvojicu A-T) sme vypočítali teploty topenia jednotlivých H-väzieb medzi uvedenými bázami . Najslabšou H-väzbou , ktorou zdá sa že topenie začína je N(1)···H-N(3) v A-T . Najťažšie sa trha O(6)···H-N(4) v G-C . Aby sme mohli vypočítané teploty topenia pre jednotlivé H-väzby medzi bázami porovnať s experimentálne nameranými teplotami , vyrátali sme ich číselne a váhove zostredenie pre DNA štyroch rôznych baktérii a to : *Streptococcus pneumonia* *Escherichia coli* *Serratia marcescens* *Mycobacterium phlei*. Takto sme získali teploty topenia , ktoré sa od experimentálnych odlišujú najviac o 2K .

#### Literatúra:

- 1.Eyster J.M.,Prohofsky E.W.:Biopolymers 13 2505 (1974)
- 2.Feynman R.F.,Statistical mechanics W.A. Benjamin Inc. New York 1972

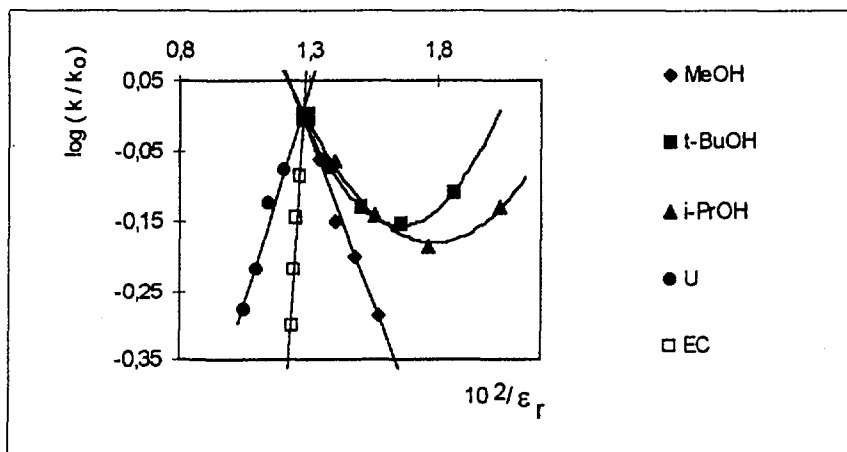
# VPLYV ROZPÚŠŤADLA NA KINETIKU AKVATÁCIE *trans*-TETRAAMIN-DICHLOROKOBALTITÉHO IÓNU

Ol'ga Grančičová

Katedra fyzikálnej chémie PFUK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Kinetika akvatácie *trans*-  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  sa vyšetrovala v binárnych zmesiach vody s metylalkoholom, izo-propylalkoholom, terc. butylalkoholom, močovinou a etylénkarbonátom v intervale teplôt 293,1 - 313,5 K. Použité alkoholy tvoria s vodou typicky vodné zmesi<sup>1</sup>. Malý prídavok alkoholu značne podporuje tvorbu trojrozmernej štruktúry vody. Po dosiahnutí určitej hodnoty molového zlomku  $x_2^*$  dochádza v dôsledku hydrofóbnej interakcie ku vzniku asociátov molekúl alkoholov<sup>2</sup>. Močovine sa pripisuje schopnosť narúšať štruktúru vody, pričom táto schopnosť rastie s rastúcou koncentráciou<sup>1</sup>. Dipolárne aprotný etylénkarbonát tvorí s vodou typicky nevodné pozitívne zmesi, ktoré možno označiť za kvazi-izodielektrické. Malé prídavky etylénkarbonátu majú štruktúru narúšajúci vplyv na vodu, ale s rastúcou koncentráciou dochádza ku tvorbe agregátov<sup>3</sup>.

Závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty relatívnej permitivity prostredia jasne ukazuje dôležitosť špecifických neelektrostatických efektov.



Aktivačná entalpia a entropia reakcie v zmesiach vody s izo-propylalkoholom, terc. butylalkoholom, močovinou a etylénkarbonátom dosahuje extrémne hodnoty pri molových zlomkoch  $x_2^*$ , charakteristických pre daný kosolvent.

Potvrdil sa predpoklad, že akvatácia beží výmenným  $I_d$  mechanizmom, modifikovaným rozpúšťadlom, pričom rýchlosť prvého stupňa akvatácie nie je ovplyvnená izomerizáciou trans-  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  iónu.

#### Literatúra:

1. F. Frank, Water - A Comprehensive Treatise, Plenum Press, New York 1972, Vol.2
2. H. Tanaka, K. Nakanishi, Fluid Phase Equilibria 83, 77 (1993).
3. S. Sinha, S. Rudra, K. K. Kundu, Indian J. Chem. A 32, 1 (1993).

## IONTOVĚSELEKTIVNÍ MEMBRÁNY A JEJICH VLASTNOSTI

M.Handlířová

Univerzita Pardubice, Fakulta chemickotechnologická,  
 katedra fyzikální chemie  
 nám.Čs.legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

Poněvadž se membránové procesy stávají stále využívanější membránovou technikou, je v poslední době věnována zvýšen pozornost rovněž fyzikálně chemickým vlastnostem membrán. Na základě parametrů membrány je totiž možno vybrat vhodný typ membrány pro zvolený typ membránového procesu.

Naše studie se týká těch vlastností iontověselektivních membrán, jež je možno odvodit z hodnoty membránového potenciálu, dále byl měřen obsah vody v membráně a koncentrace pevně vázaných nabitých funkčních skupin v membráně.

Z hodnoty membránového potenciálu, měřeného za přesně definovaných podmínek lze pomocí vztahu odvozeného Suharou <sup>1</sup> vypočítat statická převodová čísla iontů v membráně:

$$t = 0.5[(E_M/E_M^0) + 1] \quad (1)$$

kde  $t_p$  značí převodové číslo iontu v membráně,  $E_M$  je experimentálně stanovený a  $E_M^0$  je teoretický membránový potenciál.

Definujeme-li rozdělovací koeficient iontu mezi membránou a roztokem pomocí poměru koncentrací tohoto iontu v membráně a vstupním nebo stripovacím roztokem, pak je možno, při znalosti membránového potenciálu a převodového čísla příslušného iontu v membráně, vypočítat poměr

rozdělovacích koeficientů tohoto iontu pro obě strany membrány.

Experimentálně jsme zjistili hodnoty výměnné kapacity membrán CM-1, CM-2, CM-S a AM-1. Dále jsme proměřili obsah vody v membránách a rovněž závislosti membránového potenciálu  $E_m$  na koncentraci u celé řady systémů lišících se koncentrací stripovacího roztoku při konstantní koncentraci vstupního roztoku.

Odvodili jsme teoretickou rovnici, na základě níž jsme vypočetli poměry rozdělovacích koeficientů iontů mezi membránou a vstupním či stripovacím roztokem. Z naměřených koncentračních závislostí membránového potenciálu jsme vypočetli rovněž maximální koncentraci iontů pevně vázaných v membráně. Ta se dobře shodovala s hodnotami stanovenými experimentálně, což lze považovat za verifikaci teoretické rovnice použité pro výpočty.

#### Literatura:

1. Suhara M.: J.of Membr.Sci.41, 143, (1989)
2. Push W.: Desalination 59, 105, (1986)

## CHOVÁNÍ LIDSKÉHO KREVŇÍHO OROSOMUKOIDU VE SMĚSNÝCH PROSTŘEDÍCH

Vladimír Karpenko<sup>a</sup>, Milan Kodíček<sup>b</sup>, Alfredo Infanzón<sup>b</sup>, Ludmila Janáčková<sup>a</sup>

a/ Katedra fyzikální a makromolekulární chemie přf UK, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, b/ Katedra biochemie VŠChT, Technická 5, 166 28 Praha 6

Orosomukoid (kyselý  $\alpha_1$ -glykoprotein, dále ORS) se vyznačuje mimořádnou konformační stabilitou vůči působení různých denaturačních agens. Jeho isoelektrický bod leží v rozmezí pH 1,8 až 2,7 (souhrnně Jeanloz<sup>1</sup>); o kompaktnosti struktury svědčí velký počet maskovaných skupin: 10 karboxylových<sup>2</sup> z celkového počtu 48, 6 tyrosylových<sup>3</sup> ze 12. Na lineárním řetězci tvořeném 181 aminokyselinami jsou na pěti místech navázány cukerné zbytky představující dohromady 40% z jeho celkové molekulové hmotnosti [41 000].

Pro naše studie byla použita směsná prostředí voda - methanol (MEOH) a voda - ethanol (ETOH). Pro tyto systémy je charakteristický anomální průběh řady fyzikálních a fyzikálně chemických parametrů v závislosti na koncentraci al-koholů, jehož vysvětlení vychází z úvah o změnách struktury vody (souhrnně Franks<sup>4</sup>). Pokud je v takovém systému bílkovina, je nutno zvažovat možnost interakce těchto alkoholů s ní jak vodíkovými vazbami, tak hydrofobními interakcemi. Pokles permitivity prostředí současně vede k zesílení elektrostatických interakcí.

Zkoumání ORS v rozmezí pH 7 až 12 vedlo dosud k těmto závěrům:

- 1) Všechny uvedené alkoholy zvyšují obsah helikálních struktur v molekule ORS a stabilizují je jak při rostoucí teplotě (do 75<sup>0</sup> C), tak při rostoucím pH (do 12 až 12,5). Při pH vyšších než 10 klesá obsah helixu téměř lineárně s rostoucím nábojem, což naznačuje, že se v této oblasti podílejí na konformačních změnách molekuly ORS především elektrostatické interakce.
- 2) Při zahřátí ORS ve vodě ze 25 na 80<sup>0</sup>C a následujícím ochlazení je chování této bílkoviny posuzované spektry cirkulárního dichroismu (CD) reversibilní. V přítomnosti MEOH (50% obj.) je zřetelná hystereze především extrému elipticity při 218 nm. Vyhodnocení CD spekter naznačuje v tomto případě především velké změny v obsahu  $\beta$ -hřebenu<sup>5</sup>.

- 3) Teplotní diferenční perturbační spektra ORS (TPDS) naznačují, že ve vodě při pH 7 probíhají v molekule ORS při zahřátí roztoku ze 25 na 75° C, následném ochlazení na výchozí teplotu a opětném zahřátí na 75° C jen vratné konformační změny. V přítomnosti ETOH je při každém sledovaném pH (7, 9, 11) TPD spektrum alespoň při jedné vlnové délce z rozmezí 240 - 305 nm nevratné. Přitom větší stabilitu ORS lze pozorovat v ETOH o koncentraci 40% (obj.) než při 20% (cit.6).
- 4) Predikce obsahu sekundárních struktur metodou Choua a Fasmana a direkční metodou<sup>7</sup> vedla k vyšším predikovaným obsahům  $\alpha$ -helixu a nižším  $\beta$ -hřebenu ve srovnání s experimentálními daty.

#### Literatura:

1. Jeanloz R.W. in Glykoproteins (A. Gottschalk, Ed.), 2. vyd., Kap.6., Elsevier, Amsterdam 1972.
2. Karpenko V., Kalous V.: Coll. Czech. Chem. Commun. 42, 45 (1977).
3. Schmid K., Li-chuang H. Chen, Occhino J.C., Foster J.A., Sperandio K.: Biochemistry 15, 2245 (1976).
4. Franks F. (Ed.): Water: A Comprehensive Treatise, Vol. 2, p.356, Plenum Press, New York 1973.
5. Kodíček M., Infanzón A., Karpenko V.: Biochim. Biophys. Acta. 1246, 10 (1995).
6. Janáčková L., Karpenko V.: Coll. Czech. Chem. Commun. 59, 2190 (1994).
7. Hudeček J., Kalous V.: Fyzikálně chemická podmíněnost struktury bílkovin, Kap. 2.5, Academia, Praha 1989.

SVĚTLEM INDUKOVANÝ PŘENOS ELEKTRONU  
V PROSTŘEDÍ SUBMICELÁRNÍCH KLASTRŮ

Roman Klička, Jan Lasovský

Katedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP, tř. Svobody 8, 772 00 Olomouc.

Kooperací iontových a hydrofobních interakcí ionogenních surfaktantů pod kritickou micelární koncentrací s objemnými protiionty ve vodných roztocích vznikají submicelární klastry [1,2]. Důsledkem toho dochází k spontánnímu nahromadění povrchově aktivní látky a substrátů ve fázových rozhraních vodný roztok-pevná fáze.

Takto lze lokálně laurylsíranovým aniontem zkoncentrovat fotoaktivní kation tris(2,2'-bipyridyl)ruthenatý spolu s mediátorem přenosu elektronu (kation N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinia) na povrchu elektrody (n-SnO<sub>2</sub>, Pt). Elektroda potenciostatovaná na 0 V vs. SCE poskytla při ozáření viditelným světlem anodický fotoproud za přítomnosti organického donoru elektronů (triethanolamin). Je diskutována závislost účinnosti konverze světelné energie na koncentracích jednotlivých složek a na typu elektrody.

#### LITERATURA

1. Kaneko M., Yamada A.: Solar Energy Conversion by Functional Polymers, in Advances in Polymer Science, Springer-Verlag, Berlin 1984.
2. Engelman E.E., Dennis H.E.: Langmuir 8, 1637 (1992).
3. Collin J.P., Deronzier A., Essakalli M.: J. Phys. Chem. 95, 5906 (1991).

KINETIKA A MECHANIZMUS INTERAKCIE AMORFNÝCH KOVOVÝCH  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_6\text{B}_{12}$   
ZLIATIN S PROSTREDÍM MINERÁLNYHCH KYSELÍN

Košturiak A., Brutovský M., Hrehovčíková A

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11,  
041 54 Košice

Amorfné kovové zliatiny /AKZ/ pripravené extrémne rýchlym ochladzovaním taveniny na rotujúcom kovovom kotúči v tvare pásov, rovnako ako modernejšie nanokryštalické zliatiny, vyznačujú sa niektorými výhodnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ktoré dávajú predpoklady pre ich stále širšie uplatňovanie najmä v elektrotechnickej technickej praxi. Využívanie týchto vlastností v elektrotechnike, predpokladá doslatočnú stabilitu ich makroskopických magnetických vlastností. Stabilita týchto vlastností je však determinovaná tak vonkajším prostredím v ktorom sa nachádzajú, ako aj chemickým zložením a technologickými podmienkami ich prípravy. Preto pre technické aplikácie je žiadúca ich zvýšená odolnosť oproti atmosferickým vplyvom a vplyvom organických či anorganických látok v prostredí ktorých sa v praxi nachádzajú<sup>1,2</sup>.

V tejto práci je študovaná kinetika a mechanizmus interakcie amorfných kovových  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_6\text{B}_{12}$  zliatin s minerálnymi kyselinami. Základné kinetické parametre študovaných reakcií sa určovali z meraní hmotnostných úbytkov vzoriek od času v kyselinách o rôznych silách a koncentráciách, v kyselinách bez a s oxidačnými účinkami ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Reakčné podmienky sa volili tak, aby študované heterogénne reakcie mohli byť popisované kinetickými rovnicami nultého poriadku.

Z provnání rychlostných konstant FeB, FeBSi a FeBSiC zliatin bol zistený vplyv amorfizujúceho prvku na ich chemickú stabilitu, ktorú možno usporiadať do radu:  $C > B > Si$ .

Zo štúdií reaktivity amorfneho a kryštalickeho stavu bolo ukázané, že aj u amorfných FeB zliatin je reaktivita amorfneho stavu vyššia, ako kryštalickeho.

Zo závislosti rychlostných konstant od veľkosti styčných plôch medzi reagujúcimi fázami pri rozdielnych hrúbkach kovových pásiok sa ukázalo, že mechanizmus interakcie je determinovaný dvoma rozdielnymi faktormi, a to:

- a/ časovou zmenou veľkosti styčných plôch  $S$  medzi reagujúcimi fázami (fyzikálny faktor),
- b/ charakterom chemických reakcií, ktoré prebiehajú na povrchu amorfných zliatin (chemický faktor).

Potvrdilo sa, že prvým, rýchlosť určujúcim stupňom reakcie, je výskyt a tvorba oxidických centiet na povrchu amorfných kovových zliatin na ktorých sa prednostne reakcia realizuje<sup>3</sup>. V druhom, oveľa rýchlejšom stupni na povrchu AKZ vzniklé oxidy, s prítomnými vodíkovými iónmi reagujú značne rýchlejšie. Spoľahlivosť získaných výsledkov sa testovala s použitím matematicko-štatistických kritérií.

#### Literatúra:

- 1 Manochin A. I., Mitin B. S., Vasiljev V. A., Rovjakin A. V.: Amorfnnyje splavy, Izd. Metallurgia, Moskva, 1984, Glava V a VI, str.104.
- 2 V. V. Nemoškalkenko, i drug., Amorfnnyje metalličeskiye splavy, Izd. Naukova dumka, Kijev, 1987, Glava 7, str.199.
3. Bratys T. I. i drug.: Metallofiz. 6, 77 (1984).

## ŠTÚDIUM VPLYVU ANTIOXIDANTOV NA KINETIKU DEHYDROCHLORÁCIE POLYVINYLCHLORIDU

*Pavel Kovařík, Erik Klein, Ladislav Valko*

*Katedra fyzikálnej chémie, CHTF STU, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava*

Polyvinylchlorid (PVC) je v celosvetovom meradle jednou z najprodukovanejších makromolekulových látok, avšak jej nevýhodou je malá odolnosť voči účinkom tepla, svetla a kyslíka. Pre spracovateľské účely je preto potrebné vlastnosti PVC upravovať pomocou stabilizačných zmesí. V každej fáze spracovania môže polymér oxidovať, najmä ak je vystavený vyšším teplotám alebo pôsobeniu ultrafialového žiarenia. Preto je potrebné do stabilizačných zmesí pridávať antioxidanty.

V prácach <sup>1,2,3</sup> boli komplexne preštudované vlastnosti stearátov kovov ako stabilizátorov PVC. Pokračovaním tohto výskumu je štúdium vplyvu antioxidantov na procesy prebiehajúce pri tepelnom namáhaní PVC. Cieľom práce bolo preštudovať účinky dvoch ekologicky a zdravotne nezávadných komerčne vyrábaných antioxidantov: Irganox 1010 {tetrakis[metylen-3,(3',5'-ditercbutyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát]metán} a Topanol CA {1,1,3-tris(2'-metyl-4'-hydroxy-5'-tercbutylfenyl)bután} a zakomponovať ich do nových stabilizačných zmesí.

V experimentálnej časti práce bola preštudovaná kinetika tepelnej deštrukcie vzoriek zmesí PVC s antioxidantami a so stabilizátormi kontinuálnou potenciometrickou metódou. HCl odštiepený pri tepelnom namáhaní PVC je unášaný prúdom dusíka alebo vzduchu do roztoku AgNO<sub>3</sub>, ktorý je kvapalnou fázou indikačnej striebornej elektródy. Z poklesu jej potenciálu je možno určiť stupeň deštrukcie polyméru. Z kinetických kriviek závislosti stupňa deštrukcie od času bola pre jednotlivé vzorky vyhodnotená dôležitá technologická charakteristika - čas termickej stability, čo je čas, do ktorého neindikujeme únik HCl zo systému.

Vzorky boli pripravené kalandrovaním a lisovaním do formy fólií. Obsahovali jednak zmesi PVC a príslušného antioxidantu a jednak kombinácie antioxidantov s ďalšími zložkami stabilizačných zmesí pre PVC <sup>4</sup> s cieľom navrhnúť čo najefektívnejšiu zmes pre stabilizáciu PVC pre potravinárske účely. Zároveň bola hodnotená aj farebná stálosť vzoriek na prístroji Stabilimeter PVC 3.

Naše najlepšie navrhované stabilizačné zmesi obsahujúce študované antioxidanty vykazujú časy termickej stability až 400 min a farebnú stálosť väčšiu ako 100 min.

Kinetické zhodnotenie účinkov antioxidantov bolo urobené vo výpočtovej časti. Navrhli sme tri typy reakčných schém popisujúcich procesy prebiehajúce pri tepelnom namáhaní vzoriek obsahujúcich len PVC a antioxidant, prípadne PVC, antioxidant a CaO potravinárskej kvality ako modelový stabilizátor.

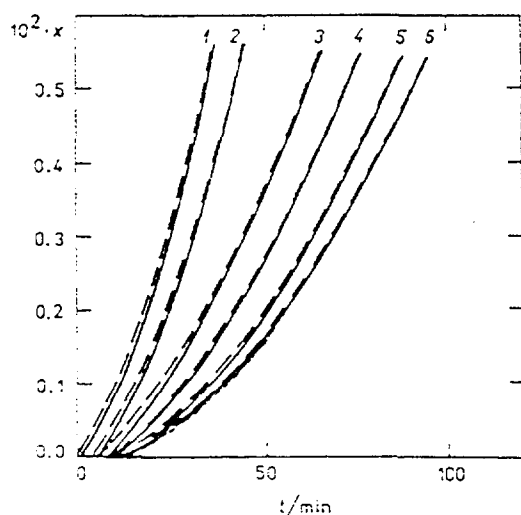
Reakčné schémy boli popísané nezávislými kinetickými rovnicami a uvedené tri sústavy diferenciálnych rovníc boli riešené nami vypracovaným počítačovým programom DEPVC. Program na základe využitia metódy Runge-Kutta 4. poriadku a minimalizácie sumy štvorcov odchýliek medzi bodmi experimentálnych a vypočítaných kinetických kriviek poskytne hodnoty rýchlostných konštánt jednotlivých reakčných stupňov.

Súhlas experimentálnych a vypočítaných kinetických kriviek pre sadu vzoriek obsahujúcich PVC a antioxidant Irganox 1010 je uvedený na Obrázku 1.

Z výsledkov analýzy rýchlostných konštánt možno posúdiť spôsoby účinkovania antioxidantov v stabilizačných zmesiach, porovnať ich s účinkom modelového stabilizátora, ako aj vyjadriť sa k možnému synergickému pôsobeniu antioxidantov v zložitejších stabilizačných zmesiach.

Z analýzy získaných výsledkov vyplýva, že uvedené antioxidanty majú funkciu jednak zachytávača HCl a jednak naviazaním sa na reťazec PVC schopnosť terminovať zipsovú reakciu odštiepovania HCl z polyméru. Výsledky ukázali, že u oboch antioxidantov prevláda terminačná funkcia, Irganox 1010 je aj slabým zachytávačom HCl a jeho pôsobenie v stabilizačných zmesiach je efektívnejšie ako v prípade Topanolu CA.

Zakomponovaním antioxidantov do stabilizačných zmesí sa podstatným spôsobom zvyšia časy termickej stability PVC.



Obr. 1.  
Namerané — a vypočítané ----  
krivky závislosti stupňa deštrukcie od  
času v dusiku pri 180°C.  
(1-čisté PVC, 2-6:PVC+Irganox1010  
s hmotnostnými zlomkami  $w=0.005$ ,  
0.010, 0.015, 0.020, 0.025)

#### Literatúra

1. Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: *Chem.Papers* 43, 721 (1989).
2. Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: *Chem.Papers* 45, 127 (1991).
3. Šimon P., Oremusová J., Valko L., Kovařík P.: *Chem.Papers* 45, 379 (1991).
4. Kovařík P., Valko L., Oremusová J., Budoš A.: AO 256 709

## SYSTÉMY PRO INTELIGENTNÍ DÁVKOVÁNÍ LÉČIV NA BÁZI KYSELINY HYALURONOVÉ

Lubomír Lapčík, Jr., Barbora Mikulášková, Jitka Hrabovská

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Veslařská 230, CZ-637 00 Brno

Biologicky aktivní látky již v malých koncentracích významně ovlivňují fyziologické procesy v živých organizmech. Proto se jeví přirozenou trvalá snaha o poznání podstaty jejich účinné aplikace v medicíně. Moderní trendy ve vývoji lékových forem se opírají o regulované dávkování biologicky aktivních látek založené na periodickém obnovování koncentrační hladiny aktivní látky, tzv. konstantního koncentračního zřídka difuzního mechanismu. Ze široké škály vhodných polymerních systémů se pro tyto účely v současnosti jeví velice nadějnými soustavy na bázi polysacharidů (různé typy cyklodextrinů, derivátů celulozy). Zajímavým reprezentantem významné skupiny polysacharidů, nazývaných glykosaminoglykany, nebo také podle starší nomenklatury mukopolysacharidy, je kyselina hyaluronová. Ta se nachází ve spojovací tkáni, synoviálních tekutinách, v krevní plazmě, v míšní tekutině a ve sklivci, ve kterém společně se systémem kolagenových fibril a molekulárně dispergovanou glykosaminoglykanovou soustavou tvoří kompozitně organizovanou strukturu, vyznačující se unikátními reologickými a optickými vlastnostmi.

Modifikované polysacharidy jsou ve všeobecnosti přírodními materiály, ve kterých množství funkčních skupin (jako např. karbonylová, karboxylová, éterická, sulfo, acetylamidická, hydroxylová a jiné skupiny) a stereogenických center se kombinují na jednom molekulovém řetězci. Tyto látky se do nedávné doby považovaly jenom za biologický zdroj energie, nebo za stavební komponenty složitějších terciárních a kvartérních konfigurací přírodních biologických soustav. Podobně, i kyselina hyaluronová byla v počátcích využívána jenom hlavně jako chirurgická pomůcka, t.j. její funkcí v organismu bylo udržení mechanických vlastností tkáně, neměla reagovat chemicky s okolím. Tento pohled na polysacharidy ve všeobecnosti, se však v posledních deseti letech změnil, protože byla zjištěna a potvrzena skutečnost, že tyto látky plní významnou roli při výběrových a rozpoznávacích procesech na biologických membránách<sup>1</sup>. Tak např. selektivní interakce polysacharidů s receptory regulují např. spotřebu krevních sérových proteinů v buňce, mezibuněčný transport enzymů, mají vliv na infekci a množství jiných imunologických procesů, buněčnou adhesi, a také regulaci jejich růstu. Je patrné, že tyto látky obsahují ve své struktuře (jak primární, tak hlavně sekundární, terciární a kvartérní) významné množství chemických a stereochemických informací, které mají podstatný význam při výběrových a řídicích procesech ve vícebuněčných organizmech. Zdá se, že to není jenom chiralita, nebo vlastnost bočních funkčních skupin zodpovědných za tvorbu vodíkových vazeb, které jak je známo ovlivňují tento selekční potenciál. Významným faktorem ovlivňujícím tyto procesy se jeví možnost programované změny hydrofilních a

hydrofóbních oblastí v mikrostruktuře polymerního řetězce. Dalším významným faktorem ovlivňujícím stereoselektivní procesy těchto biopolymerů je jejich komplexační schopnost vázat např. přechodné kovy, která ve svém důsledku ovlivňuje celkovou prostorovou konfiguraci polymeru, a tím i selektivní reaktivitu určitých domén řetězce<sup>2</sup>.

Je známo, že v prvních stádiích zápalového onemocnění je vyvolána zvýšená kapilární permeabilita, která umožňuje akumulaci patocytických buněk na místě zápalu. Tyto patocytické buňky pak mohou být aktivovány imunními komplexy a jinými zánětlivými generujícími sloučeninami takovým způsobem, že se v místě zápalu začnou generovat vysoce reaktivní hydroxylové ( $\cdot\text{OH}$ ) radikály, které lokálně působí jako baktericidální činidlo. Tyto radikálové procesy je možné využít při strategii tvorby nového typu polymerních dávkovacích systémů léčiv reagujících samovolně na vznik zápalového centra v organismu.

Jsou tři možné směry využití materiálu na bázi kyseliny hyaluronové pro systémy regulovaného dávkování léčiv :

1. navázat léčivo přímo na polymerní řetězec, u těchto systémů se předpokládá , že dochází k uvolnění aktivní látky v důsledku hydrolýzy nebo biologického štěpení kovalentních vazeb,
2. konstrukce heterogenních kompozitních soustav, skládajících se z matrice kyseliny hyaluronové vratně dispergující léčivo ve formě mikročástic (např. lipidových mikrokuliček) majících hydrofobní charakter,
3. koncept polymerních micelárních systémů, při kterých dochází k vytváření regulární nebo inverzní micelární struktury, ve které účinkem hydrofobní asociace dochází k agregaci a tím ke kontrolované zadrži aktivního léčiva. Pro tyto systémy je charakteristická tvorba hydrogelů a kapalných krystalů<sup>3-5</sup>.

#### Literatura:

1. Lapčík L., Jr.; Lapčík L., ; Bakoš D., ; Kellö V.: Chem. Listy **84**, 582 (1990).
2. Lapčík L., Jr.; Dammer Ch., ; Valko M.: Colloid Polym. Sci. **270**, 1049 (1992).
3. Akiyoshi K., ; Deguchi S., ; Moriguchi N., ; Yamaguchi S., ; Sunamoto J.: Macromolecules, **26**, 3062 (1993).
4. Yekta A., ; Duhamel J., ; Brochard P., ; Adiwidjaja H., ; Winnik M.A.: Macromolecules, **26**, 1829 (1993).
5. Lapčík L., Jr.; Vesely M.: "Physico-Chemical Properties of Hyaluronic Acid Derivatives", WORKSHOP '95, Prague, 121 (1995).

## MODEL ZMENY PLOCHY ELEKTRODY V DÔSLEDKU KONTAKTU

## ČASTÍC PRI ELEKTROLÝZE NA PRÁŠKOCH

Lux L.,<sup>a</sup> Stašková R.,<sup>b</sup> Gálová M.,<sup>b</sup>

a/Katedra chémie Hutníckej fakulty, Technická univerzita  
 Letná 4, SK-04200 KOŠICE, b/Katedra fyzikálnej a  
 analytickej chémie Prirodovedeckej fakulty, Univerzita  
 P.J.Šafárika, Moyzesova 11, SK-04167 KOŠICE

Elektrochemické vylučovanie povlaku Ni na práškový materiál Fe vo fluidnom lôžku je jednou z možností prípravy materiálu Fe-Ni pre práškovú metalurgiu. Tento proces možno považovať za zvládnutý po experimentálnej stránke<sup>1-2</sup>, teoreticky je však problém mimoriadne zložitý. Z novšej literatúry sú známe čiastkové riešenia, napr. riešenie elektródového deja na meniacom sa povrchu elektródy v priebehu procesu<sup>3</sup> alebo priebehu elektrolytických procesov na elektróde, ktorá je vo fluidnom stave<sup>4,5</sup>.

V predkladanej práci si autori kladú za cieľ prezentovať tú časť riešenia, ktoré popisuje zmenu plochy elektródy v dôsledku nárazov prášku v elektrolyte s ohľadom na jeho zrnitosť a objemovú hustotu suspenzie fluidného lôžka.

Sledovaným experimentálnym parametrom bola čiastková prúdová účinnosť ( $\eta_{part}$ ), ktorá je definovaná ako :

$$\eta_{part} = \frac{Q(\text{prášok})}{\Sigma Q(\text{celkový})} \cdot 100 \% \quad -1-$$

Navrhované riešenie vychádza z predpokladov, že častice prášku majú pravidelný guľovitý tvar, definovaný v rámci jednej zrnitostnej triedy stredným priemerom častíc. Dotyk guľovej častice rezultuje v zväčšení povrchu pevnej katódy o

plochu odpovedajúcu štvrtine povrchu gule. Elektrolýzy sa zúčastňujú častice ktoré sú v danom momente v tzv. účinnom objeme elektrolytu. Pre účinný objem elektrolytu bol odvodený vzorec :

$$K = \frac{s^2}{dw^2} \frac{\arcsin (s/dw)}{\pi} \cdot h \quad -2-$$

kde  $s$  je šírka katódy,  $dw$  je priemer katódoveho priestoru,  $h$  je výška hladiny suspenzie. V súlade s predstavou tvaru častíc ich povrch je :

$$A = \frac{3}{2} \frac{m}{d_p \rho} \quad -3-$$

kde  $m$  je hmotnosť,  $d_p$  priemer a  $\rho$  hustota častíc.

Veľkosť exponovanej plochy katódy včítane príspevku častíc prášku je daná vzťahom :  $A_{celk} = s K A + A_s$  -4-

$A_{celk}$  je celková plocha elektródy,  $A_s$  je plocha pevnej katódy.

Vypočítané zmeny exponovaného povrchu katódy v dôsledku prítomnosti prášku v elektrolyte sú konfrontované s nameranými hodnotami čiastkovej účinnosti elektrolýzy. Diskutuje sa zhoda a odchýlky navrhovaného modelu od experimentálnych výsledkov.

Literatúra :

1. Gálová M., Lux L., and Dudrová E., Chem. Papers, 87(9a), 260, (1993)
2. Gálová M., Lux L., Dudrová E., Stašková R., Trans. Techn. Univ. Košice, No 3/4 (1994)
3. Deconinck J., J. Appl. Electrochem., 24(3), 212, 1994.
4. Shi-Chern Yen, Ching-Yih Yao, J. Electrochem. Soc. 138, 2344, (1991)
5. Gabrielli C., Huet F., Sahar A., Valentin G., J. Appl. Electrochem. 24, 481, (1994)

## CHEMICKÉ OSCILÁTORY ZALOŽENÉ NA OXIDÁCII Mn(II) IÓNOV

## NIEKTORÝMI HALOGÉNMI

Zuzana Melichová, Milan Melicherčík, Anna Olexová a

Ludovít Treindl

Katedra fyzikálnej chémie, Prírodovedecká fakulta UK,

842 15 Bratislava, Mlynská dolina

Opisujú sa chemické oscilátory, ktoré sa zakladajú na oxidácii Mn(II) iónov brómom alebo chlórrom v tlmivých roztokoch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -NaOH v CSTR (v kontinuálnom prietokovom miešanom tankovom reaktore).

Oscilácie zodpovedajú dvom alternujúcim procesom. Prvým procesom je oxidácia Mn(II) iónov kyselinou brómnou alebo chlórnu na Mn(IV). Druhý proces má heterogénnu povahu, pozostáva z redukcie  $\text{Mn}_c^{4+}$  a  $\text{Mn}_c^{4+}$  centier na povrchu koloidov  $(\text{MnO}_2)_{\text{col}}$  halogénmi.

-----  
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v tlači.

## VPLYV VODÍKOVÉHO MOSTÍKA MEDZI SOLVENT A SOLUTE MOLEKULOU NA KINETIKU CHEMICKÝCH REAKCIÍ V ROZTOKOCH.

Miroslav Micov

Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

V práci sa analyzuje vplyv vodíkového mostíka medzi solvent a solute molekulami na rozpustnosť reaktantov v základnom a tranzitnom stave. Vplyv rozpúšťadla na rýchlosť chemickej reakcie možno analyzovať pomocou kontinuálneho modelu<sup>1</sup>. Tento model má viacero výhod. Dá sa pomerne jednoducho aplikovať a fyzikálne je ľahko interpretovateľný. Jeho základnou charakteristikou je elektrostatická permitivita. Pri konkrétnych výpočtoch možno používať rôzne varianty a to počnúc Onsagerovým dipólovým priblížením a končiac numericky najnáročnejšou MST verziou<sup>2</sup>. Pri aplikácii na chemickú kinetiku sa využíva termodynamická interpretácia Eyringovej teórie tranzitného stavu. Za predpokladu kvázi statickosti nestacionárneho procesu možno kontinuálny model použiť zvlášť pre reaktanty a zvlášť pre tranzitný stav. Počíta sa pritom rozdiel chemického potenciálu, resp. rozdiel voľnej energie. Kontinuálny model popri zrejmých výhodách má aj niektoré závažné nedostatky. Nie je schopný zohľadniť vplyv niektorých krátkodosahových medzimolekulových interakcií, ktoré môžu viesť ku nezanedbateľným štrukturálnym zmenám solventu v okolí solute molekúl. Jednou z nich môže byť aj interakcia typu vodíkového mostíka. Tento nedostatok sa dá aproximatívne odstrániť pomocou koncepcie vzniku novej kvázi častice, solute solvent diméru, viazaného vodíkovým mostíkom. Pomocou metód štatistickej fyziky možno nájsť v druhom ráde poruchovej teórie pre štatistickú sumu solvatačnú voľnú energiu solute molekúl. Variovaním voľnej energie podľa počtu nových kvázi častíc sa získa vzorec pre ich celkový počet:

$$N_{dM} = N_M \left[ \exp\left(\frac{f_2 - f_1 - \mu_0}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (1)$$

kde  $N_M$  je celkový počet solute molekúl,  $N_{dM}$  počet solute - solvent kvázičastíc,  $f_1$  je solvatačná voľná energia nespárovanej solute molekuly,  $f_2$  je solvatačná voľná energia kvázičastice a  $\mu_0$  je chemický potenciál solvent molekuly. Potenciály  $f_1$ ,  $f_2$  možno nájsť pomocou kontinuálneho modelu.

Po dosadení (1) do výrazu pre voľnú energiu možno vypočítať celkový vplyv solventu na chemický potenciál solute molekúl. Vzhľadom na predpoklad kvázi statickosti celého kinetického procesu sa dá predchádzajúca úvaha použiť aj na molekuly v tranzitnom stave. Získa sa formula pre celkový počet molekúl v tranzitnom stave solvatujúcich sa za asistencie vodíkového mostíka. Táto formula má ekvivalentný tvar ako výraz (1). Týmto možno dostať chemický potenciál prechodového komplexu a nakoniec aj  $\Delta\mu$ . Ukazuje sa, že aktivačná energia môže v tomto prípade podstatne výraznejšie závisieť od teploty ako to predpovedá klasický kontinuálny model.

#### Literatúra:

1. *Bonaccorsi R, Tomasi J*: J. Mol. Liquids, 1990, 47.

*Kysel O, Mach P, Micov M*: Polymer Degradation and Stability 1993,40.

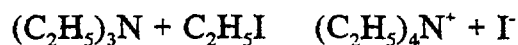
2. *Miertus S, Scrocco E, Tomasi J*: Chem Phys.,1981, 55.

# VLIV PROSTŘEDÍ SMĚSNÝCH ROZPOUŠTĚDEL NA RYCHLOST KVARTERIZAČNÍCH REAKCÍ

Nevěčná Tatjana, Bekárek Vojtěch

Přírodovědecká fakulta, UNIVERZITA PALACKÉHO, třída Svobody 8,  
77146 Olomouc.

Změřili jsme rychlostní konstanty reakce



v binárních směsích cyklohexanu s acetonem, benzenem, chlorbenzenem, nitrobenzenem, ethanolem, ethylacetatem, 1,2-dimethoxyethanem, trichlorethylenem, 1,2-dichlorethanem v celém koncentračním rozsahu v rozmezí teplot 20 - 100 °C.

Vypočtené aktivační Gibbsovy energie, entalpie a entropie této reakce jsou diskutovány vzhledem ke specifické solvataci reaktantů a aktivovaného komplexu v rozpouštědlových směsích.

## **Změny biofyzikálně chemických vlastností buněčných membrán a bílkovin v důsledku působení elektronově excitovaných stavů a radikálů při oxidativním stresu.**

Tomáš Obšil<sup>a</sup>, Zdeněk Pavlíček<sup>a</sup>, Evžen Amler<sup>b</sup>

a/ Katedra fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK, Hlavova 8/2030, 128 40 Praha 2 Albertov,

b/ Fyziologický Ústav AVČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 Krč.

Před dvaceti lety bylo zjištěno, že některé enzymově katalyzované reakce produkují elektronově excitované sloučeniny (EES). Tyto EES pravděpodobně hrají důležitou roli v řadě fyziologických procesů [1,2], neboť mohou iniciovat fotochemické reakce působící na všechny buněčné struktury [3]. V této práci byl studován vliv EES a volných radikálů na lipidovou dvojvrstvu a integrální membránový protein  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPázu.

Konkrétně byly měřeny změny chemických a fyzikálních vlastností lipidové dvojvrstvy při interakci s enzymově generovaným tripletovým acetonem. Účinky tripletového acetonu byly porovnávány s účinky hydroxylových radikálů produkovaných pomocí síranu železnatého a kyseliny askorbové. Dále byl studován vliv EES a hydroxylových radikálů na aktivitu a strukturu  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPázy. Kromě tripletového acetonu byla věnována pozornost excitovaným stavům, které vznikají enzymovou oxidací Shiffových basí vytvořených reakcí aldehydů s volnými amino skupinami proteinu.

Bylo zjištěno, že enzymově generovaný tripletový aceton indukuje peroxidaci lipidů a tím i změnu membránového laterálního tlaku, což může mít vliv na konformaci integrálních membránových bílkovin. EES způsobují fotooxidační destrukci tryptofanových a tyrosinových zbytků  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPázy a pokles aktivity, který je v korelaci s oxidativním poškozením a konformačními změnami proteinu. Aldehydy inhibují  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPázu tvorbou aduktů typu Shiffových basí, které dále mohou být substrátem pro tvorbu EES.

### Literatura:

1. Cilento, G.: Pure Appl. Chem. 56, 1179 (1984).
2. Cilento, G., Adam, W.: Photochem. Photobiol. 48, 361 (1988).
3. Foote, C.S.: Photochem. Photobiol. 54, 659 (1991).

# THERMODYNAMICS OF MICELLIZATION OF [1-(ETHOXYCARBONYL)-PENTADECYL]-TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE, CHLORIDE, IODIDE, AND THIOCYANATE

J. Oremusová, M. Vojteková, F. Kopecký, and O. Greksáková

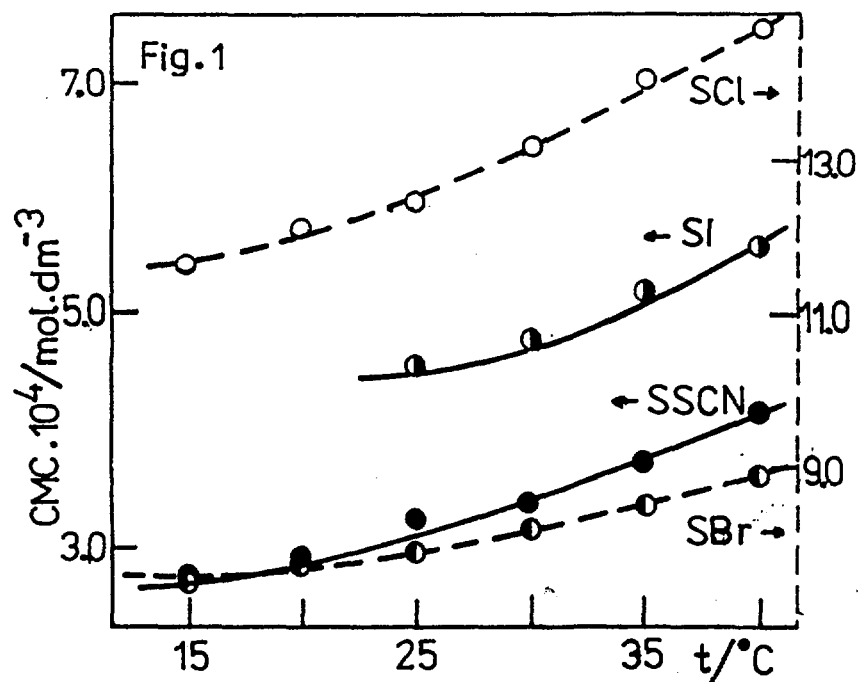
*Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University,  
SK-83232 Bratislava, Slovak Republic*

Thermodynamic functions of micellization of a series of cationic surfactants with the same amphiphilic quaternary cation but various anions (counterions) provide useful information about the effect of the counterion on the properties of an ionic surfactant and, in this connection, the effect of the different degree of counterion binding to the ionic micelles is particularly interesting [1]. Critical micelle concentrations (CMC) of the title series of surfactant salts in aqueous solutions and degrees of counterion binding to the micelles were therefore determined by conductometry in a convenient temperature range and the thermodynamic functions of micellization,  $\Delta_m G^\circ$ ,  $\Delta_m H^\circ$ , and  $\Delta_m S^\circ$ , were evaluated.

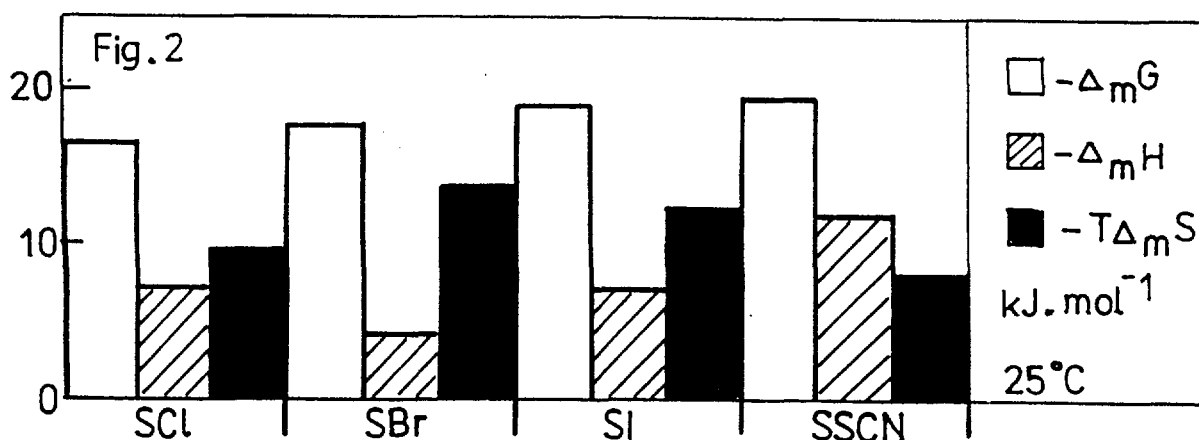
**Experimental and methods.** [1-(Ethoxycarbonyl)-pentadecyl]-trimethylammonium bromide (SBr, Septonex) was a product of Slovakofarma (Slovak Republic) and other studied salts (SCl, SI, and SSCN) of the same antimicrobial quaternary ammonium cation were prepared from SBr by the Houben - Weyl synthesis. CMC and the degree of counterion binding to the ionic micelles, denoted as  $\beta$ , were estimated from the concentration dependence of the measured conductivities of the aqueous solutions of the respective compounds. An approximate formula  $\beta = 1 - S_2/S_1$  was used, where  $S_2$ ,  $S_1$  are the slopes of the mentioned dependence

below and just above CMC, respectively [1,2]. Solutions of SCl, SBr, and SSCN were measured in the temperature range 15 – 40 °C, while poorly soluble SI in the range 25 – 60 °C.

**Results and discussion.** The determined CMC's of the studied surfactants are plotted against temperature in Fig. 1. Values of  $\beta$  at 25 °C are roughly in the range 0.3 – 0.7 and they follow the order of magnitude  $SCl < SBr < SSCN$



~ SI, while the corresponding CMC's are in the order  $SSCN < SI < SBr < SCl$ , as seen in Fig. 1. Contrary to CMC's, values of  $\beta$  slightly decrease with temperature. Logarithms of CMC were expressed as quadratic functions of temperature and the corresponding thermodynamic



functions of micellization at 25 °C, seen in Fig. 2, were calculated after the formulae [3]:

$$\Delta_m G^\circ = RT \ln (\text{CMC}); \quad \Delta_m H^\circ = -RT^2 d[\ln (\text{CMC})]/dT; \quad \Delta_m S^\circ = (\Delta_m H^\circ - \Delta_m G^\circ)/T$$

CMC's of all the studied cationic surfactants increase with temperature, but the shape of the correspondig curves in Fig. 1 do not exclude the possible existence of minimum CMC values at lower temperature, generally supposed for ionic surfactants [4]. Since the studied surfactants have the same micellizing quaternary cation, the observed opposite orders of magnitude of the values of CMC and  $\beta$ , respectively, suggest that the mutual differences in the corresponding CMC's are caused by different counterion bindig to the cationic micelles, at least in the case of the halides Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup> as counterions. This finding is in accordance with the mass-action modell of micellization [1], counterion binding to the formed ionic micelles promotes micellization and thus the surfactant salt with higher degree of counterion binding should exhibit lower CMC than its analogous salt with counterion less bound to the micelles.

The used formulae give only approximate values of  $\Delta_m G^\circ$  and  $\Delta_m H^\circ$  of micellization under certain simplifications [3], which then also affect  $\Delta_m S^\circ$ . Besides of CMC and the degree of counterion binding, more rigorous thermodynamic treatment of the formation of ionic micelles requires also the knowledge of the micelle size (number of monomers) dependent on temperature [1]. However, at least  $\Delta_m H^\circ$ , calculated from the temperature derivative of CMC as stated above, is said to be often in good agreement with calorimetric results and it is called the isosteric heat of micellization [3]. At 25 °C, all the found  $\Delta_m H^\circ$  values are negative in the range ca -12 – -4 kJ mol<sup>-1</sup> and the order of magnitude is SSCN < SCl ~ SI < SBr, as seen in Fig. 2. At higher temperature, the micellization tend to be yet more exothermic, especially that of SI, thus at 40 °C the range of  $\Delta_m H^\circ$  values is -20 – -9 kJ mol<sup>-1</sup>, in the order SSCN < SI < SCl < SBr. The heats of micellization of the studied cationic surfactants with the same quaternary cation and various anions apparently indicate that the effect of counterions on the micellization is more profound than is expressed by the differences in the degree of counterion binding.

#### References

1. Moroi, Y., *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. Plenum Press, New York, 1992.
2. Kopecký, F., Vojteková, M., Oremusová, J., and Greksáková, O., *Chem. Papers - Chem. Zvesti* 47, 55 (1993).
3. Mehrian, T., de Keizer, A., Korteweg, A.J., and Lyklema, J., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 71, 255-267 (1993).
4. La Mesa, C. *Colloids Surfaces* 35, 329-335 (1989).

**ADSORPCE PLYNNÉHO PROPYLAMINU NA VODIVÝCH POLYMERECH V ZÁVISLOSTI NA JEJICH OXIDAČNÍM STAVU.**

V.Papež, Š.Brodská, P.Podhájecký, Z.Samec

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3,  
182 23 Praha 8

Adsorpce plynných látek na vrstvách vodivých polymerů je zajímavá jak z hlediska plynových senzorů, tak i pro studium adsorpčních procesů, které byly dosud zkoumány zejména na kovech a polovodičích.

Jedna z metod často využívaných pro studium adsorpčně - desorpčních procesů na površích je měření výstupní práce Kelvinovou metodou. Ačkoli interakce organických par s vodivými polymery byly často detailně studovány, nebyl zatím jednoznačně prokázán vliv oxidačního stavu vodivého polymeru na tento proces.

V této práci byla studována adsorpce plynného propylaminu na tenkých filmech vodivých polymerů v závislosti na jejich oxidačním stavu. Adsorpce byla měřena na Kelvinově sondě (změna výstupní práce adsorbentu) a pomocí křemenných mikrovah. Na příkladech polypyrrolu, poly (N-vinylkarbazolu) a poly (N-allylpyrrolu) bylo ukázáno, že propylamin se adsorbuje podstatně lépe na vrstvy v oxidovaném stavu. Při vratné fyzikální adsorpci se propylamin chová jako donor elektronů.

Redukcí polymerní vrstvy pyrrolu lze dosáhnout až inverze

změny výstupní práce při expozici, což svědčí o změně jeho donor-akceptorových vlastností vůči propylaminu. Bylo prokázáno, že adsorpční vlastnosti vodivých polymerních filmů lze ovlivňovat pomocí elektrochemické polarizace.

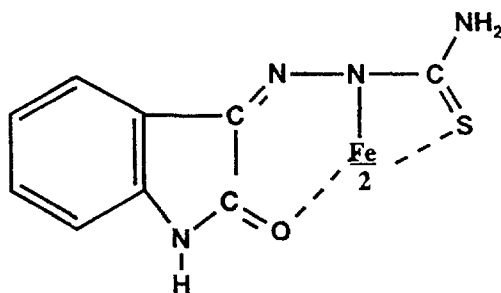
V případě polymerních vrstev senzitivních na plyny je výhodné, že tato metoda dává zároveň informaci o jejich chování v plynových čidlech pracujících na bázi SGFETu.

# Metalo-organický polymér na báze izatinového komplexu $\text{Fe}^{2+}$ a jeho chemické a magnetické charakteristiky

Jiří Polavka<sup>a</sup>, Ladislav Valko<sup>a</sup>, Adam Košťurik<sup>b</sup>

a/ Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, b/ Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PJF PJŠU, Moyzesova 11, 041 54 Košice

V poslednej dobe boli zosyntetizované nové metalo-organické polyméry, ktoré sú založené na molekulovej štruktúre, na rozdiel od klasických magnetických materiálov anorganickej povahy založených na kovovej popr. ionovej mriežke<sup>1-3</sup>. Strukturálny vzorec metalo-organického magnetika železnatého komplexu 3-tiosemikarbazonu izatínu (TSI) -



- sme opísali v práci<sup>4</sup> vo forme patentu a vlastnosti jeho magneto-polymérnych kompozitov v práci<sup>5</sup>.

Dve vzorky TSI (žltá a hnedá) boli študované  $^{57}\text{Fe}$  transmisnou Mössbauerovou spektroskopiou pri izbovej teplote za použitia zdroja  $^{57}\text{Co/Rh}$ . Z nameraných spektier študovaných vzoriek boli identifikované dva významné píky, ktoré boli priradené  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Najvýznamnejší výsledok bol, že žltý organický komplex TSI spôsobil relatívne veľmi veľký nárast hyperjemného magnetického poľa s ohľadom na

porovnávaciu vzorku anorganického magnetického materiálu  $\text{MnZnO-Fe}_2\text{O}_3$  ferritu (MZF). Podstatný nárast izomérneho posunu poukázal na nárast s-elektronovej hustoty na centrálnom atome železa, ako dôsledku interakcie TSI a MZF. Možno teda všeobecne konštatovať, že prídavok metalo-organického polyméru TSI k anorganickému ferritu MZF spôsobil nielen významné chemické a štruktúrne zmeny, ale aj vzrast vnútorného magnetizmu. Na základe výsledkov Mössbauerovej spektroskopie možno konštatovať, že študovaný metalo-organický polymér TSI je antiferromagnetikum.

Výsledné magnetické vlastnosti vzorky TSI boli analyzované za použitia magnetických váh, vibračného magnetometra, meraním magnetickej susceptibility a termogravimetrickej analýzy. Vzorka TSI vykazuje plochú hysteréznú slučku, koercivitu 28 A cm, špecifickú magnetickú polarizáciu  $9,09 \text{ mT cm}^3 \text{ g}^{-1}$  - všetko hodnoty pri  $22^\circ\text{C}$ .

Študované metalo-organické polyméry pripravené na báze TSI sa ukázali na základe nameraných magnetických charakteristík ako vhodné pre technickú aplikáciu.

#### Literatúra:

1. Gateschi D., Sessoli R.: *JMMM* 104, 2092 (1992).
2. Inoue K., Iwamura H., *J.Am.Chem.Soc.* 116, 3173 (1994).
3. Caneschi A., Gateschi D., Sessoli R., Rey P.: *Acc.Chem.Res.* 22, 392 (1989).
4. Košturiak A., Valko L., Polavka J.: PV 1571 - 94.
5. Košturiak A., Polavka J., Valko L., Sláma J., Grusková A., Miglierini M.: *JMMM* - pripravené do tlače.

## RADIKÁLOVÉ MEDZIPRODUKTY VZNIKAJÚCE PRI OSVETLENÍ LIEKU NIFEDIPIN

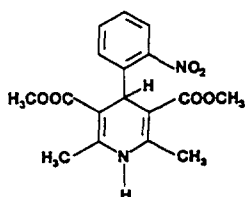
Andrej Staško <sup>a</sup>, Vlasta Brezová <sup>a</sup>, Stanislav Biskupič <sup>a</sup>, Karol Ondriaš <sup>b</sup>, Vladimír Mišík <sup>b</sup>

a) Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava

b) Ústav experimentálnej farmakológie SAV, Dúbravská cesta 9, SK-842 38 Bratislava

t. č. The Mount Sinai Medical Center, Department of Medicine, New York (K. O.)

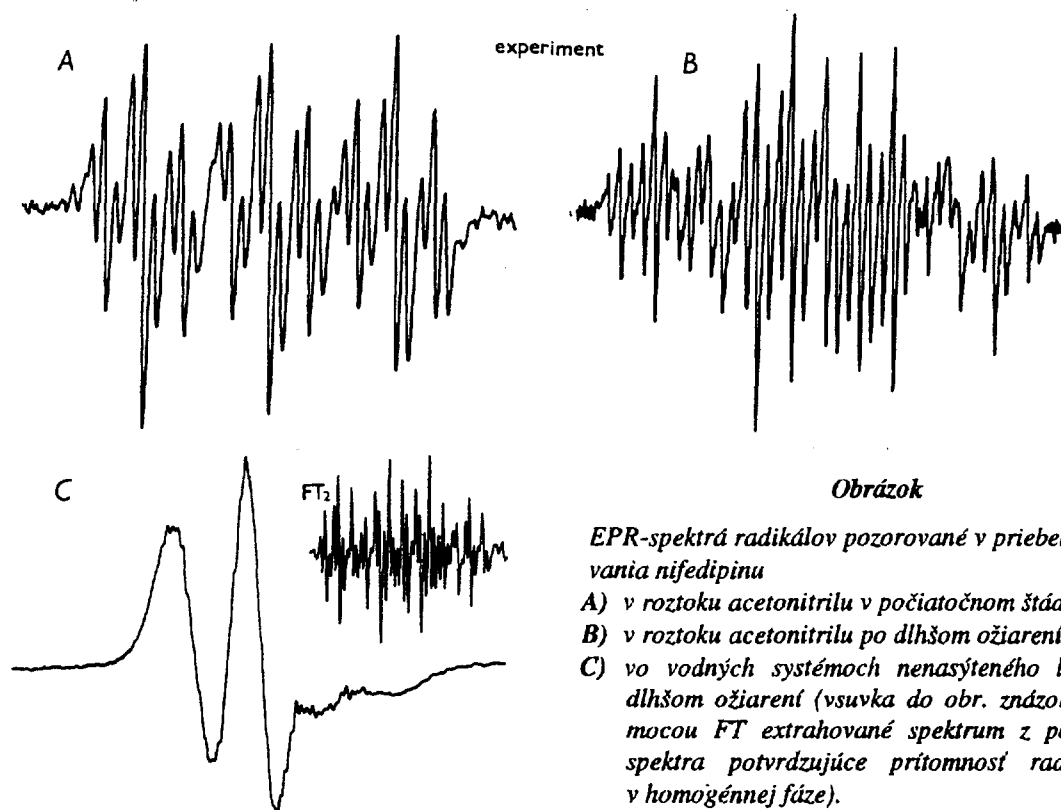
t. č. National Cancer Institute NIH Bethesda USA (V. M.)



**Nifedipin (NIF)**

Nifedipin (NIF) - 1,4-dihydro-2,6-dimetyl-4-(2-nitrofenyl)-3,5-dimetyl ester kyseliny pyridínkarboxylovej je široko používaný ako antagonist kalcia pri liečbe hypertenzie a ischemickej choroby srdca, využíva sa tiež pri profylaxii a liečbe námahovej anginy pectoris a obštrukčnej kardiomyopatie. Je však extrémne citlivý na svetlo a pacienti exponovaní slnečnému žiareniu často trpia silnými zápalmi. Preto sme skúmali produkty fotochemických premien nifedipinu pomocou EPR spektroskopie. Na obrázku sú znázornené EPR spektrá najzávažnejších radikálov A, B, C pozorovaných v rôznych štádiách jeho premien a ďalej uvedená schéma zhrňuje naše doterajšie poznatky<sup>1</sup>.

V počiatočnom štádiu osvetlenia, uvoľnením molekuly vody sa nifedipín premieňa na radikál A, kde X je zatiaľ neidentifikovaná skupina (EPR silent). Radikál A v ďalšom preskupení s vysokým výťažkom (viac ako 70 %) tvorí príslušnú zlúčeninu nifedipinu (IL-NIF) a táto zaujíma v schéme centrálne miesto. Je relatívne reaktívna a súčasne je veľmi dobrým lapačom radikálov<sup>2</sup>, špeciálne kyslíkom centrovaných, napr. alkoxylových radikálov. Pri osvetlení abstrahuje vodík z okolia (napr. z rozpúšťadla) a vytvára radikálový produkt B.



**Obrázok**

EPR-spektrá radikálov pozorované v priebehu ožarovania nifedipinu

A) v roztoku acetonitrilu v počiatočnom štádiu

B) v roztoku acetonitrilu po dlhšom ožarení

C) vo vodných systémoch nenasýteného lipidu po dlhšom ožarení (vsuvka do obr. znázorňuje pomocou FT extrahované spektrum z pôvodného spektra potvrdzujúce prítomnosť radikálu B v homogénnej fáze).

# Radicals from illuminated nifedipine

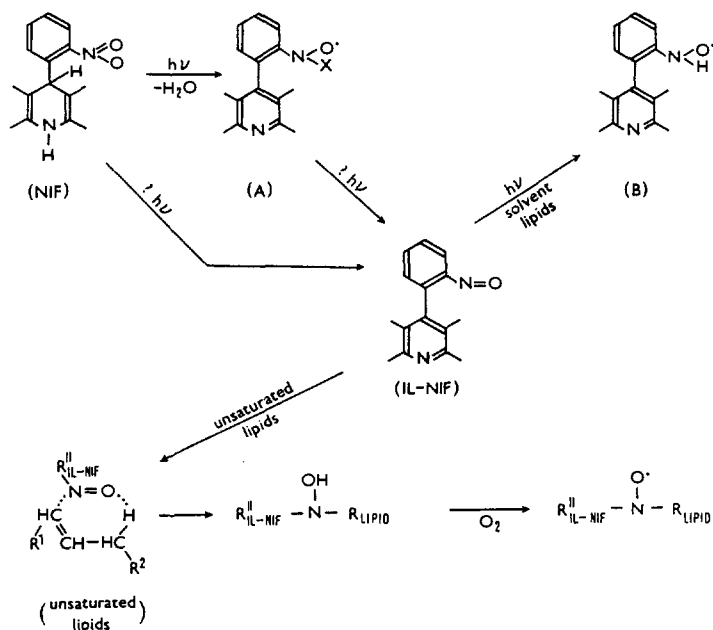


Schéma 1.

Aby sme získali informácie príbahlé biologickým systémom uskutočnili sme analogické pokusy s osvetleným nifedipinom (IL-NIF) vo vodných lipidických systémoch. Za prítomnosti nasýtených lipidov reakcia prebieha podľa pôvodnej schémy a vedie cez radikál A k radikálu B. Ak je však v systéme prítomný nenasýtený lipid, pozoroval sa naviac vo veľmi vysokých koncentráciách nový radikálový produkt C, ktorého tvorbu je možné vysvetliť reakciou IL-NIF s nenasýteným lipidom cez pseudo Diels-Alderovu reakciu. Prechodne sa tvorí hydroxylamín, ktorý je potom kyslíkom oxidovaný na príslušný nitroxidový radikál C. V tomto štádiu v systéme prítomný kyslík môže sa hydroxylamínom aktivovať na superoxid, ktorý by mohol byť iniciátorom zapálových procesov pacientov.

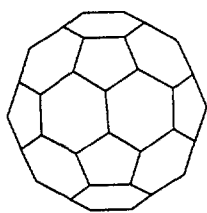
Naviac sa tiež skúmali antioxidačné vlastnosti osvetleného nifedipinu v srdcovom homogenáte<sup>3</sup>, kde sa nifedipin preukázal ako veľmi výrazný antioxidant. Evidencia nízkej mobility vznikajúcich radikálov z EPR spektier dokumentuje, že antioxidačné procesy sa odohrávajú v membránových systémoch. Podobný výsledok potvrdzujúci vysokú antioxidačnú účinnosť ožiareného nifedipinu sa preukázal tiež v modelových systémoch peroxidovaných lipidov a v fosfatidylcholinových liposómoch<sup>4</sup>. Tieto vlastnosti by mohli vysvetliť efektívne využitie nifedipinu v chorobných stavoch charakterizovaných zvýšenou hladinou voľných radikálov.

## Literatúra

1. Staško A., Brezová V., Biskupič S., Ondriaš K., Mišík V.: *Free Rad. in Med. and Biol.* **17**, 545 (1994).
2. Staško A., Omelka L., Mišík V.: *Magnetic Res. in Chem.* **31**, 370 (1994).
3. Mišík V., Staško A., Gergeľ D., Ondriaš K.: *Molecular Pharmacology* **40**, 435 (1991):
4. Ondriaš K., Mišík V., Staško A., Gergeľ D., Hromádková M.: *Biochim. Biophys. Acta* **1211**, 114 (1994).

## ANIÓNOVÉ RADIKÁLY FULLERÉNOV

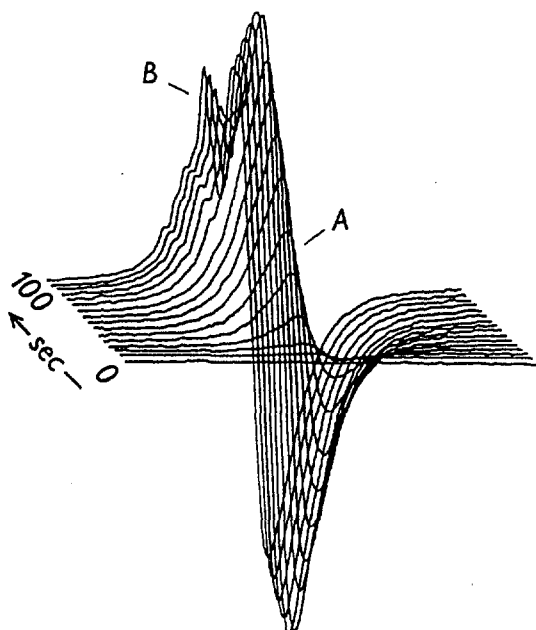
Andrej Staško, Vlasta Brezová, Stanislav Biskupič, Peter Rapta  
Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava



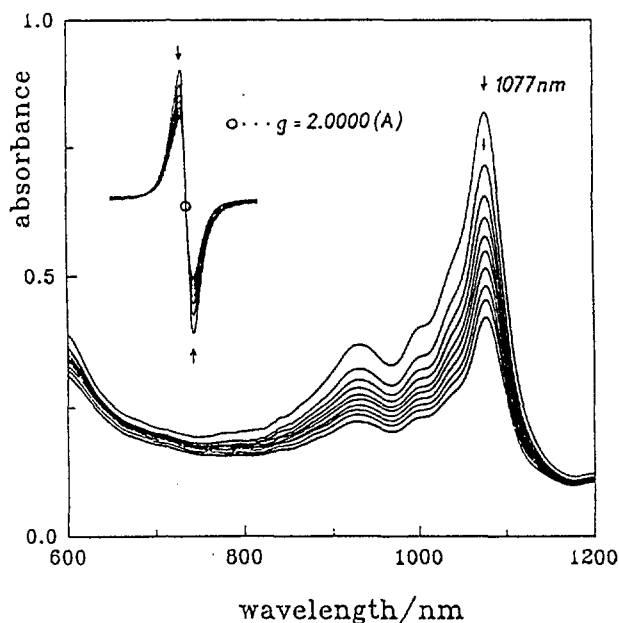
$C_{60}$

Fullerény reprezentujú novo-objavený fascinujúci typ molekúl a ich výskumu sa v posledných rokoch venuje neobyčajná pozornosť. Vernou kópiou štruktúry fullerénu  $C_{60}$  je futbalová lopta, kde v uholníkovom strete švíkov by ležal uhlíkový atóm. Fulléren  $C_{60}$  je vysoko symetrický, po celej guľovej ploche konjugovaný systém s novými netradičnými vlastnosťami. Za účelom poznania sa intenzívne študuje jeho redox-aktivita a elektrónová štruktúra. Katodicky sa reverzibilne (po jednotlivých krokoch) redukuje na  $C_{60}^{-4}$  anión a aj na vyššie negatívne ióny. Bližšie informácie o fullerénových aniónoch by mala poskytnúť EPR spektroskopia a tu prebieha rozsiahly výskum.

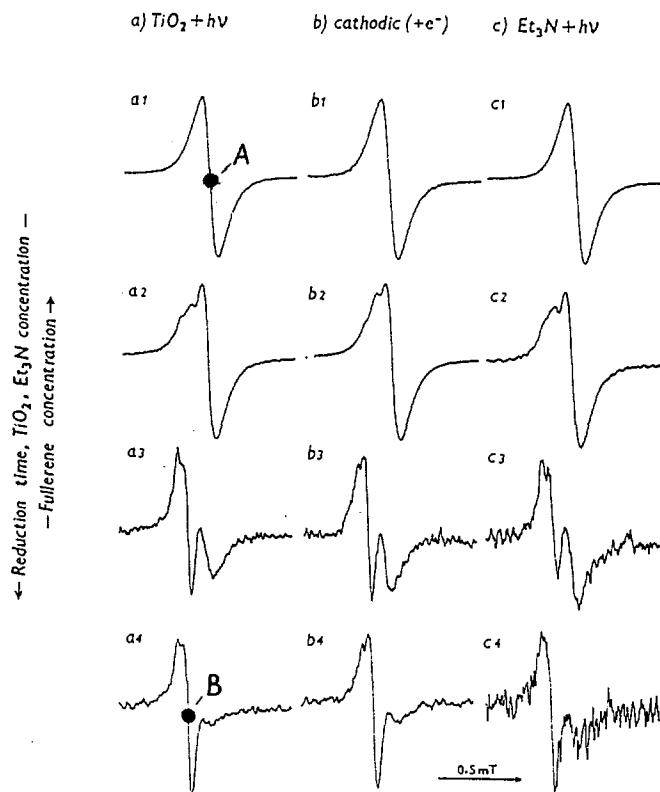
Zložitosť interpretácie EPR spektier fullerénových aniónov spočíva v ich singletových spektrách bez hyperjemnej štruktúry. Preto sa vedú intenzívne diskusie o priradení jednotlivých signálov. Niektoré reprezentatívne laboratória priradili široké pásy so vzdialenosťou píkovo  $\sim 5$  mT mono-aniónu  $C_{60}^-$ . Merania sa však uskutočnili pri nízkych teplotách s časovým odstupom po generácii. V ich experimentálnych podmienkach nie celkom dobre reprodukovateľné úzke singlety s  $\text{pp} = 0.1$  mT sa pripisujú znečisteninám, prípadne následným produktom. V posledných dvoch rokoch sme naše doterajšie skúsenosti z oblasti generácie anión radikálov (napr. pomocou organokovov<sup>1)</sup>) aplikovali na fullerény a navyše na fullerénoch sme vypracovali aj nové techniky generácie (redukcia vo fotoexcitovanej suspenzii  $\text{TiO}_2$ , alebo technika zhášania foto-excítovaných fullerénov pomocou elektrónového donora  $\text{Et}_3\text{N}$ )<sup>2-4</sup>. Na rozdiel od hore-uvedených štúdií nám pokusy umožňovali meranie radikálov v stave zrodu (*in situ* EPR). Získané výsledky sme porovnali s doterajšími literárnymi údajmi.



Obr.1. Vznik  $C_{60}$  aniónov počas ožarovania sledovaný EPR.



Obr.2. Časový zánik  $C_{60}^{\cdot-}$  sledovaný VIS/NIR spektroskopiou (inset-súčasný zánik EPR spektra).



Obr.3.

Porovnanie anión radikálov fullerenu generovaných rôznymi metódami

a) vo fotosenzibilizovanej  $\text{TiO}_2$  suspenzii

b) zhášaním fotoexcitovaného stavu  $\text{C}_{60}$  donorom  $\text{Et}_3\text{N}$

c) katodickou redukciou

v (1:1) toluén/metanových roztokoch.

Obr.1 znázorňuje časový vznik anión radikálu  $\text{C}_{60}$  v priebehu ožarovania UV lampou v suspenzii  $\text{TiO}_2$ . Prvý radikálový produkt A s  $g = 2.0000$  má relatívne malú pološíрку  $pp = 0.09$  mT. Za vhodne zvolených podmienok je možné doviest reakciu úplne do štádia produktu B ( $pp = 0.032$  mT). Radikál A sme priradili mono-aniónu  $\text{C}_{60}$ . Spor o jednoznačnosť priradenia sa vyriešil nezávislou metódou VIS/NIR, kde pásom pri 1077 nm sa jednoznačne potvrdil vznik  $\text{C}_{60}$ . Kinetika jeho zániku v EPR a VIS/NIR spektre navzájom dobre koreluje ako je vidieť z obr.2. Radikál B je pravdepodobne di-anión  $\text{C}_{60}$ . V súčasnosti je predmetom intenzívneho výskumu. Rovnaké výsledky sa nám podarilo dosiahnuť aj metódou deaktivácie foto-excítovaného fullerénu  $\text{C}_{60}$  pomocou  $\text{Et}_3\text{N}$  a tieto výsledky sme potvrdili aj ďalšou nezávislou technikou katodickej redukcie, ktorá je považovaná za najuniverzálnejšiu metódu. Súhrn a porovnanie výsledkov získaných jednotlivými technikami generácie nám predstavuje obr.3.

Medzi inými otvorenou zostáva otázka vysvetlenia širokých a úzkych EPR signálov. Vychádzame s predpokladu, že primárne *in situ* generované aniónové radikály s úzkymi čiarami sa postupom času premieňajú na rôzne asociáty charakterizované širokými pásmi v EPR spektre, čo je v súčasnosti námetom experimentálneho overenia. Štúdiá sa rozširujú na deriváty  $\text{C}_{60}$  a vyššie fullerény ( $\text{C}_{70}$  a  $\text{C}_{84}$ ).

#### Literatúra

1. Friedrich J., Schweitzer P., Dinse K.-P., Rapta P., Staško A.: *Appl. Magnet. Res.* 7, 415 (1994).
2. Staško A., Brezová V., Biskupič S., Dinse K.-P., Schweitzer P., Baumgarten M.: *J. Phys. Chem.* 99, May (1995).
3. Staško A., Brezová V., Biskupič S., Dinse K.-P., Gross R., Huber M.: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes* (ed. K. M. Kadish, R. S. Ruoff), v tlači (1995).
4. Brezová V., Staško A., Rapta P., Domschke G., Bartl A., Dunsch L.: *J. Phys. Chem.*, (zaslané do tlače).

## FOTOAKTIVÁCIA KYSLÍKA V PRÍTOMNOSTI ANTRACÉN-1-SULFONÁTU

*Andrej Staško<sup>a</sup>, Alžbeta Blažková<sup>a</sup>, Vlasta Brezová<sup>a</sup>, Martin Breza<sup>a</sup>,  
Lubomír Lapčík<sup>b</sup>, Ľubomír Lapčík<sup>b</sup>*

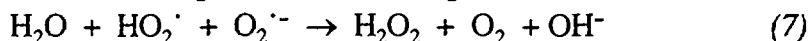
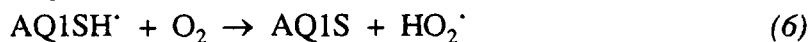
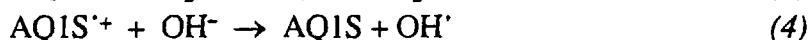
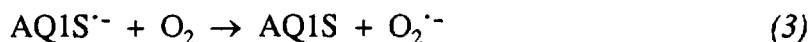
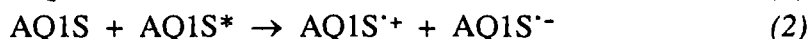
*a) Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava*

*b) Chemická fakulta, Technická univerzita Brno, Veslařská 230, CZ-637 00 Brno*

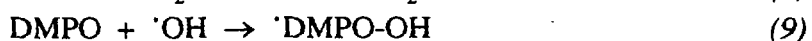
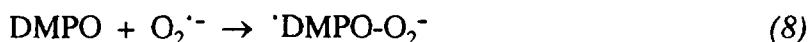
Polykondenzované aromatické zlúčeniny veľmi účinne aktivujú kyslík vo fotochemických reakciách za tvorby endoperoxidov, peroxidov a iných reaktívnych kyslíkatých radikálových produktov<sup>1</sup>. Štúdium radikálových medziproduktov počas ožarovania vodných roztokov *para*-toluénsulfonátu potvrdilo vznik radikálu  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , ktorý sa identifikoval technikou spinových lapačov<sup>2</sup>. Pre arylsulfonáty je tiež charakteristická konkurenčná fotodesulfonácia a fotodesulfonylácia a fotosubstitúcia sulfonylovej skupiny vodíkom<sup>3</sup>.

Pôsobením UV žiarenia na vodné roztoky antracén-1-sulfonátu sodného (AN1S) nasýtených argónom, sa tvorí reaktívny antracén-1-sulfonylový radikál ( $\text{AN-1-SO}_2^{\cdot}$ ) s EPR spektrom obr.1. Ak sa analogický experiment zopakuje v prítomnosti spinovej značky 5,5-dimetyl-1-pyrólín-N-oxidu (DMPO), v EPR spektre sa nepotvrdila prítomnosť predpokladaného produktu desulfonácie ( $\text{SO}_3\text{Na}^{\cdot}$ ) formou jeho aduktu ( $^{\cdot}\text{DMPO-SO}_3\text{Na}$ ). Kvantovochemické štúdium najnižších excitovaných stavov AN1S potvrdilo významné oslabenie väzby uhlík-síra, výsledkom ktorého je fotolytické odštiepenie radikálu  $\text{SO}_3\text{Na}^{\cdot}$ . Nepřítomnosť aduktu  $^{\cdot}\text{DMPO-SO}_3\text{Na}$  je teda spôsobená reakciou  $^{\cdot}\text{SO}_3\text{Na}$  s antracén-1-sulfonátom, pri ktorej sa generuje radikál  $\text{AN-1-SO}_2^{\cdot}$  a vzniká  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>4</sup>.

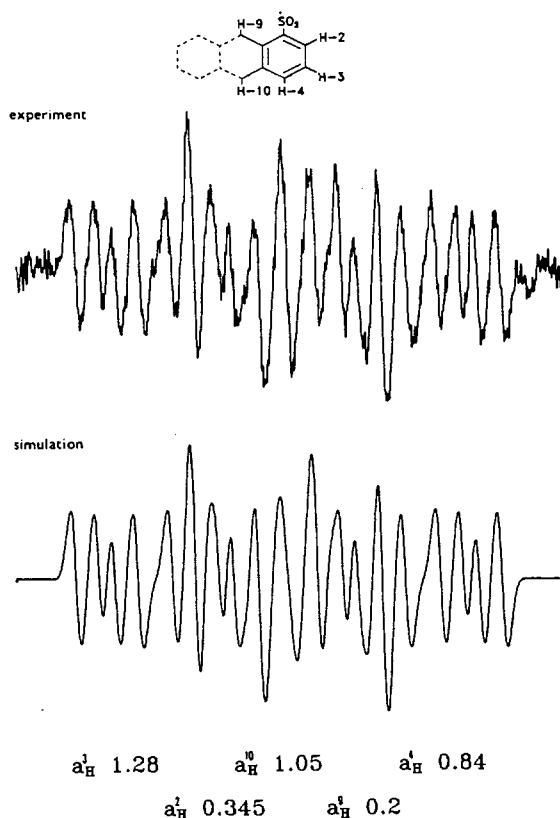
V prítomnosti kyslíka sa AN1S oxiduje na antrachinón-1-sulfonát (AQ1S), ktorý účinne senzibilizuje kyslík<sup>5</sup>. Predpokladá sa fotochemická excitácia AQ1S na  $\text{AQ1S}^*$  (1) a následná tvorba jeho radikál katiónu a aniónu,  $\text{AQ1S}^{\cdot+}$ ,  $\text{AQ1S}^{\cdot-}$  (2). Tieto aktivujú kyslík podľa rovníc (3-7) na superoxid  $\text{O}_2^{\cdot-}$  za následnej tvorby  $\text{OH}^{\cdot}$  radikálov.



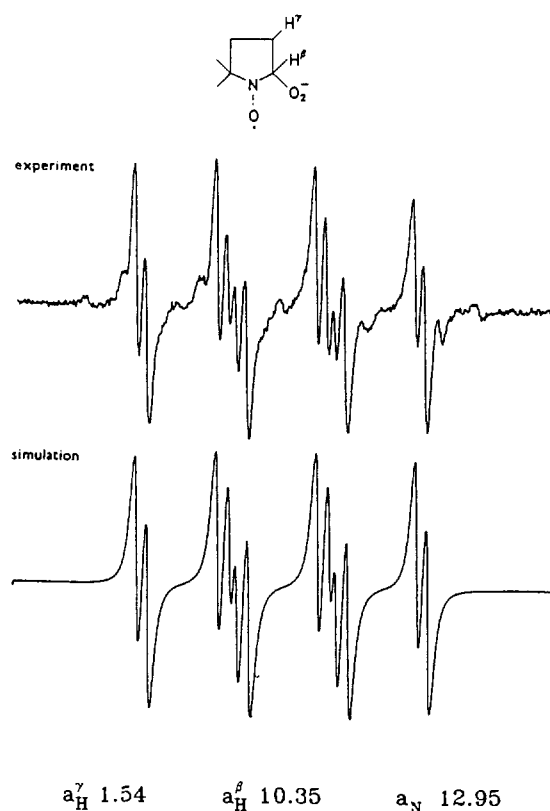
Kľúčové produkty ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ) boli identifikované formou spinových aduktov  $^{\cdot}\text{DMPO-O}_2^{\cdot-}$  (obr.2) a  $^{\cdot}\text{DMPO-OH}$ .



Z časovej závislosti tvorby  $^{\cdot}\text{DMPO-OH}$  počas ožarovania sa potvrdil vznik aktivovaného komplexu medzi kyslíkom a antrachinón-1-sulfonátom senzibilizujúcim  $\text{O}_2$ .



Obr. 1. EPR spektrum antracén-1-sulfonylového radikálu pri UV ožarovaní antracén-1-sulfonátu sodného vo vodnom roztoku nasýtenom argónom ( $a_H$  je štiepna konštanta v 0.1 mT).



Obr. 2. EPR spektrum  $O_2^{\cdot\cdot}$  vznikajúceho pri ožarovaní antracén-1-sulfonátu v roztoku DMSO a adovaného na DMPO ( $a_H$  a  $a_N$  sú štiepne konštanty v 0.1 mT).

## Literatúra

1. Saito I., Matsuura T.: v *Singlet Oxygen* (ed. Wasserman H. H., Murray R. W.), Academic Press, London, 1979, str. 511.
2. Brezová V., Staško A., Biskupič S.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **71**, 229 (1993).
3. Braun A. M., Maurette M.-T., Oliveros E.: *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, 1991, str. 397.
4. Staško A., Blažková A., Brezová V., Breza M., Lapčík L., Lapčík L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **76**, 159 (1993).
5. Lang K., Wagnerová D. M., Stopka P.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **67**, 187 (1992).

## Mechanizmus stabilizácie PVC stearátmi Mg, Ca a Ba

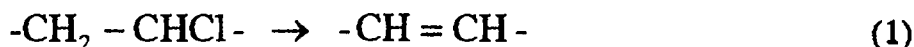
Peter ŠIMON<sup>a</sup> & Jarmila OREMUSOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

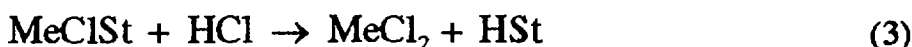
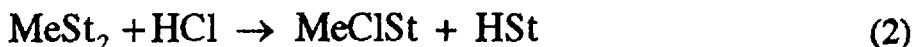
<sup>b</sup>Katedra fyzikálnej chémie FaF UK, ul. Odbojárov 10, 832 32 Bratislava

V práci bola študovaná kinetika dehydrochlorácie polyvinylchloridu (PVC) stabilizovaného stearátmi Mg, Ca a Ba v atmosfére dusíka a vzduchu pri 180 °C metódou argentometrického stanovenia HCl uvoľneného zo vzorky. Bola navrhnutá metóda na spracovanie experimentálnych dát, ktorej základnou myšlienkou je to, že HCl sa zo vzorky uvoľňuje až potom, keď sa ním polymérna matrica nasýti.

Navrhnutý mechanizmus dehydrochlorácie a stabilizácie PVC zahŕňa niekoľko krokov. Prvým krokom je dehydrochlorácia PVC, pri ktorej sa odštiepuje HCl:



Je známe, že odštiepovanie HCl je silne katalyzované chlorovodíkom prítomným vo vzorke [1]. Chlorovodík prítomný v polymérnej matrici je zachytávaný stearátmi, pričom reakcia stearátov s HCl prebieha v dvoch krokoch [2,3]:



kde Me je kov a St je stearát. Odštiepený HCl najprv zostáva v polymérnej matrici a až po jej nasýtení sa začne uvoľňovať. Uvoľnený HCl je registrovaný meracou aparátúrou. Navrhnutý mechanizmus možno popísať nasledujúcou sústavou kinetických rovníc:

Ak  $x_2 < x_s$ :

$$\frac{dx_1}{dt} = 0; \quad \frac{dx_2}{dt} = (k_1 + k_4 x_2)(1 - x_3) - k_2 x_2 x_4 - k_3 x_2 x_5 \quad (4)$$

Ak  $x_2 = x_s$ :

$$\frac{dx_1}{dt} = (k_1 + k_4 x_2)(1 - x_3) - k_2 x_2 x_4 - k_3 x_2 x_5; \quad \frac{dx_2}{dt} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = (k_1 + k_4 x_2)(1 - x_3) \quad (6)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = -k_2 x_2 x_4 \quad (7)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = k_2 x_2 x_4 - k_3 x_2 x_5 \quad (8)$$

kde  $k_1$  a  $k_4$  sú rýchlostné konštanty nekatalyzovaného a katalyzovaného odštepovania HCl z PVC,  $k_2$  a  $k_3$  sú rýchlostné konštanty rovníc (2) a (3),  $x_5$  je relatívny mólový zlomok HCl v polymérnej matrici pri nasýtení vzťahnutý na vinylchloridové monomérmé jednotky a  $x_i$  sú relatívne mólové zlomky zložiek: 1-HCl uvoľnený zo vzorky a registrovaný pri meraní; 2-HCl v polymérnej matrici; 3-C=C väzby; 4-MeCl<sub>2</sub>; 5-MeClSt.

Zo sústavy rovníc (4)-(8) boli vybrané 3 lineárne nezávislé rovnice (6)-(8), koncentrácie ostatných zložiek boli vypočítané pomocou materiálových bilancií. Pri výpočtoch bolo zohľadnené aj namáhanie zmesí pri príprave PVC fólií valcovaním, ktoré trvalo 3 min pri 180 °C. Hodnoty rýchlostných konštánt jednotlivých reakčných krokov a  $x_5$  boli nájdené nelineárnou metódou najmenších štvorcov porovnaním experimentálnych a kinetických kriviek pre 11 rôznych počiatočných koncentrácií stabilizátora v zmesi.

Získané hodnoty  $x_5$  a rýchlostných konštánt umožňujú modelovanie priebehu degradácie PVC počas jeho tepelného namáhania. Umožňujú vypočítať spotrebu stabilizátora pri príprave fólie valcovaním, časy termickej stability, spotrebu stabilizátora a relatívne mólové zlomky všetkých produktov a medziproduktov v ľubovoľnom čase. Navrhnutá metóda štúdia mechanizmu stabilizácie PVC a získané výsledky môžu priniesť skrátenie času a zlacnenie vývoja stabilizovaných PVC zmesí.

#### Literatúra:

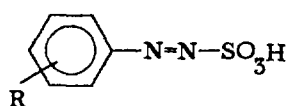
- [1] P.Šimon & L.Valko, Polym.Deg.Stab. 35 (1992) 249
- [2] P.Šimon, J.Oremusová, L.Valko & P.Kovařík, Chem.Papers 45 (1991) 127
- [3] J.Oremusová, P.Šimon, L.Valko & P.Kovařík, Chem.Papers 43 (1989) 721

Imrich Vrábek, Stanislav Biskupič, Andrej Staško

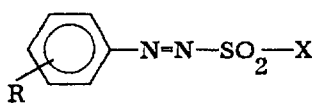
*Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

Azozlúčeniny sú nepostrádateľné v chémii polymérov ako fotochemické iniciátory. V poslednom desaťročí našli široké uplatnenie azozlúčeniny obsahujúce síru najmä pri výrobe syntetických živíc<sup>1,2</sup>. Z hľadiska funkčných skupín je možné sírne azozlúčeniny rozdeliť do troch skupín :

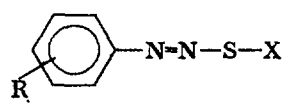
(1) azosulfónové kyseliny, (2) azosulfoxidy a (3) azosulfidy



1



2



3

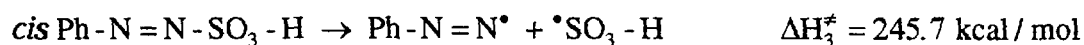
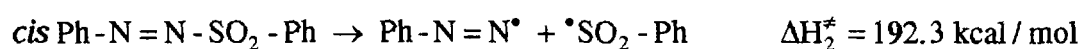
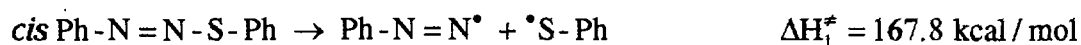
Azozlúčeniny sa vyskytujú<sup>3,4</sup> v dvoch geometrických izoméroch (*cis* a *trans*). V prezentovanej práci sme sa sústredili na štúdium rozkladu labilnejšej *cis* formy. Azozlúčeniny sa vo všeobecnosti môžu rozkladať synchronným alebo asynchronným mechanizmom. V prípade hore uvedených nesymetrických azozlúčenín prichádza do úvahy iba asynchronný mechanizmus.

Za predpokladu asynchronného rozkladu sírou substituovaných azozlúčenín sú možné dva spôsoby rozkladu. Otázkou je, ktorá z väzieb N-C alebo N-S sa bude štiepiť prednostne. K vyriešeniu tohto problému sme počítali aktivačné entalpie jednotlivých reakčných ciest ako rozdiel entalpie aktivovaného komplexu a entalpie reaktantu, pričom sme v oboch prípadoch zohľadnili korekciu na energiu nulového bodu (ZPE). Všetky výpočty sa uskutočnili semiempirickou MNDO metódou v UHF formalizme. Reakčná koordináta bola definovaná štiepiacimi sa väzbami N-C alebo N-S a všetky zvyšné súradnice boli optimalizované v každom bode reakčnej cesty. Na posúdenie adekvátnosti takéhoto prístupu boli takto získané výsledky výpočtov

na modelovom systéme *cis*-CH<sub>3</sub>-N=N-S-CH<sub>3</sub> porovnané s výsledkami *ab initio* výpočtov v

6-31G báze. Zistili sme, že MNDO metóda preceňuje hodnotu aktivačnej entalpie vzhľadom k *ab initio* hodnotám o 40-45%.

Všetky naše výpočty potvrdili predpoklad, že prednostne sa budú štiepiť väzby N-S. Pre nesubstituované azozlúčeniny sa obdržali nasledovné hodnoty aktivačných entalpií :



Z uvedeného je zrejmé, že študované zlúčeniny sa budú štiepiť v poradí : sulfidy > sulfoxidy > sulfónové kyseliny.

Vplyv substituentov na veľkosť aktivačnej entalpie je významný. Všeobecne sa dá povedať, že akceptory (NO<sub>2</sub>, CN) v *orto* a *para* polohe budú zvyšovať veľkosť aktivačnej bariéry o 17-32 kcal/mol, kým donory (NH<sub>2</sub>) budú bariéru o 8-15 kcal/mol znižovať. Vplyv substituentov v *meta* polohe je nevýznamný (1-2 kcal/mol). Vplyv stérických efektov sme študovali v prípade sulfidov, pričom sa zistilo, že *terc*-butylová skupina znižuje aktivačnú entalpiu o 8.8 kcal/mol.

## Literatúra

1. Nuyken O., Weidner R.: Adv. Polym. Sci. 73/74, 145 (1986)
2. Nuyken O., Voit B.: Makromol. Chem. 190, 1325 (1989)
3. Neuman R.C., Grow R.H.: J. Org. Chem. 55, 2682 (1990)
4. Porter N.A., Marnett L.C.: J. Am. Chem. Soc. 94, 3664 (1972)

## FUNKČNÉ POVLAKY NA HLINÍKOVOM SUBSTRÁTE

Matilda Zemanová

Katedra anorganickej technológie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Povlak, ktorý svojimi vlastnosťami spĺňa isté požiadavky, označujeme ako funkčný povlak. Kombináciou funkčných povlakov je možné docieľiť vlastnosti, ktoré nie sú dosiahnuteľné konvenčnými materiálmi. Z hľadiska využitia tieto povlaky predstavujú obrovskú budúcnosť.

Kombináciou povlakov pripravených elektrochemicky a chemickou syntézou keramiky je možné získať veľmi zaujímavé vlastnosti, ktoré spájajú respektíve prehĺbujú vynikajúce vlastnosti kovu a keramiky: chemickú odolnosť keramiky a koróznú a tepelnú odolnosť kovu<sup>1</sup>. Rovnako zaujímavé je aj skúmanie fyzikálno-chemických vlastností kombinovaných povlakov napr. mechanických, elektrických a optických.

Materiál, na ktorom sa pripravovali kombinované funkčné povlaky (KFP), je hliník. Bol zvolený pre svoju dostupnosť a vynikajúce vlastnosti, ku ktorým patrí predovšetkým jeho nízka špecifická hmotnosť, vysoká korózná odolnosť čistého kovu a vysoká mechanická pevnosť zliatin<sup>2</sup>. Hliník sa elektrochemicky upravoval anodickou oxidáciou. Pod pojmom anodická oxidácia rozumieme elektrolytickú oxidáciu hliníka za účelom zväčšenia pasívnej hrúbky oxidu hlinitého na povrchu hliníka<sup>3</sup>. Anodicky oxidovaný hliník sa pokrýval ďalšou vrstvou oxidu hlinitého pripraveného procesom sól-gél, čo je metóda prípravy skiel a keramiky chemickou syntézou pri nízkych teplotách<sup>4</sup>. Základnými surovinami sú hydrolyzovateľné organokovové zlúčeniny, hlavne alkoxidy kovov a / alebo koloidné roztoky oxidov kovov. Cieľom práce bolo pripraviť reprodukovateľné KFP oxidu hlinitého na hliníkovom substráte za presne definovaných podmienok.

Hliníkové doštičky ČSN 42005 rozmerov 6 × 2 cm sa predupravovali bežným spôsobom a anodicky oxidovali v roztoku 20 hm.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s prúdovou hustotou 1,5 Adm<sup>-2</sup>, teplotou kúpeľa 18–20°C a čase 15, 20, 25, 30 a 40 min. Po eloxovaní sa vzorky opláchli pod tečúcou vodou v čase ekvivalentnom času anodickej oxidácie.

Anodicky oxidované vzorky sa ponárali do sólu Al(OH)<sub>3</sub>, pripraveného alkoxidovým a koloidným spôsobom procesu sól-gél. Z takto pripraveného roztoku sa vzorky vertikálne vyťahovali rýchlosťou 11,7 cm/min, sušili pri teplote 110°C v čase 30 minút a vypaľovali počas 15 minút pri teplote 200, 250, 300, 350 a 400°C. Výpál bol realizovaný s definovaným režimom ohrevu a chladnutia, s definovaným

režimom chladnutia a s tepelným šokom. Rýchlosť ohrevu bola 10°C/min, rýchlosť chladnutia bola buď 50°C/min alebo postupné chladenie v uzavretej peci po výpale. Tepelný šok znamená prudké ochladenie práve vypálenej vzorky pri laboratórnej teplote.

Povlak bol hodnotený vizuálne, RTG mikroanalýzou a riadkovacím mikroskopom.

Butoxidovým spôsobom nie je možné KFP pripraviť. Hydrolyza alkoxidu je totiž neriaditeľná. Koloidným spôsobom je možné povlak pripraviť, dochádza však ku popraskaniu povlaku. Toto poškodenie je zapríčinené rôznymi rozťažnosťami jednotlivých komponentov. Variáciou času anodickej oxidácie, teploty výpalu a tepelného režimu sa získali parametre vhodné pre získanie kvalitného povlaku bez prasklín. Popraskanie vrstvy bolo badateľné vizuálne. Pri sledovaní povrchu materiálu riadkovacím mikroskopom bolo vidieť, že prasklina spôsobuje krach filmu vzorky a zasahuje dovnútra používaného materiálu.

Reprodukovateľné KFP na báze anodicky oxidovaného hliníkového substrátu pokrytého vrstvou oxidu hlinitého pripraveného koloidným spôsobom metódy sól-gél sa získali za štandardných podmienok anodickej oxidácie v elektrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vhodný čas oxidácie je 20 minút a teplota výpalu sa pohybuje v intervale (250–300)°C. Režim ohrevu nevplyva na vzhľad vzorky, tepelný šok poškodzuje kombinovaný funkčný film. Jednoznačne pozitívne pôsobí postupné chladenie vzorky po výpale, kedy pri dodržaní uvedených podmienok nedochádza ku vzniku prasklín.

#### Literatúra:

1. M. Zemanová: Nové materiály na báze anodicky oxidovaného hliníka a jeho ďalšie úpravy metódou sól-gél. Pisomná časť aspirantského minima (1992).
2. S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby: Surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, London (1987).
3. M. Malinovský, I. Roušar: Teoretické základy pochodů anorganické technologie, Praha (1987).
4. L. Pach: Příprava oxidových materiálů sól-gél procesom, Bratislava (1988).

## TLAK PÁR A AKTIVITA ROZPÚŠŤADLA ROZTOKOV ELEKTOLYTŮ

A. Žúžiová <sup>a)</sup>, Van Viet <sup>b)</sup>

a) Katedra anorganické technológie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

b) Ústav anorganické chémie SAV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

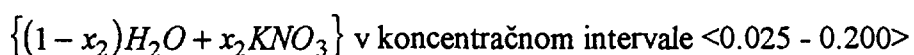
Jedným zo základných termodynamických parametrov je tlak nasýtených pár rozpúšťadla nad roztokmi elektrolytu. Túto veličinu môžeme získať priamym meraním alebo výpočtom z inej experimentálne získanej veličiny (napr. teploty rosného bodu). Znalosť tlaku pár nám v ďalšom umožňuje vypočítať aktivitný koeficient a aktivitu rozpúšťadla v roztokoch. Určenie uvedených termodynamických charakteristík je užitočné pre chemicko-inžinierske výpočty, v priemyselnej praxi hlavne pri projektovaní zásobníkov a odpariek týchto médií.

## Meranie tlaku pár

Tlak vodných pár nad roztokmi elektrolytov sa meral metódou rosného bodu<sup>1</sup>. Jej princíp spočíva v stanovení teploty  $T_b$ , pri ktorej kondenzujú pary rozpúšťadla nad roztokom o teplote  $T_s$ . Schéma meracej aparatury je na obr.1.

Meracia nádobka bola umiestnená v termostate s glycerínovým kúpeľom. Mosadzný blok je temperovaný vodou z druhého termostatu. Na povrchu kovového bloku zasunutého do hrdla meracej nádoby je zrkadlo vytvorené galvanicky vylúčenou vrstvou lesklého chrómu. Teplota roztoku kovového bloku sa merala termočlánkom. Aparatúra vlastnej konštrukcie podľa<sup>2</sup> bola testovaná na destilovanú vodu a roztoky  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ktorých údaje nájdete v <sup>3</sup>. Presnosť merania  $\pm 4\%$  je uspokojivá. Získané údaje boli v ďalšom spracované na počítači použitím programu STATGRAPHICS.

Objektom nášho skúmania boli roztoky dusičnanov a močoviny vo vode, ktoré predstavujú sústavy :



Získané výsledky termodynamických veličín sme vyhodnotili ako funkčné závislosti :

$$\log p = f\left(\frac{10^{-3}K}{T}\right) \quad \text{obr. 2}$$

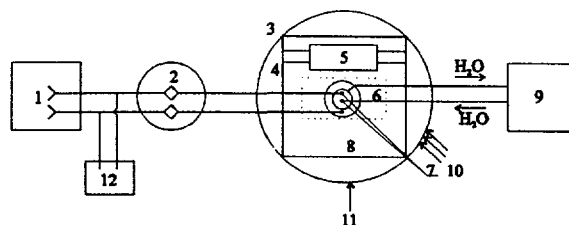
$$\ln \gamma_1 = f(x_1)$$

$$a_1 = f(x_1)$$

Výsledky sú v dobrej zhode s inými autormi<sup>1,2</sup>.

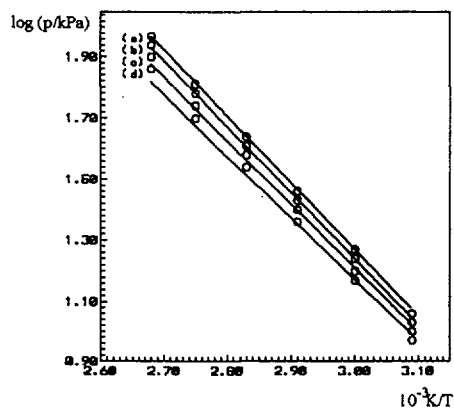
#### Literatúra:

1. Gibbard, H.F. - Scatchard, G.: J. Chem. Eng. Data, 18, 293 (1973).
2. Kodejš, Z.: Termodynamické vlastnosti iontových kvapalín, Doktorská dizertačná práca, Ústav anorganickej chemie ČSAV, Praha (1989).
3. Saccheto, G.A. - Bombi, G.G. - Macca, C: J. Chem. Thermodynamics 13, 31 (1981).
4. Campbell, A.N. - Fishman, J.B. - Rutheford, J.G. - Ross, L.: Can. J. Chem. 35, 153 (1956).



Obr. 1. Schéma aparatury pre stanovenie tlaku nasýtených pár metódou rosného bodu.

1 - lineárny zapisovač; 2 - Dewarova nádoba; 3 - čierny plech; 4 - glycerínový kúpeľ; 5 - elektrický ohrev; 6 - meracia nádoba s kovovým blokom; 7 - termočlánky; 8 - magnetické miešadlo; 9 - termostat; 10 - zdroj svetla; 11 - oko pozorovateľa; 12 - milivoltmeter



Obr.2 Grafická závislosť  $\log(p/\text{kPa}) = f(10^{-3}K/T)$

----- tejto práce; o - práce<sup>1</sup>

(a) -  $x_2 = 0.05$ ; (b) -  $x_2 = 0.1$ ;

(c) -  $x_2 = 0.15$ ; (d) -  $x_2 = 0.2$

## BILANCOVÁNÍ JEDNOSTUPŇOVÉ REESTERIFIKACE ROSTLINNÝCH OLEJŮ

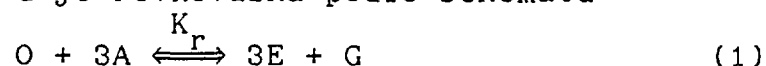
František SKOPAL

katedra fyzikální chemie, FCHT, UP, 53210 Pardubice

Rozšířenou úpravou rostlinných olejů jako pohonné hmoty pro diesselovy motory je jejich reesterifikace methanolem za přítomnosti alkalického katalyzátoru<sup>1</sup>.

Tento příspěvek ukazuje možnosti výpočtu optimálního postupu reesterifikace v praxi<sup>2</sup>.

Reesterifikační reakce mezi olejem O a alkoholem A za vzniku esteru E a glycerolu G je rovnovážná podle schematu



se dvěma kapalnými fázemi: esterovou a glycerolovou. Glycerolová fáze prakticky neobsahuje olej. Jde tedy o proces fázové a chemické rovnováhy. Schematicky je tento děj znázorněn na obr.

Přírodou dané termodynamické parametry, jako je rovnovážná konstanta reakce (1) a jednotlivé rozdělovací koeficienty reakčních komponent mezi glycerolovou a esterovou fází, způsobují ustavení rovnováhy (1). Člověkem jsou ovlivnitelné další parametry, jako je reakční teplota, množství katalyzátoru a vzájemný počáteční poměr oleje a alkoholu.

Podrobnou matematickou analýzou<sup>2</sup> lze ukázat, že je možné nalézt optimální provozní podmínky reesterifikace pro největší výtěžek esteru, nejvyšší konverzi reakce (1) ap. podle požadavků provozovatele. Teoretické výpočty byly pak experimentálně potvrzeny.

V tabulce I jsou potřebná vstupní data výpočtu reesterifikace řepkového oleje methanolem za katalýzy KOH při teplotě 20°C a množství katalyzátoru 1,5 % hmot. na olej.

Tabulka I

| Látka        | M[g/mol] | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | rozděl.koef. $\alpha$ | $K_r$ |
|--------------|----------|-----------------------------|-----------------------|-------|
| Řepkový olej | 879,1    | 0,914                       | 0                     | 4000  |
| Methanol     | 32,04    | 0,791                       | 25                    |       |
| Methylester  | 294,4    | 0,895                       | 0,35                  |       |
| Glycerol     | 92,1     | 1,261                       | 100                   |       |

V tabulce II je uveden příklad vstupních podmínek reesterifikace.

Tabulka II

| Látka        | Objem [cm <sup>3</sup> ] | Hmotnost [g] | Látk.množství [mol] |
|--------------|--------------------------|--------------|---------------------|
| Řepkový olej | 20                       | 18,28        | 0,021               |
| Methanol     | 3,6                      | 2,85         | 0,089               |
| KOH          |                          | 0,275        | 0,005               |
| $\Sigma$     | 23,6                     | 21,405       |                     |

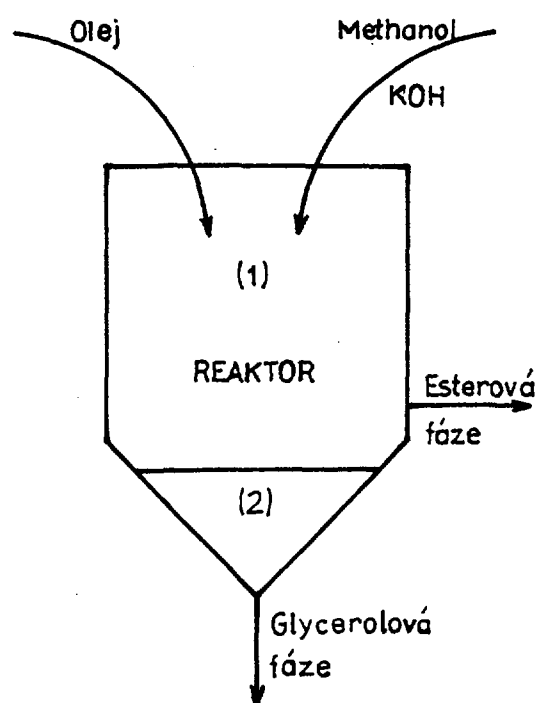
V tabulce III jsou rovnovážné hodnoty po reesterifikaci.

Tabulka III

| Fáze     | $V_J$<br>[cm <sup>3</sup> ] | $\rho_J$<br>[g.cm <sup>-3</sup> ] | $m_J$<br>[g] | hmotnostní % |          |          |
|----------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|----------|----------|
|          |                             |                                   |              | methanol     | glycerol | konverze |
| (1)      | 20                          | 0,88                              | 17,6         | 1            | 0        | 97,6     |
| (2)      | 3,6                         | 1,06                              | 3,82         | 20           | 42       |          |
| $\Sigma$ | 23,6                        |                                   | 21,42        |              |          |          |

#### Literatura

1. TRENT W.R.: USA Patent 2, 383, 633 (1943)
2. SKOPAL F.: Coll. Czech. Chem. Commun. 58, 2896 (1993)



SOLUBILITY IN SYSTEMS  
"POLYMERIC FOIL - MIXTURES OF ORGANIC SOLVENTS"

Lidmila Bartovská<sup>a</sup>, Tomáš Bartovský<sup>b</sup>, Marie Šišková<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology,

<sup>b</sup> Department of Physics and Measurement, Institute of Chemical Technology,  
Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

In the application of polymeric materials in membrane separation processes some additional information concerning their sorption properties are needed. The data on the total amount of liquid sorbed by the polymeric membrane in equilibrium with organic solvents and their mixtures determined by gravimetric method for the system and polyurethane - toluene - cyclohexane at the temperature of 20 °C are presented. The preferential sorption in this system was determined from the concentration change of the bulk solution. The combination of these two data sets gives the composition of the swollen membrane for the whole concentration range of the binary bulk phase.

## TERMODYNAMICKÁ DATA PRO POSOUZENÍ STABILITY VYBRANÝCH PODVOJNÝCH OXIDŮ

Pavel Chuchvalec<sup>a</sup>, Jindřich Leitner<sup>b</sup>, Roman Šišma<sup>a</sup>

a/ Ústav fyzikální chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

b/ Ústav inženýrství pevných látek VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

Objev supravodivých látek v systému  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$  se stal podnětem k hlubšímu studiu nejen tohoto komplexního systému, ale i pseudobinárních systémů:  $\text{SrO-CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ,  $\text{CaO-CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ,  $\text{SrO-CaO}$ . Při studiu uvedených pseudobinárních systémů byla popsána řada podvojných oxidů, které zde mohou vznikat a prováděna měření jejich některých termodynamických vlastností. Experimentální data byla převážně získávána nízkoteplotním kalorimetrickým měřením tepelných kapacit a z rovnovážných měření.

Cílem této práce bylo využít vyhledaných experimentálních informací a v kombinaci s odhadovými metodami získat konzistentní termodynamické údaje pro vybranou skupinu oxidů. Tato data doplnila chybějící termodynamické veličiny ve stávající databázi MSE-DATA, která byla vyvinuta na našich pracovištích. Jako prostředí pro vývoj programového vybavení zajišťujícího požadované funkce byl zvolen relační databázový systém FoxPro for DOS, který umožnil vhodnou modularitu jednotlivých programových segmentů a efektivní propojení se základní bází termodynamických údajů.

V komplexním systému  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$  bylo nalezeno celkem dvacet jedna podvojných oxidů v pěti různých pseudobinárních systémech, na které lze tento systém rozdělit. Pro devět z těchto oxidů ( $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0.828}\text{CuO}_{1.93}$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ) byly v literatuře nalezeny údaje, které umožnily provést vyhodnocení standardního slučovacího tepla a molární entropie těchto látek pomocí

optimalizačního programu. Konstanty (A, B, C) teplotní závislosti  $C_p = A + BT + CT^{-2}$  byly odhadnuty použitím Neumannova-Koppova pravidla. Pro zbývajících dvanáct podvojných oxidů nebyla nalezena žádná termodynamická data. K určení standardního slučovacího tepla a molární entropie byly v těchto případech použity odhadové metody. Získaná data byla následně využita pro posouzení stability jednotlivých podvojných oxidů za různých podmínek [T, p(O<sub>2</sub>)].

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu č. 104/95/0868 GAČR

## VÝPOČET BINÁRNÍCH PARAMETRŮ STAVOVÉ ROVNICE U SYSTÉMŮ

1-ALKANOL + *n*-ALKÁN Z VLE DAT

Petr Voňka<sup>a</sup>, Jorgen Lovland<sup>b</sup>, Tomáš Prokeš<sup>a</sup>

a/ Ústav fyzikální chemie, VŠCHT, Technická 5, 16628 Praha 6

b/ Institutt for kjemiteknikk, NTH, 7034 Trondheim, Norsko

Směsi 1-alkanol + *n*-alkán jsou důležité z průmyslového hlediska. Jak jsme již ukázali dříve<sup>1,2</sup>, je popis dat rovnováhy kapalina-pára (VLE) těchto systémů velmi obtížný. Tyto systémy navíc vykazují při nižších teplotách rovnováhu kapalina-kapalina (LLE) a dochází u nich k jevu, který se nazývá falešná heterogenita (false liquid-liquid split). V oblasti nad kritickým bodem LLE se  $y_1$ - $x_1$  křivka VLE dat skládá ze tří částí: strmě stoupající, prakticky konstantní a opět strmě stoupající. Když se pokoušíme tuto závislost popsat, obdržíme obvykle S-ovitý průběh uvedené křivky, t.j. interval, kde  $dy_1/dx_1 < 0$ , a tedy oblast falešné heterogenity. Vypočtená kritická teplota LLE je tudíž větší než experimentální, přičemž rozdíl je často větší než 100 stupňů Celsia. Není zřejmě korektní užít takto získaných binárních parametrů k predikci VLE vícesložkového systému.

Existují dva přístupy, jak odstranit falešnou heterogenitu. První - fyzikální - je založen na zahrnutí kritických bodů LLE do kritériální funkce pro nastavitelné parametry modelu, přičemž těmto kritickým bodům je dána "dostatečná" váha. Druhý - matematický - spočívá v zahrnutí vazných pod-

mínek do kritériální funkce (metoda Lagrangeových multiplikátorů).

K popisu VLE dat u výše uvedených systémů jsou použity Modifikovaná Redlichova-Kwongova stavová rovnice a různé typy směšovacích pravidel (zahrnujících i nezahrnujících asociaci). Při standardní korelaci se téměř vždy objevila falešná heterogenita. Při použití výše uvedených metod se sice falešná heterogenita odstranila, ale za cenu zhoršení odchylek mezi experimentálními a vypočtenými VLE body. Relativně nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití dvou- či tříkonstantových hustotně závislých směšovacích pravidel (zahrnujících asociaci).

Důležitost odstranění falešné heterogenity bude ukázána na příkladu ternárního systému methanol + *n*-heptan + toluen.

#### Literatura :

1. Voňka P., Dittrich D., Lovland J.: Fluid Phase Equilibria, 88, 63 (1993).
2. Voňka P., Lovland J., Prokeš T.: Int. J. of Thermophysics, 16, 227 (1995).



Sekcia

# **História chémie**

## 55 ROKOV SLOVENSKEJ CHEMICKÉJ SPOLOČNOSTI

Jozef Čársky<sup>a</sup>, Darina Heřmanová<sup>b</sup>, Michal Uher<sup>c</sup>,  
Jozef Tomko<sup>d</sup>, Anton Beňo<sup>e</sup>

- a) Ústav lekárskej chémie, biochémie a klinickej biochémie  
LF UK, Sasinkova 2, 811 08 Bratislava
- b) Oddelenie histórie medicíny a zdravotníctva Ústavu  
sociálneho lekárstva, LF UK, Sasinkova 2, 811 08  
Bratislava
- c) Katedra organickej chémie ChTF STU, Radlinského 9, 811 07  
Bratislava
- d) Pustá 5, 841 04 Bratislava
- e) Katedra analytickej chémie PriF UK, Mlynská dolina,  
811 04 Bratislava

V úvode tohto príspevku treba konštatovať, že snahy o organizovanie chemikov na Slovensku historicky siahajú do dávnejšieho obdobia ako je 55 rokov. Podrobnejšie o tom pojednáva iný príspevok v tomto zborníku<sup>1</sup>, preto sa zameriavame na obdobie od r.1940, kedy vznikol samostatný Spolok chemikov Slovákov. K iniciátorom založenia tohto Spolku patrili najmä profesori na vtedajšej Vyššej priemyselnej škole chemickej v Banskej Štiavnici (E.Beseda a Ing.S.Stankoviansky) a profesor Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave Dr.J.Gašperík. Ustanovujúce valné zhromaždenie Spolku sa konalo 12. mája 1940 v Banskej Štiavnici, kde sa vytvoril výbor a vzdelávacia rada. Výbor mal nasledovné zloženie :

|                   |                       |
|-------------------|-----------------------|
| starosta          | Ing. S. Stankoviansky |
| zástupca starostu | V. Bacušan            |
| tajomník          | E. Beseda             |
| pokladník         | J. Plechl             |
| vzdelávateľ       | J. Rácz               |

K cieľom činnosti Spolku, ktoré boli zakotvené v stanovách, patrila obhajoba záujmov "chemického stavu", a to podľa "stavovského zákona". Ďalší dôraz sa kládol na odborné prednášky, exkurznú a edičnú činnosť<sup>2</sup>.

V roku 1942 sa konalo 2. valné zhromaždenie (v Banskej Štiavnici), na ktorom sa konštatovalo plnenie stanovených cieľov a tiež všestranné rozvinutie činnosti Spolku. Výbor sa napr. usiloval o zakúpenie vlastnej kníhtlačiarne na vydávanie odbornej literatúry, čo sa však nepodarilo. Napriek tomu Spolok vydal monografie Analytická chémia S.Stankovianskeho a Cement E.Jirků. Okrem toho, výbor založil odbornú knižnicu pre svojich členov. K ďalším aktivitám patrilo Memorandum členov za udelenie titulu "inžinier" stredoškolsky vzdelaným chemikom<sup>2</sup>.

V povojnovom období sa už 15. augusta 1945 uskutočnilo valné zhromaždenie Spolku, na ktorom sa preveril stav členskej základne a určili sa základné smery činnosti. Zvýraznila sa najmä angažovanosť v industrializačnom programe a v urýchlenní výstavby ústavov Odboru chemicko-technologického inžinirstva SVŠT. Spolok obnovil kontakty s Čs. spoločnosťou chemickou, k čomu bola utvorená subkomisia ( Prof.Ing. T.Krempaský - predseda, Ing.Ryba a J.Kúdela - členovia), ktorá sa mala zaoberať organizáciou a formami spolupráce <sup>2</sup>.

Na ďalšom valnom zhromaždení 6. júla 1946 bol zvolený nový výbor Spolku v zložení:

|               |                                                                                                   |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| predseda      | Prof.Ing.J.Gašperík                                                                               |
| 1.podpredseda | J.Kúdela                                                                                          |
| 2.podpredseda | Prof.Ing.T.Krempaský                                                                              |
| tajomník      | E.Beseda                                                                                          |
| pokladník     | Sváral                                                                                            |
| vzdelávatelia | Ing.Matzinger, Ing.F.Kozmál,<br>Ing.G.Fukas, Ing.Oszlányi,<br>Ing.Králik, Ing.E.Jirků a Ing.Stein |

Možno konštatovať, že v tom období vzrástol význam Spolku a rozšírila sa aj členská základňa. Spolok mal 465 členov a kolektívne členstvo malo 19 chemických podnikov. Aktivitou výboru (najmä prof.Krempaského a prof.Gašperíka)

sa zavŕšila viacročná snaha mať vlastný časopis - od 1. januára 1947 bolo povolené vydávať Chemické Zvesti (prvé číslo vyšlo v marci). Začala sa vytvárať tradícia chemických zjazdov v Banskej Štiavnici a vznikali odborné sekcie - cukrovarnícka (v Trnave), celulózo-papiernícka (v Ružomberku) a potravinárska (v Nitre a Ružomberku). Zintenzívnila sa činnosť Spolku v edičnej oblasti vydávaním odborných monografií a v organizovaní exkurzií pre členov<sup>2</sup>.

V dňoch 3.-6. júla 1949 sa uskutočnil Zjazd Spolku chemikov Slovákov v Banskej Štiavnici za účasti delegátov Čs. spoločnosti chemickej. Snahy o zjednotenie s Čs. spoločnosťou boli prezentované aj na chemickom zjazde, ktorý sa konal v tom istom roku v Brne, a ktorého sa za slovenskú stranu oficiálne zúčastnili Prof. Ing. J. Gašperík a Ing. P. Schrámek. Riešenie problematiky zlučovania pokračovalo na valnom zhromaždení Spolku 2. júla 1950 v Banskej Štiavnici a bolo zavŕšené na tzv. zlučovacom zjazde, ktorý sa konal zakrátko v Brne (16. septembra 1950). Spolu s touto zmenou nastali aj zmeny v stanovách a názve Spolku, ktorý sa premenoval na Spolok chemikov na Slovensku, skupina Čsl. spol. chemickej pre Slovensko<sup>3</sup>. Zjazdy chemikov v Banskej Štiavnici sa súčasne stali zjazdami celej spoločnosti. Zjednotená Československá spoločnosť chemická sa stala inštitúciou, ktorá združovala chemikov z celej republiky<sup>2,4</sup>.

Ďalšie organizačné zmeny v Spoločnosti nastali v roku 1953 na celoštátnom zjazde v Banskej Štiavnici, kde bolo odsúhlasené pričlenenie Čs. spoločnosti chemickej k vedeckým spoločnostiam ČSAV (oficiálne pričlenenie slovenskej časti Spoločnosti k SAV sa uskutočnilo v tom istom roku na základe rokovania zástupcov Spoločnosti a predstaviteľov prezídia ČSAV a SAV v Bratislave)<sup>2</sup>. Riadiacu funkciu Spoločnosti prebral celoštátny ústredný výbor, v ktorom bola zastúpená aj slovenská časť Spoločnosti (funkciu podpredsedu spravidla zastával predseda výboru tejto časti). Periodikum Chemické

Zvesti prestalo byť spolkovým orgánom a stalo sa časopisom Slovenskej akadémie vied a umení. Aj keď sa slovenská časť Spoločnosti včlenila do SAV (jej názov sa upresnil na Čs.spoločnosť chemická - Slovenská skupina pri SAV), naďalej zostala organizačnou jednotkou Čs. spoločnosti chemickej<sup>3</sup>.

Ťažisko činnosti Spoločnosti v tomto období sa začalo viac orientovať do odborných sekcií, ktorých počet na Slovensku postupne narastal. V súvislosti s potrebami intenzifikácie chemického priemyslu bola na valnom zhromaždení Spoločnosti v Prahe (14. júna 1956) prijatá rezolúcia, podľa ktorej sa mala činnosť viac zamerať na aplikáciu chemickej vedy v priemysle na základe prenášania poznatkov základného výskumu. Boli prijaté aj organizačné opatrenia na zriadenie nových pobočiek v priemyselných oblastiach a nových odborných sekcií. Na valnom zhromaždení slovenskej časti Spoločnosti v Banskej Štiavnici (18. marca 1958) bola založená pobočka v Žiline (predseda Ing.P. Schrámek) a v Novákoch (predseda M.Hrušovský). Na tomto zhromaždení bol zvolený aj nový výbor slovenskej časti Spoločnosti v zložení:

|             |                  |
|-------------|------------------|
| predseda    | E.Beseda         |
| podpredseda | Dr.Ing.R.Boríšek |
| tajomník    | Ing.K.Daučík     |
| vzdelávateľ | Ing.J.Tomko      |
| pokladník   | L.Sláma          |
| hospodár    | G.Fukas          |
| zapisovateľ | P.Gáborník       |

Spoločnosť pokračovala v organizovaní prednáškovej činnosti v jednotlivých sekciách, usporiadavali sa odborné kurzy, semináre i vedecké podujatia so zahraničnou účasťou. Úzke kontakty mali slovenskí chemici s Maďarskou chemickou spoločnosťou, s Komitetom Nauk Chemicznych PNA a s Chemickou spoločnosťou bývalej NDR. Významným sa stalo pracovné stretnutie poľských a československých chemikov, ktoré sa konalo v Smoleniciach v r. 1957. V decembri 1959 sa oficiálne nad-

viazala spolupráca s vedeckými pracovníkmi Všeuvázovej chemickéj spoločnosti D.I.Mendelejeva v Moskve<sup>2</sup>.

V priereze histórie Spoločnosti treba ďalej spomenúť celoslovenský pracovný zjazd v Banskej Štiavnici (r.1959), na ktorom sa zúčastnilo 1100 chemikov. Medzi účastníkmi boli aj početní odborníci zo zahraničia a prezentovali sa aj výrobky chemického a strojárkeho priemyslu, laboratórnych prístrojov a techniky. V roku 1962 sa konalo valné zhromaždenie slovenskej skupiny Spoločnosti v Bratislave a celosťátne valné zhromaždenie v Brne, na ktorých sa uskutočnili voľby nových výborov. Z funkcie predsedu slovenskej časti odstúpil E.Beseda a nový výbor mal nasledovné zloženie<sup>2</sup> :

|                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| predseda         | Ing.Š.Barica, CSc.    |
| 1.podpredseda    | Ing.R.Boríšek         |
| 2.podpredseda    | Doc.Ing.J.Gažo        |
| vedecký tajomník | Doc.Ing.F.Hanic, CSc. |
| vzdelávateľ      | Doc.Ing.K.Antoš, CSc. |
| hospodár         | Ing.F.Kianička        |
| revízori         | Ľ.Sláma a V.Máčaj     |

V ústrednom výbore slovenskú časť Spoločnosti zastupovali Ing.Š.Barica,CSc., Ing.R.Boríšek, Ing.J.Tomko, DrSc. a Doc.Ing. F.Hanic, CSc.. Vznikli aj dve nové pobočky - v Banskej Bystrici a v Košiciach. Činnosť sa viac koncentruje do poriadania menších podujatí - konferencií, sympózií, kurzov a pod.<sup>2</sup>. Pri organizovaní odborných akcií sa pobočky postupne zameriavali na spoluprácu s Československou vedecko-technickou spoločnosťou (na základe dohody medzi ÚV a ČSVTS v oblasti popularizácie a propagácie vedy) a nemožno nespomenúť spoluprácu so Slovenskou spoločnosťou pre priemyselnú chémiu.

Ďalšou významnou skutočnosťou bolo pričlenenie slovenských vedeckých spoločností k SAV, ako najvyššej národnej vedeckej inštitúcii v r.1966, na základe zákona SNR. V súvislosti s týmito organizačnými zmenami dostala slovenská

časť Spoločnosti terajší názov Slovenská chemická spoločnosť pri SAV. V nasledujúcom období sa rozšíril počet odborných sekcií, resp. skupín.

V roku 1969 na valnom zhromaždení SChS (3.septembra 1969) bol za predsedu spoločnosti zvolený Prof.Dr.Ing. J.Tomko,DrSc., dlhoročný funkcionár spoločnosti. Ďalšími členmi výboru boli :

|                  |                                                                                                                                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| vedecký tajomník | Prof.Ing.K.Antoš, CSc.                                                                                                                                                    |
| 1. podpredseda   | Ing.Š.Barica, CSc.                                                                                                                                                        |
| 2. podpredseda   | Dr.Ing.R.Boríšek, CSc.                                                                                                                                                    |
| hospodár         | Ing.E.Horváth                                                                                                                                                             |
| revízor          | Dr.Ľudmila Žúrková, CSc.                                                                                                                                                  |
| členovia         | Dr.Ing.J.Janda, CSc.,<br>Ing.M.Karvaš,CSc.<br>Prof.Ing.F.Kozmál, DrSc.<br>Ing.V.Macho, DrSc., L.Molnár, CSc.<br>Ing.E.Píš, Ing.A.Szokolay, CSc.<br>Dr.Ing.M.Zikmund, CSc. |

Charakter a činnosť SChS z tohto i ďalšieho obdobia je zachytená jednak v informačných Bulletinoch, ktoré Spoločnosť vydáva, a jednak v dvoch monografických publikáciách vydaných Čs. akadémiou vied (Academia Praha) v r. 1980 a 1987<sup>5,6</sup>.

Možno konštatovať, že SChS počas svojej dlhoročnej existencie aj v zložitých situáciách a spoločenských premenách vykonávala veľmi bohatú a rozsiahlu činnosť, ktorá výrazne ovplyvnila odborný a spoločenský pokrok na Slovensku. Patrí k najstarším a svojou členskou základňou aj k najväčším spoločnostiam u nás. V súčasnosti jej štruktúru tvorí 25 odborných skupín, v ktorých sa realizuje bohatý program na najvyššej odbornej úrovni. Je nad rámec daných možností vymenovať všetky odborné podujatia, ktoré sa poriadali v rámci Spoločnosti len za posledných 5 rokov. Pozornosť si však zasluhujú najmä tie, ktoré nadobudli už

istú tradíciu, a ktoré našli odozvu aj v zahraničí. Je to napr. pravidelná medzinárodná Konferencia (t.r. už pätnásta) o koordinačnej chémii, ďalej Pokroky v organickej chémii, Priemyselná toxikológia a iné.

Od r. 1970 je SChS členom Federácie európskych chemických spoločností (FECS), na čom významnú zásluhu má najmä dlhoročný (terajší čestný) predseda Spoločnosti prof. Tomko. Má zastúpenie aj v Rade tejto medzinárodnej spoločnosti (Ing. D.Berek, DrSc.), vďaka čomu sa mohlo konať zasadnutie tejto Rady r.1993 v Smoleniciach, čo bolo aj príležitosťou na prezentáciu činnosti SChS a na nadviazanie významných osobných kontaktov.

Na medzinárodnej konferencii EUROFOOD v r. 1993 boli do sekcie chémie potravín pri FECS prijatí zástupcovia odbornej skupiny SChS (Doc.Ing. M.Drdák, DrSc. a Ing. M.Kováč, CSc.).

V r. 1993 sa sformoval Slovenský národný komitét (SNK) pre chémiu v rámci IUPAC (predtým existoval Čs. národný komitét, ktorý ukončil svoju činnosť k 31.12.1992), ktorého predsedom sa stal Ing. D.Berek, DrSc..

Viacerým popredným funkcionárom sa dostalo významných zahraničných ocenení.

Bolo by možné pokračovať ďalej vo vymenúvaní významných udalostí spojených s bohatou históriou Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV. V rozsahu tohto príspevku možno však už len jej zaželať veľa ďalších úspešných rokov, naplnených bohatou a prospešnou činnosťou, ktorá nájde odozvu nielen doma, ale aj v zahraničí, a v neposlednej rade aj obetavých funkcionárov a aktívnych členov.

#### Literatúra:

1. Heřmanová D., Čársky J., Tomko J. : K začiatkom spolkovéj činnosti chemikov na Slovensku.
2. Marčeková A. : Z histórie organizovania chemikov na

Slovensku. In: Z dejín vied a techniky na Slovensku, Kapitoly z vedeckého života v Bratislave. Vydavateľstvo SAV VEDA 1991, s.69-78.

3. Ústredný archív SAV, Fond Spolok chemikov Slovákov.
4. Hanč O. : 100 let Československé společnosti chemické, její dějiny a vývoj 1866-1966. Nakladatelství ČSAV Academia, Praha 1966.
5. Hanč O., Tomko J. : Československá společnost chemická, Slovenská chemická spoločnosť 1966-1975. Academia Praha 1980.
6. Bláha K., Tomko J. : Československá společnost chemická při ČSAV, Slovenská chemická spoločnosť pri SAV 1976-1985. Academia Praha 1987.

**GILBERT NEWTON LEWIS**  
**120-ti LETÉ VÝROČÍ JEHO NAROZENIN**

Ivo Proks

Ústav anorganické chémie Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

**Stručný životopis**

Gilbert Newton Lewis se narodil 25.10.1875 ve Weymouthu (Massachusetts) a zemřel 24.3.1946 v Berkeley (California). Studoval nejprve na universitě v Nebrasce, později na Harvardově koleji (Bachelor of Arts 1896, Master of Arts 1898). V roce 1899 obhájil svoji doktorskou disertační práci (Ph.D., odbor chemie) na téma "Elektrochemie a termochemie (nebo termochemické vztahy) některých zinkových a kadmiových amalgamů", kterou vypracoval pod vedením Theodora Williama Richardse, pozdějšího prvního amerického nositele Nobelovy ceny za chemii (1914). V témže roce byl ustanoven instruktorem na Harvardově universitě. Tuto funkci zastával až do roku 1904, s výjimkou jednoročního studijního pobytu (1900-1) v Německu. Zde nejprve pracoval na universitě v Lipsku u Wilhelma Ostwalda a později na universitě v Göttingenu u Walthera Nernsta.

V letech 1904 a 1905 byl Lewis zaměstnán ve funkci "superintendenta" na Úřadě pro váhy a míry v Manile na Filipínách. Po návratu do Spojených států přechází na Massachusettský technologický ústav (Cambridge, 1905-1912), kde získal hodnost docenta a později profesora. V roce 1912 nastoupil jako profesor chemie na Kalifornskou universitu, kde se stal vedoucím Chemického ústavu a později děkanem chemické fakulty. Na Kalifornské universitě Lewis setrval až do své smrti.

V letech 1917 až 1918 se Lewis aktivně zúčastnil 1. světové války ve Francii jako důstojník americké armády; byl nositelem amerického a francouzského vyznamenání.

G. N. Lewis byl autorem, resp. spoluautorem 167 vědeckých prací. Jeho vědecká aktivita významně ovlivnila vývoj řady odvětví fyzikální chemie - především

chemické termodynamiky, nauky o chemických vazbách, elektrochemie, teorie kyselin a zásad , přípravy a studia vlastností sloučenin deuteria a teorie fotochemie.

### **Chemická termodynamika**

V prvním desetiletí 20. století napsal Lewis 29 publikací, z nichž většina má speciální nebo obecnou termodynamickou tematiku. Z těchto publikací měly pro vývoj obecné chemické termodynamiky největší význam 3 práce (z r. 1900, 1901 a 1907), jejichž obsahem byl Lewisův nový koncept kvantitativního popisu termodynamických rovnováh.

V první z těchto tří publikací Lewis vychází z představy, že každá rozpuštěná látka v libovolném roztoku má snahu z tohoto roztoku uniknout. Tuto vlastnost složek soustavy nazval "escaping tendency" . Tato práce neobsahuje jednoznačnou definici uvedené vlastnosti - jsou tu jen obecné úvahy o tom, jak by se jakákoliv funkce (symbol  $\psi$ ), která by "tuto snahu představovala", měnila se změnami např. tlaku a složení soustavy.

V práci z r. 1901 Lewis neprve přejmenoval vlastnost "escaping tendency" na "fugacitu" s nezměněným označením  $\psi$  a uvádí zde dále 2 podmínky, které musí tato veličina splňovat : 1.) fugacita určitého druhu molekul je stejná ve fázích, které jsou vzhledem tomuto druhu molekul v rovnováze ; 2.) fugacita ideálního plynu je rovná jeho tlaku (v práci z r. 1907 uvádí Lewis tuto definici  $\psi$ : "fugacita látky je rovná tlaku páry, který by měla látka, kdyby byla její pára ideálním plynem"). Lewis tu zdůrazňuje "velkou užitečnost" zavedení fugacity, spočívající v tom, "že lze přibližné rovnice, obsahující tlak páry" ... "nahradit přesnými rovnicemi, které mají stejný tvar a které jsou stejně jednoduché, v nichž je nahrazen tlak páry fugacitou". Je zde též poprvé definován "ideální roztok".

V publikaci z r. 1907 Lewis definuje další "užitečnou" veličinu - aktivitu (symbol  $\xi$ ) a to vztahem  $\xi = \psi / (RT)$  . S použitím aktivit jsou v této práci odvozeny prakticky všechny typy vztahů, popisujících termodynamické rovnováhy. Vystupují v nich poprvé parciální molární veličiny a poměry aktivit (tedy aktivity v dnešním ponímání), na jejichž praktický význam je zde výslovně poukázáno. (Symbol  $\alpha$  pro

"relativní aktivitu", t.j. poměr aktivit v jeho původním smyslu, byl Lewisem použit až v r. 1913.)

V závěru hlavní termodynamické etapy svojí činnosti našel Lewis, společně se svým spolupracovníkem M. Randalem, empirický vztah na výpočet aktivitních koeficientů složek roztoků silných elektrolytů. Jejich práce vyšla v r. 1921, tedy v roce v němž byl "aktivitní koeficient"  $\gamma$  zaveden J. N. Brønstedem. V tomto vztahu ( $\ln \gamma \approx k\sqrt{I}$ ) vystupuje další Lewisem definovaná veličina - ionová síla ( $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$   $m_i$  - molalita a  $z_i$  - nábojové číslo i-té složky).

V r. 1923 vydali Lewis a M. Randall svoji slavnou učebnici : *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*".

### **Chemická vazba**

Lewis se podle vlastních poznámek poprvé zabýval povahou chemických vazeb v r. 1902, jeho první publikace s touto tematikou však vyšla až v r. 1913. Byla jí připomínková replika ku článku W.C. Brayea a G.E.K. Branche (Lewisova doktoranda) o valenci a tautomerii. Hlavní práci "The Atom and the Molecule" , ve které vyložil svoji teorii chemické vazby, Lewis uveřejnil v r. 1916 - tedy ve stejném roce, v němž popsal svoji teorii ionové vazby W. Kossel. Lewisův "oktetový" model statického rozmístování elektronů do 8 vrcholů atomu opsané krychle byl ovšem v rozporu s Bohrovou teorií elektronových orbitů.

Koselova i Lewisova teorie vysvětlovala vznik ionové vazby stejným způsobem. Lewis "oktetový" model byl však obecnější, neboť zahrnoval vysvětlení i neionové vazby sdílením dvojice elektronů , které podle Lewise měly opačný inherentní magnetismus. Tento předpoklad, který předcházel o 9 let objev elektronového spinu S. Goudsmitem a G.E. Uhlenbeckem, byl v rozporu s tehdejší úrovní fyzikálních vědomostí. (Lewis později změnil svůj "oktetový" model na "tetraedrický", podle něhož ve stabilním elektronovém uspořádání byly ve vrcholech atomu opsaného tetraedru umístěny 4 vazební elektronové páry ; termín "kovalentní" zavedl v r. 1919 I. Langmuir, který Lewisovu teorii dále rozpracoval.

V roce 1923 vydal Lewis knihu "Valence and the Structure of Atoms and Molecules" , která již v hrubých rysech obsahovala předpovědi paramagnetických vlastností kyslíku a volných radikálů a Lewisovu novou definici kyselin (akceptorů -) a zásad (donorů vazebního elektronového páru). Obecnou teorii kyselin a zásad Lewis podrobněji rozpracoval - částečně společně se svým bývalým doktorandem G.T. Seaborgem - po 15 letech (1938 - 1940).

Na základě Lewisových představ o kovalentní vazbě vypracovali jeho bývalí doktorandi W.H. Rodebust a W.M. Latimer teorii "indukce" a "vodíkové vazby".

### **Sloučeniny deuteria**

Po spektrálním důkazu existence deuteria H.C. Ureyem (bývalým Lewisovým doktorandem) a jeho žáky F.G. Brickweddem a G.M. Murphym (1931) a po jeho elektrolytické izolaci Ureyem a E.W. Washburnem (1932) započal v r. 1933 s přípravou "těžkého vodíka" a jeho sloučenin i Lewis. Jeho postup, využívající frakční destilaci, byl na tehdejší dobu tak účinný, že Lewis "zásoboval" těžkou vodou po určitý čas řadu významných světových výzkumných pracovišť (na př. i E. Rutherforda v Cambridge). V letech 1933 a 1934 byla jeho činnost zaměřena třemi směry :

Se svými doktorandy proměřili řadu fyzikálně-chemických vlastností deuteria i jeho sloučenin např. relativní permitivitu, index lomu a viskozitu  $D_2O$ , tlak par směsi obou isotopů vodíka, tlak par tuhého i kapalného deuteria, jeho tepla tání, sublimace a vypařování a j.

Společně s E.O. Lawrencem studovali stálost deuteria na základě účinků bombardování různých terčů deuterony.

Poslední serií tvořila biologická vyšetřování účinku  $D_2O$  na živé, rostlinné i živočišné organismy.

Výsledky všech těchto studií byly shrnuty do 26 publikací. Po roce 1934 se Lewis touto problematikou již nikdy nezabýval.

### **Fotochemie organických barviv**

Účelem tohoto studia, které Lewis vykonal v letech 1937 až 1946 - většinou ve spolupráci se svým asistentem Melvinem Calvinem - bylo vysvětlení optických

vlastností organických barviv s použitím principů kvantové mechaniky.

Během dvou let shromáždili Lewis s Calvinem prakticky všechny dostupné informace o spektrech organických barviv a po jejich pečlivém utřídění a revisi je zpracovali do přehledové publikace "Barva organických látek" (1939). Ukázalo se však, že je nutno velkou část barviv znovu spektrálně proměřit. Lewis přitom přišel na způsob, kterým bylo možno výchylky na spektrálních záznamech zúžit. Barviva rozpouštěl do zahuštěné, ohřáté taveniny  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , která po vychladnutí ztuhla ve sklo (později používali směs éteru, pentanu a etylalkoholu, kterou chladili v kapalném dusíku). Takto získaná spektra byla mnohem ostřejší, současně se však u těchto ve skle zatavených barviv objevovala jejich fluorescence a fosforescence (s delší vlnovou délkou světla).

Lewis vysvětlil vznik fluorescence barviv zamezením přenosu energie excitovaných stavů na vibrační módy molekul barviva ve skle.

Fluorescenční spektra poukazovala na změnu singletových stavů na stavy tripletové a tedy na nárůst celkového spinového čísla, související s existencí paralelního elektronu (tripletové stavy jsou v důsledku výběrových pravidel metastabilní, takže v tomto případě dochází ku následné fosforescenci). Tyto látky musí být tedy podle Lewise po ozáření paramagnetické a jejich kladnou susceptibilitu lze měřit na magnetických vahách. Všechny tyto Lewisovy předpoklady se experimentálně potvrdily.

Dalším Lewisovým cílem byl experimentální důkaz teoreticky předpověděného snížení hladiny energie excitovaných stavů v prostředích s rostoucí relativní permitivitou u látek, které po ozáření (t.j. v excitovaném stavu) tvoří elektrické dipóly. Během jednoho z experimentů, jejichž výsledky měly potvrdit správnost uvedeného předpokladu, G.N. Lewis ve své universitní laboratoři zemřel.

Od r. 1914 - 1941 pod Lewisovým vedením Chemického ústavu Chemické fakulty Kalifornské university obhájilo disertace (Ph.D.) 245 doktorandů z nichž 14 se stalo universitními profesory a 5 obdrželo Nobelovu cenu za chemii.

## K ZAČIATKOM SPOLKOVEJ ČINNOSTI CHEMIKOV NA SLOVENSKU

Darina Heřmanová<sup>a</sup>, Jozef Čársky<sup>b</sup>, Jozef Tomko<sup>c</sup>

- a) Oddelenie histórie medicíny a zdravotníctva Ústavu sociálneho lekárstva LF UK, Sasinkova 2, 811 08 Bratislava,
- b) Ústav lekárskej chémie, biochémie a klinickej biochémie LF UK, Sasinkova 2, 811 08 Bratislava,
- c) Pustá 5, 841 04 Bratislava

História organizovanosti chemikov na území Slovenska siaha až do 18. storočia, avšak prvá samostatná stavovská organizácia chemikov na Slovensku vznikla v r. 1929 pod názvom Odbočka Československej spoločnosti chemickej v Bratislave. Na ustanovujúcej schôdzi (30.11.1929) boli prijaté stanovy odbočky a bolo zvolené trojčlenné predsedníctvo. Predsedom sa stal Ing. B. Nejedly (vládny radca), podpredsedom Prof. MUDr. J. Buchtala (prednosta Ústavu pre lekársku chémiu LF UK v Bratislave) a tretím členom Ing. J. Procházka (centrálny riaditeľ cukrovaru).

Činnosť odbočky je zaznamenaná v pravidelne publikovaných správach časopisu Chemické listy, z ktorých vyplýva, že táto vykazovala významnú aktivitu<sup>1</sup>. Päť-šesťkrát ročne organizovala stretnutia členov a pozvaných hostí, na ktorých sa prezentovali najnovšie poznatky v chémii i výsledky vlastného experimentálneho bádania. Prednášky mali vysokú odbornú úroveň a viaceré boli publikované v plnom rozsahu v spomenutom časopise. Možno konštatovať, že k najaktívnejším prednášateľom patrila prof. Buchtala, ktorý reprezentoval odbočku aj na medzinárodných podujatiach.

V dôsledku politických zmien v predvojnových rokoch, odbočka r. 1938 ukončila svoju činnosť. V ďalšom období z iniciatívy profesorov Strednej priemyselnej školy chemic-

kej v Banskej Štiavnici Ing. E. Besedu a Ing. S. Stankovianskeho a profesora SVŠT v Bratislave Ing. J. Gašperíka sa na valnom zhromaždení 12. mája 1940 ustanovil Spolok chemikov Slovákov so sídlom v Banskej Štiavnici (predsedom výboru spolku sa stal Prof. Ing. Samo Stankoviansky)<sup>2</sup>. Zameranie a hodnotenie bohatej činnosti tohto spolku prekračuje však rámec nášho príspevku a vyžaduje aj samostatné spracovanie.

Literatúra:

1. Chem. Listy (Zprávy) 24, 19, 267 (1930)

25, 260 (1931)

26, 284 (1932)

27, 12 (1933).

2. Marčeková A.: Kapitoly z vedeckého života v Bratislave.

Veda, Vydavateľstvo SAV 1991, s. 69.

## STO ROKOV PRIEMYSLU SPRACOVANIA ROPY V BRATISLAVE

Emil Kudlička

Trenčianska 28, 821 09 Bratislava

Dňa 9. apríla 1895 založila Vlastenecká banka z Budapešti akciovú spoločnosť APOLLO pre výstavbu rafinérie minerálnych olejov v Bratislave. Odvtedy uplynulo 100 rokov priemyslu spracovania ropy najprv v Apolke, situovanej v Mlynskej záhrade na okraji mesta a od roku 1957 v Slovnafte vo Vlčom hrdle. Rok po založení, v apríli 1896 s kapacitou 30 tisíc ton začala výroba olejov pre stroje rozvíjaného priemyslu, petroleja a sviečok pre svetlo v domácnostiach i závodoch. Benzín bol málo žiadaným produktom. Na svoju dobu progresívna technika kaskádovej kotlovej destilácie, lišovej parafínky, kyselinových a lúhových rafinácií realizovaná uhorským kapitálom, sa prevzatím rakúskymi bankami na prelome storočia do konca I. svetovej vojny nezmenila. Francúzsky a v pozadí americký kapitál, ktorý po vojne prevzal závod APOLLO, najprv starými technikami zvýšil kapacitu na 60 tisíc ton. V rokoch 1934-1936 prvou vlnou modernizácie špičkovými americkými licenciami posunul spracovanie na 100 tisíc ton atmosfericko-vákuovou destiláciou ropy s tepelným štiepením ťažkých ropných zvyškov na pohonné hmoty a petrolejový koks.

V roku 1939 sa zmocnil APOLLO rafinérie nemecký koncern IG Farbenindustrie, ktorý pre vojnové potreby realizoval do roku 1943 druhú vlnu modernizácie výstavbou komplexu technológií na výrobu hlavne mazacích olejov. Kapacita sa zvýšila na 200 tisíc ton. Ale už 16. júna 1944 bola rafinéria viac ako z 80 % zničená americkým náletom, pričom v hroznej apo-

kalypse zahynulo veľa pracovníkov. Po vojne sa len núdzove rekonštruovali obnoviteľné zariadenia pri značnom nedostatku ropy a blokáde železnou oponou rozdelenej Európy. Až v roku 1957 začal spracovávať sovietsku ropu nový závod Slovnafť po značných prietahoch vo výbere jeho lokality. Jeho kapacita 330 tisíc ton zodpovedala surovinovým možnostiam začiatku 50-tych rokov. Dohoda o dodávkach ropy zo ZSSR a o výstavbe ropovodu Družba umožnila už v roku 1957 pristúpiť k výstavbe veľkotonážnej rafinérie postupne až na kapacitu 8 miliónov ton ročne a s pobočným závodom vo Vojanoch až 10 miliónov ton (r. 1979). Produkty zo sírno-parafinickej ropy sa v objeme 40 % zušľachťovali hydrogenačnou rafináciou, benzíny katalytickým reformovaním. Výskumne, projekčne a dodávateľsky boli tieto procesy zabezpečené domácimi organizáciami tak, ako aj výroba odparafinovaných a selektívne rafinovaných olejov, výroba plastických mazív a rôzne modifikovaných asfaltov.

V dvoch vlnách v r. 1966 a 1976 bola v Slovnafte rozvinutá petrochemická výroba polyolefínových plastov a medziproduktov pre výrobu syntetických vlákien polyamidových, polyesterových a polypropylénových, pre BS-kaučuky, a arómatov pre vlastné syntézy a predaj. Výrobou 260 tisíc ton etylénu a 130 tisíc ton propylénu sa Slovnafť zmenil na rafinérsko-petrochemický kombinát. Do dnešnej podoby prešiel Slovnafť výstavbou výkonného hydrokraku, izomerizácie ľahkého benzínu a výrobne Anabexu - vlastnej prísady pre výhradnú výrobu bezolovnatých benzínov. Pri aplikácii medzinárodných noriem ISO rozvinul Slovnafť z vlastného výskumu výrobu špičkových mazacích olejov, plastických mazív, leteckého petroleja a hlbokoodsírenej "City nafty". Veľké investície dal Slov-

naft do ochrany životného prostredia. Do Dunaja vypúšťa vody čistejšie ako ich pre svoju výrobu prijíma. Spodné vody chráni efektívnou hydraulickou ochranou. Výrazne znížil emisie škodlivín do ovzdušia, likviduje pevné odpady. V tomto programe zodpovedne pripravuje spracovanie ťažkých ropných frakcií. Už rad rokov je popredným podnikom v úspešnej aplikácii výpočtovej, nielen riadiacej, ale aj optimalizujúcej techniky. Licenciami a dodávkami zariadení sa v Slovnafte striedali firmy z desiatok štátov Európy a ďalších kontinentov.

Celková recesia národného hospodárstva, nesolventnosť odberateľov a rozdelenie Česko-Slovenska postihli aj Slovnaft. Znížil spracovanie ropy, odstavil menej efektívne petrochemické výroby. Od roku 1992 je Slovnaft opäť akciovou spoločnosťou, ktorá úspešne napreduje v podmienkach trhového mechanizmu. Za rok 1994 odviedol Slovnaft priame dane v objeme približne 15 % celého štátneho rozpočtu Slovenskej republiky. Ďalšou vysokou čiastkou prispeje z viac ako 3 miliárd Sk vytvoreného zisku. Pri obrate vyše 33 miliárd Sk, vytvorenom jeho 5 300 zamestnancami, exportoval do 40 štátov sveta výrobky v hodnote 14,26 miliárd Sk. Heslá, pod ktorými slúži verejnosti "Čisté vody, čisté ovzdušie, čisté svedomie" a jeho logo k storočníci "Sto rokov energie - sto rokov pohybu - sto rokov života" naplňuje Slovnaft v obsahu aj dosiahnutými výsledkami.

**STRATÉGIE ROZVOJE, ZEJMÉNA CHEMICKÉHO PRŮMYSLU**

Richterová, Věra, ing., CSc., Technický týdeník, Mládeže 5, 169 00 Praha 6, ČR

**Úvod**

Internacionalisace obchodu a potřeba dokonalé znalosti trhu má neustále vzrůstající zrychlení. Strategie je založena na předpokladu potřeby jak vzrůstající soutěživosti, tak spolupráce. Spoluprací lze snížit vzrůstající náklady na technologický výzkum a vývoj při optimální mobilizaci znalostí. Vzrůstá i důležitost spolupráce mezi veřejným a soukromým sektorem. Rovněž vzrůstá důležitost mezinárodních výzkumných programů. Týká se to všech sociálních výzkumů, zejména ve vztahu k životnímu prostředí, bezpečnosti práce, ale i výživy a výzkumu potravin, dále geologických věd, např. předpověď zemětřesení.

**Tři základní pravidla vědecko-technické politiky**

1. Naučit vytvořenou technologii pracovat znamená převést technologii do konkrétních výrobků a provozovat tuto s kladnou ekonomickou hodnotou. V podstatě to znamená podporu obchodu v jeho úsilí úspěšně soutěžit nebo podporu společnosti v řešení sociálních problémů. Důležitý je vztah mezi technologií a zaměstnaností. Úspěch spočívá ve schopnosti převést technologii na vysoce kvalifikované produkty. Takto se vytvářejí nejen vysoce kvalitní pracovní příležitosti, ale i významný příspěvek k ekonomickému růstu. Klíčem této strategie je harmonisace dodávek a potřeb. Proto je třeba umět odpovědět na tyto otázky: Jaké jsou očekávané potřeby trhu? Do kterých oblastí technologie je vhodné investovat ku prospěchu společnosti.

2. Přenos znalostí do pracovního prostředí znamená podporu rozvoje technické úrovně malých a středních podniků, které nemohou mít vlastní vědecko-výzkumnou základnu. Pro vnitřní pohled do potřeb klientů a citlivý přístup při nabídce je vhodný dialog. Úspěch realizace zajišťují služby poskytované po prodeji výsledků výzkumu.

3.Clustrová metoda znamená poskytování znalostí v integrované formě, tj.vybrané znalosti jsou sjednoceny do užitečného souboru. Tento nový prvek strategie vyžaduje myslet v pojmu shluku.Svět obchodu vyžaduje výkonný a účinný marketing a podle toho určuje priority. Z obchodního hlediska je důležité nabízet výsledky výzkumu jako soubor technických znalostí včetně marketingové studie.

Základem strategie je analýza struktury ekonomie. Tato analýza odhaluje několik průmyslových souborů.Schema struktury ekonomie je naznačeno na obrázku 1. Nejdůležitější je soubor elektro-strojní, který produkuje výrobky vhodné pro zahraniční obchod a přinášející významný přínos při tvorbě hrubého domácího produktu. Soubor elektro-strojní se sice rozumí včetně hutnictví, ale moderní elektrostrojírenské výrobky jsou kompletovány inženýrskými plasty. Z toho plyne, že nepostradatelným partnerem elektro-strojního souboru je chemický průmysl. Strojírenství poskytuje nejvíce pracovních příležitostí. Lidé potřebují zdravotní péči a léčiva, resp.zdravotnictví a farmaceutický průmysl jsou druhou nezbytnou oblastí. K zabezpečení existence lidské společnosti slouží efektivní zemědělství a potravinářský průmysl. Textilní,resp.oděvní a kožedělný průmysl jsou rovněž důležité pro lidskou společnost, pro kterou je nutno zajistit bydlení, takže stavebnictví je nezbytnou součástí ekonomiky. Produkty se nespotřebovávají na místě vzniku, ale musí se přemístit ke svému uživateli, takže bez efektivní dopravy je ekonomika nefunkční. Životaschopnost všech odvětví zajišťuje energetika. Moderní společnost nemůže existovat bez informatiky, sdělovacích medií a polygrafického průmyslu. Všechna odvětví produkují přímé a nepřímé odpady, tj. produkty po ukončení své životnosti. Vzniká nové odvětví - ekologický průmysl, jehož povinností bude zajišťovat likvidaci, zneškodňování, ev.znovuvyužití všech exkretů průmyslové

činnosti a existence občanské společnosti. Tento soubor je zabalen do sektoru služeb jako jsou finance a obchod.

Rozvoj strojírenství ovlivní chemický průmysl zejména materiálovým výzkumem. Rozvoj občanské společnosti ovlivní zejména výzkum v oblasti farmaceutik. Požadavek zdravotně nezávadných potravin si vynutí výzkum a vývoj zdravotně nezávadných hnojiv a prostředků pro ochranu rostlin bez residuí v potravinovém řetězci. Rozvoj zemědělství a potravinářského průmyslu je nutno považovat za strategický nejen z hlediska obchodně-sociálního, ale i ekologického. Zemědělsko-lesnický komplex je třeba posuzovat ne toliko ekonomicky, ale i z hlediska tvorby a ochrany přírody. Rozvoj aplikace plastických hmot ve stavebnictví nutně doplní rozvoj přísad do betonů a omítek k ochraně staveb před kyselým deštěm. Další rozvoj textilních a kožedělných pomocných přípravků může zvýšit efektivnost spotřebního průmyslu. Moderní maziva a pohonné hmoty zvýší efektivnost dopravy. Zdokonalení chemické úpravy napájecí vody ovlivní energetiku. Rozvoj fotochemie se uplatní v polygrafickém průmyslu a ve sdělovacích médiích. Výzkum materiálů se podle očekávání projeví v prodloužení životnosti produktů, a tím pozitivně ovlivní ekologický průmysl, kde se stále více budou uplatňovat biochemické procesy.

Vytváření strategických znalostí a řízení výzkumu lze usměrňovat finanční formou. Využití výsledků výzkumu má přirozeně risikový charakter. Vzájemné vztahy mezi vládou a výzkumem vyžadují speciální pozornost z hlediska budoucnosti. Časový předstih pro vhodný vývoj potřebuje např. řešení dopravy, zdravotnictví, ale i prevence kriminality, kde tvorba pracovních příležitostí, resp. infrastruktury může sehrát svou pozitivní roli, přičemž nelze zanedbat ani ochranu životního prostředí,

neboť jeho negativní vývoj může působit na lidskou psychiku a být příčinou zločinnosti.

Nové technologické stimulace je třeba posuzovat rovněž z hlediska souborů. Z technologií a výzkumných programů lze sestavit matici a odhalit vzájemné působení.

Ve výzkumných programech je na prvním místě telematika a informatika, signální systémy. Druhé místo zaujímá konstrukční inženýrství. Třetí blok zahrnuje biotechnologii, funkčnost materiálů a katalysu. Čtvrtý blok se zabývá problémy životního prostředí, úspory a tvorby energie, dopravy a infrastruktury. V podstatě všechny oblasti výzkumu více či méně souvisejí se všemi oblastmi národního hospodářství, přičemž cílem je zvýšit účinnost průmyslových procesů.

K definování priorit je třeba vytvořit znalosti pro formulování vědecko-technické politiky, přičemž je nutno brát v úvahu stav vědy i technologií.

Základem je informovanost občanské společnosti o potřebnosti znalostí a trendech ve vědě i v technologiích, které mají strategickou důležitost pro národní hospodářství. Vědecká obec musí vzbudit pozornost občanské společnosti nejprve využitím výsledků výzkumu krátkodobých úkolů, pak středních a nakonec dlouhodobých, přičemž technická politika musí být koncipována vzhledem k trhu a vytvářet s obchodem jeden soubor.

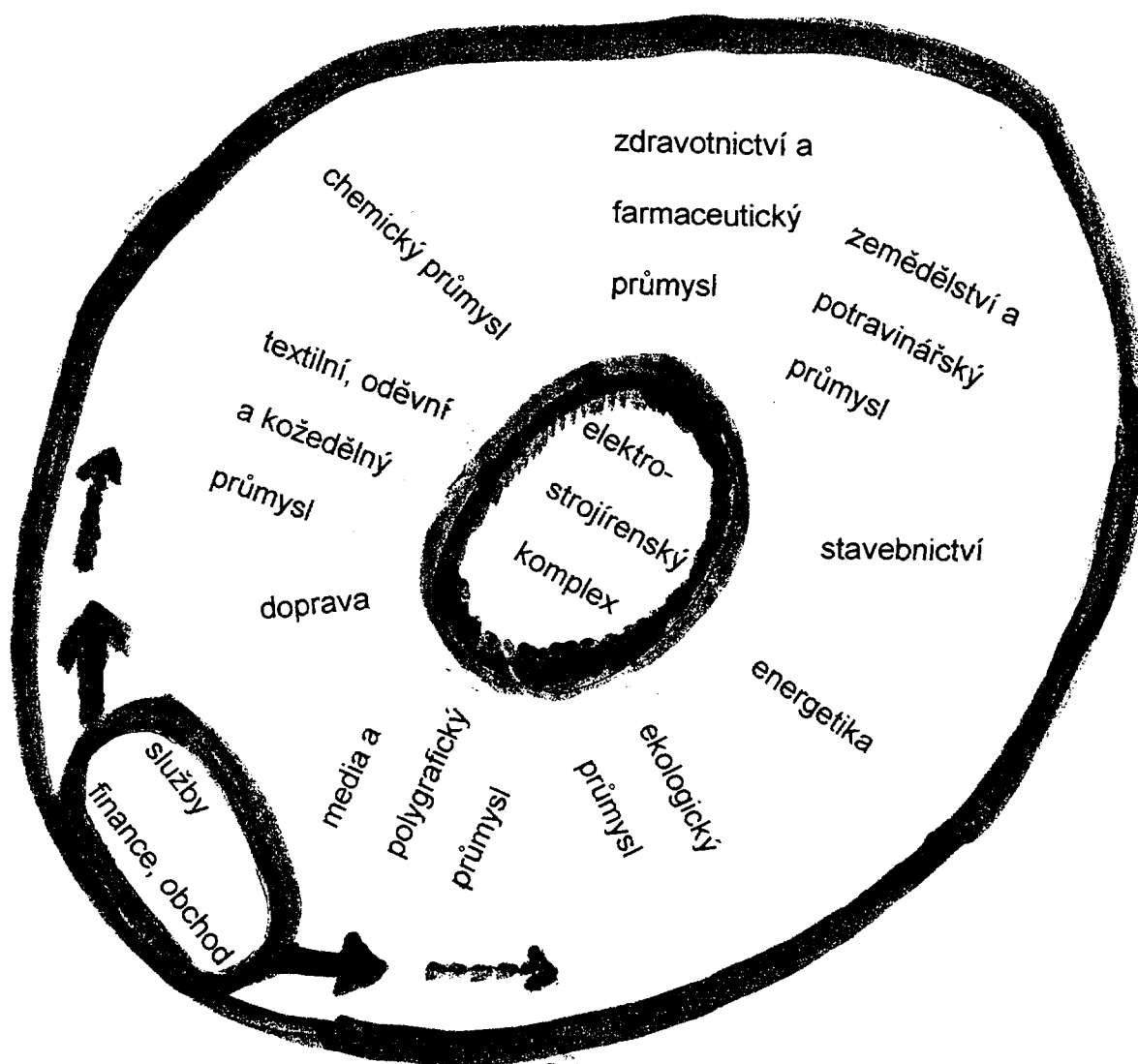
Závěr:

- nezávislý výzkum na zakázku musí být orientován na trh s cílem zvýšit konkurenceschopnost produkovaného zboží v obchodním světě,
- jedině strategické využití výzkumu zajistí vysokou kvalitu produkce a služeb,
- věda, výzkum a vývoj, resp. vědecké společnosti musejí být rovnocenným partnerem vlády a obchodních společností,

- speciální vztah mezi vládou a vědeckými organizacemi představuje dohoda, podle které se vědecké organizace zavazují, že budou pro vládu vypracovávat každé čtyři roky podklady pro její vědecko-technickou politiku, a vláda v reciprocitě bude finančně podporovat základní výzkum,
- podpora vlády vědeckými organizacemi při formulaci a realizaci vědecko-technické politiky je pro vládu výhodná z hlediska tvorby hrubého domácího produktu, jehož vzrůst je zabezpečován obchodem zejména na zahraničních trzích,
- jedině uvědomění si vzájemné potřebnosti a výhodnosti spolupráce může zajistit vhodný vývoj občanské společnosti a celého národního hospodářství.

Literatura: Abridged version TNO Strategy 2000, December 1994, Delft, Netherlands

Obr. 1: Struktura ekonomiky



## CHEMICKÉ ČASOPISY V SLOVENŠTINĚ A ČEŠTINĚ

Jozef Horák

Vysoká škola chemickotechnologická, 166 28 Praha

Po roce 1989 převládla na vysokých školách a výzkumných ústavech představa, že cílem publikační činnosti jsou především publikace v zahraničních, anglicky psaných časopisech. Této představě napomohly i systémy hodnocení výsledků vědecké práce ústavů i jednotlivců, v nichž jsou oceňovány především publikace zveřejněné v cizích jazycích, zejména angličtině.

Tato představa nebere v úvahu skutečnost, že chemická obec nejsou jen učitelé vysokých škol a vědečtí pracovníci výzkumných ústavů, ale i tisíce chemiků ve výrobních závodech, v laboratorních institucích a výrobních závodů, učitelé základních a středních škol a všichni, kdož si chemii vyvolili jako povolání. Pro tuto širokou obec jsou publikace v národním jazyku nejpřirozenějším zdrojem informace a nejpřirozenějším spojením s odborným světem, zatímco publikace cizojazyčné, zvláště, jsou-li publikována např. v americkém časopise, jsou neúčinné a často nedostupné. Představa je nesprávná také v tom, že nebere v úvahu skutečnost, že publikace v odborném tisku nejsou jen prostředkem hodnocení aktivity odborníků na vysokých školách a výzkumných ústavech, ale že plní i další důležité funkce:

Působit na technickou veřejnost a ovlivňovat její názory, přenášet moderní poznatky vědy do praxe, usnadnit navázání kontaktů mezi vědeckými pracovišti a správními a průmyslovými organizacemi.

Působit na obecnou veřejnost, zejména na mládež, a vytvářet

pravdivý obraz o chemii.

Poskytovat učitelům chemie na základních a středních školách informace využitelné při výuce chemie a motivovat je k aktivnímu přístupu k výuce chemie.

Vyvíjet živou odbornou nomenklaturu a odborný jazyk, který v rozumné míře převádí do národního jazyka vývoj oboru a brání vstupu slangových výrazů do odborných textů v národním jazyku.

Zachování chemických časopisů v národních jazycích má proto svůj význam. Při jejich vydávání je však třeba řešit tři okruhy problémů:

Získání finanční podpory pro vydávání časopisů. Věřím, že průmyslové organizace si uvědomí, že podpora časopisů souvisí s výchovou získáváním mladých odborníků pro práci v oboru.

Zájem o odběr časopisů a dostupnost časopisů pro uživatele je druhým problémem. Pro podporu a využití časopisů je rozhodující, aby organizace objednávali větší počet exemplářů časopisů a usnadnili zaměstnancům přístup k nim.

Třetím problémem je získávání kvalitních, aktuálních a zajímavých článků, což souvisí s vyhledáváním a motivováním autorů, kteří kvalitní články píší.

V řešení uvedených problémových okruhů by se mělo úsilí Slovenské společnosti chemické a České společnosti spojit. Je účelné pokračovat v dlouholeté tradici, že je možné využívat článků ve slovenském a českém jazyku vedle sebe.

## CHÉMIA NA BANSKOŠTIAVNICKEJ BANSKEJ AKADEMII

(OD R. 1763 DO POLOVICE 19. STOROČIA)

Radoslav Fundárek

Trnavská Univerzita, Fakulta ošetrovateľstva a sociálnej práce, Hornopotočná 23, 917 43 Trnava

Ako prvá katedra novozaloženej Banskej akadémie v Banskej Štiavnici bola založená Katedra chémie a metalurgie v roku 1763, ktorá začala svoju činnosť o rok neskôr pod vedením profesora Mikuláša Jozefa Jacquina (1727-1817). Profesor Jacquin pôsobil na Banskej akadémii v rokoch 1763-1768 a zriadil dobre vybavené chemické laboratórium. Spolu so svojím nástupcom profesorom Giovanni Antonio Scopolim, ktorý pôsobil v Banskej Štiavnici do roku 1779, boli ešte prívržencami flogistónovej teórie. Lavoisierovu oxidačnú teóriu presadzoval vo výučbe a výskumnej činnosti Scopolioho nástupca Anton Rupprecht, ktorý pôsobil na banskoštiavnickej Banskej akadémii v rokoch 1779-1792.

Z nástupcov profesora Rupprechta treba spomenúť najmä profesorov Michala Patziera a Alojza Wehrleho. Michal Patzier pôsobil na Katedre chémie a metalurgie v rokoch 1792-1811. Po jeho odchode viedol Katedru chémie do roku 1820 Michal Höring, ktorý bol skôr praktik - hutnícky odborník. Po ňom nastúpil mimoriadny profesor viedenskej univerzity a moravský rodák Alojz Wehrle, ktorý pôsobil v Banskej Štiavnici do roku 1836. Podarilo sa mu zrekonštruovať laboratórium a tiež ustanoviť systemizované miesto asistenta na katedre. V roku 1834 napísal učebnicu prubérstva a hutníctva pod názvom: "Lehrbuch der Probier- und Hüttenkunde als Leitfaden für akademische Vorlesungen, Wien 1841".

Literatúra:

Fundárek R.: Chémia na banskoštiavnickej Banskej akadémii.

Zborník: Príspevky k histórii chemického priemyslu SSR, č.

5 a 7, Bratislava 1984, 1987.

## HISTORIE V OBLASTI CHEMIE A TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT

Adolf G. Pokorný

Merhautova 57, 613 00 Brno

Významnou tradici a velmi cenný přínos představuje průmysl sklářský, keramický a stavebních hmot. Rozvoj chemie a technologie stavebních hmot opírá se o domácí surovinovou základnu tvořící kapacitně jeden z největších oborů chemicko-technologické výroby u nás.

Prvním, kdo už v letech 1870-1873 přednášel na pražské polytechnice o chemické technologii staviv byl soukromý docent Otakar Čech (1842-1895), který v roce 1869 vydal z tohoto oboru publikaci "Stavební kámen okolí pražského"<sup>1</sup>.

Dalším představitelem oboru byl absolvent pražské techniky Josef Burian (1873-1942), který se v letech 1899-1902 stal jednatelem Společnosti pro průmysl chemický v Království českém a roku 1906 se habilitoval pro obor sklářství a keramiky. Koncem roku 1911 byla na pražské technice zřízena stolice sklářství, keramiky a zkoušení staviv, na níž byl jmenován jako prvním vysokoškolským profesorem Josef Burian. Velkou zásluhu si prof. Dr. Ing. Josef Burian získal založením výzkumného a zkušebního ústavu pro sklářství, keramiku, technologii a zkoušení staviv. Z Burianových vědeckých prací jsou známy studie o barvě, smršťování, pórovitosti a pevnosti cihlářských výrobků, o analýze betonu a malty a o výkvětech na stavbách, jejich vzniku a jejich příčinách<sup>1</sup>.

Mimořádnou pozornost zasluhuje Otakar Kallauner (1886-1972), který roku 1908 po absolvování chemického odboru Vysoké školy technické v Praze se roku 1910 vydal na studia do zahraničí. V roce 1911 se stal prvním asistentem u proslulé-

ho profesora Dr. Ing. Josefa Buriana. Během roku 1913 se zde habilitoval na docenta pražské techniky a záhy odešel do Brna, kde s platností od 1. ledna 1914 byl jmenován mimořádným a od 1. ledna 1920 řádným profesorem chemické technologie I a pověřen organizací Chemickotechnologické fakulty na Vysoké škole technické v Brně. Znamenitými pomůckami a speciálními přístroji na vybaveném ústavu Technologie I, výroby silikátů a anorganického velkoprůmyslu záhy rozvinul výzkumnou a badatelskou činnost soustředěnou na chemismus a vlastnosti portlandského cementu a ostatních maltovin, ale i výzkum hlin a jiných keramických surovin a zkoušek některých vápen a pod. V meziválečném období let 1918-1939 zněl známý výrok profesora Kallaunera: "Československá keramická a maltovinová výroba musí být postavena na spolehlivý vědecko-technický základ". To bylo krédo, kterým se řídil<sup>2</sup>.

Významné práce rozvinul prof. Kallauner tím, že v roce 1923 založil Státní výzkumný ústav silikátový a obklopil se řadou spolupracovníků a doktorantů, s kterými řešil nejrůznější problémy základního výzkumu ve sledovaném oboru jakož i v oborech příbuzných, ale i potřebné technologické problémy<sup>3,4</sup>.

Kallaunerovými blízkými spolupracovníky byli profesori Dr. Ing. Josef Matějka v oboru keramiky, zejména cihlářství. Dále Dr. Ing. Jaroslav Šimáně v oboru maltovin. K žákům prof. Kallaunera patřil profesor Dr. Ing. Rudolf Bárta, DrSc., který se stal úspěšným nástupcem po prof. J. Burianovi na pražské technice, dále to byl známý sklářský odborník prof. Dr. Ing. Milota Fanderlík, prof. Dr. Ing. Viliam Figuš, prof. Dr. Ing. Vladimír Lach, prof. Dr. Ing. Vladimír Šiške, prof. Dr. Ing. Josef Rosa, DrSc., prof. Dr. Ing. Mi-

lan Matoušek, DrSc., prof. Dr. Ing. Zdeněk Šauman, DrSc., ale i řada dalších významných pracovníků, např. prof. Dr. Ing. Jaromír Jambor, DrSc. a prof. Dr. Ing. F. Vavřín<sup>8</sup> a j.

Po válce, v roce 1945 byla k dispozici základna pro všeobecný výzkum v oblasti silikátů na Ústavu technologie silikátů při Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, na Vysoké škole technické v Brně i na Slovenské vysoké škole technické v Bratislavě. Z ústavů to byly zejména Státní výzkumný ústav silikátový v Brně, který řešil nejnaléhavější potřeby rozvíjejícího se silikátového průmyslu, zejména v oblasti maltovin a hrubé i jemné keramiky. V oblasti skla to byl Státní výzkumný ústav sklářský v Hradci Králové, který byl vybaven personálně i technicky, což umožnilo rychleji vytvořit a rozšiřovat vědeckou základnu, odpovídající úrovni a tradici českého skla. V ostatních oborech silikátové výroby byla situace méně příznivá. Výroba porcelánu měla několik laboratoří a zejména zkušebnu elektroporcelánu v Merklíně. Nutnost několikanásobného zvětšení výroby silikátového průmyslu v poměrně krátkém údobí vyvolalo zvýšený zájem a pozornost o výzkumnou základnu, neboť se od ní očekávala v předstihu vydatná pomoc před rozvojem průmyslu a ostatní techniky. Výstavba ústavů zabývajících se badatelským a aplikovaným výzkumem, nebyla v prvním období řízena podle jednotící koncepce silikátového průmyslu, nýbrž jednotlivé ústavy vznikly podle potřeb určitých oborů. Tak vznikl Výzkumný ústav stavebních hmot<sup>5,6,7</sup>.

Prof. Kallauner společně se svým synem Dr. Ing. Otakarem Kallaunerem ml. (1913-1954), založil v roce 1946 pro Československé keramické závody výzkumný ústav. V dalším sledu rozvoje vznikl dne 1. ledna 1952 z tohoto pracoviště Ústav

keramický (UK), jako resortní pracoviště tehdejšího Ministerstva stavebního průmyslu. Ústav keramický byl od 1. ledna 1955 přejmenován na Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně (VÚSH), který vyrostl na jeden z předních ústavů tohoto druhu v Evropě. Tak vedle Kallaunerovi pedagogické činnosti stojí význačná a obsáhlá činnost vědecká, již vlastně založil československou školu v oblasti silikátů, která si vydobyla uznání nejen u nás, ale i v zahraničí. Kromě toho založil na technice v Brně v roce 1952 nový celostátní směr studia "Technologie výroby stavebních hmot a dílců"<sup>7</sup>.

V roce 1950 vznikl Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky v Hradci Králové. V roce 1953 zprvu laboratoř, později Ústav anorganické chemie ČSAV se zaměřením na badatelský výzkum. V pozdějších letech vznikly další ústavy zaměřené na různé technologické obory jako Výzkumný ústav pro hutníku keramiku v Bratislavě, Ústav technologie hrubé keramiky v Horní Bříze, Ústav nerudných surovin v Kutné Hoře a další. Nejsou zde uvedeny ústavy, které existovaly určitou dobu a poté zpravidla byly začleněny do jiných ústavů, jako například Ústav úpravnictví nerudných surovin, Ústav maltovin a pod. Souběžně s dalším rozvojem silikátového průmyslu započala se vytvářet důležitá základna vývojového výzkumu v podobě vývojových laboratoří, středisek a pracovišť.

Výzkumná základna silikátů Československé akademie věd se rozšířila o společnou laboratoř silikátů Vysoké školy chemicko-technologické a Československé akademie věd. Přitom třeba uvést pomoc příslušných kateder na vysokých školách při zřizování nových ústavů, jako tomu bylo v Bratislavě, Brně, či Praze, kde často v prvním údobí našly výzkumné ústavy svoje útočiště, získaly absolventy pro práci a byla

jim zapůjčena přístrojová technika k provádění výzkumných prací a potřebných zkoušek, čímž mnohonásobně převýšily výchozí pracoviště<sup>9</sup>.

Problémy základního výzkumu silikátů a jeho úkoly byly několikrát formulovány např. v sekci silikátů na I. konferenci o anorganické chemii v roce 1955 ve Smolenicích a na konferenci o základním výzkumu silikátů, konané v roce 1956 v Bechyni.

Výzkum silikátů spadal svou náplní i do některých jiných ústavů jako součást jejich výzkumného zaměření, zejména vzhledem k aplikacím silikátových výrobků. Tak byly to ústavy Československé akademie věd: Fyzikální ústav, Ústav teoretické a aplikované mechaniky, Ústav fyziky pevných látek, Ústav stavebnictva a architektury v Bratislavě a některé rezortní ústavy jako Výzkumný ústav pozemních staveb v Praze, Výzkumný ústav inženýrských staveb v Bratislavě, Ústav pro výzkum rud v Praze a j.<sup>7,9</sup>

Vzhledem k uvedenému je možno konstatovat, že se podařilo vytvořit základní předpoklady pro úspěšný rozvoj v oblasti výzkumu silikátů v kontextu se světovým vývojem.

#### Literatura:

1. Petrů F., Hájek B.: O vývoji české chemie. Orbis 1954.
2. Bárta R.: Chem. Listy 30, 316 (1936).
3. Matějka J.: Stavivo 24, 329 (1946).
4. Šimáně J.: Chem. Listy 30, 326 (1936).
5. Bárta R.: Stavivo 24, 18 (1946).
6. Šauman Z.: Silikáty 10, 321 (1966).
7. Lach V.: Sborník ČSVTS Brno, 1966.
8. Kanclíř E.: Stavivo 57, 318 (1979).
9. Žáček J.: Stavivo 24, 335 (1968).

# Z HISTÓRIE CHEMICKÉHO SKÚMANIA MINERÁLNYCH PRAMEŇOV NA SLOVENSKU

Radoslav Fundárek<sup>a</sup>, Darina Heřmanová<sup>b</sup>

a) Trnavská Univerzita, Fakulta ošetrovateľstva a sociálnej práce, Hornopotočná 23, 917 43 Trnava,

b) Oddelenie histórie medicíny a zdravotníctva Ústavu sociálneho lekárstva LF UK, Sasinkova 2, 811 08 Bratislava

Pri skúmaní histórie analýzy prírodných minerálnych vôd a prameňov na Slovensku možno podrobne sledovať vývoj chemických analytických metód ako aj kontakty s vedeckým svetom<sup>1</sup>. Prvé obdobie vývoja chemickej analýzy liečivých minerálnych vôd a prameňov v 16. a 17. stor. bolo pod vplyvom alchýmie a chemiatrie. Svoje výsledky publikovali najmä učenci z cudziny, ktorí Slovensko navštívili (Paracelsus, L. Thurneisser). Autorom najstaršej publikácie o minerálnych prameňoch na území Slovenska je J. Wernher (vyšla r. 1549). Chemické skúmanie minerálnych vôd prispelo značnou mierou k vývoju chemickej analýzy na mokrej ceste. V 18. stor. publikovali rozpravy o liečivých minerálnych prameňoch najmä domáci učenci, absolventi zahraničných univerzít, ktorých ovplyvnili analytické metódy R. Boyleho a Fr. Hoffmanna z Halle (1660-1742). Patrili k nim lekári A. Hermann, autor jednej z prvých prác o Trenčianskych Tepliciach (1726) a Ján Justus Torkos, ktorý vydal niekoľko publikácií o chemických analýzach liečivých prameňov a vôd, napr. o piešťanských kúpeľoch r. 1745. V 18. a začiatkom 19. stor. uskutočnili župní a mestskí lekári v zmysle nariadenia štátnej správy chemické analýzy liečivých vôd a prameňov vyskytujúcich sa na Slovensku. Jozef Jakub Winterl, profesor chémie a botaniky na Lekárskej fakulte Univerzity v Trnave po r. 1770 vypraco-

val vlastnú metódu chemickej analýzy minerálnych vôd a prameňov. Jeho žiak F. Kitaibel, profesor chémie a botaniky na Univerzite v Pešti pokračoval v chemických analýzach viacerých prameňov na Slovensku. V chemickej analýze minerálnych prameňov na území Zvolenskej župy, ktorú uskutočnil v rokoch 1813-1814 Michal Höring, vedúci Katedry chémie a skúšačstva, metalurgie a mineralógie na Banskej akadémii v Banskej Štiavnici sa začína prejavovať vplyv novej oxidačnej teórie v chémii a tiež kvantitatívne stanovenie obsahových látok v liečivej minerálnej vode, ktoré badať už v činnosti Winterlovej. K ďalším bádateľom, ktorí venovali pozornosť chemickej analýze minerálnych vôd a prameňov v 20. stor. patrí prof. MUDr. Jan Buchtala, prednosta Ústavu pre lekársku chémiu LF UK v Bratislave, ktorý erudíciu v analytickej chémii získal u profesora Pregla (nositeľ Nobelovej ceny za chémiu z roku 1923) na Ústave lekárskej chémie v Grazi. Analyzoval o.i. minerálne pramene v Rajeckých Tepliciach a Bojniciach. Pozoruhodná je jeho chemická analýza a rekonštrukcia mechanizmu činnosti Herlianskeho gejzíru v rokoch 1928-1938<sup>2</sup>. Zostrojil originálny umelý systém z pohybujúcej sa tekutiny a plynu, pomocou ktorého sa pokúsil názorne vysvetliť periodické chrlenie vody studenovodného gejzíru.

Po roku 1940 je badateľný nový prístup k skúmaniu stavu minerálnych a liečivých vôd.

#### Literatúra:

1. Bokesová-Uherová M., Fundárek R.: Počiatky vedeckého záujmu o kúpele a liečivé pramene na Slovensku. In: Z dejín vied a techniky na Slovensku. Bratislava 1964. S. 264-295.
2. Chem. Listy 32, (1938).

## OHEŇ V ALCHEMISTICKÉ PRAXI A TEORII

Vladimír Karpenko, katedra fyzikální a makromolekulární chemie přf UK, Albertov 2030, 128 40 Praha 2

Vliv teploty na přeměny různých látek byl děj, jenž byl středem praktického i teoretického zájmu od doby, kdy se lidé naučili používat oheň. Z hlediska vývoje alchymie je nutné uvažovat tři základní pohledy na oheň a na teplo obecně. Jedním z nejstarších jsou mytické představy, v nichž je Země zbožštěna jako bohyně Matka, v jejímž lůně se rodí kovy a vlivem tepla tu "zrají" do kvalitnější podoby, kterou je nakonec zlato<sup>1</sup>. Bezděčnou podporu dodala těmto úvahám později vypracovaná technika kupelace<sup>2</sup>. Byl to druhý pohled, podle kterého jakoby se v podmínkách dílny nebo laboratoře uskutečňoval týž děj jako v nitru země, totiž "zrání" olova v drahý kov. Třetím pohledem byl filosofický přístup vycházející ze čtveřice aristotelských živlů, z nichž jedním je oheň, v tomto případě jako zobecněná představa. Všechny tyto tři pohledy na oheň a na teplo se v alchymii spojily a byly dále rozvíjeny.

Postupně, především Evropě, se začaly výrazněji odlišovat esoterické a exoterické směry alchymie. V esoterických, v nichž převládla mystika, se oheň dostával do symbolické roviny, jejíž počátky lze spatřovat v očištném ohni starozákonních proroků. Tato mystika začala být zvlášť výrazná od 16. století a zřetelně se prosadila mimo jiné i vlivem hnutí Růžových křížáků<sup>3</sup>.

Z hlediska dějin chemie je podstatnější exoterická alchymie zaměřená na chemicko-metalurgickou činnost v laboratoři směřující především k transmutaci kovů. Dochované písemné prameny ukazují, jak se v některých případech alchymisté snažili uvést v soulad experiment s dogmatem své nauky, tedy s uvedenými třemi pohledy na účinky ohně. Zcela charakteristická jsou tvrzení o "zrodu" ušlechtilých kovů při zahřívání nebo tavení méně ušlechtilých. Ve většině případů to bylo mylné interpretování kupelace, kdy podle alchymistů měl s každým tavením obecného kovu vznikat další podíl drahého. Tyto názory lze najít stejně tak u

arabských alchymistů<sup>4</sup> jako později u evropských a to ještě v 18. století<sup>5</sup>. Ve snaze zvýšit předpokládané výtěžky a zrychlit proces transmutace soudili mnozí, že se obecné kovy musí žíhat na vysoké teploty. To však vede ke vzniku oxidů, jejichž tvorbu vysvětlovali někteří autoři pomocí aristotelských živlů<sup>6</sup>. Podobně mechanismus hoření vysvětloval v 17. století M. Sendivoj<sup>7</sup> z hlediska dalšího živlu, totiž vzduchu, což byla v podstatě správná myšlenka. Nesledoval jí však dál jako chemik, ale zůstal u pohledu alchymisty.

Alchymisté se opakovaně zabývali chemickými a metalurgickými procesy probíhajícími za vyšších teplot a jak patrně někdy se pokoušeli o jejich vysvětlení. Omezení panujícími teoriemi se však nedokázali ani přiblížit chemické podstatě pozorovaných dějů. Přechodem mezi alchymií a chemií se pak stala teorie flogistonu, která se pokusila alespoň o částečné vysvětlení některých jevů. Chemie se pak formovala při vyvracení této teorie.

#### Literatura:

1. Eliade M.: The Forge and the Crucible, Kap.4, Harper, New York 1962.
2. Nriagu J.O.: J. Chem. Educ. 62, 668 (1985).
3. Frick K.R.H.: Die Erleuchteten, Akad. Druck- u. Verlagsanstalt, Graz 1973.
4. Kitāb al-'Ilm al-Muktasab fī Zirā'at adh-Dhahab, Book of Knowledge Acquired Concerning the Cultivation of Gold by Abu'l-Qāsim Muhammad ibn Ahmad Al-Iraqī, Hamdard Vol.XX, No 1-6, 1977.
5. Karpenko V.: Ambix 37, 116 (1990).
6. Summa Perfectionis Magisterii, in Die Alchemie des Gebers, übers. E. Darmstaedter, Kap.9, Springer Verl., Berlin 1922.
7. Sędziwój M.: Traktat o kamieniu filozoficznym, str.227, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1971.



Sekcia

**Chémia  
a technológia  
požívatín**

**GOALS OF AGRICULTURAL RESEARCH IN THE UNITED STATES.**

**Attila E. Pavlath, Western Regional Research Center, U.S. Department of Agriculture,  
800 Buchanan, Albany, California 94710, U.S.A.**

As the in-house research arm of the U.S. Department of Agriculture, the mission of the Agricultural Research Service (ARS) is to develop new knowledge and technology needed to solve technical and agricultural problems of broad scope and high national priority. This is needed to ensure adequate production of high-quality food and agricultural products to meet the nutritional needs of the American consumer, to sustain a viable food and agricultural economy, and to maintain a quality environment and natural resource base. Issues critically important to ARS' research mission include: environment, food safety and health, national economy, and scientific and technical approaches. On these areas the U.S. Agriculture is facing numerous challenges. One of the problems is to improve productivity while protecting the environment. These challenges are met as research opportunities via joint planning and priority setting processes using inputs from numerous sources, including the private and public sectors. Considerable research is needed to develop technologies for conversion of agricultural commodities to value-added industrial products, alternative fuels and new fiber, feed and food products. Means to control insects and diseases, prevent or eliminate foodborne microorganisms and their toxins, minimize residues or additives and retain quality are important to commodity conversion and delivery systems. The lecture will identify program priorities, progress and future plans of implementation for meeting the needs of the U.S. Agriculture.

## VÝSKUM V OBLASTI POTRAVINÁRSTVA V SR

Milan Kováč, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4,  
820 06 Bratislava

Napriek zložitým ekonomickým podmienkam, vedeckovýskumná základňa prostredníctvom Slovenskej akadémie pôdohospodárskych vied, ktorá zastrešuje odborníkov aj z oblasti potravinárstva a výživy, definovala nosné úlohy, stojace pred potravinárskym výskumom. Je ich možné zhrnúť do nasledovných štyroch tematických okruhov:

1. Výskum vhodných zdrojov výživy a technologických postupov spracovania potravín pre racionálnu výživu jednotlivých skupín obyvateľstva

Cieľom riešenia je určiť a dosiahnuť optimálny pomer esenciálnych zložiek a energetickej hodnoty potravín pri zachovaní, resp. zlepšení ich senzorických a hygienických fyzikálno-chemických vlastností a výroba potravín pre alergiami výživovo-negatívne ohrozené a postihnuté skupiny obyvateľstva.

2. Výskum výskytu, blokácie a eliminácie alergénov, prírodných toxikantov a závažných kontaminantov v potravinách

Cieľom riešenia je vypracovať postupy pre výrobu potravín požadovanej kvality najmä pre rizikové skupiny obyvateľstva a elimináciu obsahu v názve uvedených negatívnych zložiek potravín, vrátane vypracovania vhodných analytických metód.

### 3. Výskum využívania potravinárskych aditívnych látok

Ide o nový smer rozvoja výroby potravín, zameraný na výrobu a využívanie, najmä prírodných aditív pre prípravu potravín s definovanými výživovými a zdravotnými hodnotami.

### 4. Výber a šľachtenie mikroorganizmov pre ich potravinárske využívanie

Cieľom je výber a genetické ovplyvňovanie vlastností kvasiniek baktérií a plesní, pozitívne pôsobiacich na zvyšovanie nutričnej a senzorickej hodnoty a stability potravín i eliminácia nežiadúceho pôsobenia mikroorganizmov.

Pri posúdení týchto štyroch tematických okruhov je možné konštatovať, že pre komplexné zabezpečenie riešenia problematiky potravinárstva v navrhnutých štyroch smeroch chýba riešenie problémov výživových potrieb obyvateľstva, problematika znižovania rizika mikrobiálnej kontaminácie potravín využitím procesov čistenia a dezinfekcie v potravinárstve, vrátane systémov riadenia akosti - HACCP a problematiky výskumu a využitia nových procesov a zariadení pre zefektívnenie a skvalitnenie výroby potravín. Zároveň je potrebné riešiť úlohy, súvisiace s hodnotením autentičnosti potravín a vývoja metód kontrolv ich falšovania, ako aj definovať chemizmus vzniku "off flavour" látok a foriem ich eliminácie.

V súčasnosti v rámci rezortu pôdohospodárstva boli rozbehnuté dva štátne projekty "Metódy hodnotenia a znižovania cudzorodých a prírodných toxických látok v potravinách", koordinovaný Výskumným ústavom potravinárskym v Bratislave a "Alergény mlieka", koordinovaný Výskumným ústavom mliekárenským v Žiline.

Okrem uvedeného sú v súčasnosti navrhnuté tri upravené štátne projekty, ktoré boli schválené grantovou agentúrou v kategórii A:

1. Prírodné farbivá a chuťovo-vonné látky ako potravinárske aditíva.

2. Optimalizácia výživy vybraných skupín obyvateľstva, najmä mládeže a zdravotne postihnutých občanov.

3. Využitie vedľajších produktov a odpadov z výroby potravín.

Tieto boli znovu upravené do formy rezortných projektov s názvami:

1. Riešenie aktuálnych trendov vo výžive v zmysle odporúčaní NPPZ.

2. Nové smery spracovania odpadov ako druhotných surovín v potravinárstve (Ekologizácia potravinárskych výrob).

3. Možnosti aplikácie progresívnych technológií a techník v potravinárskom priemysle.

4. Zvyšovanie výživovej hodnoty a kvality potravín aditívnymi látkami.

Záverom je možné konštatovať, že navrhované projekty pokrývajú len asi dve tretiny potrebných tematických druhov a že chýba rozsiahlejšie prepojenie výskumu, orientovaného týmto smerom, najmä s vysokými školami technologického a prvovýrobného zamerania, ako aj s pracoviskami výživy rezortu zdravotníctva.

## NETERMIKÉ POSTUPY V POTRAVINÁRSTVE A ICH VPLYV NA ZMENY POTRAVIN

M. Drdák

Katedra sacharidov a konzervácie potravín ChTF STU,

Nadlinského 9, 812 37 Bratislava

Pri vyslovení pojmu "konzervovanie potravín" sa mnohým z nás automaticky vybaví postup úpravy rastlinných a živočíšnych surovín najčastejšie tepelnou cestou (sterilizácia), mrazením, chladením, odparovaním vody (zahusťovanie a sušenie), prídavkom cukru, soli, konzervačných látok (napr. soli kyseliny benzoovej sorbovej), údením, či mliečnou fermentáciou (najčastejšie kvasenie kapusty). Pokiaľ si uvedomíme, že pod týmto pojmom sa v skutočnosti myslí každý úmyselný zákrok, ktorý predĺži uchovateľnosť potravín na dlhší čas ako je ich prirodzená uchovateľnosť bez známkok skazy potravín je zrejmé, že okrem vyššie uvedených už dávno využívaných postupov je snaha cieľavedome používať niektoré novšie postupy. Hneď na úvod treba hádam povedať, že konzervovanie potravín má za hlavný cieľ ochranu potravín proti rozkladnej činnosti mikroorganizmov, ktorá je v mnohých prípadoch sprevádzaná tvorbou toxických rozkladných produktov.

Na druhej strane je však činnosť mikroorganizmov využívaná na výrobu určitých typov výrobkov, napr. mliečne fermentovaná zelenina, výroba vína, alkoholu, octu. Zábrana rozkladnej

činnosti mikroorganizmov sa bezprostredne týka i požiadavky spomalenia, resp. celkového zastavenia činnosti enzýmov, ktoré môžu vyvolať niektoré nepriaznivé zmeny pre prijateľnosť výrobku spotrebiteľom (zmeny zmyslových vlastností), ako aj vo výživovej hodnote. V súčasnosti pokiaľ hovoríme o správnom konzervovaní potravín okrem samozrejmeho potlačenia nežiadúcej činnosti mikroorganizmov a enzýmov do popredia sa kladú problémy zachovania výživovo dôležitých látok pri vysokej zmyslovej hodnote. Napriek pomerne vysokej spoľahlivosti uvedených metód snahou je, aby si potraviny zachovávali podľa možností v maximálnej miere svoje pôvodné vlastnosti typické pre daný druh. Faktom však je, že mnohé potraviny vyžadujú určitú úpravu, najčastejšie tepelnú a to nielen pre zvýšenie stravitelnosti rozhodujúcich zložiek, ale aj so zreteľom na inaktiváciu niektorých škodlivých zložiek potravín, napr. antivitamínov, či látok, ktoré potláčajú napr. činnosť tráviacich enzýmov.

Posledná informácia je na toto miesto zaradená úmyselne, a to z toho dôvodu, že pokiaľ sa v súčasnosti hodnotí predpokladaný trend rozvoja konzervačných metód, spravidla sa autori zameriavajú na tzv. vývoj netermických procesov, ktoré zahŕňajú netepelné konzervačné metódy, ktoré majú byť prínosom pre produkciu vysokokvalitných potravín. Osobitú skupinu predstavujú minimálne opracované potraviny, najčastejšie rôzne zeleninové zmesi a šaláty spravidla konzumované "v čerstvom stave", ktoré sa v poslednom období značne rozšírili. Tento typ predĺženia uchovateľnosti sa radí k metó-

dam aktívneho balenia, t. j. vhodná kombinácia opatrení znižujúca početnosť mikroorganizmov na surovine (dôsledné pranie a pod.) a následných opatrení. Tieto spočívajú vo vytvorení vhodnej regulovanej atmosféry v obale, prakticky chladiarenských podmienkach, prípadne uplatnenie vhodného antioxidačného máčania spojeného s miernou úpravou kyslosti produktu. Niekoľkoročné skúsenosti v zahraničí potvrdili vhodnosť tejto metódy pre určitý typ výrobkov s tým, že je nevyhnutné zachovať presný postup spracovania, nakoniec ako vo všetkých ostatných prípadoch konzervovania potravín. V odborných kruhoch sa však diskutuje i otázka možnosti zmien črevnej mikroflóry ako dôsledok častej konzumácie potravín takéhoto typu, čím sa môžu prejavovať u určitej skupiny ľudí ťažkosti spájané práve s konzumáciou takejto potravy. Pravdou je, že za nie celkom precíznym dodržiavaním podmienok výroby, ale najmä skladovania sa skrýva pravdepodobnosť pomnoženia sa určitej skupiny mikroorganizmov, ktoré môžu spôsobovať niektoré problémy v zažívacom trakte, prípadne sa prejavovať ako sprievodný jav iných zdravotných problémov.

Po takomto vyčlenení niektorých možností je teraz potrebné rámcovo ohraničiť oblasť konzervovania potravín, ktorá spadá pod pojem netermické procesy. Do úvahy sa berie hlavne využívanie určitých oblastí elektrických a magnetických polí, mikrovlnné žiarenie, ionizujúce žiarenie, svetelné impulzy, vysoký tlak.

Už len zo strohého vymenovania jednotlivých oblastí je evidentné, že v rámci tohoto príspevku je možné podať len zák-

ladné údaje o princípoch konzervácie potravín a sledovaných účinkoch na mikroorganizmy, enzýmy a zložky potravín. Nie je jednoduché urobiť výber a prierez metódami, a tak výber a rozsah informácií bol urobený na základe súčasného stupňa poznania účinkov v nadväznosti na predpokladané efektívne využívanie pri výrobe potravín.

Pri písaní príspevku o nových možnostiach konkrétne konzervovania potravín je dosť odvážne urobiť záver o ich reálnych možnostiach širokého praktického využitia. Našťastie toto kritérium platí nielen v potravinárstve. Treba však poznamenať, že vzhľadom na dostupnosť, ekonomickú náročnosť, zdravotné riziká, technickú zvládnuteľnosť postupov nemožno očakávať revolučnú zmenu v konzervovaní potravín v rozhodujúcom objeme konzervovaných potravín. V každom prípade nové postupy a ich zavedenie do priemyselnej výroby podliehajú prísny zdravotným skúškam, aby sa predišlo prípadným negatívnym dopadom na zdravie človeka. Rozvok nových konzervačných metód však určite vedie k novým poznatkom využiteľným i v iných oblastiach a v neposlednom rade pri splnení hygienických a zdravotných podmienok vedie k novým typom výrobkov a novými vlastnosťami, pričom sa dôraz kladie najmä na výživovú hodnotu.

## ŠTRUKTÚRA A VYUŽITIE FYTONCÍDNYCH LÁTKO

M. DRDÁK, A. RAJNIAKOVÁ, M. MULIDRAŇ

Katedra sacharidov a konzervácie potravín CHTF STU,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Fytoncídny je zaužívaný názov pre antibiotiká vyšších rastlín (nie sú to pravé antibiotiká, majú však podobný účinok). Prvý raz boli opísané v roku 1930, ale ani doteraz nie sú dostatočne preskúmané ani izolované. Fytoncídny je súborné pomenovanie látok rôzneho chemického zloženia (silice, triesloviny, flavóny a iné) s antimikrobiálnym účinkom. Vylučujú ich rastliny ako súčasť ochranného systému. Ich pôsobenie je špecifické a pôsobia aj v malých množstvách.

Prednosťou fytoncídov oproti antibiotikám produkovaným mikroorganizmami je omnoho menšia pravdepodobná škodlivosť, pretože ide väčšinou o látky oddávna konzumovaných potravín, ktoré sa tu vyskytujú v oveľa väčšej koncentrácii, ako by bolo nutné aplikovať ku konzervárskemu účelu. Druhou podstatnou výhodou je zrejme obmedzená schopnosť mikroorganizmov potravín navykať si na fytoncídny.

Je potrebné vyzdvihnúť skutočnosť, že každé živé rastlinné pletivo je do určitej miery fytoncídne, a tým aj chránené pred mikroorganizmami. Najviac fytoncídov sa nachádza v mladých vegetatívnych orgánoch a v nezrelých plodoch. Niekedy vznikajú najúčinnnejšie fytoncídny v čase mechanického poškodenia bunkového pletiva a sú nestále,

inokedy je protimikrobiálna látka pomerne jednoduchá a pred inaktiváciou enzymatického systému pletiva, ktoré ho vyprodukovalo, i potom veľmi stála, takže vydrží aj hrubšiu manipuláciu. Z toho vyplýva, že fytoncídny sú látky chemicky rôznorodé. Mnohé z nich sú chuťovo alebo aromaticky výraznými (prchavými), často dôležitými zložkami niektorých korenín alebo rastlín. Je však potrebné si uvedomiť, že len niektoré silice, prípadne zložky silíc, sú fytoncídne, a naopak veľmi účinné fytoncídny sú neprchavé, organolepticky nevýrazné zlúčeniny alebo komplexy zlúčenín. Neprchavé fytoncídny sú väčšinou podľa okolností stálejšie, prchavé môžu mať výhodu, že nie je potrebné aplikovať ich priamo do potravinu alebo na jej povrch a postačuje alebo je účinnejšie vystaviť potravinu ich parám. V mnohých prípadoch sa ukazuje efektívnejšie pridávať nie časti rastlín, ktoré sú bohaté na fytoncídne látky (cesnak, cibuľa, korenie, biela reďkovka), ale z nich vyrobené koncentráty fytoncídov. Napríklad namiesto rajčiakovej šťavy možno pridávať koncentrát fytoncídov rajčiakov - tomatín, namiesto horčicového semena účinnú látku tejto rastliny - silicu alylhorčicovú.

Hlavný podiel sušiny rastlín tvoria chemicky zložené vysokomolekulové látky a minerálne látky. Z rastlinnej živej hmoty možno ešte vydeliť skupinu obsahových látok, ktoré sa dajú vyťažiť extrakciou vodou, liehom a inými rozpúšťadlami. Vzhľadom na chemickú štruktúru ide o nízkomolekulové látky, ktoré vznikli druhotne. Patria medzi ne alkaloidy,

triesloviny, glykozidy, saponíny, flavonoidy, horčiny, kyseliny, biogénne amíny, silice.

Pre fytoncídy však zatiaľ platí, že sa používajú a budú používať ako doplňujúci konzervačný činiteľ. Širšiu použiteľnosť môžu časom nadobudnúť podľa výsledkov výskumu, ktorý ich identifikuje a zhodnotí ich stálosť, spektrum protimikrobiálnej a protienzymovej účinnosti a zdravotnú i technologickú nezávadnosť. V príspevku podávame stručnú informáciu o dosiahnutých výsledkoch pri izolácii a identifikácii obsahových účinných látkach vybraných rastlín a o doterajších výsledkoch pri aplikácii fytoncídnych látok pri termosterilizácii a riadenej fermentácii.

#### Literatúra:

1. DRDÁK, M.: Technológia rastlinných neúdržných potravín, 1.vyd. Bratislava, Alfa 1989, 304 s.
2. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin, 3.vyd. Praha, SNTL 1986, 368 s.
3. DRDÁK, M. - RAJNIAKOVÁ, A. - BUCHTOVÁ, V. - KORCOVÁ, D.: Bull. potr. výskumu, 36, 1993, 7.
4. COHEN, M.E.: Process, 1094, 1994, 50.

# PREESTERIFIKÁCIA TUKOV ALKALICKÝMI KATALYZÁTORMI

Štefan Schmidt, Silvia Hurtová, Stanislav Sekretár

Katedra mlieka, tukov a hygieny potravín, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

## 1. Úvod

Preesterifikácia jedlých tukov a olejov je chemický proces, pomocou ktorého sa dá dosiahnuť zmena funkčných vlastností alebo akosti tukovej zložky potravín. Na rozdiel od hydrogenácie, ďalšieho štandardného chemického procesu používaného v tukovej technológii, výsledkom preesterifikačnej reakcie je tuk bez obsahu sporných trans izomérov nenasýtených mastných kyselín a so zachovaným plným obsahom esenciálnych mastných kyselín (MK).

Preesterifikácia je relatívne jednoduchý katalytický proces, pri ktorom dochádza k redistribúcii mastných kyselín v triacylglycerolových (TAG) molekulách tukov. Výsledkom tohto procesu bývajú zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach preesterifikovaných tukov, najmä zmeny v charakteristike topenia a taktiež kryštalických polymorfných formách<sup>1</sup>. Tieto zmeny teda umožňujú modifikovať niektoré natívne vlastnosti prírodných tukov a olejov.

## 2. Teoretické aspekty preesterifikácie

Preesterifikácia je založená na výmene acylov mastných kyselín v rámci jednej molekuly alebo medzi viacerými molekulami triacylglycerolov (intra-, respektívne intermolekulová esterová výmena). Esterová výmena prebieha zvyčajne do rovnovážneho stavu a môže prebiehať *neriadene*, vtedy ide o takzvanú randomizáciu, alebo *riadene*. Neriadenou preesterifikáciou sa posúvajú acylové skupiny v rámci TAG molekúl vo všetkých možných kombináciách až do ustálenia distribučnej rovnováhy všetkých štruktúr triacylglycerolov na základe teórie pravdepodobnosti, t.j. podľa zákonov štatistickej distribúcie. Rovnováhu pri náhodnej redistribúcii MK možno zjednodušene zapísať<sup>2</sup>:

$$SSS \Leftrightarrow (SUS \Leftrightarrow SSU) \Leftrightarrow (SUU \Leftrightarrow USU) \Leftrightarrow UUU,$$

kde *S* je nasýtená a *U* nenasýtená MK. Neriadená preesterifikácia sa uskutočňuje v homogénnej fáze, t.j. pri vyššej teplote, ako je teplota topenia reakčnej zmesi. Pri riadenej preesterifikácii sa zavádza do systému riadiaci prvok tým, že sa proces kombinuje s frakcionáciou, čím sa posunie rovnováha žiadaným smerom. Ak sa odstraňuje z reakcie jeden produkt preesterifikácie, napr. separáciou tuhej fázy, posúva sa takto chemická rovnováha. Najdôležitejším krokom je v tomto prípade čiastočná kryštalizácia trinasýtených foriem

triacylglycerolov. Riadená preesterifikácia nenašla také uplatnenie ako neriadená preesterifikácia, je obtiažnejšia a nákladnejšia.

### 3. Preesterifikačné katalyzátory

Preesterifikácia prebieha bez prítomnosti katalyzátora iba pri teplotách 300 °C a vyšších, pri nižších teplotách prebieha len v prítomnosti katalyzátorov. Preesterifikačné katalyzátory sa rozdeľujú do troch skupín: (i) *kovy* (Zn, Fe, Sn, Pb ich oxidy a soli), (ii) *kyseliny* (napr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kys. p-toluénsulfónová) a (iii) *zásady* (alkalické kovy a ich alkoholáty, hydroxidy, hydridy, amidy, alkylové a arylové zlúčeniny). Alkalické katalyzátory sú najúčinnnejšie. Často sa používa metanolát sodný, ktorý randomizuje triacylglycerolové tuky a oleje už pri teplote 70-90 °C. Avšak jeho nevýhodou je tvorba zdravotne rizikových metylesterov MK, čo nevyhovuje i technologicky z dôvodu vyšších výrobných strát. Navyše sa rozkladá už aj v prítomnosti vzdušnej vlhkosti. Ako najlacnejší bázičný katalyzátor sa používa NaOH vo forme metanolickeho roztoku, v kombinácii s glycerolom a vodou alebo jednoducho vo forme vodného roztoku<sup>3</sup>.

### 4. Modifikácia vlastností tukov preesterifikáciou

Preesterifikácia ovplyvňuje chemické vlastnosti tukov len veľmi málo, avšak má značný vplyv na fyzikálne vlastnosti. Zmenená štruktúra TAG molekúl mení konzistenciu tukov, obsah tuhej a kvapalnej fázy, penetráciu, roztierateľnosť, kryštalickú štruktúru, často aj ich teplotu topenia a podobne.

Vplyv preesterifikácie na základné analytické parametre tukov si ukážeme na prípadoch rôzneho prídavku totálne stuženého slnečnicového oleja (TSSO) k palmovému oleju (PO) a slnečnicovému oleju (SO). Hodnotili sme zmeny čísla kyslosti, teploty topenia a obsahu mydla. Preesterifikačné reakcie sme katalyzovali vodným roztokom (30%) hydroxidu sodného, účinok ktorého sme zrovnávali s metoxidom sodným (referenčným katalyzátorom), v literatúre hojne opísaným. Výsledky sú uvedené v tabuľke na nasledujúcej strane.

Z výsledkov uvedených v tabuľke je zjavné, že po prebehnutí preesterifikačných reakcií stúpili hodnoty ČK, avšak pri použití katalyzátora NaOH (o konc. 1% vzhľadom na tuk), vždy niekoľkonásobne. Vysvetlením je hydrolytické štiepenie TAG molekúl, ktoré nastáva pri kontakte vodného roztoku NaOH s tukom v reaktore. Pokles hodnôt teploty topenia tukov randomizovaných s NaOH vždy zaostával zhruba o 1 až 3 °C za teplotami topenia tukov randomizovaných s metoxidom sodným. Výnimkou je pomer 5:1 a 7:1 tukovej zmesi SO-

TSSO. Pri preesterifikačných reakciách dochádza k zvýšenej tvorbe mydla ako dôsledok zmydelňovacích reakcií voľných MK a acylglycerolov s katalyzátormi alkalického povahy. Tento vzrast bol aj v týchto prípadoch podstatne nižší pri použití  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

Tabuľka: Základné analytické parametre pôvodných a interesterifikovaných tukových zmesí s prídavkom totálne stuženého slnečnicového oleja

| Pomer<br>XO/TSSO | ČK [ $\text{mgKOH.g}^{-1}$ ] |      |       | Teplota topenia [ $^{\circ}\text{C}$ ] |      |      | Obsah mydla [%] |       |       |
|------------------|------------------------------|------|-------|----------------------------------------|------|------|-----------------|-------|-------|
|                  | A                            | B    | C     | A                                      | B    | C    | A               | B     | C     |
| <i>PO - TSSO</i> |                              |      |       |                                        |      |      |                 |       |       |
| 5 : 1            | 0,64                         | 1,46 | 10,2  | 55,2                                   | 42,1 | 45,2 | 0,0             | 0,005 | 0,04  |
| 7 : 1            | 0,62                         | 0,94 | 7,55  | 48,4                                   | 41,8 | 42,8 | 0,0             | 0,004 | 0,03  |
| 9 : 1            | 0,61                         | 2,42 | 10,0  | 46,9                                   | 40,6 | 41,8 | 0,0             | 0,002 | 0,02  |
| 11 : 1           | 0,60                         | 2,65 | 13,6  | 45,6                                   | 37,2 | 38,8 | 0,0             | 0,001 | 0,04  |
| <i>SO - TSSO</i> |                              |      |       |                                        |      |      |                 |       |       |
| 1 : 1            | 0,61                         | 1,97 | 11,67 | 62,0                                   | 47,9 | 49,5 | 0,0             | 0,003 | 0,04  |
| 3 : 1            | 0,37                         | 1,41 | -     | 59,8                                   | 36,8 | -    | 0,0             | 0,004 | -     |
| 5 : 1            | 0,29                         | 2,06 | 13,28 | 57,8                                   | 16,8 | 31,9 | 0,0             | 0,004 | 0,02  |
| 7 : 1            | 0,25                         | 1,77 | 10,11 | 55,0                                   | 14,3 | 29,4 | 0,0             | 0,001 | 0,005 |
| 9 : 1            | 0,22                         | 1,56 | 8,26  | 51,5                                   | 11,8 | 16,6 | 0,0             | 0,001 | 0,004 |

A - pôvodná tuková zmes, B - katalyzátor  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (0.5%), C - katalyzátor  $\text{NaOH}$  (1%).

Podľa získaných výsledkov možno považovať pre výrobu emulgovaných tukov, resp. margarínov, za najvhodnejšiu zmes PO-TSSO v pomere 11:1 s teplotou topenia  $37,2^{\circ}\text{C}$  (katalyzátor  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), resp.  $38,8^{\circ}\text{C}$  ( $\text{NaOH}$ ). V prípade použitia zmesi SO-TSSO sa dosiahol dobrý výsledok pri pomere 3:1, kedy teplota topenia tuku interesterifikovaného metoxidom dosiahla hodnotu  $36,8^{\circ}\text{C}$ , pričom podľa výsledku GLC analýzy uvedený tuk obsahoval až 48,3 % esenciálnej kyseliny linolovej.

Záverom je vhodné pripomenúť, že procesom preesterifikácie sa dajú získať tuky s teplotou topenia v rozpätí  $30-40^{\circ}\text{C}$ , avšak zároveň s vysokým obsahom esenciálnych mastných kyselín a najmä bez rizikových trans izomérov. Preesterifikovať sa môžu aj totálne stužené tuky, ktoré neobsahujú dvojité väzby v trans konfigurácii, ktoré sú charakteristické naopak pre čiastočne stužené tuky. Zatiaľ neexistujú jednoznačné dôkazy o škodlivosti, prípadne až toxicite trans izomérov nenasýtených mastných kyselín, avšak v poslednej dobe sa stále viac stretávame v odbornej literatúre s názorom, že pre výživu človeka sú nežiadúce.

## 5. Literatúra

1. Koman, V.: Štruktúry lipidov - VEDA, Bratislava 1986, 187s.
2. Sreenivasan, B.: Interesterification of fats. J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978, s.796.
3. Schmidt, Š., Narayan, R.: Fat randomization with alkali catalysts. Fat Sci. Technol., 96, 1994, s.432.

**EDIBLE COATINGS, BIODEGRADABLE FILMS AND PACKAGING  
MATERIALS,**

A.E. Pavlath, D. S.W. Wong and G.H. Robertson, U.S. Department of Agriculture,  
Western Regional Research Center, Albany, CA 94710

Various fruits and vegetables need to be pared, cored and/or sliced before consumption, but such light processing deprives the commodity from its natural protection against dehydration and discoloration. Such processed agricultural products must be used immediately after processing or protected by refrigeration and/or special atmosphere storage. A new approach was found to coat fruits and vegetables after processing with an edible film which protects against undesirable changes, keeps them fresh and allows their consumption without the removal of the coating. Using proteins, carbohydrates and waxes an emulsion can be obtained which create a thin coating on the surface of the processed fruits and vegetables. The coating is tasteless and nearly invisible. Applying it to pieces of apple, pear and zucchini no dehydration and discoloration was evident up to five days.

Edible materials are generally also biodegradable, the lack of which characteristics is the major problem with most of synthetic polymers used in our everyday life for wrapping and packaging. This is a major environmental problems. In our research to develop edible coatings for fruits and vegetables to extend their shelf-life, we found various natural polymers which could be potential replacements for commercially used non-biodegradable films. Depending on the specific components and their ratio, films with various physical properties were obtained. The most interesting component was an aminosaccharide, chitosan which forms salts with various fatty acids yielding films which have favorable water-barrier properties.

The lecture will describe the theoretical basis for the protective actions of these films, their water vapor transmission in relation to their composition, various combinations of the components and pinpoint future directions & applications in other areas. It will also describe various areas of their possible application.

# METABOLIZMUS KYSELINY BENZOOVEJ A KYSELINY SORBOVEJ V KVASINKÁCH

Jozef Augustín<sup>a</sup>, Valter Vollek<sup>b</sup>, Drahomíra Muncnerová<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Katedra biochemickej technológie ChTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava, <sup>b</sup>Katedra mikrobiológie a biochémie  
ChTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Kyselina benzoová, etyl- a propylester kyseliny benzoovej a kyselina sorbová patria medzi antimikrobiálne látky povolené ako konzervačné činidlá pre širokú škálu potravinárskych výrobkov<sup>1</sup>. Toxikologické vlastnosti týchto konzervačných činidiel sú v súčasnej dobe veľmi dobre preštudované. Mechanizmus ich antimikróbneho účinku je však doteraz predmetom záujmu mikrobiológov<sup>2,3</sup>. V rámci širšieho štúdia vzťahov medzi štruktúrou, fyzikálnochemickými vlastnosťami organických látok na jednej strane a ich antimikróbny účinkom i ich biologickou rozložiteľnosťou sme sledovali rozklad a asimiláciu kyseliny benzoovej a jej derivátov a kyseliny sorbovej v podmienkach rastu kultúr kvasiniek za aeróbných podmienok.

Zistili sme, že kyselina benzoová je v aeróbných podmienkach pri koncentráciách  $< ID_{50}$  rozkladaná kvasinkami z rodu *Rhodotorula* a *Rhodosporidium* za jej súčasného využívania ako zdroja uhlíka. Pritom regulácia procesu asimilácie kyseliny benzoovej podlieha katabolickej represii glukózou ak sa táto nachádza ako ďalší substrát v kultivačnom médiu. Na kultúrach kvasiniek rastúcich v prítomnosti subinhibičných koncentrácií kyseliny benzoovej sa nepozorovali výraznejšie morfológické zmeny. Hladina cytochrómu P-450 a cytochrómu C v bunkách je závislá na

koncentracii glukózy resp. benzoátu<sup>5</sup>. Kvasinky z rodu *Saccharomyces* nevykazovali schopnosť využívať benzoát. Avšak nezistila sa korelácia medzi rezistenciou kvasiniek proti inhibičnému účinku kyseliny benzoovej a ich schopnosťou využívať túto látku pre rast<sup>4</sup>. Rovnako ako kys. benzoová, bola kvasinkami z rodu *Rhodotorula* a *Rhodosporidium* využívaná pre rast aj kys. 4-hydroxybenzoová, kys. 2-karboxybenzoová, nie však haloghénsubstituované deriváty kys. benzoovej.

Kyselina sorbová v koncentráciách 2 g/L v rastových podmienkach pri 28 °C a pH 7,4 nie je na rozdiel od kys. benzoovej kvasinkami z rodu *Rhodotorula* a *Rhodosporidium* metabolizovaná. Výraznú schopnosť metabolizovať kyselinu sorbovú vykazujú kvasinky z rodu *Candida*. Pri raste *Candida lipolytica* na kys. sorbovej ako zdroji uhlíka sa pozorovala výrazná tvorba pravého mycélia, pseudomycélia, blastospór i kvasinkových foriem.

#### Literatúra:

1. Vyhláška MZdSR z 10.12.1993. Zbierka zákonov SR č.1/1994, pp. 7-51.
2. Warth A.D.: Appl. Environ. Microbiol. 57:3410-3414 (1991)
3. Warth A.D.: Appl. Environ. Microbiol. 57:3415-3417 (1991)
4. Muncnerová D., Augustín J.: Folia Microbiol. 39:265-268 (1994)
5. Muncnerová D., Augustín J.: Lett. Appl. Microbiol. 20:102-104 (1995)

## SYNTÉZA NIEKTORÝCH MODELOVÝCH LIPIDOV

Sekretár Stanislav, Schmidt Štefan a Hurtová Silvia

Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatin CHTF STU, 812 37 Bratislava

Prírodné tuky a oleje sú zložené zmesi triacylglycerolov (TAG), v ktorých počet individuálnych štruktúr TAG dosahuje číslo  $n^3$  ( $n$  = počet prítomných mastných kyselín). Pri štúdiu chemických premien takýchto zložitých systémov sa ťažko dá zaobiť bez určitých štandardov. V rámci nášho štúdia transesterifikačných reakcií jedlých tukov a olejov bolo potrebné pripraviť jednotlivé komponenty týchto tukov, prípadne ich štiepne produkty v čistom stave. S využitím známych metód syntézy lipidov<sup>1,2</sup> sme zosyntetizovali celú paletu lipidov, ktoré boli použité nielen ako modely pre skúmanie príslušných reakcií, ale i ako štandardy pri analýze reakčných zmesí. Celá syntéza je zhrnutá v nasledujúcich bodoch.

### 1. Východiskové suroviny

- a) *metylestery mastných kyselín* - metanolýzou kokosového tuku (pre nasýtené mastné kyseliny), prípadne slnečnicového oleja s vysokým obsahom kyseliny olejovej (pre kys. olejovú), izolácia a čistenie rektifikáciou
- b) *1,2-izopropylidén glycerol* - reakciou acetónu s glycerolom, čistenie frakčnou destiláciou
- c) *1,3-benzylidén glycerol* - reakciou benzaldehydu s glycerolom, separácia 1,2- a 1,3-acetálov frakčnou kryštalizáciou
- d) *triacetín* - acetyláciou glycerolu acetanhydridom, čistenie vákuovou destiláciou
- e) *mastné kyseliny* - hydrolýzou príslušných **1a**, čistenie kryštalizáciou
- f) *chloridy mastných kyselín* - reakciou **1e** s tionylchloridom, čistenie vákuovou destiláciou
- g) *alyl tetrahydropyranyl éter* - reakciou alyl alkoholu s 2,3-dihydropyránom, čistenie destiláciou

### 2. Monoacylglyceroly (MAG)

- a) *1-MAG* - reakciou **1b** s **1f** s následným odstránením ochrannej skupiny kyslou hydrolýzou, čistenie kryštalizáciou
- b) *2-MAG* - reakciou **1c** s **1f** s následným odstránením ochrannej skupiny transesterifikáciou s trimetylborátom a kyslou hydrolýzou, čistenie kryštalizáciou

### 3. Diacylglyceroly (DAG)

*a) 1,3-DAG (mono- i dikyselinové)*- acyláciou **2a** s príslušným **1f** v prítomnosti pyridínu, čistenie kryštalizáciou

*b) 1,2-DAG (monokyselinové)* - oxidáciou **1g** s  $\text{KMnO}_4$ , acyláciou produktu s dvomi ekvivalentmi **1f** a následným odstránením ochrannnej skupiny hydrolyzou s  $\text{H}_3\text{BO}_3$

### 4. Triacylglyceroly (TAG)

*a) monokyselinové TAG* - bázičky katalyzovanou transesterifikáciou **1a** s **1d**, prípadne acyláciou glycerolu s **1f**, čistenie kryštalizáciou

*b) dikyselinové TAG* - acyláciou príslušných MAG (**2a**, resp. **2b**) s dvomi ekvivalentmi **1f**, alebo príslušných monokyselinových DAG (**3a**, resp. **3b**) s jedným ekvivalentom **1f**, čistenie kryštalizáciou

*c) trikyselinové TAG* - acyláciou dikyselinového **3a** s **1f**, prípadne dvomi po sebe idúcimi acyláciami príslušného **2a** vždy s iným **1f**, čistenie kryštalizáciou

### Analýza pripravených medziproduktov a produktov

Medziprodukty i produkty boli po čistiacej operácii kontrolované na čistotu a jednotnosť produktu najskôr tenkovrstvovou (TLC) chromatografiou na Silufole UV254, potom boli analyzované plynovou (GLC) resp. kvapalinovou (HPLC) chromatografiou. Podmienky:

**TLC**- vyvíjacie sústavy:  $\text{CHCl}_3$ :acetón = 96:4 (pre MAG, DAG, vizualizácia brómtymolovou modrou);  $\text{CHCl}_3$ :acetón:kys.octová:metanol = 72.5:25:0.5:2 (pre 1,2- a 1,3-DAG, vizualizácia brómtymolovou modrou); petroléter:dietyléter:kys. octová = 75:25:1 (pre TAG a chloridy MK, vizualizácia brómtymolovou modrou). Touto metódou bola testovaná chromatografická jednotnosť produktov, medziproduktov a monitorovaný priebeh reakcií.

**GLC** - Hewlett Packard 5890 Series II s integrátorom HP 3396 Ser.II a FID detektorom, kapilárna kolóna (30mx0.75mm), stac. fáza Supelcowax<sup>TM</sup>, hrúbka filmu 1  $\mu\text{m}$ , nosný plyn He. Testované vzorky TAG, DAG, MAG, chloridy MK boli analyzované ako metylestery MK, ostatné priamo. Touto metódou boli vzorky analyzované na čistotu a zastúpenie MK.

**HPLC** - "Lab. prístroje Praha", integrátor CI 100, RI detektor RIDK 101, kolóna Separon SGX C18 (150 mm x 3 mm), veľkosť častíc 5 $\mu\text{m}$ , mobilná fáza acetón:acetonitril = 65:35 (v/v). Metóda bola použitá na analýzu čistoty MAG, DAG, TAG.

Údaje o čistote ako i teplote topenia, t. varu medziproduktov a produktov sú v tab.1 a tab.2.

Tab.1. Hodnoty racemických monokyselinových produktov a medziproduktov

| Teplota topenia [°C] resp. varu [°C/ kPa] a čistota produktu podľa GLC resp. HPLC [%] |           |         |           |         |           |         |           |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| Derivát<br>mastnej kyseliny                                                           | 12:0      |         | 16:0      |         | 18:0      |         | 18:1      |         |
|                                                                                       | t.t. (v.) | čistota | t.t. (v.) | čistota | t.t. (v.) | čistota | t.t. (v.) | čistota |
| kyselina                                                                              | 44        | 99.2    | 62.5      | 99.2    | 69.5      | 97      | 16        | 94      |
| metylester                                                                            | 106/25    | 99.5    | 148/25    | 99.9    | 39        | 97      | 171/25    | 94      |
| chlorid                                                                               | 134/1.2   | 94.2    | 158/0.2   | 94      | 174/0.2   | 97.2    | 175/0.3   | 85      |
| 1-MAG                                                                                 | 63        | 94.2    | 77        | 94      | 81.5      | 96.7    | 35        | 93.3    |
| 2-MAG                                                                                 | 51        | 92.7    | 68.5      | 93      | 74.5      | 94.1    | olej      | 90.3    |
| 1,2-DAG                                                                               | 39        | 90.2    | 63.5      | 91.1    | 71        | 92.4    | olej      | 89.6    |
| 1,3-DAG                                                                               | 57.5      | 98.4    | 76        | 93.6    | 79        | 96.4    | 21.5      | 91.6    |
| TAG                                                                                   | 46        | 96.3    | 63        | 95      | 73        | 95.4    | 5.5       | 94.2    |

Tab. 2. Hodnoty racemických di- a trikyselinových produktov

| Teplota topenia [°C] a čistota produktu podľa GLC resp. HPLC [%] |           |         |         |           |         |
|------------------------------------------------------------------|-----------|---------|---------|-----------|---------|
| Produkt                                                          | t.t. (v.) | čistota | Produkt | t.t. (v.) | čistota |
| 1,3-StO                                                          | 52        | 93.6    | LaStSt  | 52        | 97.4    |
| 1,3-PSt                                                          | 77.2      | 94.3    | PStSt   | 65        | 98.7    |
| 1,3-OP                                                           | 49.5      | 92.2    | POO     | 15.5      | 98.2    |
| OStP                                                             | 39.5      | 91.4    | StOSt   | 43.5      | 93.1    |
| OPSt                                                             | 40        | 92.3    | POP     | 38        | 96.7    |
| POSt                                                             | 36.5      | 92.7    | OPP     | 34.5      | 97.4    |
| StLaP                                                            | 60.5      | 94.2    | OStSt   | 42        | 93.1    |
| StPLa                                                            | 59.5      | 93.6    | OLaLa   | 15.5      | 94.7    |
| PLaLa                                                            | 46.5      | 97.1    | LaOO    | 13.3      | 91.9    |
| StLaLa                                                           | 45        | 98.5    | LaOLa   | 16.5      | 96.4    |
| LaPP                                                             | 54        | 97.1    | OLaO    | olej      | 89.3    |
| StPP                                                             | 62.5      | 98.2    | StOSt   | 42        | 94.3    |

Legenda: 1,3-StO = 1-stearoyl-3-oleoyl glycerol; OStP = 1-oleoyl-2-stearoyl-3-palmitoyl glycerol

Teploty topenia boli stanovené metódou posunu tukového stĺpca v otvorenej kapiláre podľa ČSN 58 0101.

#### Literatúra

1. Jensen, R. G., Pitas, R. E.: Adv. Lip. Res., 14, 1976, 213
2. Adlof, R., O., Emken, E. A.: JAOCS, 61, 1984, 83

## TRANSFORMÁCIA MASTNÝCH KYSELÍN NA AROMATICKÉ LÁTKY V LISTOCH VINIČA HROZNORODÉHO

Ján Šajbidor<sup>a</sup>, Fedor Malík<sup>a</sup>, Ján Leško<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra biochemickej technológie CHTF STU

<sup>b</sup>Centrálne laboratória CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Nenasýtené mastné kyseliny sú vo viniči hroznorodom prekursorom mnohých aromatických látok tvoriacich základ charakteristickej vône zelených rastlín, pre ktorú sa v odbornej literatúre udomácnil výraz "green grass flavour" (trávová vôňa) <sup>1</sup>.

Okrem príjemnej arómy sú metabolity mastných kyselín prvou bariérou proti hubovému a bakteriálnemu prieniku infekcie do rastlinného pletiva. Bolo dokázané, že tzv. listové aldehydy a alkoholy vznikajú za spoluúčasti enzýmov lipoxigenáza (LOX) a hydroperoxid lyáza (HLA), ktoré oxidujú a štiepia nenasýtené mastné kyseliny na biologicky aktívne šesťuhlíkaté zlúčeniny ako hexanal, trans 2-hexenal, 1-hexanol, cis-3-hexén 1-ol a trans-2-hexén 1-ol. Tieto látky boli nájdené v rôznych rastlinách, pričom vo viniči boli dokázané v relatívne vysokých koncentráciách<sup>2</sup>.

V našej práci sme sa zamerali na sledovanie zmien obsahu trans-2 hexenalu počas 4 mesiacov vegetačného obdobia 7 odrôd viniča.

A - Čabianska perla, B - Müller -Thurgau, C - Iršaj - Oliver, D - Izabela ružová, E - Svätovavrinecké, F - Bouvierovo hrozno, G - Burgundské biele.

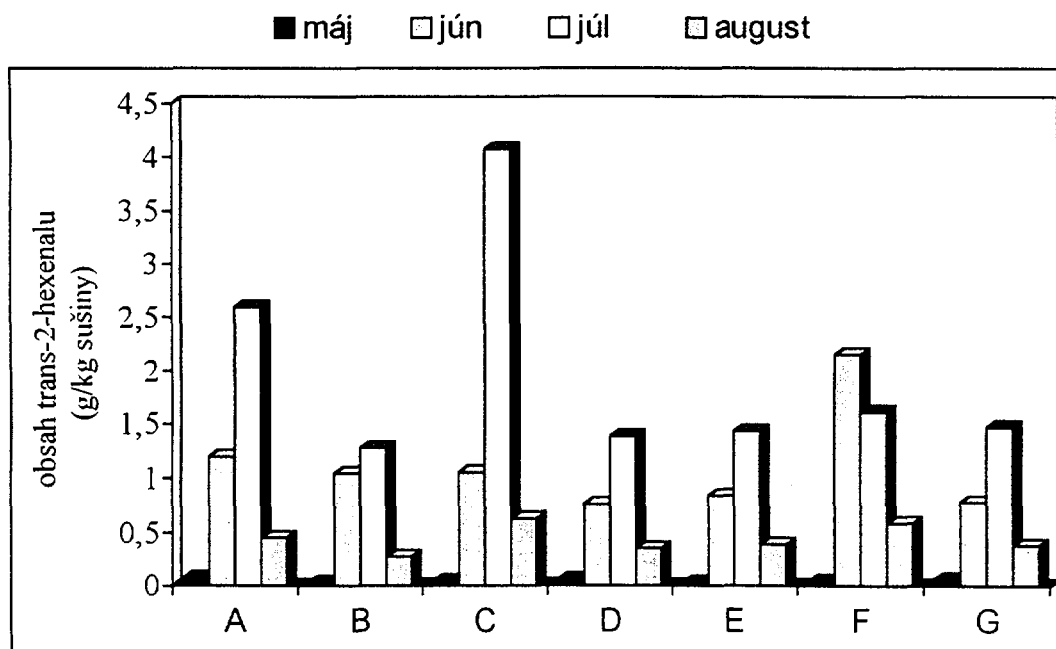
Listy boli zberané v lokalite Modra v priebehu mesiacov máj až august 1994. Po zbere boli uskladnené pri -25 °C. Listy boli extrahované predestilovaným dietyléterom postupom podľa Likens - Nickersona<sup>3</sup> a analyzované metódou GC/MS.

Analýza listového extraktu potvrdila, že dietyléterom sa zo zelenej hmoty viniča extrahujú hexenol, trans - 2 hexenal, cis-3- hexenal, hexanal, limonen, monoterpény a iné prírodné látky.

Najzaujímavejším výsledkom je skutočnosť, že bola potvrdená vegetačná a odrodová podmienenosť produkcie trans -2 hexenalu. Zo získaných výsledkov

vyplýva, že v máji je obsah trans-2 hexenalu najmenší vo všetkých odrodách, postupne však jeho obsah stúpa a diferencuje sa (Obr.1).

Obr.1 Obsah trans 2-hexenalu v 7 odrodách viniča počas 4 mesiacov vegetačného obdobia



Najvyšší obsah trans 2-hexenalu bol zistený v júli, v auguste jeho hodnota opäť klesla. Výnimkou sú listy odrody Bouvierovo hrozno, ktoré má maximum obsahu tohoto aromatického aldehydu v júni. Najvyšší výtťažok trans-2 hexenalu sme získali zo skorých odrôd Irsaj Oliver a Čabianska perla. Poznatok, že obsah trans-2 hexenalu je najvyšší v období, kedy máme k dispozícii veľké množstvo odpadnej biomasy pochádzajúcej z vinohradníckych úprav, je zaujímavý pre prípadné komerčné využitie.

### Literatúra

- 1 RUTTLOFF,H.: Nahrung. 26, 575, (1982)
- 2 GÖTZ-SCHMIDT,E.-M., WENZEL,M., SCHREIER,P.:Lebensm. Wiss. Technol. 19, 152, 1986
- 3 LIKENS,S., NICKERSON,G.: Proc.Amer.Soc.Brew.Chem., 5, 13, (1964)

## Vplyv podmienok a priebehu extrakcie na kvalitu koncentrátov prírodných farbív.

Šilhár, S., Kintlerová, A., Máriássyová, M., Kováč, M.

Výskumný ústav potravinársky, Bratislava

Moderný potravinársky priemysel využíva v súčasnosti rôzne prísady. Pretože farba potravín je obvykle prvým ukazovateľom, ktorý spotrebiteľ posudzuje, tvoria farbivá dôležitú skupinu aditív. Zvýšený záujem zdravotných orgánov a spotrebiteľov o akosť konzumovaných potravín vedie k obmedzovaniu a zákazu niektorých syntetických farbív a zvyšovaniu spotreby prírodných farbív.

Prírodné, najmä rastlinné suroviny, z ktorých sa prírodné farbivá vyrábajú, sa väčšinou nepestujú pre tento účel. Získavanie farbív je nákladné a farbiaca mohutnosť pomerne nízka. Preto je potrebné zdokonaľiť súčasné technologické postupy, ktoré by umožnili získať farbivá v čistejšej forme, stabilnejšie a za prijateľnú cenu, rozšíriť pestovanie rastlín, ktoré plnia v potravinárstve okrem farbiacej aj ďalšie funkcie.

V práci sme sa zamerali na prípravu koncentrátov antokyánových farbív z rôznych zdrojov (baza čierna, arónia čiernoplodá, výlisky modrých kultivarov hrozna a iné) a určenie optimálnych podmienok extrakcie s ohľadom na obsah sprievodných látok. Ich obsah rastie so zvyšujúcou sa koncentráciou etanolu (20–80 %) približne o 8 až 14 % na 1 g antokyánov. Množstvo cukrov nezávisí od koncentrácie použitého etanolu. Obsah organických kyselín a polyfenolov rastie proporcionálne s koncentráciou etanolu. Najviac cukrov sa extrahuje v prvých 10 minútach, organické kyseliny, polyfenoly a antokyány sa extrahujú pomalšie a rovnováha sa ušľahuje po 30 – 180 minútach v závislosti od koncentrácie použitého etanolu.

Aplikácia prírodných koncentrátov je limitovaná obsahom sprievodných látok ( organické kyseliny, sacharidy a polyfenoly). Obchodný koncentrát obsahuje viac ako 75% sušiny. Zloženie finálnych koncentrátov antokyánových farbív je nasledujúce: antokyány 10 - 100 g na kg, cukry 60 - 450 g na kg, organické kyseliny ( ako kyseliny citrónová ) 60 - 450 g na kg, polyfenoly ( ako tanín ) 40 -100 g na kg.

Na základe našich výsledkov možno stanoviť také podmienky extrakcie, ktoré umožňujú výrobu koncentrátov antokyánových farbív s nízkym obsahom sprievodných látok.

## VPLYV KOVOV NA OPTICKÉ VLASTNOSTI POŽÍVATÍN.

Martina Hajšelová, Milan Drdák

Katedra sacharidov a konzervácie potravín, CHTF-STU,  
Ratlinského 9, 812 37 Bratislava

Významnými ukazovateľmi kvality potravín sú ich optické vlastnosti vzhľad a farba. Zmeny farby výrobku, zákal, tvorba precipitátu, často priamo súvisia s interakciou kovových iónov s prítomnými farbivami resp. inými zložkami systému. Najčastejšie vyskytujúce sa ióny kovov v potravinách sú ióny  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Ich pôvod je rôzny. Môžu sa nachádzať v použitej surovine alebo prechádzajú do výrobku v priebehu výroby z technologických zariadení, z použitých obalov. Fungujú ako katalyzátory oxidačno - redukčných reakcií, ako inhibítory niektorých enzýmových reakcií. Sú to chelatačné činidlá s vysokou reaktivitou, ktoré tvoria široké spektrum rôzne sfarbených komplexov s flavonoidnými látkami. Tieto reakcie sú nežiadúce vtedy, keď sa farebný komplex vyzráža, pri nižších koncentráciách (menšie ako  $K_s$ ) sú chelatačné vlastnosti kovov celkom výhodné. Umožňujú im tvoriť pevné komplexy, a tým sa eliminuje ich katalytický účinok na oxidáciu askorbovej kyseliny, súčasne však dochádza k nežiadúcim zmenám farby. Komplexy s kovmi tvoria len tie flavonoidy, ktoré majú aspoň dve elektrónovo - donorové skupiny vo vzájomnej polohe orto. Tieto podmienky splňajú zo skupiny antokyanínov (prírodné farbivá flavonoidového typu)

napr. kyanidíd -glykozidy, delfinidín - glykozidy, petunidín - glykozidy. Ióny  $\text{Cu}^{2+}$  tvoria komplexy aj s malvidín - 3-glukozidom , ktorý nemá 2 viciálne hydroxylové skupiny na benzénovom jadre. Farba vzniknutých chelátov závisí od pH prostredia a od koncentrácie kovového iónu a ligandu. Vo väčšine prípadov sa odlišujú od farby pôvodného pigmentu. Vplyv pH na farbu chelátu je dobre pozorovateľný a spektrofotometricky merateľný napr. v sústavách ovocných štiav borievok alebo čiernych ríbezlí iónov  $\text{Fe}^{3+}$  resp.  $\text{Al}^{3+}$ . Pri  $\text{pH} < 4$  nedochádza k zmene farby ovocných štiav, pri  $\text{pH} > 4$  sa šťava sfarbí na modro. Pri vysokých koncentráciách  $\text{Fe}^{3+}$  iónov ( $0.6 \text{ g/dm}^3$ ) sa tvorí hnedý precipitát<sup>1</sup>. Štúdiom tvorby chelátov Fe s antokyanínmi bolo zistené, že uvedené farebné zmeny sú dôsledkom rôzneho počtu naviazaných molekúl ligandu na centrálny atóm. Napr. kyanidín-3-galakto- zid tvorí s  $\text{Fe}^{3+}$  iónmi v prostredí  $\text{pH} = 2-4$  komplex v pomere 1:1, v rozsahu  $\text{pH} = 4-6$  prevažne komplex 2:1 a v neutrálnom prostredí komplex 3:1. V celom uvedenom rozsahu pH spôsobujú komplexy posun  $\lambda_{\text{max}}$  z 516 na 590 nm.

V súčasnej dobe je snaha využiť stabilizačný účinok  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  na chinoidálnu štruktúru antokyanínov v rozmedzí  $\text{pH} = 3-6$ , čo je bežne vyskytujúce sa pH ovocných džúsov. Stabilizačný účinok týchto iónov sa prejavuje len pri ich nízkych koncentráciách napr.  $\text{Al}^{3+}$  v množstve 200 -400 p.p.m. stabilizuje v priemyselných džúsoch (50% koncentrátu z jahôd, černíc , 9% cukru a ostatné zložky) antokyaníny vytvorením ich stabilného farebného komplexu s rovnakým

absorpčným maximom ako pôvodný roztok. Výsledná farba často nie je žiadaného odtieňa, mení sa na hnedú v dôsledku simultánneho vytvorenia komplexov kov -tanín. Hnednutie počas skladovania, bez precipitácie, zapríčiňujú aj  $\text{Cu}^{2+}$  ióny ( $200 \text{ mg/dm}^3$ ) vo vzorkách ovocných džúsov.  $\text{Cu}^{2+}$  ióny majú deštrukčný účinok aj na ďalšiu skupinu farbív - betakyaníny<sup>2</sup>.

Prídavok  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  iónov k ovocným šťavám spôsobuje vznik tmavomodrých komplexov ťažko rozpustných vo vode<sup>3</sup>. Stabilnejšie ale vodorozpustné modré komplexy s iónmi  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  vznikajú, ak sú v sústave prítomné antokyaníny s acylovaným glukózovým zvyškom v polohe 3 kyselinou kumarovou.

V súčasnosti sa overuje kultivácia rastlinných buniek obsahujúcich antokyaníny a hľadajú sa optimálne podmienky pre ich maximálnu produkciu v bioreaktoroch. Tým sa rozširuje možnosť ich použitia ako bežného potravinárskeho prírodného farbiva a stabilizácia ich farby tvorbou kovových chelátov sa stáva jedným z možných riešení pre prax<sup>4,5</sup>.

#### Literatúra:

- 1.Segal B., Oranescu E.: Fl Obst 4, 45 (1978).
- 2.Lee S., Cho S.: Korean J Food Sci Techn 3, 21 (1989).
- 3.Welvier C., Bendler F., Laugel P.: Deutsch Lebensm Rundschau 9, 80 (1984).
- 4.Mori T., Sakurai M.: J Food Sci 3, 59 (1994).
- 5.Jian-Jiang Z.: Biotechn and Bioeng 5, 44 (1994).

## OBSAHOVÉ LÁTKY PLODŮ SVÍDY DŘÍNU (CORNUS MAS L.).

Jaromír Lachman, Vladimír Pivec

Katedra chemie, Agronomická fakulta, Česká zemědělská  
univerzita, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchbát

Plody dřínu obecného (*Cornus mas* L.) jsou bohaté na vitamín C (26,95-55,90 mg%), volné organické kyseliny, sacharidy, pektiny a anthokyanová barviva a mohou jak svým složením, tak i použitím být cenným ovocem např. pro přípravu džemů, marmelád, kompotů a být tak netradičním a cenným doplňkem běžného sortimentu ovoce. Z tohoto důvodu bylo sledováno složení anthokyanového komplexu plodů dřínu obecného středočeského původu a provedeno srovnání se složením plodů dřínu severoamerické provenience<sup>1, 2</sup>.

Ethanolický extrakt plodů byl podroben TLC na celulosových deskách Macherey-Nagel v řadě vyvíjecích systémů a byl podroben kyselé hydrolýze. Produkty hydrolýzy po separaci na koloně polyamidu byly podrobeny rovněž TLC a PC a kochromatografovány s autentickými preparáty (anthokyanidiny FLUKA Chemie AG Buchs, monosacharidy LACHEMA Brno). Anthokyanové glykosidy i anthokyanidiny získané hydrolýzou byly analyzovány spektrální analýzou v methanolu a ethanolu okyseleném 0,1% HCl na spektrofotometru SPECORD UV VIS Zeiss Jena.

Na chromatogramech bylo nalezeno celkově 5 glykosidů anthokyanové povahy. Po kyselé hydrolýze ve 2M kyselině chlorovodíkové byly nalezeny 3 různé anthokyanidiny, které byly identifikovány jako pelargonidin, kyanidin a delphinidin, jejichž zastoupení v této řadě klesalo.

Z 5 anthokyanů zastoupených na chromatogramech se v největší koncentraci vyskytoval oranžově zbarvený 3-galaktosid pelargonidinu a v menší koncentraci 3-rhamnosylgalaktosid pelargonidinu. Pouze ve stopách se na chromatogramech vyskytoval blíže neurčený triglykosid pelargonidinu. Ve střední koncentraci byl zastoupený 3-galaktosid kyanidinu a ve slabší koncentraci 3-galaktosid delfinidinu, tj. empetrin.

Složení plodů dřínu obecného naší provenience je podobné složení plodů dřínu severoamerického<sup>1,2</sup> jak z hlediska kvalitativního, tak i kvantitativního. Neproklázali jsme 3-rhamnosylgalaktosid kyanidinu, nýbrž jeho možný hydrolytický produkt 3-galaktosid kyanidinu. Na rozdíl od Tamase a Stoleria<sup>3</sup> nebyl v plodech dřínu obecného naší provenience prokázán petunidin ani žádný jiný anthokyanidin.

Dřínky, červené elipsoidní peckovice s nakyslou, příjemně aromatickou dužinou, jsou chutným ovocem, šlechtěným na velkoplodé kultivary ("Děvín", "Titus" - Bojnice) obsahující více askorbové kyseliny (30.33-55.90 mg%), anthokyanových barviv (0,18-0,48%), pektinů (0,97-1,44%), sacharidů (7,97-12,41%) a organických kyselin (1,50-3,35%). Složení červeného anthokyanového komplexu je vhodné pro možné zpracování plodů dřínu obecného v potravinářském průmyslu při přípravě kompotů, džemů, marmelád a jiných produktů a mohou být doplňkovým zdrojem vitamínu C podobně jako je tomu u rakytníku řešetlákového.

## L i t e r a t u r a

1. Du C.T., Francis F.J.: Hort. Science 8, (1), 29 (1973a)
2. Du C.T., Francis F.J.: Phytochemistry 12, (10), 2487 (1973b)
3. Tamas M., Stoleriu S.: Stud. Cercet. Biochim. 19, (1), 113 (1976)

## BIOTÍN V BIOLOGICKOM MATERIÁLI

**Ružena Uherová <sup>a</sup>, Katarína Bušanyová <sup>b</sup>, Milan Daňo <sup>a</sup>, Alena Kráľová <sup>a</sup>**

**a) Katedra sacharidov a konzervácie potravín**

**b) Katedra mikrobiológie, biochémie a biológie**

**Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava**

Biotín sa svojim hydrofilným charakterom zaraďuje medzi vitamíny skupiny B, v prírode sa nachádza voľný, viazaný na lyzín a bielkoviny, alebo vo forme svojich derivátov. Dôležitý je pre svoje uplatnenie v biochemických pochodoch živej bunky, predovšetkým pri karboxylačných reakciách v metabolizme bielkovín, sacharidov a tukov. Uplatňuje sa tiež ako rastový faktor pri proteosyntéze.

Denná potreba biotínu 150 - 300 µg môže byť pokrytá produkciou črevnej mikroflóry. Nedostatok sa prejavuje celkovou únavou, svalovou bolesťou, zvýšením hladiny cukru v krvi, exfoliatívnou dermatitídou a pod., čo môže byť vyvolané sústavnou konzumáciou surového vaječného bielka (dochádza k väzbe biotín - avidín), konzumáciou antibiotík alebo sulfonamidov (likvidácia črevnej mikroflóry).

Dôležité sú práce z oblasti umelej kojeneckej výživy (1), zamerané na nedostatok biotínu a v tejto súvislosti na syndróm náhleho úmrtia kojencov.

Ďalšou, plne nezodpovedanou zostáva otázka metód stanovenia tohoto vitamínu v potravinách. Doteraz neexistuje u nás a ani vo svete jednotný analytický postup. Neoficiálnou referenčnou metódou je stále mikrobiologický test s *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014. Metóda bola pôvodne popísaná W r i g h t o v o u (2), modifikovaná mnohými autormi, napr. Černou (3).

V poslednom období je výskum zameraný na metódy rýchle, dostatočne citlivé a dobre reprodukovateľné. Ide predovšetkým o biošpecifické metódy, konkrétne o aplikáciu metód ELISA a PBA (4).

Z pohľadu zastúpenie biotínu v potravinách je dôležitá otázka využitia viazaných foriem so zvláštnym zameraním na detský organizmus (2).

Cieľom našej práce bolo stanoviť obsah voľného a viazaného biotínu vo vybraných potravinách rastlinného pôvodu, uplatňujúcich sa v detskej výžive, mikrobiologickým testom s *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 (3).

Sledované vzorky boli získané z obchodnej siete. Tak napr. kukuričná instantná kaša obsahovala  $7,50 \pm 0,98 \mu\text{g}$  celkového biotínu /100 g jedlého podielu, z toho koncentrácia biotínu voľného  $2,16 \pm 0,19 \mu\text{g}$  ( 28,80 %), kukuričná kakaová pochúťka  $3,46 \pm 0,52 \mu\text{g}$  celkového biotínu - z toho  $2,67 \pm 0,12 \mu\text{g}$  (77,16 %) biotínu voľného.

Vo vzorkách Corn flakes sme stanovili koncentráciu voľného biotínu  $2,03 \pm 0,18 \mu\text{g}$  a  $2,78 \pm 0,49 \mu\text{g}$  celkového, čo znamená, že voľný biotín tvoril 73,02 % z celkovej koncentrácie.

#### Literatúra:

- 1) Heard G.S., Hood R.L., Johnson A.R.: Med.J. of Australia oct. 1, 305 (1983).
- 2) Knobloch E., Černá-Heyrovská, J.: Fodder Biofactors their methods of determination. Academia, Praha, 317 p. (1979).
- 3) Hozová B., Černá J., Vasková, P.: Potravinárske Vědy, 12, 29 (1994).
- 4) Finglas P.M., Alcock S.A., Morgan M.R.A.: The biospecific Analysis of Vitamins in Food and Biological materials, Elsevier Appl.Sci., London, 492 p. (1992).



- výskytom pozitívne dekarboxylujúcich mikroorganizmov,
- vhodnými podmienkami pre rast mikroorganizmov a pre tvorbu dekarboxyláz.

Preto je potrebné rátať pri biofyzikálnych, chemických, biochemických a mikrobiologických procesoch prebiehajúcich v požívatinách (mäso, ryby, fermentované potraviny) s tvorbou biogénnych amínov. Hoci biogénne amíny ako putrescín, kadeverín, histamín, tyramín a iné sú potrebné pre mnohé rozhodujúce funkcie u ľudí, zvierat, rastlín a mikroorganizmov, spotreba požívatín obsahujúcich vysoké koncentrácie týchto amínov môže vyvolávať nežiadúce účinky (vazoaktívne a psychoaktívne efekty) prejavujúce sa širokým spektrom symptómov<sup>4</sup>.

Na našom pracovisku boli sledované biogénne amíny (kadeverín, putrescín, histamín a tyramín) v rôznych vzorkách požívatín, ich tvorba v procese biokonzervácie zeleniny, ako aj produkcia biogénnych amínov rôznymi kmeňmi mikroorganizmov najčastejšie sa vyskytujúcich v potravinách.

Príjem biogénnych amínov obsiahnutých v potravinách, ktoré neprekračujú dané limity, by za predpokladu normálneho konzumu nemal u zdravých občanov vyvolávať zdravotné potiaže. Iná je však otázka u chorých osôb, ktoré užívajú lieky s inhibičnými účinkami na mono- a diaminooxidázy, kde je potrebné vziať do úvahy zmenený metabolizmus biogénnych amínov, ich možné nahromadenie, čím je daná možnosť vzniku vážnych zdravotných porúch.

Literatúra sa nachádza u autorov.

# POSTAVENIE SKÚŠOBNEHO LABORATÓRIA PRI ZABEZPEČOVANÍ KVALITY POTRAVIN

Ing. Terézia Šinková, CSc. – Ing. Milan Kováč, CSc.  
Výskumný ústav potravinársky, 820 06 Bratislava, Priemyselná 4

Kvalita je slovo, ktoré sa dnes často používa v najrozmanitejších súvislostiach. Pri našej snahe o vstup na spoločný Európsky trh musíme rešpektovať platné smernice vrátane harmonizácie systémov kontroly.

V nadväznosti na rozpracovanie princípov zabezpečovania kvality formou TQM (Total Quality Management) a na prijatie smerníc Európskej únie, ktoré vyžadujú uplatnenie princípov HACCP (Hazard Analysis Critical Control Point) v členských štátoch sa mení postavenie skúšobných laboratórií ako aj náplň a dosah ich aktivít. Ide predovšetkým o laboratóriá orientované na mikrobiologické a chemické analýzy, nezanedbateľný je však aj význam fyzikálnych postupov.

Činnosť laboratória v rámci výrobného procesu sa stáva súčasťou procesu označovaného ako "manažment rizík", musí byť teda orientovaná predovšetkým na sledovanie kritických bodov, významných pre bezpečnosť potravinárskeho výrobku. V nadväznosti na definovanie kritických bodov je to v mnohých prípadoch podmienené určením nových analytických parametrov, ktoré treba sledovať. Dôležité sú pritom spoľahlivé a rýchle informácie, aby bolo možné riziká v kritických bodoch včas zvládnuť.

Najvýznamnejšie sú mikrobiologické riziká, kde je potrebné orientovať sa najmä na rozvoj rýchlych detekčných postupov. Vzhľadom na chemické riziká, ktoré nadväzujú na zvládanie mikrobiologických, je potrebné orientovať sa na minimalizáciu hygienických rizík vyplývajúcich z používania sanitačných prostriedkov. Základným predpokladom správneho pôsobenia spätných informácií je existencia programov trvalého interného zabezpečovania spoľahlivosti výsledkov a účasť laboratórií na programoch AQA (Analytical Quality Assurance).

Nový spôsob činnosti skúšobných laboratórií je nevyhnutným predpokladom pre systémové zabezpečovanie kvality potravinárskych výrobkov a teda aj podmienkou, zabezpečujúcou akceptovanie Slovenskej republiky v medzinárodnom obchode s potravinami.

## ENZÝMY V PEKÁRSKEJ TECHNOLOGII

Kamil Cejpek, katedra chémie FPV UMB, Tajovského 40, 974 01  
Banská Bystrica

Snahy po zrýchlení biotechnologických procesov v pekárskej technológii viedli mnohých výskumníkov k hľadaniu nových látok, vhodných z hľadiska zdravotného, ekonomicky zaujímavých a podľa možnosti z prírodných zdrojov, ktoré výrazne zlepšia kvalitu hotových pekárskych výrobkov. Výskum sa najmä v posledných rokoch orientuje na amylolytické a proteolytické enzýmy, ktorých účinky v zložitom biochemickom systéme, akým je pšeničné, alebo ražné cesto, sú z viacerých hľadísk zaujímavé a v konečnom dôsledku dosť transparentné.

V našej práci sme študovali vplyv niektorých zmien fyzikálno - chemických podmienok systému na aktivitu  $\alpha$ -amylázy, ktorá bola prítomná v rôznych komerčných vylepšujúcich prípravkoch. Spektrofotometrické merania enzymatickej aktivity sme vykonali pri pH v rozsahu 5,6 - 7,8 a teplotách 37°C, 50°C, 70°C. Je známe, že amylázy majú rôznu termostabilitu v závislosti od svojho pôvodu. Najvyššiu majú bakteriálne, ktoré sa inaktivujú až pri teplotách okolo 100°C.

Z hľadiska stability molekúl tvoriacich enzým, je na zmenu teploty prostredia citlivá najmä proteínová časť. Naše pozorovania potvrdili, že aktivita amyláz postupne klesala so zvyšujúcou sa teplotou, ale nemala nulové hodnoty. Z tohoto hľadiska je zaujímavé zistenie o aktivite  $\alpha$  amylázy izolovanej zo striedky chleba, ktorej hodnoty sa pohybovali od 5,51  $\mu$ kat/l do 11,5  $\mu$ kat/l v závislosti od podmienok.

Pri použití vylepšujúcich enzýmových prípravkov je dôležité nepredlžovať doporučené doby pôsobenia. Dosiahne sa lepších kvalitatívnych výsledkov.

## LITERATÚRA:

- ŠÍPAL, Z. a kol.: Biochemie, SPN, Praha, 1992  
MACHOLÁN, L. a kol.: Enzymologie, SPN Praha, 1991  
MÜLLEROVÁ, M., CHROUST, F.: Pečeme moderně, KORA Pardubice, 1993

## THE QUALITY OF ROASTED MEAT FROM FORCE FATTENING MULLARD DUCKS

Janina Wołoszyn, Ewa Przysiężna, Teresa Skrabka-Błotnicka  
Animal Food Technology Department AE, Komandorska 118-120  
53-345 Wrocław, Poland

In Poland as in other countries, the method of force fattening of the Mullard ducks, has been used. The fatty livers and deboned breast meat have been exported to France. There are no data concerning the quality of the meat.

The aim of this work was evaluation of basic chemical composition and sensory profiles of roasted breast and leg meat from force fattened Mullard drakes and ducks.

21 breast and leg portions from 10 and 8 week-old-duck and drake carcasses respectively/15 days force fattening/coming from industrial slaughterhouse were roasted in baking foil at 190°C for 70 min./85°C in the center of a sample/. After cooling they were stored at 4°C for 24h before the examination. The protein content was calculated multiplying by 6,25, the nitrogen content determined with the Kjeltex system, the fat content was determined with the Soxtec system. Moisture was determined by dryer at 105°C. The sensory profiles were established by a panel of 9 trained testers by the Quantitative Descriptive Analysis method (1,2). Shear force was determined with shearometer-1 knife system DS/m nr.84/86 GRAF.

It was found out that the roasted breast muscles of drakes and ducks contained more proteins and less fat than leg muscles/tab.1/. The sensory profiles of all kinds of examined muscles consist of 11 descriptors /fig.1/. The breast muscles were evaluated higher than legs for both sexes. It was due to higher toughness and less tenderness of leg than breast muscles/fig1, tab.1/. There were not significant differences between intensity of individual descriptors caused by sex.

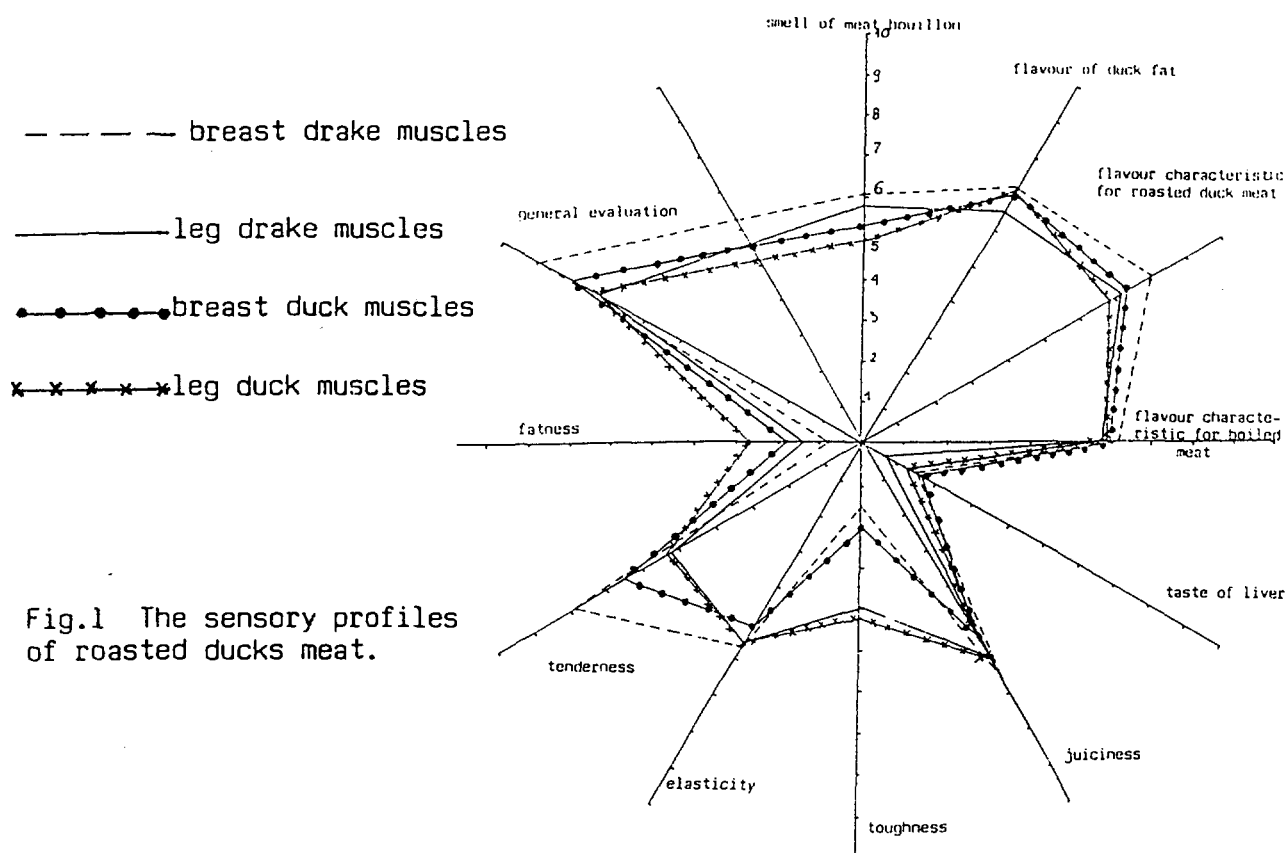


Table 1.

Characteristic of roasted muscles of ducks and drakes.

| Muscles        | Leg       |      |           |      | Breast    |      |           |      |
|----------------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
|                | Drake     |      | Duck      |      | Drake     |      | Duck      |      |
| Parameters     | $\bar{X}$ | SD   | $\bar{X}$ | SD   | $\bar{X}$ | SD   | $\bar{X}$ | SD   |
| Protein(%)     | 29,3      | 2,28 | 32,0      | 1,12 | 32,6      | 0,55 | 34,2      | 0,85 |
| Fat (%)        | 10,2      | 2,18 | 8,2       | 1,42 | 9,4       | 1,55 | 6,9       | 0,95 |
| Moisture (%)   | 57,2      | 2,43 | 60,5      | 0,11 | 57,0      | 1,33 | 58,7      | 1,10 |
| Shear force(N) | 38,6      | 7,63 | 58,3      | 6,06 | 36,8      | 8,09 | 39,8      | 7,56 |

$\bar{X}$  average values  $n=9$  (protein,fat moisture)  $n=21$ (shear force); SD-standard deviation

#### References:

- 1.Stone H.,Sidel J.;Food Technol. 11,24 (1974)
- 2.Stone H.,Sidel J.,Bloomquist M.;Cereal Foods World 10,642 (1980)

## KVALITA BIOPOTRAVIN Z EKOLOGICKÉHO ZEMĚDĚLSTVÍ

Jaroslav Prugar

Výzkumný ústav rostlinné výroby 161 06 Praha 6 - Ruzyně

Pojem kvality v ekologickém zemědělství je poněkud odlišný a definice kvality zahrnuje v sobě hodnotu celého produkčního procesu a systému, ve kterém se odehrává a jímž působí na životní prostředí. Zvýšená pozornost je věnována souvislostem mezi potravou a zdravím, životní aktivitou, odolností organismu atd. Stoupenci ekologických směrů hledají nové způsoby, jak kvalitu zemědělských produktů a potravin z nich vyrobených demonstrovat. Takovými jsou např. některé biologické testy, kdy studiem na zvířatech se porovná jakost krmiv pocházejících z odlišných pěstebných systémů. Při vyjadřování nutriční (výživové) hodnoty máme na mysli převážně pozitivní aspekty, tedy obsah látek příznivě se uplatňujících v lidské výživě, jejich vnitřní skladbu a vzájemné poměry. Při srovnávacích studiích odlišných pěstovatelských technologií bývají po stránce nutriční častěji výše hodnoceny produkty z ekologického zemědělství. V obsahu bílkovin jsou ovšem někdy slabší v důsledku dusíkového defecitu při absenci průmyslových hnojiv, zastoupení nezbytných aminokyselin v nich však naopak bývá lepší.

Z aspektů ekologického zemědělství možno výraznější zlepšení očekávat především v případě jakosti hygienické, vyjadřující zejména stupeň kontaminace produktů cizorodými a ostatními škodlivými látkami. Ekologický způsob pěstování rostlin dává předpoklady k tomu, aby produkty byly méně zatíženy např. toxickými kovy, rezidui pesticidů, mykotoxiny a dusičnany.

Technologická kvalita zahrnuje vhodnost pro různé formy zpracování v průmyslu i v kuchyni. Produkty z ekologického zemědělství se zpravidla vyznačují lepší skladovatelností.

Kvalita biopotravin není dosud nikde ve světě legislativně definována, pochopitelně kromě základního požadavku, že byly vyprodukovány a kontrolovány podle zásad IFOAM. Musí ovšem splňovat limity příslušných jakostních a hygienických norem pro běžné potraviny. Biopotraviny mají ovšem některé specifické vlastnosti odlišující je od produktů vyrobených a zpracovávaných za významné spoluúčasti agrochemikálií a aditiv. Je proto nutné provést analýzu významnosti a funkčnosti obvyklých požadavků na jakost u jednotlivých produktů z ekologického zemědělství a vytvořit nový hodnotící systém s přirozeným požadavkem vyšší účasti smyslových schopností člověka. Převážně malovýrobní způsob získávání distribuce bio-produktů a biopotravin vyžadují v rámci ochrany spotřebitele spolehlivý certifikační a kontrolní systém dodržování podmínek produkce a vymezení standardizace produktů ve srozumitelných ukazatelích.

Problematika jakosti produktů vypěstovaných ekologickými formami zemědělství je nová a bude vyžadovat ještě hodně výzkumné práce, aby se došlo k jednoznačným závěrům. Zájem o řešení úkolů s touto tematikou na našich vysokých školách a vědeckých ústavech naznačuje, že v příštích letech se můžeme těšit na obohacení našich vědomostí z tohoto zajímavého úseku zemědělství.

## HPLC analýza liposolubilných vitamínov v rastlinných olejoch

Salková Z. - Ťažký A.

Výskumný ústav potravinársky, Bratislava

Rastliné oleje a mnohé požívatiny aj s nízkym podielom lipidovej zložky, sú významným zdrojom liposolubilných vitamínov a provitamínov. Ide hlavne o tokoferoly, karotíny a vitamín A v prípade fortifikácie, ktorým sa pripisuje dôležitý význam v súvislosti s prevenciou pred civilizačnými chorobami.

Vitamíny sú chemicky veľmi rozmanité látky, neexistujú medzi nimi žiadne štrukturálne vzťahy. Dôležitým rozlišovacím znakom je ich rozpustnosť vo vode a v tuku. V tuku rozpustné sú veľmi citlivé na rôzne fyzikálno - chemické vplyvy, napr. vzdušný kyslík, teplo, svetlo, čo je dôležité pre ich stabilitu v potravinách, ale tiež rozhodujúce pri ich analytickom stanovení.

Na analýzu liposolubilných vitamínov sú v literatúre uvedené rôzne postupy a metódy ich izolácie a kvantitatívneho stanovenia. V tejto práci na stanovenie jednotlivých derivátov tokoferolov a vitamínu A v kukuričnom klíčkovom a slnečnicovom oleji bola použitá metóda vysokotlakej kvapalinovej chromatografie (HPLC) po ich izolácii z nezmydeliteľného podielu olejov na stĺpci oxidu hlinitého zmesou 5% acetónu v petroléteri a následne 15% acetónu v petroléteri. Eluát po odstránení rozpúšťadla sa rozpustil v etylalkohole a následne sa

použil na kvapalinovo chromatografickú analýzu.

HPLC analýza sa uskutočnila za týchto podmienok:

- kvapalinový chromatograf Philips typ PU 4100 s injektorom Rheodyne 7161 s 20 ul slučkou. .
- UV/VIS detektor typ PU 4100 s variabilnou vlnovou dĺžkou od 190nm - 700 nm.
- integrátor typ PU 4810, posun papiera 0,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Vitamíny - deriváty tokoferolov a vitamínu A boli rozdelené na kolóne Partisil - 10 ODS, 250 mm x 4,6 mm s veľkosťou častíc 10 μm a eluované mobilnou fázou metanol: voda (93:7). Prietok mobilfázy bol 1000 μl.min<sup>-1</sup>, detekcia tokoferolov i vitamínu A pri 298 nm. Kvalitatívne a kvantitatívne vyhodnotenie sa uskutočnilo na základe elučných časov a kalibračných čiar štandardov izomérov tokoferolov a vitamínu A.

Uvedená HPLC metóda v porovnaní s metódami ČSN je spoľahlivejšia, presnejšia a nevyžaduje nedostupné a nestabilné chemikálie ako reakčné činidlá. Umožňuje stanoviť obsah jednotlivých derivátov tokoferolov a súčasne s tokoferolmi je možné pri jednej analýze stanoviť i vitamín A.

## HPLC STANOVENIE ANTIBIOTÍK VO VZORKÁCH POTRAVÍN

P. Kubalec<sup>1</sup>, E. Brandšteterová<sup>1</sup>, A. Bednáriková<sup>2</sup>, Ľ. Macháčková<sup>2</sup>, E. Valentová<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra analytickej chémie CHTF STU , Radlinského 9, 812 37 Bratislava

<sup>2</sup> Inštitút veterinárnej hygieny a ekológie, Tmava

Takmer na celom svete sa zaviedli ako prísada do krmív pre hospodárske zvieratá antibiotiká, ktoré priaznivo vplyvajú na ich zdravotný stav a váhové prírastky. Nesporne priaznivý ekonomický efekt prikrmovania prináša výrazné zdravotno-hygienické problémy. Reziduá antibiotík, resp. ich degradačných produktov sú príčinou vzniku rezistentných mikroorganizmov v organizme zvierat, poklesu ich terapeuticko-účinnosti a rastu rezistencie pri liečbe infekčných ochorení v humánnej medicíne. Cieľom tejto práce bolo vypracovať metodiku na rutinné monitorovanie antibiotík (tetracyklíny, trimetoprim, penicilíny) vo vzorkách potravinového reťazca metódou HPLC pre koncentrácie zodpovedajúce "maximal residual limits" deklarovanými požiadavkami Európskeho spoločenstva.

Na analýzu tetracyklínov (oxytetracyklín, tetracyklín, chlótetracyklín) vo vzorkách mäsa , mlieka a syra sa použila kombinácia HPLC s UV detekciou ( $\lambda = 360$  nm), SPE a MSPD predúpravou. Homogenizovaná vzorka (mäso, syr) sa po extrakcii tlmivým roztokom a centrifugácií prečistovala a zakoncentrovala extrakciou na tuhej fáze (SPE). Extrakčné výťažnosti použitej úpravy boli 65-86 % v rozsahu koncentrácií 100-1000 ng/ml (MRL 100ng/ml). Na stanovenie tetracyklínov v mlieku sa použila metóda "matrix-solid phase dispersion" (MSPD). V tejto metóde sa mlieko priamo vmiešava do sorbentu (C-18), čo umožňuje jeho lepší kontakt s matrixom vzorky a tým účinnejšie odseparovanie sprievodných zložiek od analyzovaných látok. Extrakčné výťažnosti tejto metódy (89-93 %) sú výrazne vyššie v porovnaní s SPE (okolo 65 %) a napriek vyššej medzi detekcie (nemožnosť zakoncentrovania vzorky) sa doporučila pre stanovenie tetracyklínov v mlieku.

Na stanovenie trimetoprimu vo vzorkách mäsa a mlieka sa takisto použila kombinácia SPE-HPLC. V tomto stanovení sa využili výhody DAD detekcie (detekcia pri  $\lambda = 229$  a  $280$  nm). V rozsahu koncentrácií 25-100 ng/ml (MRL 50 ng/ml) sa dosiahla výťažnosť 60-65 % (mlieko) a 85 -95 % (mäso).

Skupina vybraných syntetických penicilínov (oxacilín, cloxacilín, dicloxacilín) sa analyzovali metódou HPLC s predkolónovou derivatizáciou a gradientovou elúciou. Na SPE predseparačnú úpravu homogenizovaných vzoriek (mäso, mlieko, syr) sa použili predkolónky s trifunkcionálnym sorbentom s vyšším obsahom uhlíka ( $>17,5$  %). Predkolónová derivatizácia chloridom ortuťnatým v prítomnosti imidazolu za zvýšenej teploty umožnila UV detekciu pri  $\lambda = 345$  nm ( $\lambda > 229$  nm pre nederivatizovanú formu penicilínov), čo výrazne znížilo interferenciu so sprievodnými zložkami matrixu vzorky. Výťažnosti použitej predseparačnej úpravy boli okolo 90 % pre koncentrácie blízke MRL vo vzorkách mäsa a syra ( MRL 300 ng/ml) a okolo 85 % pre rozsah koncentrácií 30-100 ng/ml penicilínov vo vzorkách mlieka (MRL 30 ng/ml).

- [1] S.A.Barker, A.R.Long: J.Assoc.Off.Chem. 72(4) (1989) 848-854.
- [2] A.R.Long, L.C.Hsieh, M.S.Maebrough, C.S.Short, S.A.Barker: J.Assoc.Off.Chem. 73(3) (1990) 379-384.
- [3] S.A.Barker, C.C.Walker: J.Chromatogr. 624 (1990) 195-209.
- [4] B.Wiese, K.Martin: J.Pharm.Biomed.Anal. 7(1) (1989) 67-78.
- [5] J.O.Boison, C.D.Salisbury, W.Chan, J.D.McNeil: J.Assoc.Off.Chem. 74(3) (1991) 497-501.

## Aplikácie gélovej chromatografie a elektroforézy pri štúdiu alergénov strukovín.

KRKOŠKOVÁ, B. - PAULEN, A.

Výskumný ústav potravinárky, Bratislava, Priemyselná 4

Počet alergických ochorení má v celosvetovom merítku stupajúci trend. Na tomto stave sa v stále väčšej miere podieľajú potravinové alergény. Cieľom našej práce je rozvoj objektívnych metód detekcie potenciálnych alergénov v potravinách rastlinného pôvodu.

Prevažnú časť rastlinných alergénov tvoria látky bielkovinovej povahy. Prevažne sú to proteíny alebo glykoproteíny s molekulovou hmotnosťou od  $10^4$  do  $10^5$  daltonov. Semená strukovín, ktoré sú bohatým zdrojom bielkovín, obsahujú tiež "antinutričné bielkoviny" s alergickým účinkom. Technologickou úpravou možno znížiť alergenicitu elimináciou príslušnej bielkovinovej frakcie, resp. jej chemickou/enzymatickou modifikáciou.

Gélová chromatografia a elektroforéza sú vhodné metódy na sledovanie skladby bielkovín. Sú určené na frakcionovanie bielkovinového komplexu na jednotlivé skupiny bielkovín a zisťovanie prítomnosti molekúl určitej molekulovej hmotnosti. Voľbou typu gélu, resp. podľa použitého potenciálového rozdielu sa dá bližšie špecifikovať rozsah merania.

Pri gélovej chromatografii sa rozsah merania mení výberom stacionárnej fázy a podmienkou delenia je iba rozpustnosť bielkoviny v elučnom činidle.

Z elektroforetických postupov sa pre analýzu bielkovín najčastejšie aplikuje metóda SDS-PAGE, kde delenie ovplyvňuje okrem hustoty gélu tiež potenciálny rozdiel, ktorý je hnacou silou delenia. Podmienkou delenia nie je iba rozpustnosť, ale aj prítomnosť elektrického náboja bielkoviny.

Vo Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave sa rieši problematika sledovania alergénov v potravinách. Rozpracovávajú sa postupy aplikácie gélovej chromatografie a SDS-PAGE elektroforézy na sledovanie bielkovinových frakcií, resp. ich derivátov po technologickej úprave za účelom zníženia alergenicity. Iné chromatografické techniky, napr. iónomeničová a afinitná chromatografia, sa používajú pri izolácii a čistení alergénov.

Chromatograficky sa analyzovali vzorky zrnín, resp. bielkovinových prípravkov (vitálny pšeničný lepok, kukuričný glutén). V súčasnosti sa pozornosť sústreďuje na strukoviny (najmä hrach, sóju a šošovicu) a z nich pripravené bielkovinové koncentráty. Postupy gélovej chromatografie sa aplikujú na rozdelenie bielkovinového koncentrátu na jednotlivé skupiny bielkovín, resp. na oddelenie albumínovej frakcie. Albumínová frakcia obsahuje väčšinu "antinutričných bielkovín" s alergickým účinkom.

SDS-PAGE elektroforéza sa aplikuje na podrobnejšie štúdium albumínovej frakcie. Táto frakcia vykazuje v prípade hrachu dve hlavné polypeptidové skupiny a veľký počet ďalších zlúčenín, ktoré sú prítomné v relatívne malých množstvách. Medzi tieto zlúčeniny patria aj trypsínové inhibítory, lektíny a ďalšie alergény. Elektroforetická metóda umožňuje zistenie ich prítomnosti, resp. ich elimináciu cielenou technologicou úpravou.

**ŠTÚDIUM PODMIENOK ÚCHOVY VYBRANÝCH DRUHOV ZELENINY  
V PLASTOVÝCH OBALOCH**

**Igor Mráz<sup>a</sup>, Eliška Šimeková<sup>a</sup>, Milan Drdák<sup>b</sup>**

a/ LIKO Výskumný ústav, Miletičova 23, 820 06 Bratislava 26,

b/ Katedra sacharidov a potravín CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

Plastové obaly nachádzajú stále širšie využitie v potravinárstve, a to aj na balenie konzervárenských produktov. Uplatňujú sa najmä progresívne postupy úchovy zeleniny a ďalších výrobkov v spotrebiteľských obaloch bez chemických konzervačných látok s využitím kombinovaných metód konzervácie, ktorých účelom je obmedzenie použitia silných fyzikálnych zákrokov, najmä termosterilizácie.

V oblasti netradičných postupov úchovy potravín je vo svete venovaná značná pozornosť baleniu očistenej koreňovej a inej zeleniny. Preto sme sa vo VÚ LIKO zaoberali štúdiom podmienok úchovy niektorých druhov zeleniny v plastových obaloch, pričom samotný vývoj nových technológií spracovania a balenia zeleniny sme rozdelili do 2 skupín:

- výrobky s údržnosťou 14 dní až 6 týždňov,
- výrobky s údržnosťou 3 až 6 mesiacov.

Ako suroviny sme pre štúdium podmienok úchovy použili nasledovné druhy zeleniny: mrkvu, zeler, kapustu, červenú kapustu, zelenú papriku, cibuľu a ich rôzne zmesi.

Vyvinuli sme spôsob ošetrenia zeleniny pred balením, pričom sme odskúšali spolu 95 vzoriek. Počas vývoja technológie sme študovali správanie sa suroviny v obale, konkrétne sme sledovali predýchavanie a tvorbu plynov stanovením obsahu N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> plynovou chromatografiou, ako aj zmeny niektorých fyzikálno-chemických parametrov ( pH, obsah vlhkosti, a pod.).

Z výsledkov vyplynulo, že pri zvyšovaní údržnosti týchto produktov sa musí zohľadniť:

1. Charakter daného produktu, na základe ktorého sa zvolí primárne ošetrovanie (inaktivácia enzýmov a zníženie počiatočného počtu mikroorganizmov)
2. Výber vhodného typu obalu a obalového materiálu, ako aj spôsobu balenia:
  - v bežnej atmosfére
  - v modifikovanej atmosfére
  - vákuové balenie
3. Výber vhodného pomeru plynov pri balení v modifikovanej atmosfére ( M A P )
4. Skladovacie podmienky hotového produktu.

Počas skladovania vzoriek dochádzalo u zeleniny k predýchaniu cukrov. Obsah CO<sub>2</sub> vykazoval nárast v prvých troch dňoch skladovania a potom následný pokles počas ďalších 8 až 10 dní. Pri ďalšom výraznom náraste obsahu CO<sub>2</sub> už dochádzalo k začiatku nežiadúcich senzorických zmien.

V niektorých prípadoch nevhodne zvolený obalový materiál spôsobuje problémy. Napr. materiál nepriepustný pre plyny spôsobí nedostatočnú výmenu respiračného plynu, čím sa vytvorí nevhodná koncentrácia určitých plynov v obale vzhľadom k povahe baleného produktu. Tieto procesy sú výrazne ovplyvnené tiež odrodou, stupňom zrelosti, teplotou, relatívnou vlhkosťou a veľkosťou povrchu ošetrenej zeleniny.

## PRIEPUSTNOSŤ KYSLÍKA A VODNÝCH PÁR CEZ POLYMÉRNE FÓLIE

Peter ŠIMON, Kristína VAJDOVÁ a Igor MRÁZ<sup>a</sup>

Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

<sup>a</sup>Výskumný ústav LIKO, Miletičova 23, 820 06 Bratislava

Na výrobu obalov sa spotrebuje asi 30-35% celkového objemu vyrobených plastických materiálov. Potravinársky priemysel je najdôležitejšou oblasťou pre použitie plastových obalov najrôznejších druhov. V súvislosti s predpokladom ich širšieho použitia u nás sme študovali bariérové vlastnosti - priepustnosť vodných pár a kyslíka - niektorých obalov.

Na stanovenie priepustnosti kyslíka sme skonštruovali zariadenie podľa normy STN 64 0115 *Stanovenie priepustnosti plastov a gumy pre plyny metódou konštantného objemu*. Priepustnosť  $P$  sa vypočíta podľa nasledovného vzťahu:

$$P = \frac{\rho g V_0 T_n}{p_n T A \Delta p} \left( \frac{h}{t} \right)$$

kde  $\rho$  je hustota dibutylftalátu,  $g$  je gravitačné zrýchlenie,  $V_0$  je voľný objem aparatury,  $T_n$  a  $p_n$  sú 298 K a 101325 Pa,  $T$  je teplota pri ktorej meranie prebiehalo,  $A$  je plocha cez ktorú plyn difunduje,  $\Delta p$  je pretlak kyslíka v aparátúre (0.5-1 MPa). Veličina  $(h/t)$  je smernica priamkovej časti závislosti výšky stĺpca dibutylftalátu v ramene manometra od času. Priepustnosť kyslíka bola meraná pre teplotu laboratória (22 °C).

Stanovenie priepustnosti vodných pár bolo robené v exsikátore, naspodu ktorého bola naliata voda. Medzi veko a spodnú časť exsikátora bola umiestnená študovaná fólia, tesnosť bola zabezpečená namazaním zábrusovým tukom. Vo veku exsikátora nad fóliou bola uchytená navažovačka s  $P_2O_5$ , ktorý zachytával vodné pary predifundované cez fóliu. Priepustnosť vodných pár  $W$  bola vypočítaná podľa vzťahu

$$W = \frac{m_t - m_0}{St}$$

kde  $m_0$  a  $m_t$  sú hmotnosti  $P_2O_5$  pred meraním a po ňom,  $S$  je plocha vzorky a  $t$  je trvanie experimentu. Priepustnosť vodných pár bola meraná pri teplote laboratória, pre niektoré fólie bola zmeraná aj závislosť priepustnosti od teploty.

Výsledky meraní priepustnosti kyslíka sú uvedené v tabuľke:

| vzorka        | zloženie           | $P[\text{dm}^3/(\text{m}^2 \text{ MPa deň})]$ |
|---------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| Fatranex 2641 | LDPE/HV/PA/HV/LDPE | 1.05                                          |
| Fatranex 2642 | PA/HV/PA/HV/LDPE   | 0.52                                          |
| Fatranex 2643 | LDPE/HV/PA/HV/ion  | 1.92                                          |
| Fatranex 2644 | PA/HV/PA/HV/ion    | 0.68                                          |
| PE            | LDPE               | 20.3                                          |
| PE s tlačou   | LDPE               | 21.7                                          |
| GB            | PET                | 0.42                                          |
| Rolle 9       | PE/HV/EVOH/HV/PE   | 0.43                                          |
| Tatren PP-500 | PP/PET/PP          | 3.18                                          |

V nasledujúcej tabuľke sú zosumarizované výsledky niektorých meraní priepustnosti vodných pár:

| vzorka        | zloženie           | $W[\text{g}/(\text{m}^2 \text{ deň})]$ |
|---------------|--------------------|----------------------------------------|
| Fatranex 2641 | LDPE/HV/PA/HV/LDPE | 0.54                                   |
| Fatranex 2642 | LDPE/HV/PA/HV/ion  | 0.62                                   |
| Fatranex 2643 | LDPE/HV/PA/HV/ion  | 0.69                                   |
| Fatranex 2644 | PA/HV/PA/HV/ion    | 1.45                                   |
| PE            | LDPE               | 0.93                                   |
| PE s tlačou   | LDPE               | 0.85                                   |
| GB            | PET                | 2.47                                   |

Z tabuliek vidno, že v súlade s literárnymi údajmi majú najnižšiu priepustnosť pre kyslík materiály obsahujúce polyetyléntereftalát (fólia GB) a polyamid (fólie Fatranex). Priepustnosť kyslíka u materiálov na báze čistých polyolefinov je vysoká.

Čo sa týka priepustnosti vody, zo študovaných fólií najvyššiu bariéru proti difúzii vodných pár vykazujú polyolefíny. Štúdium teplotnej závislosti priepustnosti vodných pár od teploty pre PP a LDPE fólie ukázalo, že v rozsahu teplôt 20-50 °C možno závislosť  $W$  od teploty uspokojivo popísať Arrheniovou rovnicou.

**PRODUKCIA ANTIMIKROBIÁLNYCH METABOLITOV  
BAKTÉRIAMI MLIEČNEHO KVASENIA**

Ing. E. Kolesárová, CSc. – Doc. Ing. Ľ. Polívka, CSc. –  
Ing. Ľ. Čípelová – Ing. Z. Samek  
VÚP Biocentrum Modra

V súvislosti s neustále rastúcim počtom ochorení z potravín a intoxikácií vystupuje v súčasnosti do popredia problematika znižovania kontaminácie potravín prírodnými antimikrobiálnymi látkami. Ideálnou možnosťou riešenia tohto problému je používanie baktérií mliečneho kvasenia a ich metabolitov. Uvedené mikroorganizmy produkujú celý rad metabolitov (organické kyseliny, peroxid vodíka, enzýmy, reuterin, diacetyl, mastné kyseliny, bakteriocíny), ktoré sa aplikujú do potravín v závislosti od druhu a spôsobu spracovania samostatne alebo v kombinácii, prípadne vo forme ochrannej kultúry so selektovanou produkciou žiadaného metabolitu.

V našej práci sme sa zamerali na produkciu bakteriocínov baktériami mliečneho kvasenia. Sú to látky bielkovinovej povahy s baktericídny účinkom, ktorých produkcia je zväčša viazaná na plazmid. Vlastnosti a antimikrobiálne spektrum bakteriocínov závisia od ich štruktúry. Najperspektívnejšie využitie majú peptidové bakteriocíny s veľkosťou molekuly do 10 kDa, ktoré neobsahujú cudzie aminokyseliny, sú tepelne stabilné a majú stredné až široké spektrum účinku.

Testovali sme niekoľko desiatok kmeňov baktérií zo Zbierky mikroorganizmov VÚP v Modre. Jedná sa o kmene komerčne využívané, ako aj o kmene novo izolované z mäsa. Prítomnosť bakteriocínu sa indikovala v odstredenom médiu s upraveným pH difúznou metódou na papierových krúžkoch. Ako indikačný kmeň sa používal taxonomicky príbuzný mikroorganizmus bac-imm-. V prípade pozitívnej odozvy sa testovalo plazmidové pozadie elektroforézou na agarózovom géli.

Výsledky boli porovnané s produkciou bakteriocínov so známym spektrom účinku, ktoré boli kultivované a čiastočne zakoncentrované v našich podmienkach. Jedná sa o kmene *Lactobacillus plantarum* C11, ktorý produkuje plantaricin A a *Pediococcus pentosaceus* FBB61, ktorý produkuje pediocín A.

V screeningu producentov bakteriocínov sa bude ďalej pokračovať smerom ku kmeňu, vhodnému pre aplikáciu v potravinárskych výrobách.

# SLEDOVANIE TVORBY ORGANICKÝCH KYSELÍN PRI RIADENEJ FERMENTÁCII ZELENINY

J.Karovičová <sup>1</sup>, M.Drdák <sup>1</sup>, J.Polonský <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra sacharidov a konzervácie potravín ChTF STU,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

<sup>2</sup> Katedra analytickej chémie ChTF STU Bratislava

Výroba mliečne fermentovaných výrobkov na báze rastlinných surovín má u nás dlhú tradíciu. Oľubu u spotrebiteľov získavajú mliečne fermentované zeleninové šľavy, ktoré sa vyrábajú najmä z bielej hlávkovej kapusty, cvikly, mrkvy, zeleru, paradajok (1). Sortiment druhov zeleniny určenej na fermentačné spracovanie sa stále rozširuje a spracovávajú sa buď samostatne, v zmesi alebo s prídavkom iných rastlinných druhov. Takéto fermentované zeleninové šľavy predstavujú zmenu v sortimente nápojov a pre svoju nutritívnu hodnotu, vysoký obsah vitamínov a minerálnych látok ich oľuba stúpa.

Pri mliečnom kvasení sa za rozhodujúci činiteľ pre konzervovanie považuje produkcia kyseliny mliečnej baktériami mliečneho kvasenia. Mliečne baktérie majú potraviny urobiť trvanlivými a zlepšiť ich chuť a zachovať výživovo-fyziologickú a zdravotnú hodnotu fermentačných produktov. Mliečne baktérie sú schopné produkovať kyselinu mliečnu len do určitej koncentrácie, ktorá stačí na konzervovanie. Nutným predpokladom jej praktickej účinnosti

je preto súčasný vznik určitého množstva kyseliny octovej, etanolu, antibiotík a iných kyselín (2). Na výrobu štiav sa využíva buď spontánne kvasenie, alebo cielené očkovanie vybranými a odskúšanými kultúrami mikroorganizmov. Výrobcovia vyžadujú také kultúry mikroorganizmov, ktoré zosilňujú arómu a umožňujú dosiahnuť rýchly pokles pH štiav.

V práci sme sa sústredili na sledovanie tvorby kyseliny mliečnej a octovej, prípadnej aj na obsah kyseliny citrónovej, jantárovej, propiónovej, fosforečnej, maslovej vo vzorkách fermentovanej kapusty, zmesi mrkvovej a kapustovej šťavy, karotky, papriky kapilárnou izotachoforézou po 7 dňoch fermentácie (3). Vo vybraných vzorkách zmesi mrkvovej a kapustovej šťavy, ktorá bola naočkovaná jednotlivo mikroorganizmami *Lactobacillus plantarum* 189/86, *L. plantarum* 190/86 a 237/86 sme robili analýzu tvorby kyseliny mliečnej a octovej po 40, 64, 136, 184 a 236 hodinách fermentácie. Zo získaných výsledkov sme odporučili pre ďalšie fermentačné pokusy mikroorganizmus *Lactobacillus plantarum* 189/86.

#### Literatúra

- (1) LIEPE, H.U. - JUNKER, M.: Ind. Obst - u. Gemuseverw. 63, 1978, 349.
- (2) KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. Praha, SNTL 1980.
- (3) KAROVIČOVÁ, J. - DRDÁK, M. - POLONSKÝ, J.: Potravná Věda, 12, 1994, 105.

# SLEDOVANIE ZMIEN VYBRANÝCH UKAZOVATEĽOV POČAS MLIEČNEJ FERMENTÁCIE

Eva Hybenová, Milan Drdák, Mária Hozzová

Katedra sacharidov a konzervácie potravín CHTF STU,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Obľuba zeleninových štiav neustále stúpa vďaka vysokému obsahu vitamínov a minerálnych látok. Produkcia fermentovaných zeleninových štiav nie je možná bez pôsobenia mikroorganizmov. Pri výrobe fermentovaných zeleninových štiav možno použiť buď spontánne kvasenie, alebo kvasenie pomocou vybraných a overených kultúr mikroorganizmov<sup>1,2,3</sup>. Pri "riadenom kvasení" za použitia definovaných mikroorganizmov, t.j. pri použití tzv. "štartovacej" kultúry sa skúma, do akej miery sa v ľudskom organizme zhodnocujú D(-) a L(+)-izoméry kyseliny mliečnej a ďalej to, ktoré kmene mliečnych baktérií sú pre kvasenie najvhodnejšie<sup>1</sup>.

V príspevku sa zaoberáme výrobou zeleninových fermentovaných štiav. Otestovali sme 3 kmene rodu *Lactobacillus* izolované zo zelených paradajok. Tieto kultúry mliečnych baktérií sme inokulovali do vhodne upravenej kapustovo-mrkvovej šťavy. Množstvo naočkovaných baktérií v 1 ml šťavy bolo cca.  $10^4$ . Kvasenie prebiehalo 7 dní pri 22°C. Z vybraných ukazovateľov sme sledovali: pH, titračná kyslosť, redukujúce cukry, dusitany a dusičnany.

Izolované kmene a ich vlastnosti sme porovnali s predtým testovanými mikroorganizmami<sup>4</sup> a opätovne špecifikovali možnosti ich využitia pre jednotlivé suroviny v nadväznosti na ich chemické zloženie ako aj vzhľadom na špecifické požiadavky na finálny produkt po mliečnej fermentácii.

#### Literatúra:

- 1.Kardos E.: Fl. Obst 2, 488 (1975).
- 2.Fleming H.P., McFeeters R.F.: Food Technol. 1, 84 (1981).
- 3.Binnig R.:Fl. Obst 39, 204 (1982).
- 4.Hybenová E., Drdák M., Guoth R., Gracák J.: Z Lebensm Unters Forsch 200 (1995).

## Dezinfekčná účinnosť nových integrovaných sanitačných prostriedkov

(Ružičková, A., Polívka, E., Šilhár, S.)

Výskumný ústav potravinársky, Kostolná 7, Modra

V súčasnej dobe sa neustále zvyšujú požiadavky na akosť potravinárskych výrobkov. Konzervačné a pasterizačné postupy v potravinárskych technológiách sú čím ďalej tým viac obmedzované požiadavkami na potravinársky výrobok vyrobený "prírodným" spôsobom, označovaný ako "natural product".

Keďže do úvahy túto novú skutočnosť charakter surovín a samotné technológie spracovania možno konštatovať, že riziko mikrobiálnej kontaminácie je mimoriadne vysoké. Je mu treba čeliť nielen optimálnou kontrolou vstupných surovín, dobrou a spoľahlivou technikou a dodržiavaním technologických parametrov, ale aj účinnými sanitačnými a hygienickými opatreniami.

Čistenie a dezinfekcia je neoddeliteľnou časťou každého výrobného procesu a presné rozpisy čistiacich a dezinfekčných postupov musia byť podstatnou súčasťou výrobného konceptu.

Základným predpokladom úspešnosti sanitačných postupov je správna voľba a aplikácia vhodných čistiacich a dezinfekčných prostriedkov a optimalizácia faktorov, ktoré principiálne výsledný efekt ovplyvňujú - najmä množstvo prípravku, teplota a čas. Principiálne by mala dezinfekcia nadväzovať na čistiaci proces, pričom kvalita čistiaceho procesu ovplyvňuje proces dezinfekcie. To sa týka najmä sanitácie výrobných zariadení, strojov, rozvádzačov systémov. Avšak u väčších plôch, povrchov a výrobných priestorov je možné čistenie a dezinfekciu realizovať v jednej etape. K tomuto účelu sú vhodné čistiace prostriedky s dezinfekčným

účinkom. Vývoj takýchto prostriedkov smeruje k ich maximálnej účinnosti a hospodárnosti pre používateľa s minimálnou záťažou životného prostredia.

V práci sa testovali mikrobicídne účinky preparátov vyvinutých firmou Tatrachema, v. d. Trnava a firmou Langchemie (Rakúsko).

Jedná sa o preparáty pod názvom ANTIBACTERIC P, ANTIBACTERIC Z, ANTIBACTERIC UNI, LC 1082 a LC 1124. Hodnotenie účinku všetkých preparátov sme robili na vytipovaných potravinárskych kontaminantoch, ktoré sa vyskytujú takmer vo všetkých prevádzkach.

Počiatočná koncentrácia buniek bola vysoká,  $10^6$  -  $10^7$  buniek v 1 ml. Táto koncentrácia však môže v prevádzkových podmienkach nastať pri nedôslednej sanitácii, keď sa vytvorí tzv. hniezda, silné zdroje znečistenia. V práci sme zvolili prídavok doporučenej dávky, doporučenej koncentrácie a sledovali sme aj účinok polovičnej doporučenej dávky pri rozličných aplikačných teplotách a časoch. Sledovanie vplyvov rôznych teplôt pri aplikácii dezinfekčných prostriedkov, tak ako boli určené, je v prevádzkových podmienkach reálne. Výsledky sú dokumentované v tabuľkách.

## Extrakty prírodných horkých látok pre potravinárstvo

(Baxa, S. - Šilhár, S. - Kováč, M. - Danišová, C.)

Výskumný ústav potravinársky, Bratislava

Súčasnú aktivitu vo výskume potravinárskych aditív principiálne smerujú do dvoch oblastí:

- skúmanie dôsledkov používania už známych syntetických aditív a vývoj nových, s ohľadom na najnovšie poznatky a požiadavky humánnej medicíny a výživy
- podrobnejšie skúmanie vlastností vybraných prírodných látok ako potencionálnych aditív a ich nové aplikácie.

Zo skupiny senzoricky aktívnych látok je prevažná časť pozornosti venovaná farbivám a arómam, menej už texturotvorným látkam a látkam korigujúcim chuťové vlastnosti potravín. V skupine chuťovoaktívnych látok bola a je najmenšia pozornosť venovaná látkam vyvolávajúcim vnem horkej chuti - čo vyplýva zo skutočnosti, že horkosť je historicky považovaná za prirodzený indikátor nepožiteľnosti, resp. toxicity potraviny a faktu, že vzhľadom na rozsiahle množstvo druhov potravín je iba málo populárnych vďaka svojej horkej chuti.

Napriek tomu sme presvedčení, že skúmanie vlastností látok horkej chuti a možnosti ich aplikácie má svoj nezastupiteľný význam v oblasti výskumu a využitia aditívnych látok.

Základnými surovinami pre aditíva horkej chuti sú zvyčajne extrakty z rôznych bylín, korení a prípadne drôg.

Drogy využívané na získavanie horkých korigens zvyčajne bývajú liečivé rastliny, takže okrem úpravy chuti je možné preukázať aj iné pozitívne dôsledky ich aplikácie - napr. zvýšenie produkcie tráviacich štiav a tonizujúce účinky u konzumenta.

Dominantnou oblasťou použitia horkých aditív (mimo výroby alkoholických nápojov) je výroba nealkoholických nápojov. V súčasnosti sa na tento účel využíva prakticky iba úzka skupina látok, reprezentovaných horkými kyselinami chmeľu, chinínom, quassínom, horkými látkami citrusov (naringín a neohesperidín) a kofeínom. Použitie týchto látok je limitované buď hygienickými predpismi alebo nevyhovujúcimi technologickými vlastnosťami týchto aditív.

V našej práci sa zameriavame na overenie moderných postupov pri získavaní a purifikácii horkých látok čakanky a ich využitie v potravinárskej praxi a na odskúšanie použitia horčiny bazy chabzdovej. Výber týchto dvoch rastlín bol ovplyvnený dlhodobou tradíciou

používania týchto rastlín pre humánne účely a snahou dosiahnuť komplexné spracovanie týchto rastlinných zdrojov.

U čakanky sa zameriavame na stanovenie optimálnych podmienok získania horkých látok ako vedľajšieho produktu vzhľadom na hlavné využitie tejto rastliny ako zdroja inulínu; u bazy chabzdovej je naša pozornosť zameraná na izoláciu a identifikáciu neznámej horčiny, pričom podľa našich doterajších poznatkov je možné počítať s potencionálnym využitím chabzdy ako významného zdroja antokyánových farbív.

## RETENCE NĚKTERÝCH VITAMINŮ A MINERÁLNÍCH LÁTEK V LUŠTĚNINÁCH V ZÁVISLOSTI NA DRUHU KULINÁRNÍ ÚPRAVY

Eva Mašková, Jana Rysová, Vlasta Fiedlerová, Marie Holasová

Výzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová 7, 102 31 Praha 10 - Hostivař

Luštěniny jsou velmi dobrým zdrojem nejen základních živin, ale i vitaminů a minerálních látek. V průběhu kulinárního zpracování však dochází k různým ztrátám těchto nutričních faktorů, které závisí jak na druhu luštěniny, tak na způsobu přípravy.

V práci byla sledována retence thiaminu, riboflavinu, vitaminu B<sub>6</sub>, niacinu, celkových tokoferolů a minerálních látek ( K, Ca, Mg, P, Fe, Cu, Zn) při kulinární úpravě čočky, fazolí, hrachu a soje. Práce byla zaměřena jak na tradiční způsoby úpravy ( klasické vaření a vaření v tlakovém hrnci ), tak i na mikrovlnný ohřev. Hodnoty retencí byly vypočteny na základě hmotnostní bilance a vztaženy na obsah jednotlivých faktorů v původní syrové luštěnině - true nutrient retention <sup>1</sup>.

Bylo zjištěno, že většina nutričních faktorů má nejvyšší retenci při kulinárních úpravách čočky, v níž dochází jen k minimálním poklesům sledovaných faktorů i při mikrovlnné úpravě. U ostatních druhů luštěnin se jeví naopak mikrovlnná úprava jako nejméně vhodná vzhledem ke ztrátám sledovaných faktorů. Největší ztráty nutričních faktorů po všech kulinárních úpravách byly shledány u soje, což je dáno nutností jejího dlouhodobého namáčení i nutné delší doby varu. Retence thiaminu a riboflavinu po kulinárních úpravách byla nejnižší u soje ( 32 % ) resp. 72 %.

Vitamin B<sub>6</sub> byl stabilní při kulinární úpravě čočky, nejnižší retence ( 53 % ) byla zjištěna opět při vaření soje. Pokles retence niacinu v některých případech až pod 50 % je způsoben převážně vyluhováním do vývaru. Retence celkových tokoferolů po kulinárních úpravách nikdy neklesla pod 88 %. Pokles retence minerálních látek až na 67 % způsobený vyluhováním do varné vody byl zjištěn u K, Zn a P, v některých případech u Fe a Cu.

#### Literatura :

1. Murphy E.W., Criner P.E., Gray B.C. : J.Agric. Food Chem. 23, 1153 ( 1975 ).

## Kyslá hydrolýza inulínu.

ZDENO SAMEK-STANISLAV ŠILHÁR-LUDOVÍT POLÍVKA

Výskumný ústav potravinársky, Kostolná 7, Modra

### Anotácia:

Vysoký príjem tukov a sacharidov v strave a znížená spotreba vlákniny potravy vedie k rade vážnych onemocnení - nemoc srdca, rakovinu, obezitu, diabetes a pod. Z toho dôvodu boli vyvinuté a ďalej sa vyvíjajú nové alternatívne náhražky tukov a sacharidov hlavne na báze prírodných zdrojov.

Jedným takým významným zdrojom náhrady tuku a sacharózy je fruktózový polymér inulín, v ktorom rôzne dlhé lineárne reťazce molekúl fruktózy spojené väzbami  $\beta$ -(2-1) sú vždy zakončené jednou glukózovou jednotkou. Inulín sa prirodzene vyskytuje asi v 30 000 rôznych druhoch rastlín, v čakanke (*Cichorium intybus* L.) a v rastline topinambur (*Helianthus tuberosus* L.) ako neštrukturálny sacharid zvlášť vo vysokých množstvách.

Inulín a jeho deriváty t.j. oligosacharidy sú považované za vlákninu potravy čiastočne fermentované črevnými baktériami z rodu *Bifidobacterium* a *Lactobacillus*, ktoré v konečnom dôsledku inhibujú proliferáciu ostatných nežiadúcich druhov. Vzhľadom na nízku energetickú hodnotu inulínu a jeho derivátov (4-10 kJ/g) sú ďalej vhodné ako objemové činidlá pre čiastočnú náhražku tukov

a cukrov v pekárskom a mliekarenskom priemysle ako aj pri príprave čokolád, krémov, nealkoholických nápojov a pod..

Literárne je popísaných niekoľko enzýmov schopných hydrolyzovať inulín na oligosacharidy a fruktózu, ktoré môžu byť zaradené do troch hlavných skupín :

|     |                          |                |
|-----|--------------------------|----------------|
| I   | Exo-inulináza            | [EC 3.2.1.80]  |
|     | (Invertáza               | [EC 3.2.1.26]) |
| II  | Endo-inulináza           | [EC 3.2.1.7]   |
| III | Inulín fruktotransferáza | [EC 2.4.1.93]  |

Podobne v prácach mnohých autorov je uvádzaná nestálosť fruktózo-  
vého polyméru v prostredí kyslého pH za zvýšenej teploty.

S cieľom získať mono- a oligosacharidy inulínu sme sa zamerali na definovanie podmienok pre kyslú hydrolýzu priameho extraktu inulínu izolovaného a čiastočne purifikovaného z hlúz topinambúr v rôznom období ich vegetačného štádia.

Izolovaný inulín sme hydrolyzovali pomocou katalytického účinku kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny citrónovej.

V práci sú uvedené závislosti rýchlosti hydrolýzy inulínu od času pri rôznych hodnotách pH, teploty a koncentrácií substrátu.

Výsledky analýz zamerané na sledovanie obsahu mono- a fruktooligosacharidov sú ďalej dokumentované chromatogramami z použitých detekčných metód tenkovrstvovej chromatografie a kvapalinovej chromatografie.

## Databáza plynovochromatografických retenčných indexov prchavých chuťových a vonných látok

P.Farkaš, J.Sádecká, M.Kováč

Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 82006 Bratislava

Prchavé chuťové a vonné látky potravín predstavujú spravidla komplexné zmesi organických zlúčenín v širokom koncentračnom rozmedzí. Vzhľadom k tomu je najvhodnejšou metódou ich inštrumentálnej analýzy kapilárna plynová chromatografia najmä v spojení s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) alebo infračervenou spektrometriou (GC-FTIR). Napriek značnému pokroku vo vývoji týchto techník dosiahnutému v poslednom období však spoľahlivá identifikácia plynovou chromatografiou separovaných látok môže byť problematická. Je to z dôvodu nie vždy postačujúcej citlivosti techniky GC-MS a GC-FTIR ako i nešpecifičnosti hmotnostnej spektrometrie v prípade monoterpénov, sesquiterpénov, izomérov a pod. Iný významný prvok neurčitosti vnáša do identifikácie rozdielnosť hmotnostných spektier nameraných na prístrojoch rôzneho typu. Preto spoľahlivá identifikácia neznámej látky vyžaduje ďalší nezávislý identifikačný údaj akým je najčastejšie používaný retenčný index. Pre obmedzený počet látok sú tieto údaje dostupné v odborných článkoch alebo špeciálnych monografiách. Pretože sa jedná spravidla o údaje namerané za veľmi rozdielných, často nie dostatočne definovaných experimentálnych podmienok, ich nevýhodou okrem obmedzenosti počtu údajov je najmä obtiažna reprodukovateľnosť a tým i spoľahlivosť.

Predmetom prezentovaného projektu je budovanie databázy plynovochromatografických retenčných indexov chuťových a vonných látok nameraných na štandardných materiáloch za exaktne definovaných experimentálnych podmienok s možnosťou vysokej reprodukovateľnosti. Retenčné indexy sú merané na dvoch nepolárnych (Ultra 1, Ultra 2, Hewlett-Packard) a jednej polárnej (DB-WAX, J&W Scientific) kapilárnej kolóne pri

teplotnom programe  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$ . Prietok nosného plynu vodíka je optimalizovaný pre dané kolóny a teplotný program. Zvolené experimentálne podmienky umožňujú použiť všetky bežné techniky dávkovania vzorky ako split, splitless a on-column. Bol vypracovaný postup výpočtu a nastavenia experimentálnych podmienok umožňujúcich vysokú reprodukovateľnosť tabelovaných retenčných indexov i na kolónach iných než boli použité na štandardné merania. Pre nepolárne kolóny sa dosahuje reprodukovateľnosť do 1 i.j. a pre polárnu kolónu do 2-4 i.j. Namerané retenčné indexy sú počítačovo spracované čo umožňuje ich efektívne využitie. Doposiaľ boli namerané údaje pre vyše 700 prchavých chuťových a vonných látok.

## THE TECHNOLOGICAL FACTORS INFLUENCING THE EFFICIENCY OF LACTIC ACID FERMENTATION

Boguslaw Maslowski, Academy of Economics, Komandorska str. 118, Wroclaw, Poland

The lactic acid has been mostly produced in the way of bicatalytical change of carbohydrates. The appropriate : strain of lactic acid bacteria, parameters of process and fermentation nutrient must be used for this purpose.

The rate of this change depends on many factors such as :

- kind and activity of lactic acid bacteria strain
- kind and quantity of used fermentation nutrient
- substrate concentration
- pH of fermentation medium
- temperature of fermentation process

The above mentioned factors can be divided into 3 groups :

1. The factors which values are constant during fermentation eg kind of bacteria strain, kind and quantity of fermentation nutrient. The choice of those factors has been done before a start of fermentation process.
2. Factors so called technological which values can be changed during fermentation - such as: temperature and pH - in the range determined by inertia value of used controllers. The level of those factors has been defined before the start of fermentation.
3. Factors which significantly change during fermentation for example substrate concentration. It has been defined before the start of fermentation as well. The increase of substrate concentration put on speed of change of carbohydrates to lactic acid. On the other hand the growth of substrate concentration has been limited by an osmotic pressure of fermentation medium, and in case lactic acid fermentation it has been limited by crystalization of calcium lactate during fermentation process. The substrate concentration can reach a level which permits tolerates appropriate mixing of fermentation medium ( 1 ), when suitable process parameters and suitable form and quantity of fermentation nutrient have been used. It is why this factor is recognized a technological factor.

The investigation of the influence of such factors as temperature, pH and substrate concentration on the efficiency of fermentation was carried out in the 2000 dm<sup>3</sup> fermentor for 72 hours. The defined bacteria strain of *Lactobacillus delbrücke* and liquid extract from the rye embryo as nutrient were used in the experiments. The amount of liquid extract to the saccharose ratio was constant.

The decrease of saccharose level was measured after 24, 48 and 72 hour of fermentation process. It was the ground for evaluation of lactic acid content. The data are given in the table 1.

Table 1. The influence of technological factors on the efficiency of lactic acid fermentation

| Factor         | Time      |                |          |
|----------------|-----------|----------------|----------|
|                | 24        | 48             | 72       |
| pH             | t= 50 ° C | sub.con.=260 g | constans |
| 5,4            | 75,4      | 126,1          | 152,9    |
| 5,7            | 162,24    | 202,28         | 208      |
| 6,3            | 202,8     | 252,72         | 259,48   |
| 6,8            | 144,04    | 176,54         | 181,74   |
| temperature,   | pH=6,3    | sub.con.=260g  | constans |
| 40 ° C         | 130       | 166,4          | 176,8    |
| 50 ° C         | 202,8     | 252,72         | 259,48   |
| 60 ° C         | 176,8     | 195            | 208      |
| substrate con. | pH =6,3   | t=50 ° C       | constans |
| 260 g          | 202,8     | 252,72         | 259      |
| 520 g          | 460,2     | 501,8          | 519,48   |

## Conclusion

It was found out that the efficiency of lactic acid fermentation process was influenced by examined tachnological factors under the experimental conditions ( use of bacteria strain, kind and quantity of fermentation nutrient ). The optimum pH= 6,3 and temperature 50 ° C. The deviation of their values decreased the fermentation efficiency. The limiting substrate concentration of saccharose - the highest concentration which can afford an appropriate mixing of fermentation medium - was 26 %. The negative effect of the substrate concentration on the osmotic pressure was not observed.

## References

1. Maslowski B., Patent PL, nr 144390 / 1990

## Biotechnologická výroba kyseliny propiónovej a maslovej pre potravinárstvo

Juraj Švitel, Ernest Šturdík

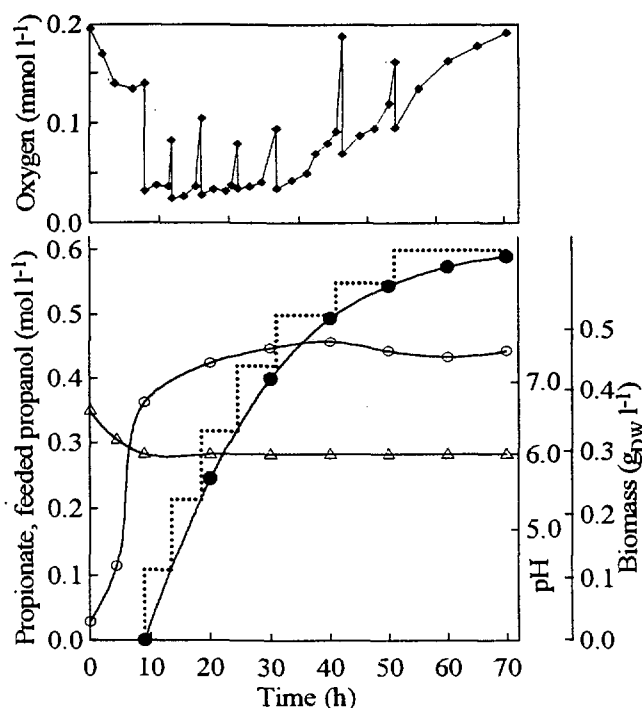
Katedra biochemickej technológie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Vápenatá a sodná soľ kyseliny propiónovej majú použitie v potravinárstve ako protiplesňové prísady v pekárenských a iných potravinárskych výrobkoch. Kyselina maslová a hlavne jej estery sa používajú ako vonné látky v potravinárstve. Prevažná časť kyseliny propiónovej a maslovej sa vyrába petrochemicky. Pre potravinárske aplikácie sú však všeobecne akceptované tieto kyseliny a ich soli vyrobené iba biotechnologicky.

Kyselinu propiónovú produkujú baktérie z rodov *Propionibacterium*. Substráty pre produkciu kyseliny propiónovej sú jednoduché, vo vode rozpustné sacharidy, napr. glukóza. Výťažok čistej kyseliny zo sacharidických substrátov býva v rozmedzí 50 až 75 % (hmot.). Rast baktérií *Propionibacterium* a produkcia kyseliny sú pomalé, fermentácia trvá 7-14 dní. Dosahované výsledné koncentrácie kyseliny sú v rozmedzí 20-30 g/l. Kyselina maslová sa vyrába biotechnologicky anaeróbnou kultiváciou zo sacharidického substrátu použitím kmeňov z rodu *Clostridium*. Používané sacharidické substráty sú hexózy, napr. glukóza a pentózy, napr. xylóza, použiteľné sú aj hydrolyzáty z výroby celulózy. Pri vsádzkovej kultivácii sa používajú koncentrácie substrátov 80-125 g/l. Dosahované sú výťažky asi 40-50 %, výsledné koncentrácie kyseliny 30-40 g/l, čas fermentácie sa pohybuje v rozmedzí 50-100 hodín. Pri tomto spôsobe výroby sú ukončení fermentácie sú kyseliny v médiu prítomné v malej koncentrácii, čo spôsobuje vysoké náklady na jej izoláciu<sup>1</sup>.

Cieľom našej práce bolo vyvinúť alternatívny spôsob prípravy týchto kyselín, s hlavným dôrazom na dosiahnutie vyšších výsledných koncentrácií a tým i efektívnejšej izolácie.

Kyselinu propiónovú a maslovú sme pripravili oxidáciou propanolu<sup>2,4</sup> a butanolu<sup>3,4</sup> produkčnými mikroorganizmami z rodov *Acetobacter* a *Gluconobacter*, ktoré sú schopné oxidovať etanol. Výhodné je použiť kmene s vysokou etanol dehydrogenázovou aktivitou a acidotoleranciou. Produkcia kyseliny propiónovej oxidáciou propanolu je dokumentovaná na Obr.1. Kultivácia prebiehala v aeróbnom režime pri konštantnom pH za súčasného pridávania propanolu tak, aby sa jeho aktuálna koncentrácia vo fermentačnom médiu pohybovala v



Obr. 1. Produkcia propionátu sodného kmeňom *Gluconobacter oxydans* CCM 1783 v laboratórnom fermentore LF-2. (···) propanol, (●) kys. propiónová, (○) biomasa, (Δ) pH.

asimilovateľný zdroj dusíka a uhlíka v množstve 0.1-5 % (hmot.), pri kultivácii dokumentovanej na Obr. 1. fermentačné médium obsahovalo 5 g/l kvasničného extraktu a 5/l glycerolu. Výstupné plyny z fermentora boli chladené prechodom cez kondenzátor pár a kondenzát obsahujúci propanol sa privádza späť do fermentora. Po ukončení kultivácie bola dosiahnutá výsledná koncentrácia čistej kyseliny 58 g/l za 70 hodín. Pri oxidácii butanolu analogickým postupom sme dosiahli koncentráciu kyseliny maslovej 49 g/l za 87 hodín. V oboch prípadoch boli dosiahnuté výťažky blízke 100 %. Uvedené kyseliny, resp. ich soli je možné izolovať bežnými priemyselnými postupmi používanými pri produkcii zo sacharidických substrátov.

#### Literatúra:

1. Playne M.J. In: Comprehensive Biotechnology 3 (Blanch H.V., Drew S., Wang D.I.C. Eds.). Pergamon Press, Oxford, pp.731 (1985).
2. Švitel J., Šturdík E.: Enz. Microb. Technol. 17, 1 (1995).
3. Švitel J., Šturdík E.: Lett. Appl. Microbiol. (in press).
4. Švitel J., Šturdík E., Vandák D., Cully Z.: Eur.Pat.Appl. No. 19503598.4 (1995).

rozsahu 0.01 až 3 % (obj.) počas celej doby kultivácie. Propanol, ktorý inhibuje rast buniek, bol do kultivačného média pridávaný po uplynutí doby exponenciálnej fázy rastu buniek produkčného kmeňa. Propanol sa pridáva v dávkach, ktorých objem zodpovedá 0.01 až 3 % (obj.) kultivačného média. Zoxidovanie pridanej dávky propanolu je indikované prudkým vzostupom aktuálnej koncentrácie kyslíka. V priebehu kultivácie sa hodnota pH udržiavala požadovanom rozsahu prídavkami NaOH. Fermentačné médium obsahuje

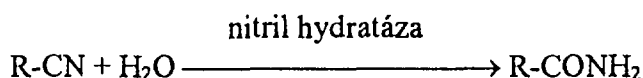
# DEGRADACE AROMATICKÝCH NITRILŮ IMOBILIZOVANÝMI BUŇKAMI KMENE *AGROBACTERIUM RADIOBACTER* 8/4

*Jolana Věková, Lenka Pavlů, Jan Vosáhlo, Jiří Gabriel*  
Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 PRAHA 4

Imobilizace buněk a enzymů je běžně užívaná technika v biotechnologii. Přináší celou řadu výhod - lze použít vyšší koncentrace biokatalyzátoru, manipulace s preparátem a separace produktu z reakční směsi je jednodušší, katalyzátor je mechanicky odolnější, riziko kontaminace je nižší, atd. Imobilizované buňky a enzymy jsou ve stále větší míře využívány i v ekologii, především při čištění odpadních vod (Katchalski-Katzir 1985).

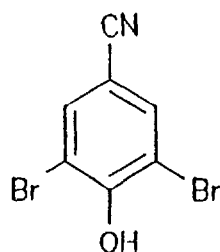
V naší laboratoři byl izolován z půdy nový kmen *A. radiobacter* 8/4, produkující nitril hydratázu (EC 4.2.1.84, enzym katalyzující hydrataci nitrilové skupiny na amidovou, obr. 1) specifickou pro aromatické nitrily (herbicide bromoxynil, ioxynil a dichlobenil, obr. 2). Tento kmen byl studován z hlediska možnosti přípravy imobilizovaného preparátu pro čištění vod kontaminovaných aromatickými nitrily. Ca-alginát, Ca-pektát a  $\kappa$ -carrageenan byly testovány jako nosiče biokatalyzátoru a srovnány s "resting cells". Imobilizace byla provedena podle literatury (Chibata *et al.* 1986, Mosbach 1987), testované látky a jejich metabolity byly detekovány metodou HPLC (Gabriel *et al.* 1993).

Obr. 1:

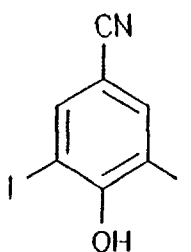


R = aromatický nebo alifatický substituent

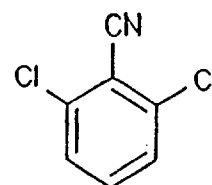
Obr. 2:



BROMOXYNIL



IOXYNIL



DICHLOBENIL

Nejrychlejší degradace bromoxynilu byla zaznamenána u buněk imobilizovaných v  $\kappa$ -carrageenanu, z hlediska stability preparátu se však jeví nejvhodnější metoda alginátová (tab. 1). Alginátový preparát byl dále užít pro srovnání degradací bromoxynilu, ioxynilu a dichlobenilu průtokovou metodou (pracovní objem reaktoru 60 mL, průtok 5 mL/hod., koncentrace herbicidů 50 ppm). Koncentrace herbicidů klesla na 15 % (bromoxynil), 75 % (ioxynil) a 62 % (dichlobenil). HPLC analýza reakční směsi prokázala pouze přítomnost pufru, substrátů a produktů enzymatické transformace. Imobilizované preparáty kmene *A. radiobacter* 8/4 jsou vhodné pro přípravu čistých aromatických amidů a pro čištění odpadních vod obsahujících aromatické nitrily.

Tab. 1:

| Čas (hodiny)          | 1    | 4    | 16   | 24   |
|-----------------------|------|------|------|------|
| Ca-alginát            | 60,4 | 33,8 | 22,4 | 20,5 |
| $\kappa$ -carrageenan | 80,3 | 38,4 | 0,0  | 0,0  |
| Ca-pektát             | 86,7 | 83,5 | 72,6 | 61,4 |
| resting cells         | 87,8 | 70,1 | 19,4 | 17,6 |

#### REFERENCE:

Chibata I., Tosa T. and Sato T.: Methods of Cell Immobilization. in: Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology, A. L. Demain and N.A. Solomon eds., Washington, 217 (1986).

Gabriel J., Vacek O., Věková J.: Chemické listy 87, 38 (1993).

Katchalski-Kazir E.: Trends Biotechnol. 11, 471 (1993).

Mosbach K.: Methods in Enzymology, 135 B (1987).

## P I V O A Z D R A V Í

-----

ZOUFALÝ Tomáš , ZIMOVÁ Ivana, NEUWIRTOVÁ Olga,  
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský v Praze, Lípová 15,  
120 44 Praha 2 , Česká republika

Pivo, jako nejtradičnější produkt české biotechnologie, je nápoj charakteristické chuti, významný jak pro utišení žízně , tak i svojí výživovou hodnotou s dietetickými účinky.

V pivu je obsaženo celé spektrum výživově cenných látek. Zdrojem jeho energetické hodnoty jsou extraktivní složky, jejichž významnou vlastností je vysoká stravitelnost /95% /.

Pivo je harmonický a fyziologicky vyrovnaný nápoj , jehož dextriny, výšemolekulární dusíkaté látky a gumovité látky spolu s alkoholem zvyšují disperzitu v zažívacím traktu lidského organismu, což spolu se silnou puřovací schopností umožňuje vysoce účinnou látkovou výměnu. Hořké chmelové látky podporují sekreci žluče, čímž příznivě ovlivňují trávicí proces. Pivo obsahuje řadu vitamínů, předně skupiny B.

Obsah alkoholu v pivu je oproti jiným alkoholickým nápojům nízký. Lidské tělo přijímá alkohol z piva pomaleji než z výše-percentních nápojů. Také koncentrace alkoholu v krvi zůstává při pití piva podstatně nižší. U výčepních piv činí obsah alkoholu cca 4% hm., a tento podporuje prokrvení mozku, rozšiřuje srdeční věnčité cévy, rozšiřuje kožní krevní cévy, zvyšuje vylučování moči, uklidňuje a odstraňuje napětí.

V současné době se projevuje řada negativních a negativistických postojů k alkoholu jako takovému, což řadí i pivo k těm nápojům, jejichž konzumace by mohla mít neblahé následky na lidskou psychiku. Tento trend by ovšem mohl poškodit pivovarství jako takové. Je proto důležité vedle zdravotních aspektů spojených s obsahem alkoholu poukázat na důležitý podíl nealkoholických složek piva při hodnocení pozitivního účinku jeho požívání na lidské zdraví.

## Pivo

- je izotonické až lehce hypotonické,
- obsahuje značné množství esenciálních aminokyselin,
- neobsahuje tuky ani cholesterol,
- má vysoký obsah draslíku, hořčíku, fosforu a dalších stopových prvků, tudíž může být označeno jako iontový nápoj,
- jeho křemík brzdí adsorpci nežádoucího hliníku v těle /bývá spojován s Alzheimerovou nemocí/,
- přítomný oxid uhličitý prokrvuje ústní sliznici, zvyšuje tvorbu slin, povzbuzuje sekreci žaludečních šťav a podporuje vylučování látek odváděných močí,
- z hlediska obsahu cizorodých látek a chemických reziduí patří k nejzdravějším nápojům,
- obsahuje rostlinné polyfenoly, kterým se přisuzuje pozitivní zdravotní význam

Pivo je produkt přírody a lidské práce, který poskytuje lidem výživu, má příznivé fyziologické účinky a napomáhá udržovat jejich zdraví, což jsou atributy, na které mohou být pivovarníci na celém světě náležitě hrdí.

## Literatura

- Ernährung, 6, 1982, č. 8, s. 373
- Am. J. Epidemiol., 123, 1986, č. 3, s. 499-503
- Scand J. Gastroenterol Suppl., 146, 1988, s. 11-21
- Brauwelt, 130, 1990, č. 11, s. 370-75
- Clin-Geriater.-Med., 8, 1992, č. 1, 127-41
- Bios, 23, 1993, č. 6/7, s. 92
- The Lancet, 343, 1994, č. 1, s. 235
- The Quarterly, 22, 1985, č. 1, s. 5.
- Brauerei- und Getränke-Rundschau, 102, 1991, č. 7/8, s. 161
- J. Agric. Food Chem., 40, 1992, s. 2379

Ing. Karol Tomášek, CSc., Ing. Viera Sedlová, VÚP BRATISLAVA

### Kvalita slovenského chmeľu

Chmeľ patrí spolu so sladom a s vodou k základným surovinám používaným pri výrobe piva.

Najdôležitejšie obsahové látky chmeľu rozdeľujeme do troch skupín-horké látky, aromatické látky a polyfenoly. Horké látky dávajú pivu charakteristickú horkosť. Bez ktorej by bol tento nápoj mdlý. Najdôležitešou zložkou horkých látok sú  $\alpha$ -kyseliny, ktoré sú hlavným nositeľom horkosti. Aromatické látky chmeľu prispievajú k celkovej aróme piva. Tvoria ich približne 300 zlúčenín, ktoré sa delia na uhľovodíkovú a kyslíkatú frakciu. Polyfenoly prispievajú k plnej chuti piva. Ich negatívnou stránkou je, že sa podieľajú na tvorbe zákalotvorných látok.

Obsah jednotlivých zložiek chmeľu sa zisťuje pomerne pracnými analytickými postupmi. Rozmanitosť stanovenia jednotlivých zložiek chmeľu vlastným postupom analýzy v jednotlivých laboratóriách v podstate obmedzujú analytické zbierky vydávané oficiálnymi analytickými skupinami. Ich snahou je docieľať, aby výsledok analýzy bol ovplyvnený len presnosťou jej jednotlivých krokov. V pivovarskej analytike existuje viac oficiálnych analytických skupín, pričom je snaha analytické postupy navzájom zjednocovať.

Prvé rozbory slovenského chmeľu sa datujú do obdobia, keď na Slovensku došlo k zakladaniu nových chmeľníc. V r. 1959-1966 sa chmele analyzovali na pracovisku Západoslovenských pivovarov v Bratislave, v r. 1973-1990 na VVZ pri GRT PaS Bratislava, kde sa za tento čas spracovalo 559 vzoriek chmeľu odobratého od jednotlivých pestovateľov pri jeho zbere. Od r. 1993 sa analýzy chmeľu vykonávajú na Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave. Okrem chmeľu pestovaného na Slovensku sa tu analyzujú aj zahraničné chmele nakupované jednotlivými pivovarmi.

Za toto obdobie sa obsah  $\alpha$ -kyselín stanovený ako kondoktometrická hodnota chmeľu pohyboval v rozmedzí od 1,7 do 9,3, pričom jej priemerná hodnota bola 2,7. Priemerný obsah celkových živíc bol 11,5

a mäkkých živíc 8,8. Je samozrejmé, že práca s takto rozdielnou surovinou kladie zvýšené nároky pri dodržiavaní vyrovnanej horkosti piv.

Pod pojmom kvalita chmeľu sa všeobecne hovorí o horkých látkach chmeľu a o zastúpení jednotlivých živých frakcií. Ako bolo spomínané, chmeľ obsahuje 3 hlavné skupiny látok, z ktorých každá má svoj význam jednak pri technologickom procese, ako aj pri kvalite hotového výrobku. Zo silíc, ktoré udeľujú chmeľu charakteristickú vôňu prechádza do piva asi 1/4 a ovplyvňujú tak jeho organoleptické vlastnosti.

Súčasťou informácie je prehľad najdôležitejších analytických znakov piva za celé sledované obdobie.

TERMOFILNÁ BAKTERIÁLNA UTILIZÁCIA RASTLINNÝCH  
SUBSTRÁTOV V PODMIENKACH POLOSUCHEJ FERMENTÁCIE

Daria Longauerová<sup>a</sup>, Ivan Lichvár<sup>b</sup>, Jana Kozánková<sup>c</sup>, Dušan Halama<sup>a</sup>

a/ Katedra biochemickej technológie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, b/ Výskumný ústav krmi-  
vársky, 900 28 Ivánka pri Dunaji, c/ Katedra keramiky, skla a cementu CHTF STU

Vzhľadom na charakteristiku rastu pri využívaní mikroorganizmov v podmienkach polosuchej fermentácie (SSF) je väčšia pozornosť venovaná vláknitým hubám. Naša práca je zameraná na využitie termofilných baktérií v týchto procesoch. Aplikácia termofilných baktérií je výhodná pri predpokladanom procese biotransformácie za neaseptických podmienok ako zamedzenie kontaminácie mezofilnými mikroorganizmami.

Zamerali sme sa na štúdium využitia nehydrolyzovaných lignocelulózových (LCM) a škrobových substrátov termofilnými baktériami v podmienkach SSF s cieľom zvýšenia ich nutritívnej hodnoty (obohatenie bielkovinami, prípadne vitamínmi a zmeny v skladbe aminokyselín) a ich nožnej aplikácie v krmovinárstve. Pri statickom procese biotransformácie použili sme kultúry prevážne z rodu *Bacillus*, a to čisté, zmesné a cielene mixované v jednoduchom minerálnom médiu (močovina +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  +  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) pri teplote  $60^\circ\text{C}$  so zvýšenou koncentráciou substrátov u LCM 20% (pšeničná slama a kukuričné oklásky) u škrobových sub-

strátov (proso, raž, cirok a ich zmesi) v koncentrácii od 18% do 30%.

U LCM sa množstvo bielkovín mikrobiologickou transformáciou zvýšilo z počiatočnej koncentrácie 2,38% po 7. dňoch kultivácie o 48%. U škrobových substrátov (proso) sa zvýšil po 3 dňoch kultivácie 12,92%-ný obsah bielkovín o 14 %. Za skúmaných podmienok rast baktérií nepokračoval, ale zvyšovala sa aktivita hydrolytických enzýmov, zrejme došlo k limitácii niektorou zložkou média. Nedosiahla sa významná zmena v aminokyselinovom zložení.

Zmeny v mikroštruktúre substrátov sme sledovali elektrónovým mikroskopom TESLA BS-300 SEM. U LCM je transportný systém počiatočným miestom bakteriálnej degradácie, ktorým baktérie prenikajú do celého substrátu a preferenčne využívajú špeciálne bunky (prieduchy, trichómy), bunky cievnych zväzkov a ľahkodostupné povrchové štruktúry a amorfné miesta celulóзовých vlákien. U škrobových materiálov efekt bakteriálnej fermentácie bol ako pri poslednej fáze napučievania zrn, pričom ich steny sa stávajú krehkými, prestávajú zväčšovať svoj objem a menia sa na beztvaré vrecúška, z ktorých sa vyluhuje rozpustná časť, ktorú využívajú baktérie.

Pri vylepšení parametrov procesu treba uvažovať o kombinácii LCM, škrobových materiálov a rôznych odpadných dusíkatých látok a tiež zvýšenom prestupe kyslíka. Z hľadiska aplikácie dôležitá je ekonomická stránka procesu.



Sekcia

**Chémia  
životného  
prostredia**

## CHÉMIA, ŽIVOTNÉ PROSTREDIE A ZDRAVIE

V. ROMANČÍK, T. DANEČKOVÁ

Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava

Životné prostredie je zložitý systém, v ktorom sa realizuje a vyvíja život spoločnosti. Existencia a vývoj živých organizmov je ovplyvnená aj neživým prostredím; vzájomným pôsobením faktorov sa vytvárajú ekosystémy. Existencia ekosystémov a ich vývoj sú podmienené vhodným zoskupením faktorov alebo ich zmenou v takej miere, že sa im živé organizmy môžu aj nemôžu plynule prispôbovať. Harmóniu zoskupení porušuje najvýraznejšie ľudská spoločnosť. Vývoj spoločnosti v poslednom období je charakterizovaný rastúcou ekonomickou aktivitou, rozvojom energetiky, priemyslu, chémie, poľnohospodárstva a ďalších odvetví národného hospodárstva nesúc so sebou rastúce nároky na prírodné zdroje, ktorých neúmerne využívanie by mohlo viesť k vážnym konfliktom medzi spoločnosťou a prostredím, v ktorom bude žiť. Aby bol súlad nezbytného rastu ekonomiky spoločnosti so zdravým životným prostredím, stojí pred vedou veľká úloha hľadať spoločné cesty na zachovanie rovnováhy ekosystémov. Významná úloha pripadá lekárske a biologické vedy, lebo problematika životného prostredia je široká a je nutné riešiť ju komplexne.

UNESCO prijalo už v roku 1967 definíciu nórskeho profesora S. Wike-ho, podľa ktorého je životné prostredie tá časť sveta, s ktorou je človek vo vzájomnom pôsobení (interakcii), t.j. ktorú používa, ovplyvňuje a ktorej sa prispôbuje.

Človek ako druh sa vyvíjal nielen po celú dobu svojich dejín, ale po mnohé generácie predtým za prirodzených podmienok na zemi. Tieto podmienky determinovali jeho utváranie po stránke telesnej, duševnej, spoločenskej a preto tvorí človek so svojim prostredím jednotu. Toto prostredie pôsobí na človeka pozitívne alebo negatívne na jeho pracovisku, v byte, vo verejných priestoroch, v rekreačných zariadeniach i vo voľnej krajine. Tento vplyv je neustály a dynamický. Na hmotnom prostredí je človek závislý predovšetkým svojou biologickou potrebou. Odhaduje sa, že človek za 24 hodín života približne "spotrbuje" 20 m<sup>3</sup> vzduchu, 2 - 3 litre vody a 0.7 kg potravín. Bez potravy môže žiť 5 týždňov, bez vody, 5 dní a bez vzduchu len asi 5 minút.

Človek závisí na prírode i prostredníctvom pracovného procesu, ktorého úroveň určuje stupeň jeho ekonomickej aktivity. Pracovný proces je podmienený existenciou zdrojov biosféry a možnosti jej využívania k uspokojovaniu potrieb spoločnosti. Bez využiteľných zdrojov biosféry by nemohol človek existovať; poškodzovanie týchto zdrojov môže mať negatívny vplyv na ďalší rozvoj spoločnosti. Preto sa aj skúma vzťah organizmu a prostredia s cieľom jeho optimalizácie, zabezpečovania zachovania zdravia a prispievať tak k jeho upevneniu. Nové okruhy problémov priniesla technizácia prostredia, zintenzívňovanie civilizačných procesov. Chemizácia prostredia spôsobuje, že obrovské množstvo chemických látok, ktoré ovplyvňujú prostredie, sa dostáva do ovzdušia, vody aj potravín. Ďalej sa človek svojou aktivitou dostáva do styku s množstvom novodobých podnetov fyzikálnych, chemických, biologických, s ktorými sa zatiaľ ani čo do množstva ani kvality nedostal do styku. Reakcia človeka na tieto podnety nie je známa. Rozvoj civilizácie tak zvýšil podiel faktorov v životnom prostredí.

Podmienky prirodzeného prírodného prostredia sa stávajú stále významnejším faktorom v procese reprodukcie síl človeka, pri rozvíjaní jeho fyzických i duševných schopností. Lekárske vedy dokazujú, že účinok neporušenej prírody na psychické zdravie a regeneráciu síl obyvateľov veľkých miest a priemyselných centier nie je možné ničím nahradiť. Keď sledujeme vzájomnú väzbu systému "človek - prostredie" je zrejmé, že ide o obojstrannú interakciu v kladnom aj v zápornom zmysle. Prostredie, ktoré človek vytváral po dobu svojej existencie, ho začalo s

neúprosnou logikou formovať. Vtlača mu iný spôsob a rytmus života a v niektorých prípadoch ho deformuje. V týchto súvislostiach sa hľadajú príčiny výskytu a veľkého rozšírenia tzv. "civilizačných ochorení", ktoré spočívajú väčšinou v poruche regulácie organizmu. Sem sa zaraďujú choroby srdca a ciev, choroby nervového systému, choroby mozgového systému, choroby pôvodu rakovinového, choroby dýchacieho systému, zažívacieho systému, ale aj spontánne potraty a genetické zmeny u detí. Ich výskyt je spôsobený jednak zmenou životného štýlu jedinca a jednak rodiny; ďalej niekoľkonásobnou zvýšenou intenzitou umelých faktorov prostredia, ktoré môžu pôsobiť nepriaznivo najmä na citlivých jedincov (chemické látky v strave, vode, ovzduší; hluk, elektromagnetické vlny a pod.), ďalej tiež zvýšeným priemerným vekom populácie a tým aj vyšším výskytom chorôb asociovaných vekom, ale aj zmenou populačnej rovnováhy.

Na človeka v mestskom prostredí majú nepriaznivý účinok aj škodliviny v ovzduší, ktoré pôsobia priamo ako činiteľ dráždivý, škodlivý až toxický a nepriamo tým, že oslabuje prirodzenú odolnosť človeka.

Škodliviny pôsobia na človeka jednak lokálne (v dýchacom trakte, zažívacom systéme, na koži, na očnej spojivke), jednak po resorpcii vo vnútri organizmu na jeho základné životné pochody. So znečistením ovzdušia sú spájané na prvom mieste ochorenia dýchacích ciest. Štúdium týchto vplyvov komplikuje však fajčiarstvo a aj ďalšie faktory mestského prostredia.

Z mnohých látok, ktoré sa v znečistenom ovzduší vyskytujú a je o nich známe, že spôsobujú akútne alebo chronické poškodenie organizmu, treba uviesť oxidy síry, anorganické častice prachu, popola, sadzí, organické častice, oxid uhoľnatý, oxidy dusíka, ozón, sirovodík, sírouhlík, organické oxidanty, arzén, berýlium, fluór, olovo, azbest, voľný oxid kremičitý, uhľovodíky (najmä aromatické) a pod. Niektoré z uvedených látok majú karcinogénny účinok samé o sebe, alebo v kombináciách. Doterajšie lekárske výskumy potvrdzujú vplyvy znečistenia ovzdušia na zdravie človeka.

Závažným a známym problémom je znečisťovanie pôdy a povrchovej i podzemnej vody. Znečisťovanie vzniká najmä odpadovými vodami zo sídlisk a chemickými látkami. Vzniká tiež nebezpečie kontaminácie pitnej vody choroboplodnými zárodkami infekčných chorôb a chemickými látkami, ľudskému zdraviu nebezpečnými. Sú to odpady z priemyslu, z poľnohospodárstva, čistiace prostriedky a pod.

I keď mnohí vedci a myslitelia predpovedali začiatkom nášho storočia našej civilizácii veľkú a krásnu budúcnosť, napriek mnohým sľubným začiatkom musíme dnes mnohé prognózy (ako napr., že postupnou industrializáciou sa zvýši blahobyt a zlepšia sa podmienky života človeka na zemi) revidovať. Situácia sa zmenila. Niekde majú problémy s pitnou vodou, do potravinového reťazca sa dostali nežiadúce látky - ťažké kovy, pesticídy - cudzorodé látky, i jedy; kyslíkový deficit v našom ovzduší rastie takým tempom, že v mnohých veľkomestách čoraz častejšie vyhlasujú poplachy z dôvodov nadmerného znečistenia ovzdušia škodlivými exhalátmi závodov a automobilov. Naša civilizácia sa dostala dnes na rázcestie aj v oblasti životného prostredia človeka. Práve naša generácia má významnú zodpovednosť vybrať správnu cestu, ktorá by viedla k ďalšiemu plnému a integrovanému rozvoju človeka a aj jeho obklopujúcej prírody. Človek je dnes schopný vyrobiť plazmatické teplo, spracovať na počítačoch doteraz nespracovateľné číselné vektory a skonštruovať fantastické dopravné prostriedky, ale predsa - čo je paradoxné - vedíme proti sebe denne akýsi druh biologicko-chemickej vojny, ktorej dôsledky nepociťuje už iba príroda a človek, ale aj jeho deti.

Rýchly rast priemyslu na európskom kontinente a najmä koncentrácie niektorých závažných druhov výroby - metalurgia, energetika, chémia a pod., - spôsobujú narastanie aktivity faktorov, ktoré potenciálne ohrozujú životné prostredie v dôsledku znečisťovania jednotlivých jeho elementov, najmä ovzdušia, vody, pôdy; sekundárne možno ešte pridať hluk, vibrácie a znehodnocovanie potravín.

Pokiaľ sa týka ovzdušia, musíme na Slovensku riešiť prakticky tie isté problémy ako iné vyspelé priemyselné krajiny. Okrem spádu pevných častíc a oxidov síry sú bežnou súčasťou ovzdušia našich miest tiež oxidy dusíka, oxid uhoľnatý a uhličitý a mnoho ďalších už spomínaných škodlivých látok, ktoré dráždia ľudský organizmus. Niektoré z nich majú tzv. alergizujúce, toxické, kancerogénne, resp. neurotoxické dôsledky. Negatívne pôsobenie týchto látok je nielen na faunu a flóru, ale tiež ničí historický fond a kultúrne dedičstvo našej vlasti. Dnes nemožno odhadnúť dôsledky chronického psychického zaťažovania obyvateľstva v mestských a priemyselných aglomeráciách, ani materiálne vyčíslit' zníženie rezistencie k respiračným nákazám obyvateľstva v tak zadymených oblastiach. Koncentrácie škodlivín v atmosfére majú negatívny vplyv aj na rast detí, mení sa - podľa výskumu - krvný obraz a oneskoruje sa dospievanie detí, zvýšil sa počet detských astmatických ochorení. So znečistením prostredia nesporne súvisí aj rad ďalších chorôb. V nadväznosti na choroby dýchacích ciest sa zvýšil počet chorôb kardiovaskulárnych. Zadymené oblasti však pôsobia na zdravie človeka aj nepriamo. Priemyselná činnosť devastuje prírodu, znižuje rekreačné možnosti a aj vo Vysokých Tatrách sú problémy s výfukovými plynmi motorových vozidiel.

Človek si však neznečisťuje len vzduch. Nevhodným manipulovaním s kanálovými výkalmi a splaškami, odpadmi z výrobných závodov si ničí aj vodu. Keďže veľká časť obyvateľstva sa zásobuje vodovodnou vodou nielen pramenitou, ale aj vodou prepájanou s upravovanou povrchovou, jej znečistenie sa odrazí vo zvýšenej chorobnosti obyvateľstva na črevné ochorenia a iné infekcie.

Znečisťovanie prostredia sa stáva medzinárodným nebezpečným javom. Preto aj činnosť UNESCO sa orientuje na výskum biosféry a vzťah človeka k prostrediu, WHO (Svetová zdravotnícka organizácia) sa už viac rokov zaoberá vplyvom znečistenia prostredia na ľudské zdravie a pod.

Tri zložky prostredia - ovzdušie, voda a pôda - sú pre človeka elementárnym zdrojom sily pre jeho najjednoduchšie ale najdôležitejšie životné pochody. Zároveň sú tiež prostriedkom znečisťovania. Životné prostredie nám znepríjemňujú zásadne známe a klasifikované faktory. Sú to predovšetkým závody, teplárne, elektrárne, no tiež chemizácia poľnohospodárstva, obalová technika, tovary životnej spotreby (ako saponáty) a pod.

Máme predstavu určitého želaného prostredia človeka na zdravie. Vo svete už existuje veľa technológií umožňujúcich zachytávať oxid uhličitý, likvidovať vo vodách mnohoraké odpady; resp. rekultivovať znečistenú pôdu.

Spoločným menovateľom a zároveň výsledným cieľom nášho snaženia nemôže byť nič iné ako človek, dôsledná ochrana jeho integrovaných hodnôt a jeho vzťah vzájomnosti k okolitej prírode.

# GLOBALNE ZNEČISTENIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA KOVMÍ

Agáta FARGAŠOVÁ

Katedra životného prostredia CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

V modernej bohatej spoločnosti je veľa tovaru a služieb kupovaných na základe reklamy a módy nielen pre spotrebu. S tým súvisí aj časté odhadzovanie a nahrádzanie tovarov. Spoliehanie sa na energeticky nevykonné systémy a fosílna palivá, nehospodárnosť v tradičných výrobných technológiách a spoločenská krátkodobosť tovarov a servisov, vedie v závere k tomu, že veľká časť zdrojov Zeme sa spotrebováva na tvorbu toxických kovových odpadov. Výsledkom je potom zabudovanie sa toxických kovov do potravných reťazcov. Dnes je už kontaminácia životného prostredia považovaná za globálny jav.

Kovy sa dostávajú do vzduchu, vody a pôdy z rozmanitých prírodných a priemyselných zdrojov. Stanovenie presných globálnych emisií je prakticky nemožné, nakoľko nie sú presne známe ani údaje o obsahoch kovov v prírodných materiáloch ani spoľahlivé údaje o globálnej distribúcii zdrojov najmä v rozvojových krajinách. Aj napriek tomu však publikované, aj keď hrubé odhady globálneho znečistenia, nedovoľujú pochybovať o veľkých nárazoch priemyselných činností ako na oblasť tak aj globálne cyklovanie stopových kovov.

Zdroje emisií stopových kovov z primárnych prírodných zdrojov môžu byť nasledovné:

1. vetrom unášané častice pôdy - obsahujú viac ako 50 % Mn, Cr a V a od 30-50 % Sb, Ni, Mo a Zn

2. sopečná činnosť - viac ako 60 % Cd, 40-50 % Hg a Ni a 30-40 % As, Cr a Cu
3. biogénne zdroje - v ktorých dominujú Mn, Zn a Se
4. lesné požiare - v ktorých dominujú najmä Mn, menej Zn a Cu
5. morská soľ - rozprašuje všeobecne množstvo menšie ako 15 % z celkových prírodných emisií každého prvku

Existujú tri hlavné priemyselné zdroje atmosferických kovových polutantov:

1. baníctvo, hutníctvo a čistenie kovov
2. spaľovanie fosílnych palív
3. produkcia a používanie kovových obchodných produktov

Antropogénne emisie Pb, Cd, V a Zn prekračujú toky z prírodných zdrojov 28-, 6-, 3- a 3-násobne.

Priemyselné príspevky As, Cu, Hg, Ni a Sb predstavujú 100 až 200 % -né množstvá emisií z prírodných zdrojov.

V mnohých mestských oblastiach a v okolí niektorých bodových zdrojov sú prírodné emisie bezvýznamné v porovnaní s antropogénnymi záťažami kovmi.

Veľké množstvá rôznych kovy obsahujúcich odpadov, ktoré produkuje moderná spoločnosť sú ukladané priamo do krajiny. Uhoľný a drevený popol, priemyselné zariadenia a obchodné produkty, ktoré sa rozkladajú priamo na zemi predstavujú spoločne asi 55 až 88 % kovového znečistenia pôdy. Záťaž pôd stopovými kovmi spôsobujú aj veľké objemy odpadov spojené s chovom dobytka, vyrúbavaním lesov, poľnohospodárskou činnosťou a produkciou potravín. Poľnohospodárske pôdy všeobecne prijímajú väčšinu svojich stopových kovových polutantov z atmosféry, hnojív a pesticídov. Ako komunálne tak aj priemys-

seľné odpady sú pre ich veľmi vysoký obsah stopových kovov považované za nebezpečné pri ich deponovaní na povrchové skládky a jasne predstavujú jeden z najdôležitejších zdrojov stopovej kovovej kontaminácie v miestnych pôdach.

Pri porovnaní celkového antropogénneho uvoľňovania stopových kovov do biosféry s množstvami v akých sa tieto kovy uvoľňujú z prirodzených zdrojov, nemôže byť pochybnosti, že ľudstvo sa stáva kľúčovým činiteľom v globálnej redistribúcii stopových kovov v biosfére. Najväčšie priemyselné úniky sa objavili na severnej pologuli.

#### Globálna distribúcia

Pri posudzovaní globálnej distribúcie toxických kovov do životného prostredia, by som svoju pozornosť sústredila na jeho základné zložky:

##### **1. OVZDUŠIE - mestské aglomerácie**

- diaľkový transport (Arktická hmla - najrozsiahlejší známy vzdušný polutantný systém)

##### **2. VODNÉ PROSTREDIE - sladkovodné ekosystémy**

Sladkovodné zdroje sú vo vzťahu k toxickým kovovým polutantom považované za najrizikovejšie

-oceánske ekosystémy

Pb - zmena v izotopovej skladbe, 15-násobné zvýšenie obsahu v rastových vrstvách koralov a prenikavé zvýšenie v sedimentoch Atlantického oceánu

##### **3. PÔDY - konečné výlevky stopových kovov**

Kontaminácia pôd: atmosferický transport; hnojivá, poľnohospodárske chemikálie; tekuté a pevné odpady

- pôdy mestských aglomerácií - zdvojnásobenie

hladiny väčšiny stopových kovov za 2-10 rokov v závislosti od základného množstva obsiahnutých kovov

Zvýšené hladiny a rôzne chemické formy stopových prvkov robia pôdy v mestských oblastiach jedinečnými a nepodobnými ničomu vytvorenému prírodnými poveternostnými pomermi.

- poľnohospodárske pôdy - veľmi vysoké koncentrácie kovov v poľnohospodárskych pôdach môžu viesť k ich vyčleneniu z pôdných fondov vhodných pre poľnohospodársku výrobu
- Japonsko vyčlenilo 9,5 % pôd ryžových polí (Itai-itai)
- v Belgicku sa odhaduje kontaminácia pôd kovmi z hnojív a atmosféry v priemere  $\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ :

As - 16, Cd - 20, Pb - 260, Zn - 3800

#### Globálne účinky

1. priame poškodenie ľudského zdravia
2. nepriame účinky na životné prostredie zasahovaním do celistvosti a vitality životpodporujúcich systémov

a/ akútne účinky - Itai-itai, Minamata

b/ chronické účinky - nevenuje sa im v súčasnosti dostatočná pozornosť

**Pb** - metabolické poruchy a neuropsychologické problémy najmä u detí; v USA 9-25 % detí predškolského veku je vystavených poškodeniu zdravia olovom zo životného prostredia; asi 1/3 svetovej mestskej populácie je vystavená okrajovým alebo neprijateľným koncentráciám vzdušného Pb a počet osôb so zvýšenými hladinami Pb v krvi sa odhaduje na 130-200 miliónov - chronická otrava Pb je označovaná za jeden z najrozsírenejších zdravotných problémov našej doby

**Cd** - 250 000 - 500 000 osôb trpí disfunkčnosťou obličiek

Hg - 40 000 - 80 000 osôb trpí otravou Hg v dôsledku konzumácie kontaminovaných morských potravín

As - 250 000 osôb trpí na rakovinu kože v dôsledku otravy As

Vystavenie polutantom stopových kovov - kardiovaskulárne ochorenia, reprodukčné neúspešnosti, dermatídy, alergie a niektoré rakoviny

ČLOVEK NIE JE V ŽIADNOM PRÍPADE JEDINÝM ORGANIZMOM, KTORÝ JE V NEBEZPEČÍ

#### *Trendy budúcnosti*

- rast populácie
- neplánovaný rast miest - zvýšená doprava, spotreba energie, nežiaduce umiestnenie priemyslu
- ekonomické tlaky - zakladanie "špinavých výrobní", zahraničné dlhy, drancovanie prírodných zdrojov pre krátkodobé ekonomické prospechy
- neúčinné kontroly životného prostredia
- zlý zdravotný stav obyvateľstva

#### Literatúra:

Nriagu, J. O.: Environment 32: 7 (1990).

Anonymus: Development and the Environment. World Development Report 1992, Published for the World Bank, Oxford University Press, 308 p. (1992).

Anonymus: Environmental Action Programme for Central and Eastern Europe. Document submitted to the Ministerial Conference Lucerne, Switzerland 28-30 April 1993.

Hertzman, C., Ayres, W.: Environment and Health in Central and Eastern Europe. Environmental Action Programme for Central and Eastern Europe. (1993).

## CHEMICKÉ TECHNOLOGIE A TRVALE UDRŽITELNÝ ROZVOJ

Jiří Matoušek

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Chemické fakulty Vysokého učení technického v Brně,  
Veslařská 230 637 00 Brno

Chemie, chemické technologie a jejich produkty zasahují do všech lidských aktivit a pozitivně ovlivňují rozvoj moderní industriální společnosti, současně však znamenají značný rizikový potenciál.

Strategie trvale udržitelného rozvoje, který představuje dynamickou rovnováhu a harmonii mezi přírodou a společností, zdroji a jejich užitím, výrobou a spotřebou, globální mír a odzbrojení, spravedlivý ekonomický řád a sociální spravedlnost, klade nové úkoly na chemické technologie, kompatibilní s nároky na zdraví člověka a lidské společnosti a zachování zdravého životního prostředí, jakož i na reparaci a sanaci již narušené části životního prostředí.

Jsou rozebrány současné tendence rozvoje chemie a chemických technologií k snížení imisí do hlavních kompartmentů životního prostředí a zastavení globálních negativních procesů, ovlivněných chemikáliemi - skleníkového efektu, kyselých dešťů, deficitu stratosférického ozonu, kontaminaci přízemní vrstvy atmosféry, půdy, vodních toků, oceánů a potravinového řetězce.

Jsou definovány současné potřeby rozvoje chemických technologií k ochraně životního prostředí, zejména k ochraně a očištění vody, ochraně ovzduší, dekontaminaci a sanaci půdy, likvidaci a zpracování odpadů a druhotných surovin, prevenci a likvidaci chemických havárií a environmentální analýze a monitorování.

## ŽIVOTNÉ PROSTREDIE A ALERGICKÉ OCHORENIA

Ivan Hruškovič<sup>a</sup>, Peter Čižnár<sup>a</sup>, Hana Kayserová<sup>a</sup>, Eva Reichrtová<sup>b</sup>

a/ Detská klinika IVZ, Dérešova nemocnica, Limbová 5, Bratislava 833 05; b/ Výskumný ústav preventívnej medicíny, Limbová 14, Bratislava 833 01

Prudký nárast alergických ochorení, najmä detí a mladistvých vo všetkých ekonomicky vyspelých zemiach i v postkomunistických krajinách sa nedá vysvetliť imunogeneticky. Ukazuje sa, že genetická vlna pre alergiu -atopia a súčasné spolupôsobenie nepriaznivých faktorov životného prostredia - vzduchu, SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub>, kontaminácia potravín, najmä ťažkými kovmi, zmena potravinových zvyklostí a nesprávny životný štýl sa podieľajú na tomto nepriaznivom vývine.

V súčasnosti je každé štvrté dieťa alergické a v niektorých regiónoch Slovenska každé tretie, čo koreluje hlavne so znečistením ovzdušia v daných regiónoch.

Vnútromaterničná senzibilizácia (vývin precitlivelosti) sa dá monitorovať vyšetrením hladín pupečníkového IgE bielkovina krvného séra, ktorá hrá hlavnú úlohu pri naštartovaní alergickej reakcie). Cestou Grantu Ministerstva životného prostredia sme od r. 1991 do konca roku 1994 vyšetřili hladiny pupečníkového IgE u 3 500 novorodencov v regiónoch Bratislava, Bratislava mesto, Petržalka, Myjava a Stará Ľubovňa (ako kontrolný a „najčistejší región“).

Našli sme signifikantný rozdiel v hladinách pupočníkového IgE u novorodencov medzi regiónmi Bratislava, Petržalka a Myjava a Stará Lubovňa.

Nenašli sme žiadny rozdiel medzi Bratislavou a Myjavou.

Na základe nášho pozorovania môžeme predpokladať, že znečistenie ovzdušia negatívne vplýva na imunitný systém a u veľkej časti detí je spúšťačom alergických prejavov.

#### Literatúra:

1. Kongres EAACI 1993, Rotterdam
2. Kongres EAACI 1994, Stockholm
3. Kongres Allergy 2 000, New York, 1994.

## NĚKOLIK SLOV O ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A CHEMII V KANADĚ

Antonín Berka

Katedra analytické chemie PřF UK, Albertov 2030, 128 40 Praha

K otázkám chemie a životního prostředí bych rád sdělil některé poznatky získané při svém pobytu v Kanadě roku 1993. V hlavním městě této federace, Ottawě, jsem navštívil Institute for Environmental Chemistry (Ústav pro životní prostředí a chemické jevy), který řeší problematiku kanadského ministerstva životního prostředí s výjimkou otázek složení země, řešených jejích ministerstvem zemědělství. Ústav pro životní prostředí působí v rámci Národní výzkumné rady (National Research Council Canada), kterou můžeme pokládat za analogii naší akademie věd a která podle rozdílného poslání a zaměření sdružuje patnáct základních směrů s početnými ústavami v rámci celé země. O této problematice jsem podrobněji informoval i v nedávno zveřejněném sdělení<sup>1</sup>. Tam jsou zmíněny i hlavní oblasti vědecko výzkumné práce Institute for Environmental Chemistry, Ottawa, Ontario se zdůrazněním interdisciplinárního charakteru, specializované chemie a chemického inženýrství, uvedeno vědecké zaměření k ochraně životního prostředí, včetně technologického zajištění rozvoje. Chemik se může seznámit podrobněji i s prováděnými vědeckými měřeními z různých oblastí a směrů chemie. Jsou tu uvedeny i možnosti a postupy k získání pracovních míst zahraničními pracovníky.

Problematika životního prostředí je pochopitelně ře-

šena i na univerzitách. Při návštěvě Carleton University Ottawa jsem byl např. ředitelem a managerem analytického centra a centra pro životní prostředí chemického ústavu seznámen s příklady výzkumné laboratorní práce v problematice životního prostředí. Ředitel pro mezinárodní styky této univerzity mi sdělil, že na základě ověřeného úspěšného společného řešení pro obě strany aktuální problematiky má Carleton University uzavřenou dohodu o spolupráci např. s českou univerzitou v Olomouci a slovenskou univerzitou v Bratislavě. Aktuálním společným zájmem našich a kanadských pracovišť se jeví i otázky související s problematikou životního prostředí.

Na našich univerzitách, fakultách a ústavech je dané problematice věnována oprávněně široká pozornost. Snažíme se včlenit otázky životního prostředí např. i do výuky a přípravy budoucích učitelů chemie na Přírodovědecké a Pedagogické fakultě UK v Praze<sup>2-4</sup>.

#### Literatura:

1. Berka A.: Acta Universitatis Carolinae Environmentalica 6, 63 (1992). (Editum 7.11.1994).
2. Berka A., Beneš P.: 2nd FEACHEM Conference on Education in Analytical Chemistry, 1992.
3. Beneš P., Berka A., Mansurov G.N.: Chem. Listy 87 (9a), 205 (1993).
4. Berka A.: Acta Universitatis Carolinae Environmentalica 6, 69 (1992). (Editum 7.11.1994).

SLEDOVANIE KONTAMINÁCIE PITNÝCH VÔD KOVOVÝMI  
PRVKAMI

Gabriela Holéčzyová, Tamara Petriľáková, Kamila Bernasovská  
Ústav hygieny, LF UPJŠ, Šrobárova 2, 041 80 Košice

Výskum chemického charakteru pitných vôd sa na pracovisku venuje pozornosť od roku 1976. V prvom rade sa výskum zameriaval na charakterizovanie niektorých minerálnych vôd východného Slovenska.

V súvislosti s riešením otázok znečistenia životného prostredia v dôsledku industrializácie a chemizácie poľnohospodárstva sledovala sa kvalita pitnej vody - studničnej a vodovodnej, v cielene vybraných lokalitách so známym charakterom znečistenia.

Vo vzorkách vôd sa okrem hlavných prvkov, vyvolávajúcich tvrdosť vody (Ca + Mg), sledovala koncentračná hladina nasledovných vedľajších a stopových prvkov : Ag, As, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Ti, V, Zn. Pri stanovení sa použili analytické metódy AAS - ETA, AES, MAS a polarografia. (1)

Výsledky analýz ukazujú, že vo väčšine prípadov koncentrácie prvkov vyhovujú norme pre pitnú vodu. Výkyvy sa vyskytli len v prípade Fe a ojedinele u Mn. Koncentrácia Ca a Mg vyhovuje norme pre pitnú vodu, ale pomer Ca : Mg je posunutý od optimálneho pomeru 2 : 1 miestami až po hodnotu

3 : 1. (2) Vzhľadom k získaným výsledkom možno konštatovať, že pri porovnaní výsledkov z viacerých po sebe nasledujúcich rokoch sa zaznamenáva mierne prvkovo špecifická stúpajúca tendencia. To znamená, že priemyselná činnosť vo vybraných lokalitách zatažuje tieto nielen esenciálnymi ale i niektorými toxickými prvkami.

#### Literatúra :

1. Holéczyová G., Petriľáková T., Harčárová V., Leitnerová G., Bernasovská K.: Hygiena , 40, 1995, 1, s. 16 - 21.
2. Holéczyová G., Matherny M.: Zborník referátov z celoštátnej konferencie " Ochrana a tvorba životného prostredia v najvýznamnejších sídelných aglomeráciach CSFR, Košice, 1992, s. 296 - 308.

## EKOLOGICKÉ ASPEKTY AKUMULACE KOVŮ V DŘEVOKAZNÝCH HOUBÁCH

Jiří Gabriel<sup>a</sup>, Petr Rychlovský<sup>b</sup>, Milan Krenželok<sup>b</sup> a Petr Baldrian<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4.*

<sup>b</sup>*Přírodovědecká fakulta UK, Albertov 2030, 128 43 Praha 2*

Dřevokazné houby jsou saprofytní nebo parazitické organismy, které ke své výživě vyžadují dřevní hmotu. Rostou na živých i odumřelých stromech a vytvářejí vesměs charakteristické tuhé plodnice.

Obsahy kovů v houbách rostoucích na dřevě jsou podstatně nižší než u hub rostoucích na půdním substrátu. Existence bariér mezi půdou a kořeny stromu a mezi dřevem a myceliem omezuje příjem toxických kovů z půdy. Obsah kovů v plodnicích dřevokazných hub potom odráží jejich koncentraci v atmosférické depozici v dané lokalitě. Kovy jsou poutány především povrchovými strukturami buněčných stěn hyf. Další významnou vlastností hub je, že nefotosyntetizují a nejsou tak citlivé na oxidy síry a dusíku, jako jiné bioindikátory. Rostou a fruktifikují i v oblastech tzv. lišejníkových pouští, např. na stromech na parkovištích, poblíž frekventovaných silnic či křižovatek nebo u železničních stanic.

Výskyt dřevin v dané lokalitě je však u některých druhově specifických hub (sítkovec dubový, ucho Jidášovo) limitujícím faktorem. Proto je účelné sbírat více druhů hub.

Dřevokazné houby je navíc možné snadno a reprodukovatelně kultivovat za laboratorních podmínek, což umožňuje řadu experimentů studujících jednak transport kovů z prostředí do mycelia, jednak odezvu eukaryotních buněk na stressové koncentrace kovů. V našich dřívějších experimentech bylo mj. zjištěno, že různé druhy hub váží preferenčně různé kovy (1) a že navázané kovy je možno vyměňovat na principu iontové výměny. Navíc byly zjištěny indukované změny v

morfologii hub, inhibice některých enzymových aktivit a dále např. indukce stressového proteinu schopného vázat kadmium.

Schopnost kultur dřevokazných hub akumulovat toxické kovy je možné využít i při dekontaminaci průmyslových nebo odpadních vod.

V Laboratoři stopové analýzy při PřF UK Praha bylo do současnosti metodou AAS změřeno přibližně 200 vzorků plodnic síťkovce dubového, lesklokorky ploské, troudnatce pásovaného, pevníku chlupatého, ucha Jidášova a klanolístky obecné. Obsahy toxických kovů v plodnicích hub sbíraných v ekologicky narušených oblastech (Ostravsko, území hl. m. Prahy) a na území NP a CHKO Šumava jsou statisticky významně odlišné (průměry v Praze vs. na Šumavě, ppm, např. Cd: 1.16 vs. 0.78, Pb: 2.36 vs. 0.50, Al 278.9 vs. 83.1) a potvrzují použitelnost plodnic dřevokazných hub jako možných bioindikátorů stavu znečištění ovzduší toxickými kovy (2).

## Literatura

(1) Gabriel J., Mokrejš M., Bílý J., Rychlovský P.: Accumulation of heavy metals by some wood-rotting fungi. *Folia Microbiol.* 39:115-118 (1994).

(2) Gabriel J., Rychlovský P., Krenželok M.: Beryllium content in some wood-rotting fungi in Czech Republic. *Toxicol. Environm. Chemistry*, 54:000-000 (1995).

OVERENIE EKOTOXICITY SOLIDIFIKOVANÉHO POPOLČEKA  
ZO SPAĽOVNE KOMUNÁLNEHO ODPADU

Natália Pliešovská<sup>a</sup>, František Šiška<sup>b</sup>, Jozef Hatala<sup>c</sup>, Slavomíra Mačáková<sup>d</sup>

a/ Katedra chémie HF TU, Letná 9, 042 00 Košice

b/ Katedra úpravníctva a ochrany životného prostredia BERG TU, Letná 9, 042 00 Košice

c/ Katedra dobývania ložísk BERG TU, Letná 9, 042 00 Košice

d/ Centrum zneškodňovania odpadov s.r.o. P.O.Box 103, 040 11 Košice

Produktami spaľovne mestského odpadu sú škvára, nedopalky a popolček. Najnebezpečnejšou časťou tuhých produktov je popolček, ktorý na rozdiel od neutrálnej škváry má alkalický charakter<sup>1</sup>, okrem toho je to produkt najviac rozpustný a preto je jeho toxicita najvýraznejšia.

Podľa overenia Federálneho výboru pre ŽP č.69/91 Zb.z. prach z filtrov zo spaľovní odpadov je zaradený pod č.31 309 a považovaný za zvláštny a nebezpečný odpad. Z tohoto dôvodu nemalo by byť dovolené voľné uskladňovanie popolčeka na skládke.

Jednou z alternatívnych možností je solidifikácia popolčeka s jeho následným využitím pre účely pozemného stavitelstva resp. pre jeho úsporné uskladnenie vo voľných banenských priestoroch<sup>2</sup>.

Najvhodnejším spôsobom solidifikácie sa javí viazanie popolčeka do tuhých teliesok pomocou cementu. Solidifikácia sa uskutočnila za použitia Sorrelovho cementu, účinnými zložkami ktorého sú oxid a chlorid horečnatý, ľahko dostupné produkty úpravni magnezitu. Najúčinnnejšia receptúra bola zvolená na základe mechanických skúšok a uskutočnenia analýz výluhov tuhých teliesok podľa Nariadenia vlády SR č.606/1992 Zb.z. o nakladaní s odpadmi.

Dosiahnuté výsledky<sup>3,4</sup> umožňujú zaradiť solidifikovaný odpad z chemického hľadiska do II. triedy vyluhovateľnosti a jeho mechanické vlastnosti svedčia o možnosti jeho ukladania do podzemných formácií.

#### Literatúra:

1. Pliešovská N. a kol.: Správa HZ32/91, Košice (1991)
2. Hooper W.F.: Proceeding of the VI. Intern. Conf. on unicipal Solid Waste Combustor Ash Utilization, Arlington USA (1993)
3. Pliešovská N.: Proceeding of the XII. Seminar in Atomic Spectrochemistry, St.Lesná (1994)
4. Török T., Mika J., Gegus E.: Emission spectrochemical analysis, Akadémiai Kiadó, Budapest (1978)

CLAY MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODES FOR THE STUDY OF  
CLAY MINERALS SORPTION PROPERTIES

Zuzana Navrátilová, Petr Kula

Institute of Geonics, Academy of Sciences of Czech Republic  
Studentská 1768, 708 00 Ostrava, Czech Republic

Investigation of clay minerals properties and clay - humate system properties is very important regarding their significant role in the soil ecosystem. The carbon paste electrode modified with clay minerals or with clay-humate system enable to investigate metals and organic compounds reactions with clays under the conditions close to real medium in the soil system.

Clay modified electrodes became a promising branch of electrochemistry since the first report of use of clay as modifier was published<sup>1</sup>. Carbon paste electrodes (CPEs) modified with clay minerals are successfully used in voltammetric analyses<sup>2</sup>. They can also serve for an electrochemistry study of compounds intercalated into the clay modifier. Clay-modified electrodes offer a possibility to contribute to the study of sorption processes on the clay minerals<sup>3</sup>. The clay saturation with metal complexes was studied by means of ion exchange voltammetry on the clay-film electrode<sup>4</sup>.

The investigation is reported on the preparation and use of clay modified carbon paste electrodes for the novel electrochemical study of metals sorption onto the clay

minerals. The previous study showed copper(II) sorption and accumulation on the carbon paste electrode modified with montmorillonite, vermiculite and kaolinite<sup>5,6</sup>.

Use of CPE modified with clay - humate system for study of its interactions is a new approach to the research of clay minerals properties and reactions. The results of the study of montmorillonite - humate and vermiculite - humate system and their reactions with copper are shown. The voltammetry on the carbon paste electrode modified with clay - humate proved humic acid influence on the copper(II) sorption. The process is more complicated in the case of humic acids sorbed on the external surface of clay than in the case of humic ligands present in the solution.

The carbon paste electrode modified with montmorillonite is also suitable for the study of phenolic compounds sorption into the clay.

The work was supported by Grant Agency of Czech Republic, Grant No. 203/93/0363.

1. Ghosh P.K., Bard W.C.: J. Am. Chem. Soc. 105, 5691 (1983).
2. Kalcher K.: Electroanalysis 2, 419 (1990).
3. Fitch A.: Clays and Clay Minerals, 38, 391, (1990)
4. Fitch A.: J. Electroanal. Chem., 284, 237 (1990).
5. Kula P., Navrátilová Z.: The Proc. of XIIIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Prague 1994, p. 67.
6. Kula P., Navrátilová Z.: The Proc. of 5th European Conference on Electroanalysis, Venice 1994, p. 132.

**NÁHRADA ZDRAVÍ ŠKODLIVÉHO AZBESTU BEZAZBESTOVÝMI MATERIÁLY.**

**Jan Čížek, Ing., CSc., TOPAZ, Suchý vršek 2107, 155 00 Praha5**

V posledních desíti letech došlo k podstatnému zvýšení požadavků na ochranu životního prostředí, omezování používání zdraví škodlivých látek a k zvýšeným požadavkům na snižování emisí pracovních látek těsnicími spoji do okolí. Azbest byl v druhé polovině 80 let zařazen do I. skupiny zdraví škodlivých látek způsobujících asbestozu, karcinogenitu a genetické zatížení. Podle výnosu MZSV ČR z 27.02.1990 lze materialy obsahující azbest používat jen v těch případech, kde nejsou k dispozici jiné zdravotně vhodnější materialy. Dochází proto k postupnému omezování používání azbestu a jeho nahrazováním vhodnými bezazbestovými materiály.

Jako náhrada za azbest jsou pro výrobu bezasbestových těsnění z nevláknitých materialů nejdůležitější **expandovaný grafit** a **PTFE**, vláknité materialy na bázi **uhlíku-grafitu**, **PTFE** a **aramidů** pro možnost jejich použití v poměrně širokém rozmezí pracovních podmínek. Menší význam mají vláknité materiály na bázi **skla**, **silikátů**, **keramiky**, **viskozy** a **kovů**.

Přechodem od azbestových těsnění na bezasbestová se řeší hlavní ekologické problémy - náhrada zdraví škodlivého azbestu méně škodlivými těsnicími materialy, které současně umožňují dosažení řádového snížení exhalací pracovních látek, t.j. dosažení vyšší těsnosti, spolehlivosti a životnosti utěsnění.

**Literatura:**

1. Čížek J., Utěšňování přírubových spojů aparátů, armatur a potrubí, seminář ČVUT FS Praha, 5-19, 20-28, (1994).

# MALE MNOŽSTVÁ POLYETYLÉNOXIDU S MOLEKULOVOU HMOTNOSTOU 600 000 MODIFIKÁTOROM NIEKTORÝCH TECHNOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ ZLIEVÁREN- SKÝCH FORMOVACÍCH ZMESÍ MODELOVÝCH

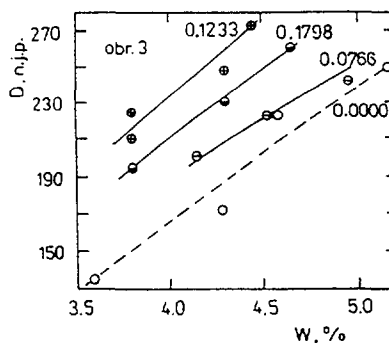
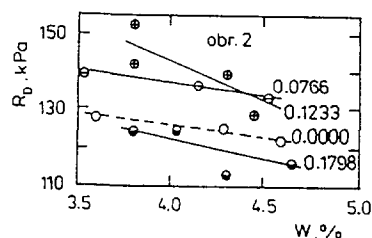
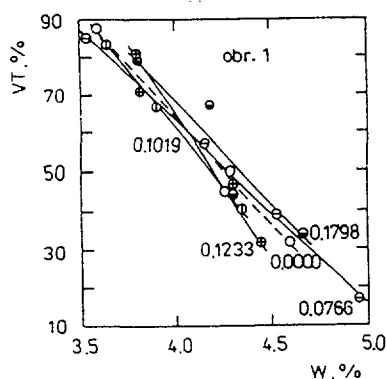
Nikola Kaloforov, Harold Mäsiar

Materiálovotechnologická fakulta STU, J. Bottu 23,  
917 24 Trnava

Štúdium vyššie uvedenej modifikácie predstavuje záujem z hľadiska ekologickeho, technickeho a ekonomickeho. Je to tým, že modifikátorom sú malé množstvá málozávadnej chemickej látky zlepšujúcej technologické vlastnosti i kvalitu a obmedzujúcej vznik odpadu zo zlievárenských formovacích zmesí modelových aj kovových odliatkov. Zatiaľ v bežnej praxi aj na Slovensku regulovanie technologických vlastností predmetných zmesí sa nie vždy úspešne dosahuje pridávaním vhodného množstva vody. V niektorých priemyselne vyspelých krajinách sa pre optimalizáciu technologických vlastností týchto zmesí pridávajú polyméry v množstvách väčších, pritom závadnejších v porovnaní s polyetylénoxidom s molekulovou hmotnosťou 600 000 /PEO 600 000/ /obr. 1-3/. Pri účinku malých množstiev /asi 0.08-0.16/ PEO 600 000 v predmetných zmesiach sa voľná tekutosť /obr. 1/ málo mení alebo takmer nemení, pričom sa zlepšuje väznosť /obr. 2/ a priedušnosť /obr. 3/ v porovnaní so vzorkami bez prítomnosti PEO 600 000 /prerušené čiary označené s 0.0000-obr. 1-3/. Najväčšie zlepšenie väznosti sa pozoruje pri 0.1233% /vlhkosť zmesi 3.8-4.3%/ a zhoršenie-pri 0.1798% PEO 600 000 v porovnaní so vzorkou bez prítomnosti tohto polymeru /obr. 2/. V prípade priedušnosti sa pozoruje zmena najväčšia pri 0.1233% a najmenšia pri 0.0766% PEO 600 000 v porovnaní so vzorkou bez prítomnosti polyméru /obr. 3/. Účinnosť PEO 600 000 na zvýšenie väznosti /obr. 2/ je väčšia asi 33 krát a priedušnosti /obr. 3/ -asi 7.8 krát v porovnaní s vodou. Je to maximálna

účinnosť získaná z porovnania účinnosti jednotky hmoty PEO a vody. Uvedené hodnoty účinnosti svedčia o získaní neaditívne vysokých zmien takýchto základných technologických vlastností ako sú väznosť a priedušnosť pri pridaní malých množstiev PEO 600 000.

Obr. 1-3. Závislosť voľnej tekutosti /VT/ /obr. 1/, väznosti / $R_D$ / /obr. 2/ a priedušnosti /D/ /obr. 3/ od zmeny vlhkosti /W/ zlievárenských formovacích zmesí modelových pri pôsobení v nich malých množstiev PEO 600 000 pridaného vo forme 0.2% vodného roztoku. Na jednotlivých priamkach je označené množstvo v %-hmot. PEO 600 000, ktoré pôsobí v 100%-hmot. predmetnej zmesi.



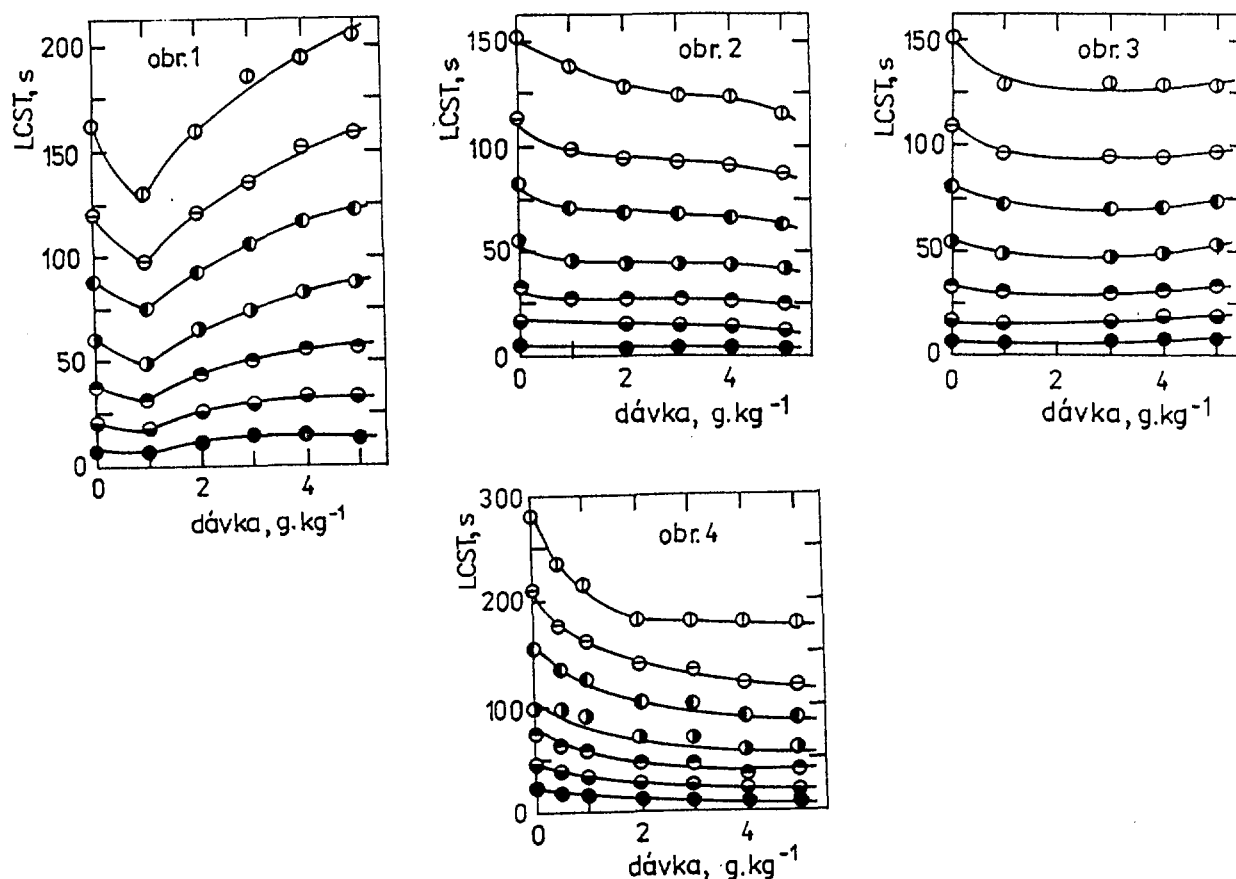
# NIEKTORÉ ZVLÁŠTNOSTI ODVODŇOVACÍCH VLASTNOSTÍ UPRAVÁRENSKÝCH KALOV PRI POUŽITÍ AKO FLOKULANTU POLYAKRYLAMIDU A POLYETYLÉN- OXIDU

Nikola Kaloforov<sup>a</sup>, Jozef Kriš<sup>b</sup>

a/ Materiálovotechnologická fakulta STU, J. Bottu 23, 917 24 Trnava, b/ Katedra zdravotného inžinierstva, Stavebná fakulta STU, Radlinského 11, 813 68 Bratislava

Štúdium odvodňovacích vlastností kalov v tomto čísle upravárenských pri použití vyššie uvedených flokulantov predstavuje záujem. Pre posudzovanie predmetných vlastností sme používali metódy merania lineárnej doby kapilárneho sania /LCST/ pri siedmich poradových indikačných kontaktoch /2,3,4, 5,6,7,8/, z ktorých kontakt 2 je najbližší a 8 je najvzdialenejší od kontaktu 1 /začiatok merania/. Je zrejmé, že registrované hodnoty pri kontakte 2 sú najnižšie a pri 8 - najvyššie, potvrdením čoho sú aj uvedené výsledky na obr. 1-4.

Hodnoty LCST upravárenského kalu /obr.1/ klesajú a potom stúpajú so zvýšením dávky polyetylénoxidu /PEO/. Pritom najvýraznejší pokles a potom stúpanie hodnôt LCST sa pozoruje pri kontakte 8. Pokles sa pozoruje jedine pri dávke  $1 \text{ g.kg}^{-1}$ . Hodnoty LCST upravárenského kalu /obr.2/ sa znižujú /a to najviac pri dávkach  $1-2 \text{ g.kg}^{-1}$  PAA/ a potom sa málo menia so zvýšením dávky polyakrylamidu /PAA/. Pre upravárenský kal /obr. 3/ je vidieť, že hodnoty LCST klesajú pri dávke zmesi PAA a PEO  $1 \text{ g.kg}^{-1}$  a potom sa málo menia so zvýšením dávky tejto zmesi. Hodnoty LCST upravárenského kalu /obr.4/ sa prudko znižujú pri dávkach  $0.5-2 \text{ g.kg}^{-1}$  PAA a potom málo klesajú so zvýšením dávky tohto flokulantu. Zmena hodnôt /obr.1-4/ je najviac výraznejšia pri vykonaní merania LCST na kontakte 8 a najmenej výraznejšia na - 2.



Obr. 1-4. Závislosť LCST upravárenského kalu od dávky /g.kg<sup>-1</sup> sušiny kalu/ polyetylénoxidu /obr.1/, polyakrylamidu /obr.2, 4/ a zmesi PAA a PEO v hmotnostnom pomere 4:1 /obr.3/ a poradia indikačného kontaktu /2, 3, 4, 5, 6, 7, 8/. Upravárenské kaly sú: kal vzniknutý odželezovaním a odmangánovaním pomocou  $\text{KMnO}_4$  z úpravne vody Lednice obsahujúci 0.6% sušiny /obr.1-3/ kal vzniknutý zmäkčovaním a čírením vody a odstraňovaním Fe a Mn z BAZ obsahujúci 10.8% sušiny /obr.4/.

## ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ HLINÍKU Z PITNÉ VODY

L. Žáček

Výskumný ústav vodohospodářsky TGM, Praha

Příspěvek se bude zabývat možnostmi zvýšení účinnosti odstraňování hliníku při úpravě huminových vod s malým obsahem Ca a  $\text{HCO}_3^-$  iontů optimalizací podmínek při koagulaci a aplikaci účinnějších modifikovaných postupů, zejména s ohledem na účinnost eliminace hliníku z vody. Na základě výsledků laboratorních koagulačních zkušek s typickými huminovými vodami bude odvozen vztah pro výpočet vhodné dávky hlinitého koagulantu, která zaručí nižší obsah zbytkového hliníku, než je zvolená mezná hodnota (napr. 0,2 mg/l - ČSN 757111 "Pitná voda").

## OXIDACE PERSISTENTNÍCH SLOUČENIN V KYSLÍKO-VODÍKOVÉM PLAZMATU

Vlastimil Brožek <sup>1</sup>, Martin Novák <sup>1</sup>, Petr Voňka <sup>2</sup>,  
Vladimír Kopecký <sup>3</sup>, Milan Hrabovský <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ústav anorganické chemie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>2</sup> Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>3</sup> Ústav fyziky plazmatu AV ČR, Za Slovankou 3, 182 11 Praha 8

Účinnost plazmochemického rozkladu persistentních halogenovaných uhlovodíků (  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}_3$  a  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  ) byla sledována analýzou výstupních produktů v závislosti na následujících parametrech plazmochemického reaktoru :

- příkonu plazmatronu
- geometrii plazmového kužele
- rychlosti průtoku plynů reakční komorou
- stechiometrii poměrů kyslík-vzduch-voda

Plazmochemický reaktor byl zkonstruován z vodou stabilizovaného plazmatronu typu PAL-160, místo rotační anody byla vyvinuta nová konstrukce magnetické rotační ochrany výstupní trysky plazmatronu, což umožnilo technicky nutnou hermetizaci celého zařízení. Ačkoliv v reaktoru je dosahováno teploty až 30 000 K, je nutno z konstrukčních a materiálových důvodů regulovat přívod rozkládaných látek tak, aby došlo k celkovému snížení teploty plazmatu na cca 6 000 K a následnému rychlému ochlazení zplodin reakcí tak, aby se zabránilo rekombinaci plazmově rozštěpených fragmentů a aby produkty mohly být odvedeny do sekundárního chladicího a neutralizačního okruhu, aniž by došlo k tepelné destrukci konstrukce reaktoru. Vzhledem k vysokým výtokovým rychlostem plazmatu (  $M \approx 0,6$  ) nelze v pravém slova

smyslu vyhovět stávající normě platné pro spalování toxických látek, t.j. zdržení spalin při teplotě 1200° C minimálně 2 sekundy bez přídavné konstrukce jinak vyhřívané sekundárně připojené reakční-spalovací komory. Proto bylo sledování účinnosti plazmochemického rozkladu a následné oxidace štěpných fragmentů zaměřeno na prokázání efektivnosti při teplotách 2 000 K až 6 000 K s příslušným zkrácením reakční doby na milisekundy. Díky nové konstrukci magneticky chráněné výstupní trysky plazmatronu je možná nejen hermetizace vstupní části reaktoru, ale po ochlazení spalin pod 100°C je možno pracovat ve zcela uzavřeném cyklu, včetně alkalických vypírek a ekonomického dávkování nadstechiometrického kyslíku.

#### Literatura :

1. Hrabovský M., Kopecký V., Sember V., Water stabilized arc as source of thermal plasma. Proc.Int.Symp. on Heat & Mass Transfer under Plasma Conditions, Cesme, Izmir, July 4-8, 1994
2. Chráska P., Hrabovský M., An overview of water stabilized plasma guns and their applications. Int.Thermal Spray Conf., Orlando, Florida, May 28 - June 5, 1992, p.81-85
3. Brožek V., Kopecký V., Neufuss K., Zelinka T., Oxidation of the persistent compounds in water stabilized plasma torch; Zborník Priemyselná toxikológia ' 94, Bratislava 21.6.1994, p.97
4. Brožek V., Novák M., Kopecký V., Hrabovský M., Rozklad a oxidace freonů ve vodou stabilizovaném plazmatu. OVZDUŠÍ ' 95, Milovy 26.-29.3.1995, s.199

Sledování fyzikálních a chemických procesů při rozkladu látek v plazmatu  
je součástí projektu 104/94/0471 podporovaného GA ČR.

**ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ V PROSTORECH BÝVALÝCH SOVĚTSKÝCH POSÁDEK NA ÚZEMÍ ČESKÉ REPUBLIKY A SLOVENSKÉ REPUBLIKY. ZÁVĚRY PRO EKOLOGICKÉ CHOVÁNÍ VOJSK V MÍRU.**

Ivan Mašek<sup>a</sup>, Jiří Matoušek<sup>a</sup>, Jan Mičan<sup>b</sup>

a) Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Chemická fakulta VUT, Veslařská 230, 637 00 Brno

b) Vojenský technický ústav ochrany, p.o.box 547, 602 00 Brno

Pobyt a činnost sovětské armády na území bývalé ČSFR, měl kromě vojensko-politických dopadů, značný dopad na stav životního prostředí. Používání různých prostorů a objektů, výstavba nových objektů a to vše bez patřičného zabezpečení, bez stavební dokumentace, vědomí a souhlasu našich orgánů státní správy, při absenci odpovědnosti za způsobené škody, znalosti a respektování československých právních norem, to vše vedlo k značným škodám na životním prostředí na celém území ČSFR, zejména tam, kde byly útvary a zařízení sovětské armády dislokovány, kde prováděly výcvik, či kde byly rozmístněny sklady materiálů všeho druhu a kde byla rozmístněná bojová a dopravní technika.

V přednášce je uveden souhrn výsledků rekognoskace a průzkumu prováděné skupinou nezávislých odborníků. Dále jsou uvedeny některé závěry a doporučení pro chování vojsk v míru.

## Znečistenie prostredia a dýchacie cesty

J. Foltinová <sup>a</sup>, V. Žilínek <sup>b</sup>, G. Lubec <sup>c</sup>, A. Kapellerová <sup>b</sup>

- a/ Ústav histológie a embryológie, LFUK Bratislava,  
Sasinkova 4, SK-81108 Bratislava
- b/ Detská fakultná nemocnica, Klinika pediatrie I  
Limbová 1, SK-83308 Bratislava
- c/ AKH Kinderklinik Wien,  
Währinger-Gürtel Str.18, A-1090 Wien

Životné prostredie, životné podmienky, spôsob života v rôznych súvislostiach majú kľúčový význam pre zdravie, ale i pre vznik ochorenia.

Naliehavá je potreba stanoviť význam rizík pre zdravie človeka pri dlhodobých expozíciách biologickým faktorom, fyzikálnym faktorom a chemickým látkam v rozmanitých kombináciách pôsobenia. Identifikovanie takýchto rizikových faktorov v predklinickom štádiu ochorenia umožní objasniť etiológiu vzniku tohoto poškodenia. Dôležitú úlohu tu má monitorovanie toxických rizík životného prostredia na úrovni buniek, keďže každé ochorenie vzniká zmenou ich mikroštruktúry.

Najvýznamnejšou bránou vstupu pre emisie zo životného prostredia sú dýchacie cesty. Tieto spolu s pľúcami tvoria najväčšiu plochu styku organizmu s prostredím. Stúpajúci výskyt respiračných ochorení v znečistených oblastiach sa stal celosvetovým problémom. Poukazovali na to i práce prednesené na kongrese vo Freiburgu /Monaldi, Arch. Chest Dis., vol.50, No.1/. Dýchacie cesty môžu byť poškodené i spôsobom ožiarenia organizmu, o čom pojednáva práca prednesená vo Philadelphii /J.Foltinová a spol., Veterinary radiology ultr.1994, 35, 255/.

Naša práca je súčasťou bioindikácie štúdie vplyvu životného prostredia na dýchací systém. Poukazuje na zmeny slizničného reliéfu priedušnice, ktoré boli študované vo svetelnom mikroskope a rastrovacom elektrónovom mikroskope /Tesla Brno, BS 300/ u experimentálnych zvierat:

- a: ktoré žili v prostredí s ovzduším znečisteným emisiami vznikajúcimi pri výrobe Hg,
- b: ktoré boli jednorázovo ožiarené dávkou 6 Gy.

## Materiál a metodika

Ako experimentálne zvieratá bolo použitých v časti a: 20 samcov kráľíka Viedenský šedý o priemernej váhe 1500 g. Zvieratá boli po dobu 6 mesiacov inhalačne exponované v terénnej bioindikácii stanici na školskom dvore v Rudňanoch. V časti b: bolo použitých 16 myší samičiek BALB/c priemernej váhy 20,2 g a priemerného veku 8 týždňov. Zvieratá boli celotelovo ožiarené jednorázovo dávkou 6 Gy. Spôsob spracovania odobraných excízií je bližšie opísaný v práci: J. Foltinová a spol. Amino Acids, 1994, 7, 211-222.

## Výsledky pre prax.

V časti a: chronické dráždenie spôsobené emisiami vyvolá zmeny na apikálnom povrchu buniek, ktoré tvoria slizničnú epitelialnu výstelku a výraznou mierou sa podieľajú na samoočisťovaní dýchacích ciest. Je to obranná funkcia, ktorá sa vyvinula ako nevyhnutnosť pre organizmus počas fylogenetického vývoja. Zistené mikroskopické zmeny, napríklad parciálne chýbanie

riasiniek, pôsobia ako spúšťací mechanizmus pre vznik ochorenia. V časti b: sme zaznamenali defekty v integrite epiteliálnej výstelky trachey.

#### Záver

V oboch častiach poukazujeme na to, ako môže životné prostredie nemalou mierou poškodiť integritu štruktúr organizmu a dať podnet k vzniku ochorenia.

SLEDOVANIE VZŤAHU KONTAMINOVANÉHO OVZDUŠIA  
KU CHOROBNOSTI EXPONOVANÝCH DETÍ

Tamara Petriláková, Kamila Bernasovská, Kvetoslava  
Rimárová, Gabriela Holéczyová

Ústav hygieny, LF UPJŠ, Šrobárova 2, 041 80 Košice

V dôsledku zmien kvality životného prostredia, životných podmienok a životného štýlu dochádza postupne k negatívnym trendom vývoja zdravotného stavu detí, čo sa prejavuje narastaním chorobnosti a zmenami rastu a vývoja. Najväčším rizikom z hľadiska negatívnych vplyvov sú oblasti z nadmerným znečistením životného prostredia, medzi ktoré sa zaraďuje tiež Košická sídelná aglomerácia.

Päťročné sledovanie akútnej chorobnosti dýchacieho aparátu 7 - 11 ročných košických detí v závislosti od kvality životného prostredia ukazuje na pozitívnu koreláciu chorobnosti s kvalitou ovzdušia, meteorologickými podmienkami a ročným obdobím.

Celková chorobnosť v priebehu sledovaných rokov má narastajúci trend a tiež sa mení v závislosti od veku a pohlavia detí.

# IMUNOLOGICKÉ PARAMETRE U DETÍ Z RÔZNE ZNEČISTENÝCH OBLASTÍ VÝCHODOSLOVENSKEHO REGIÓNU

Darina Petrášová<sup>a</sup>, Milan Kuchta<sup>b</sup>, Branislav Spišák<sup>b</sup>,  
Natália Kuchtová<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav experimentálnej medicíny, LFUPJŠ

<sup>b</sup>Detská klinika, LF UPJŠ, Tr.SNP 1, 040 66 Košice

Detská populácia je obzvlášť vhodná na sledovanie vplyvu eko-škodlivín, pretože nie je vystavená profesionálnej expozícii, je relatívne vysoko citlivá na pôsobenie vonkajších faktorov<sup>1</sup>. Cieľom bolo zistiť spojitosť medzi morbiditou a imunolog. profilom u detí v niektorých znečistených oblastiach Východoslovenského regiónu. Do štúdie boli zaradené vybrané skupiny 6 - 14 ročných detí zo znečistených oblastí: Dobšiná - Nižná Slaná, Košice-mesto a z neexponovaných oblastí: Zamagurie a Košice - vidiek. Autori určovali imunoglobulíny, proteíny akútnej fázy zápalu v sére. Zistili signifikantne vyššie IgA u exponovaných detí (hlavne mladších), taktiež v parametroch AlAT, TRF, A2M. Naopak signifikantný pokles bol v IgG.

Vzhľadom na výsledky (tiež i významnejšie dlhšiu dobu trvania ochorení v exp. lokalitách), je zrejmé, že u týchto "klinicky zdravých" detí je detektovateľná porucha zdravia spôsobená vysoko pravdepodobne vplyvom znečisteného prostredia. Je preto nutné vytvárať podmienky na zlepšenie tohto negatívneho stavu<sup>2</sup>.

## LITERATÚRA:

1. Wagner V., Wagnerová M.: Ekoimunologie, Avicenum, zdrav. nakl., s. 226, 1988
2. Petrášová D., Kuchta M., Spišák B.: Folia Fac. Med. Univ. Šaf. Cassoviensis, XLVIII, 1991, s. 59 - 66.

## ZHODNOTENIE ZÁŤAŽE ĽUDSKÝCH PLACIENT V DVOCH ROZDIELNYCH REGIÓNOCH.

Reichrtová Eva<sup>a</sup>, Gajdošová Jana<sup>a</sup>, Dorociak František<sup>b</sup>, Ursínyová Monika<sup>a</sup>, Hladíková Vlasta<sup>a</sup>, Wsolová Ladislava<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Limbová 14, 833 01 Bratislava

<sup>b</sup>Ústav patológie Déerovej nemocnice s poliklinikou, Limbová 5, 833 05 Bratislava

Placenta svojou stavbou a fyziológiou vytvára bariéru na ochranu plodu pred cudzorodými vplyvmi. Avšak existuje prestupnosť pre mnohé chemické látky. Kontaminácia placenty sa sleduje ako ukazovateľ záťaž materského organizmu a potenciálne aj plodu.

Výsledky zo štúdia vplyvu kadmia na placentárne aktivity potvrdili, že placenta môže byť dobrým indikátorom pri štúdiu otázok vplyvu xenobiotík<sup>1</sup>. Vzťah medzi expozíciou olova v životnom prostredí a obsahom olova v pupočníkovej krvi, ako aj krvi žien v strednom čase tehotenstva sledovali Grazianov a spol.<sup>2</sup>. Rosival et al.<sup>3</sup> analyzovali obsahy kovov (Cd, Pb, Zn, Cu) v placentе, v krvi matiek a v krvi novorodencov vo vybraných regiónoch Slovenska s cieľom zistiť prienik kovov z matky do plodu. Pre všetky sledované kovy zistili priepustnosť placentárnej bariéry. Nezistili však rozdiely v obsahu olova a kadmia v analyzovaných biologických materiáloch pochádzajúcich z dvoch rôznych oblastí (s vysokou aglomeráciou a s nízkou aglomeráciou priemyslu).

Cieľom tejto práce bolo porovnať záťaž ľudských pacient v dvoch ekologicky rozdielnych oblastiach Slovenska (okres Stará Ľubovňa a mestská štvrť Bratislava - Petržalka), ktoré reprezentujú priemyselnú, resp. poľnohospodársku oblasť. V spádových nemocniciach sa zozbierali vzorky pacient (n=205) na analýzy obsahu kovov (Pb, Cd, Zn, Cu) metódou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS). Obsah Hg sa určil modifikovanou metódou AAS-amalgačnou technikou. Z pacient sa získali morfometrické údaje (hmotnosť, dĺžka, šírka a hrúbka placenty), ktoré sa korelovali s údajmi o pôrodnej hmotnosti a dĺžke novorodenca. Súčasne odobrané vzorky z pacient na histologické vyšetrenie sa uložili do fixačného roztoku (neutrálnej formalín) a použili na prípravu histologických hematoxylin-eozinových rezov, na ktorých sa svetelnou mikroskopiou

hodnotili patologické zmeny v bazálnej platničke, choriových klkoch, intervillózných priestoroch a choriovej platničke placent. Po zafarbení rezov histochemickými metódami na vybrané kovy (olovo a nikel) sa hodnotilo ich množstvo semikvantitatívne na 0-3 stupne. Získané údaje sa porovnávali medzi vyšetrovanými regiónmi adekvátnymi štatistickými metódami.

V hmotnosti a dĺžke novorodenca pri použití 2-stranného 2-výberového t-testu na hladine významnosti  $\alpha=0,05$  sa nezistil štatisticky významný rozdiel medzi lokalitami. Pre parametre placenty sa použil 2-stranný 2-výberový Wilcoxonov test, ktorým bol zistený štatisticky významný rozdiel pre dĺžku, šírku a hrúbku placenty. V lokalite Bratislava/Petržalka boli hodnoty týchto parametrov štatisticky významne vyššie. Histologické zmeny sa najčastejšie vyskytovali v choriových klkoch. Hodnotenie stupňa ich poškodenia Chi-kvadrátovým testom v n-pořových tabuľkách ukázalo preukazne vyšší stupeň patologických zmien v Bratislave/Petržalke. Obdobne sa hodnotila dilatácia intervillózných priestorov s ich preukazne vyššou frekvenciou v Bratislave/Petržalke. Štatisticky významne zvýšené množstvo Pb v choriových klkoch stanovené histochemicky sa zaznamenalo v oblasti Bratislava/Petržalka. Obsahy analyticky stanovených kovov nepreukázali štatisticky významné rozdiely v lokalitách s výnimkou Cu, ktorej koncentrácia v placentách bola preukazne zvýšená v okrese Stará Ľubovňa.

Výsledky z analytických, histologických a histochemických vyšetrení ľudských placent poukázali na ich rozdielnu morfológickú kvalitu v sledovaných regiónoch, napriek približne rovnakej záťaži placent kovmi (stanovenými analyticky). Zistené patologické zmeny v placentách (vyšší výskyt v oblasti Bratislava/Petržalka) sú pravdepodobne výslednicou oveľa komplexnejšieho pôsobenia vonkajších a vnútorných faktorov, ktoré placenta v sebe integruje.

#### Literatúra:

1. Boadi, W.Y., Urbach, J., Barnea, E.R., Brades, J.M., Yannai, S.: Pharmacol.Toxicol. 71, 209 (1992).
2. Grazianov, J.H., Popovac, D., Factor-Litvak, P., Zhrou, P., Kline, J., Murphy, M.J., Zhao, Y.H., Mehmeti, A., Ahmeti, X., Rajovic, D.: Environ. Hlth Perspect. 89 95 (1990).
3. Rosival, L., Balážová, G., Truska, P., Paľušová, O., Ursinyová, M., Grunt, J.: Ekologické štúdie chemických látok, Záverečná správa, VÚPL, Bratislava (1989).

**VÝCHOVA K OCHRANĚ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ NA CHEMICKÉ FAKULTĚ  
VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ**

Jiří Matoušek

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí CHF VUT  
v Brně, Veslařská 230 637 00 Brno

Chemická fakulta VUT v Brně, založená v r. 1911, byla po přetržce několika desetiletí obnovena v roce 1992 pro studium v oborech: - Chemie materiálů,

- Chemie a technologie ochrany životního prostředí,
- Chemie potravin a biotechnologie,
- Spotřební chemie,
- Technologie tisku a aplikovaná fotografie.

Výchova k ochraně životního prostředí je od obnovení budována jako dvoustupňový systém. Prvý stupeň je začleněn do společné výuky všech oborů (1.-5. semestr) a je zaměřen na cílevědomé vytváření ekologického vědomí u všech budoucích inženýrů chemie k odpovědnosti za kompatibilitu technologických aktivit s pojetím trvale udržitelného rozvoje. Toho je dosaženo souborem předmětů a jejich obsahem: Obecná biologie, Mineralogie a základy geochemie, Ekologie, Obecná toxikologie, Chemie životního prostředí I a Biochemie). Druhý stupeň se promítá zejména do specializované výuky v oboru "Chemie a technologie ochrany životního prostředí" a je v potřebné míře zahrnut do výuky ve všech oborech, kde je zaměřen zejména na řešení problematiky odpadů, šetrné resp. bezodpadové technologie a recyklační technologie, s tím, že v některých oborech (biotechnologie) je vztah užší.

Těžiště výchovy v ochraně životního prostředí je soustředěno do oboru **Chemie a technologie ochrany životního prostředí**, který v sobě vyučovanými disciplinami inkorporuje specializace:

- Chemie a technologie úpravy pitných vod a čištění odpadních vod,
- Technologie nakládání s odpady,
- Chemie a technologie ochrany ovzduší,
- Technologie dekontaminace a remedikace půdy,
- Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie,
- Prevence a likvidace chemických havárií,
- Environmentální analýza a monitorování.

V 6.-9. semestru (10. semestr je vyhrazen pro diplomovou práci) je do učebního programu zahrnuto 22 (povinných a výběrových) předmětů ( z toho 12 s laboratorní a praktickou výukou): Chemie životního prostředí II, Technická mikrobiologie, Jaderná chemie, Detekce a měření ionizujícího záření, Hydrochemie, Hydrobiologie, Průmyslová toxikologie a radiotoxikologie, Ekotoxikologie, Technologie úpravy pitných vod, Speciální technologie úpravy vod, Vodní hospodářství průmyslu, obcí a krajiny, Technologie čištění odpadních vod, Speciální technologie čištění odpadních vod, Technologie nakládání s odpady, Technologie ochrany ovzduší, Environmentální analýza I, Environmentální analýza II a monitorování, Analýza a hodnocení rizik, Informační systémy o nebezpečných látkách, Prevence a likvidace chemických havárií, Dekontaminace a remedikace půdy, Legislativa v ochraně životního prostředí.

S výchovněvzdělávacím procesem úzce souvisejí vědeckovýzkumné a ostatní odborné aktivity fakulty jako celku, kde problematika ochrany životního prostředí je kromě činnosti příslušného ústavu, zajišťujícího uvedený obor, integrujícím činitelem v celofakultních aktivitách.

# VYUŽITIE MODERNÝCH POLAROGRAFICKÝCH METÓD PRI ANALÝZE TOXICKÝCH KOVOV VO VZORKÁCH LIEČIVÝCH RASTLÍN

Mária Svičeková, Emil Havránek

Katedra farmaceutickej analýzy a nukleárnej farmácie FaF UK,  
Odbojárov 10, 832 32 Bratislava

V súčasnosti aktuálnym analytickým problémom je stanovenie obsahu toxických kovov - medzi ktorými podľa WHO popredné miesto patrí olovu, kadmiu, arzénu, ortuti, niklu, chrómu, manganu, radonu - v jednotlivých zložkách životného prostredia.

K analýze ťažkých kovov v jednotlivých zložkách životného prostredia sa používa najmä atómová absorpčná spektrofotometria, rádionuklidová röntgenofluorescenčná analýza ako i elektrochemické metódy<sup>1</sup> často v kombinácii so selektívnymi extrakciami. Z polarografických metód je to najmä metóda diferenčnej pulzovej anodickej rozpúšťacej voltamperometrie<sup>2</sup> /DPASV/ a diferenčnej pulzovej polarografie<sup>3</sup> /DPP/, ktoré sú vhodné na stanovenie nízkych až stopových koncentrácií ťažkých kovov.

Na stanovenie obsahu toxických kovov - so zameraním najmä na Pb a Cd - vo vzorkách liečivých rastlín sme použili metódu diferenčnej pulzovej polarografie. Analyzovaný materiál /séria liečivých rastlín/ pochádzal z rôznych lokalít SR. Obsah chemických prvkov v liečivých rastlinách závisí okrem iných faktorov najmä na ekologických podmienkach, v ktorých rastlina rastie.

Dosiahnuté výsledky je možné hodnotiť: 1. Podľa obsahu toxických kovov v analyzovaných vzorkách. Sledovať vzťah zvýšený obsah toxického kovu - lokalita. Stanovené obsahy porovnať s literárnymi údajmi, ktoré uvádzajú obsah rovnakého toxického kovu v liečivých rastlinách zistený v iných štátoch. 2. Podľa použitej inštrumentálnej metódy /výhody, nevýhody/.

Literatúra:

1. Kalvoda R.: Elektroanalytická chemie životního prostředí,  
SNTL, Praha 1985.
2. Kozáková E., Uváčková A., Španková M.: Chem. Listy 86,  
532 /1992/.
3. Svičeková M., Havránek E.: Farm. Obzor 62, 13 /1993/.

## HLADINY ORGANICKÝCH KONTAMINANTOV V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Veningerová Marta, Prachar Viktor, Uhnák Ján

Ústav preventívnej a klinickej medicíny  
Limbová 14, 833 01 Bratislava

Zvyšujúcou sa industrializáciou a chemizáciou priemyslu a poľnohospodárstva ako aj v rámci služieb a potrieb obyvateľstva sa dostávajú do životného prostredia rôzne toxické kontaminanty, z ktorých mnohé sú značne perzistentné. Sú to predovšetkým organické kontaminanty, najmä agrochemikálie a ich produkty transformácie ako aj priemyselné chemikálie, z ktorých významné sú chlórované insekticídy, herbicídy, chlórované benzény, fenoly, prípadne polychlórované bifenyly. Ide väčšinou o vysokoreaktívne látky s biologickou aktivitou a schopnosťou bioakumulácie.

Uvedená práca uvádza výsledky štvorročného sledovania hladín chlórovaných insekticídov, benzénov a fenolov v povrchových vodách rieky Dunaj a Váh.

Priemerné koncentrácie chlórovaných insekticídov v dunajskej vode sa pohybovali v rozmedzí od 0.005 do 0.125  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , chlórovaných benzénov od 0.005 do 0.028  $\mu\text{g.l}^{-1}$  a chlórovaných fenolov od 0.021 do 1.272  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Frekvencia vzoriek s pozitívnym nálezom bola pre uvedené skupiny zlúčenín 47.7-91.8, 31.3-72.8, resp. 39.6-92.5 %.

Priemerné koncentrácie chlórovaných insekticídov vo vode rieky Váh boli od 0.005 do 0.145  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , benzénov od 0.002 do 0.020  $\mu\text{g.l}^{-1}$  a fenolov od 0.011 do 1.946  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Frekvencia vzoriek s pozitívnym nálezom bola od 37.5-100, 14.3-80.0, resp. 37.5-84.6 %.

Na izoláciu a zakoncentrovanie sme využili metódy extrakcie tuhými sorbentami, na identifikáciu a stanovenie metódu kapilárnej plynovej chromatografie s ECD, NPD a MS.

Literatúra:

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: SELECTED ANALYTICAL METHODS APPROVED AND CITED BY THE UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1981).
2. Sackmaureová M., Paľušová O., Szokolay A.: CONTRIBUTION TO THE STUDY OF DRINKING WATER, DANUBE WATER AND BIOCEANOSE CONTAMINATION WITH CHLORINATED INSECTICIDES. Water Research, 11, 551-556 (1977).
3. Veningerová M., Prachar V., Uhnák J.: OCCURENCE OF CHLORINATED PHENOLS IN WELL-WATERS FROM WEST SLOVAKIA. Fresenius Envir. Bull. 2, 386-393 (1993).

## MONITOROVANIE ODPARU POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV (PCB) POČAS BIODEGRADAČNÝCH EXPERIMENTOV

Katarína Dercová, Branislav Vrana, Štefan Baláž

Katedra biochemickej technológie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Polychlórované bifenyly (PCB) sú inertné zlúčeniny s vysokou termálnou stabilitou, chemickou rezistenciou a vynikajúcimi dielektrickými vlastnosťami. Uvedené fyzikálno-chemické vlastnosti spolu s tendenciou PCB bioakumulovať sa v lipofilných štruktúrach organizmov sa však zároveň významne podieľajú na ich perzistencii v životnom prostredí. Jednou z možných ciest odstránenia týchto toxických zlúčenín zo znečistených vôd a pôd je degradácia vhodne stimulovanou natívnou mikroflórou alebo inokulovanými mikroorganizmami<sup>1,2,3</sup>.

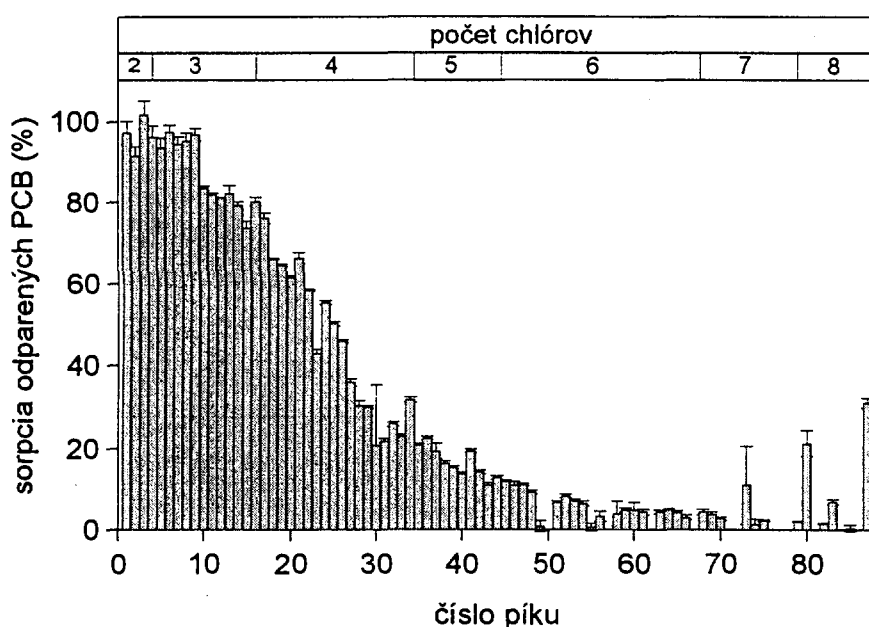
Prchavosť, lipofilnosť a nerozpustnosť PCB vo vode spôsobujú ťažkosti pri stanovení ich biodegradácie a vyžadujú si špeciálnu pozornosť. Fyzikálna strata PCB v dôsledku odparu alebo adsorpcie sa často chybne pripisuje biodegradácii. Pre monitorovanie odparu Fava a kol.<sup>4</sup> navrhli použitie sorbentu pre záchyt odparených PCB.

Práca sa zaoberá selekciou vhodného sorbentu a analýzou distribúcie kongenéro PCB medzi kvapalnú a plynnú fázu počas dlhodobých biodegradačných experimentov v kvapalnom médiu. Pre tento účel bol originálny postup Favu a kol.<sup>4</sup> modifikovaný<sup>5</sup> s cieľom selektovať vhodný sorbent, pri dodržaní nasledujúcich požiadaviek: (1) stanoviť minimálne množstvo sorbentu potrebné pre úplnú sorpciu odparených PCB, pri zabezpečení dostatočnej aerácie kvapalného média, (2) získať eluát PCB zo sorbentu v n-hexáne za účelom jeho priameho použitia pre chromatografickú analýzu.

Celková desorpcia jednotlivých kongenéro PCB zo štyroch testovaných sorbentov CARB PE, CARB SG GRACE, SGX C18 a SILIPOR C18 nadávkovaných známym množstvom PCB pozorovaná okamžite v prvej frakcii n-hexánu s výnimkou sorbentu CARB SG GRACE, z ktorého sa PCB ťažko eluujú.

Za účelom stanovenia hmotnostnej rovnováhy odparených PCB a PCB zostávajúcich v kvapalnom médiu bola procedúra kvantitatívneho získania PCB rozdelená do dvoch častí: extrakcia z vodnej fázy a elúcia zo sorbentu v kolóne. Účinnosť znovuzískania PCB bola vypočítaná z porovnania straty PCB z vody a z množstva PCB eluovaného zo sorbentu. Dobrá zhoda týchto hodnôt bola pozorovaná vo vzorkách so sorbentom SILIPOR C18 a SGX C18. Sorbent CARB PE v použitej výške stĺpca neadsorboval kvantitatívne niektoré prchavé nižšie chlórované kongenéry. Malá výška stĺpca spolu s väčším priemerom častíc robia SILIPOR C18 vhodným sorbentom pre záchyt odparených PCB z hľadiska maximálnej aerácie

inkubačného média. Relatívne množstvá jednotlivých kongenéro PCB eluované zo sorbentu SILIPOR C18 po 20 dňoch inkubácie sú uvedené na obr. 1. Najprchavejšie kongenéry s dvomi alebo tromi chlórmi sú prakticky kompletne odparené z vodnej fázy počas tejto periódy. Hoci sa odpar kongenéro PCB znižuje s počtom atómov chlóru, na strate kongenéro PCB z vodného média sa podieľajú predovšetkým kongenéry PCB s dvomi, tromi, štyrmi a piatimi substituentami chlóru. Výsledky podčiarkujú dôležitosť monitorovania distribúcie PCB medzi kvapalnou a plynnou fázou počas biodegradačných experimentov za účelom zabránenia získavania falošne pozitívnych výsledkov.



Obr. 1 Účinnosť spätného získania jednotlivých kongenéro PCB v pokuse so sorbentom SILIPOR po 20 dňoch inkubácie pri 28°C. Nad stĺpcom je uvedená smerodajná odchýlka. Priradenie kongenéro PCB podľa IUPAC k číslam píkov je v práci Haluška a kol.<sup>6</sup>

#### Literatúra

1. Dercová, K., Baláž, Š., Haluška, L., Šturdík, E., Vozárová, K., Krupčík, J., Benická, E., Bielek, P.: W. J. Microbiol. Biotechnol. **9**, 648 (1993).
2. Dercová, K., Baláž, Š., Haluška, L., Horňák, V., Holecová, V. Int. J. Environ. Anal. Chem., **58**, 337 (1995).
3. Haluška, L., Dercová, K., Baláž, Š., Barančíková, G., Vrana, B., Furčiová, E., Paz-Weisshaar, M., Bielek, P.: Science Tot. Envir. (in press).
4. Vrana, B., Dercová, K., Baláž, Š.: Biotech. Technics (in press.)
5. Fava, F., Zappoli, S., Marchetti, L., Morselli, L.: Chemosphere **22**, 3 (1991).
6. Haluška, L., Baláž, Š., Dercová, K., Benická, E., Krupčík, J., Bielek, P., Lindišová, G.: Int. J. Environ. Anal. Chem. **58**, 327 (1995)

**REGRESSION ANALYSES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS MEASURED  
BY GC/ECD AND GC/MS**

Alena Kubátová<sup>a</sup>, Miroslav Matucha<sup>b</sup>, Jiří Ševčík<sup>c</sup>

<sup>a)</sup> Institute of Microbiology and <sup>b)</sup> Institute of Experimental Botany,  
Czech Academy of Sciences, Vídeňská 1083, Praha 4 142 00

<sup>c)</sup> Department of Analytical chemistry of Charles University  
Hlavova 2 , Praha 4 143 00, Czech Republic

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are ubiquitous environmental contaminants. They are present as complex mixtures of about one hundred of the 209 theoretically possible congeners. Although PCBs are known quite a long time as toxic substances, still it is a difficult matter to obtain complete information on the composition of environmental samples. This is due primarily to analytical separation obstacles.

The use of high resolution gas chromatography (HRGC) with electron capture detector (ECD) and/or mass spectrometric detector (MS) improved possibilities of analyzing these mixtures accurately. Therefore, the composition of the commercial mixtures has been established. The incapability of a single capillary column being able to separate a complete set of individual PCBs is one cause of the difficulties. That can be done only by multidimensional gas chromatography, but in laboratory practice, gas chromatographs mostly with single GC columns are employed. Besides, the analysis in the multidimensional system is time consuming. To obtain expensive standards of individual PCB congeners is another problem. The majority of laboratories still use commercial mixtures of PCBs.

The aim of our work was to gain a maximum amount of information on the composition of PCB samples using commercial mixtures and retention times cited in literature, without employing a complete set of individual PCBs.

The regression analyses was carried out with the data obtained by Mullin et al.<sup>1</sup> who synthesized all PCB congeners and determined their retention times and molar response factors relative to the reference standard of octachloronaphtalene (OCN) on a capillary column SE-54 by GC/ECD and the publication of Frame<sup>2</sup> who analyzed individual PCBs on a capillary column DB-1 by GC/ECD. Our work was also based on the composition of commercial mixtures of PCBs (Delor 103, 106), which has been published<sup>3</sup>.

Our intention was to find a correlation between the cited relative retention times  $R_{12}$  and the corresponding relative retention times  $R_{12}$  of PCB congeners in Delor mixtures measured by us using GC with MS or with ECD, on capillary columns DB-5 and DB-1. The effects of the temperature program, carrier flow and stationary phase on this correlation were followed. Polynomial correlation of third order was obtained for investigated temperature programs. The dependence of the individual regression coefficients on the temperature programs for the same stationary phase and carrier flow is a part of the results presented. On the basis of the established regression we are able to identify most PCB congeners in unknown samples.

1.M.D.Mullin, C.M.Pochini, S.McCrindle, M.Romkes, S.H.Safe and L.M.Safe : *Environ. Sci. Technol.*, **18** ( 1984), 468-476

2.G.M.Frame, pp175-205 in 13th Progress Report "Research and Development Program for the Destruction of PCBs", General Electrical Company 1994

3.J.Petrik and A.Kocan : *Chem. listy*, **86** (1992), 694-698

# NĚKTERÉ PROBLÉMY STANOVENÍ PCB V MEDIÍCH PRO KULTIVACI MIKROORGANISMŮ

Pavel Zachař<sup>a</sup>, Zdenka Vozňáková<sup>a</sup>, David Sýkora<sup>a</sup>,  
Eva Tesařová<sup>a</sup>, Miroslav Matucha<sup>b</sup>

a/Ústav analytické chemie VŠCHT Praha, b/Ústav experimentální botaniky AV ČR

Polychlorované bifenyly (PCB), které jsou významným kontaminantem životního prostředí, jsou velmi stálé a jen těžko v přírodě odbouratelné. Vedle jejich likvidace spalováním je prováděna řada pokusů o jejich biologické odbourávání, a to jak pomocí bakterií, tak pomocí hub.

Pro porovnání účinnosti zkoumaných procesů je důležitá spolehlivá analytika odbourávání PCB. Pokusy s mikroorganismy jsou obvykle prováděny na živných půdách nebo v živných roztocích, které jsou komplikovaným vodným roztokem řady anorganických solí a dalších složek.

Jak jsme na základě řady experimentů zjistili, obvyklé metody používané ke stanovení PCB ve vodách neposkytují uspokojivé výsledky. Vzorky vody, ve kterých bývají PCB stanovovány se totiž zpracovávají do 24 hodin po odběru, zatímco houbám musí být dáno alespoň několik týdnů k růstu, při kterém by mohly PCB zpracovávat. Účinnost extrakce PCB organickými rozpouštědly z vodných roztoků je při okamžitém zpracování vzorků dostatečná (nad 90%). Tak tomu bylo i při našem zpracování živných medií do několika dnů po přidavku PCB. Naproti tomu při zpracování medií po 4 týdnech stání se výtěžnost PCB pohybovala kolem 20% původního množství.

Pokusili jsme se zjistit příčiny ztrát PCB. K těmto pokusům jsme použili 3,3',4,4'-tetrachlorobifenyly (TCB) značený radioaktivním uhlíkem  $^{14}\text{C}$  (syntetizováno jedním z autorů). Měření distribuce aktivity ukázalo, že pouze 23% aktivity (t.j. značeného TCB) přešlo do hexanového extraktu, jednotky % zůstaly ve vodné fázi, kolem 10% zůstalo sorbováno na skle a bylo je možno získat pouze drastičtější způsobem (vytěsnění neznačenými PCB v hexanovém roztoku) a celých 30% (!) aktivity bylo nalezeno na buničině, kterou byly kultivační baňky uzavřeny. Zbývajících 30% značeného TCB nebylo zatím nalezeno.

Z dosažených výsledků je zřejmé, že kontrola procesu biodegradace PCB je podstatně složitější problémem, který bude vyžadovat další studium.

## BIOSORPCE KADMIA KULTURAMI DŘEVOKAZNÝCH HUB

Jan Vosáhlo, Petr Baldrian a Jiří Gabriel

*Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4*

Kontaminace průmyslových a odpadních vod těžkými kovy je jedním z nejdůležitějších ekologických problémů v chemickém a metalurgickém průmyslu. Pro dekontaminaci vody lze použít buď chemické reakce nebo sorpci na vhodný materiál. V současnosti se stále více prosazuje použití mikrobiální biomasy jako sorbentu (1).

Dřevokazné houby je možno dobře a levně kultivovat za laboratorních podmínek. Schopnost hub obecně akumulovat kovy je podkladem pro využití kultur dřevokazných hub jako biosorbentu pro dekontaminaci odpadních vod.

Koncentrace kadmia byla zjišťována chromatograficky. Stacionární fáze byla RP C-8, mobilní fáze acetonitril : methanol : voda (10:40:50), obsahující 0.15 % NaCl a 4 mM DEDTC. Průtok byl 1 mL/min, teplota 40°C. Kadmium bylo detekováno jako komplex s DEDTC při 305 nm.

Ke studiu biosorpce kadmia byly použity submersní kultury pevníku chlupatého (*Stereum hirsutum*), síťkovce dubového (*Daedalea quercina*), lesklokorky ploské (*Ganoderma applanatum*) a klanolístky obecné (*Schizophyllum commune*). Mycelium bylo inkubováno stacionárně s ekvimolárními roztoky Cd, Pb, Al a Zn. Největší sorpce Cd byla zjištěna u *G. applanatum*. Bylo zjištěno, že z výchozí koncentrace 1 mmol/L se v průběhu 60 min snížil obsah Cd o 60 %.

Proces biosorpce je silně závislý na pH. Jak bylo zjištěno, optimální pH pro biosorpci kadmia u *D. quercina* je přibližně 6, zatímco např. pro biosorpci olova leží pH optimum mezi 3 a 3.5. Míra akumulace kovů se pohybuje v

závislosti na pH, době inkubace, na druhu kovu a druhu použité houby přibližně v desítkách až tisících jednotek ppm.

Dále byla porovnávána sorpce kadmia na mycelium hub ve stacionárním a průtokovém uspořádání. Dosažené výsledky naznačují možnosti využití myceliálních kultur dřevokazných hub při dekontaminaci průmyslových vod. Vzhledem k vazebným preferencím různých druhů hub je možné i uvažovat o biosorpčních směsích připravovaných podle reálného složení kovů v odpadních vodách.

#### Literatura

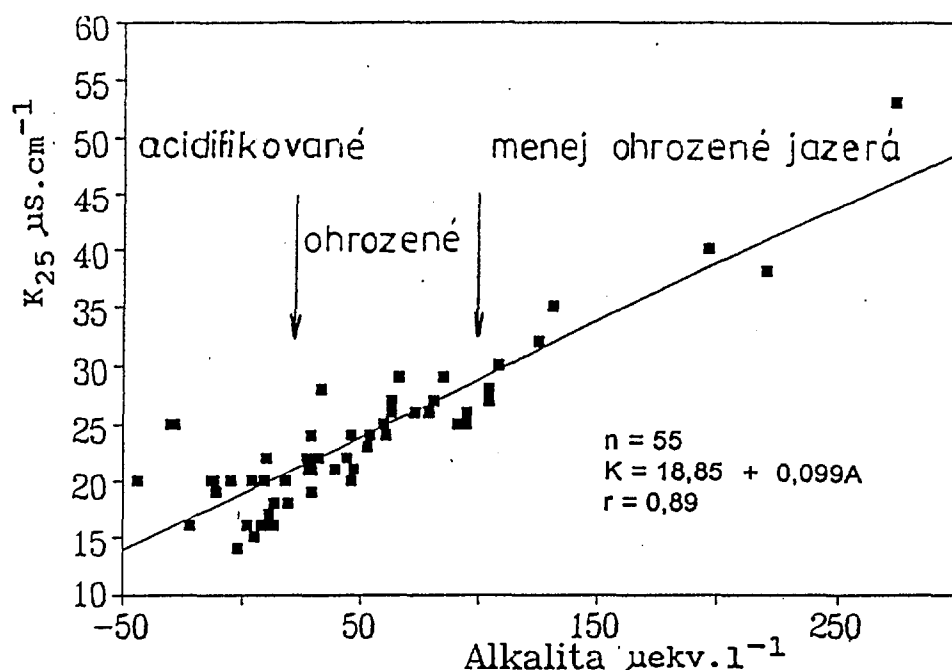
- (1) Pümpel T., Schinner F.: Native fungal pellets as biosorbents for heavy metals. *FEMS Microbiol. Reviews* 11:159-164 (1993).

## K OTÁZKE ACIDIFIKÁCIE JAZIER VO VYSOKÝCH TATRÁCH

Jozef Tomajka  
Ústav zoológie Slovenskej akadémie vied  
Dúbravská cesta 9, 842 06 Bratislava

Poznatky zistené pri výskume vody 52 vybraných jazier vo Vysokých Tatrách, v rokoch 1981-1990, týkajúce sa alkality, pH, a šp. vodivosti, dopĺňame údajmi o teplote vody a rozpustnom kyslíku. Vyhodnotili sme vzťah medzi pH a alkalitou a medzi vodivosťou a alkalitou (obr.1).

Obr.1. Vzťah medzi vodivosťou (K) a alkalitou (A) v 55 jazierách - priemerné hodnoty za roky 1981 - 1990.



V sledovaných jazierách sa prejavil účinok acidifikácie, ktorá je dôsledkom nízkych koncentrácií vápnika a horčíka (žulové podložie) a vplyvu kyslých zrážok. Stupeň acidifikácie sme posudzovali podľa hodnôt alkality, na základe Henriksenovej<sup>1</sup> klasifikácie aplikovanej Stuchlíkom a kol.<sup>2</sup> na lokality vo Vysokých Tatrách (tab.1).

Tab.1. Klasifikácia tatranských plies podľa koncentrácie alkality ( $\mu\text{ekv.l}^{-1}$ ).

| Alkalita                                                | Plesa                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A < 20<br>acidifikované                                 | Modré, Vyšné Wahlenbergovo, Vyšné Terianské, Nižné Rumanovo, Čaple, Nižné Wahlenbergovo, Veľké Spišské, Prostredné Spišské, Prostredné Sivé, Dolné Spišské, Starolesnianske, Nižné Sesterské, Slavkovské, Trojrohé, Malé Čierne, Zelené pleso Kačacie, Jamské, Rakytovské I., Rakytovské II.       |
| A = 20-100<br>ohrozené<br>acidifikáciou                 | Ľadové vo Veľkej Studenej Doline, Vyšné Zbojnícke, Dračie, Nižné Terianske, Ľadové, Veľké Žabie, Malé Žabie, Batizovské, Litvo-rové, Pleso nad Skokom, Tiché, Vyšné Žabie bielovodské, Velické, Nižné Furkotské, Čes-ké, Veľké Biele, Čierne, Zelené pleso kež-marské, Popradské, Čierne Javorové. |
| A > 100<br>acidifikáciou<br>bezprostredne<br>neohrozené | Veľké Hincovo, Malé Hincovo, Dlhé, Vareškové, Zmrzlé, Vyšné Temnosmrečinské, Nižné Temno-smrečinské, Štrbské, Nové Štrbské.                                                                                                                                                                        |

Zo sledovaných jazier 82 % má alkalitu nižšiu ako 100  $\mu\text{ekv.l}^{-1}$  (jazerá ohrozené acidifikáciou) a z toho alkalitu nižšiu ako 20  $\mu\text{ekv.l}^{-1}$  má 37 % jazier (jazerá acidifikované).

V sledovaných jazierách boli v rokoch 1968-1990 v priemere o 0.2 nižšie hodnoty pH než v tých istých jazierách v rokoch 1981-1984.

Zistené výsledky sa zhodujú s údajmi z iných jazerných oblastí sveta postihnutých acidifikáciou. Odstránenie príčin acidifikácie tatranských jazier, ak má byť úspešné, by malo byť spojené s odstránením atmosferických kyslých depozícií na území Európy.

#### Literatúra:

1. Henriksen A.: Nature 278, 542 (1979).
2. Stuchlík E., Stuchlíková Z., Fott J., Ružička L., Vrba, J.: Zborník TANAP 26, 173 (1985).

## DEKOLORISACE POLY B-411 U VYBRANÝCH BASIDIOMYCET

Bošková V., Nerud F.

*Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, Praha 4, 142 20*

Lignin je obtížně hydrolysovatelný rostlinný polymer, který je spolu s celulosou a hemicelulosou součástí dřeva. Dodává dřevu strukturní stálost a ochranu před mikrobiálním atakem (1). Aby bylo možno využít celulosu a hemicelulosu v papírenském průmyslu je nutné lignin nejdříve odbourat.

K úplné mineralisaci ligninu dochází nejčastěji působením hub bílé hniloby (2). Za ligninolytických podmínek produkují několik extracelulárních enzymů a sekundárních metabolitů. Extracelulární ligninolytický systém zahrnuje lignin peroxidasu (LiP), Mn-dependentní peroxidasu (MnP), lakasu a oxidasy, které produkují  $H_2O_2$  (1,2,3).

Dříve se pro měření ligninolytické aktivity používaly jako substráty  $^{14}C$ -značené modelové sloučeniny ligninu a  $^{14}C$ -nativní lignin. Tyto metody však byly relativně pomalé a substráty byly těžko komerčně dostupné. Z těchto důvodů se nyní používají polymerní barviva (Poly B-411, Poly R-481, Poly Y-606). Tyto substráty jsou snadno rozpustné a stabilní v nepřítomnosti hub, jsou získávány komerčně ve vysoké čistotě a nevykazují vysokou toxicitu vzhledem k mikroorganismům. Předpokládá se, že ligninolytická degradační aktivita hub je zodpovědná za dekolorisaci těchto polymerních barviv (4).

Cílem práce bylo sledovat dekolorisaci barviva Poly B-411 u vybraných basidiomycet a porovnávat tuto degradaci s produkcí a aktivitou jednotlivých ligninolytických enzymů. Dekolorisace polymerního barviva Poly B-411 byla sledována

u tří hub: *Pleurotus gigantea*, *Polyporus brumalis*, *Trichaptum abietinum* a zároveň byla sledována produkce jednotlivých ligninolytických enzymů.

Kultivace probíhaly stacionárně při 28°C po dobu 18 dnů. Bylo použito Kirkovo kultivační médium s nízkou a vysokou koncentrací dusíku (5). Barvivo bylo přidáno do média v koncentraci 0.2 g/l. Poněvadž adsorpce barviva houbami redukuje intensitu barvy v roztoku, měří se absorpční poměr -  $A_{593}/A_{483}$  pro Poly B-411, který zůstává konstantní. Paralelně byly prováděny kultivace též v Kirkově médiu bez barviva a s přidavkem veratrylalkoholu, který indukuje produkci LiP.

U hub *Polyporus brumalis* a *Trichaptum abietinum* byla zaznamenána větší schopnost dekolorisace barviva a s tím i spojená produkce ligninolytických enzymů než u *Pleurotus gigantea*.

#### Literatura:

1. de Jong, E., Physiological roles and metabolism of fungal aryl alcohols, Wageningen 1993.
2. Gold, M.H., Alic, M., Microbiol. Rev. 57, 1993, p. 605-622.
3. Nerud, F., Zouchova, Z., Misurcova, Z., Biotechnol. Lett. 13, 1991, p. 657-660.
4. Glenn, J.K., Gold, M.H., Appl. Environ. Microbiol. 45, 1983, 1741-1747.
5. Kirk, T.K., Croan, S., Tien, M., Murtagh, K.E., Farrell, R.L., Enzyme Microb. Technol. 8, 1986, p. 27-32.

## MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ AEROSOLU V RUZNÝCH VÝŠKOVÝCH HLADINÁCH

David Havlíček<sup>a</sup>, Rudolf Přibil<sup>c</sup>, Ludmila Dobiášová<sup>b</sup>, Ondřej Dubovský<sup>c</sup>

a/ Katedra anorganické chemie PřF UK, Hlavova 2030, 12840 Praha 2

b/ Katedra fyziky polovodičů MFF UK, Ke Karlovu 6, Praha 2

c/ Ústav pro životní prostředí PřF UK, Benátská 2, Praha 2

Vzorky tuhé frakce přirozeného aerosolu byly odebírány na meteorologickém stožáru v Kopistech u Mostu v hladinách 2, 20, 40, 60 a 80 m nad zemí na vysoce výkonném odběrním zařízení, pracujícím na principu impaktoru. Prach byl "nalepen" na polyetylenové folii potřené silikonovým tukem. Povrch folie byl poté omyt chloroformem, suspenze centrifugována a dekantována několikanásobně xylem. Vzorky byly po vysušení studovány rentgenovou difrakcí. Po pořízení difraktogramů byly vzorky studovány různými analytickými metodami s cílem provedení úplné silikátové analýzy.

Z rozborů difrakčních záznamů vyplývají značné rozdíly v mineralogickém složení aerosolu v různých hladinách. Zatímco v hladině 2 m odpovídá difraktogram směsi běžných půdních minerálů, jejich obsah prudce klesá s rostoucí výškou. Muskovit je detekovatelný jen v hladině 2 m nad zemí, kaolinit ještě ve čtyřiceti metrech a mikroklin dokonce ještě v šedesáti metrech nad zemí.  $\alpha$ -křemen sice tvoří dominantní podíl vzorku až do šedesáti metrů, ale jeho koncentrační závislost na výšce není tak jednoduchá. Jeho obsah do čtyřiceti metrů prudce klesá, zatímco v šedesáti metrech je jeho obsah opět podstatně vyšší.

V osmdesáti metrech však již nebyl téměř identifikován. Podobnou závislost vykazuje také sádrovec, jehož obsah je nejvyšší ve 2 metrech nad zemí, pak prudce klesá do 40 m ale v šedesáti metrech dosahuje opět hodnoty srovnatelné s hladinou 2 m. V šedesáti metrech se ve vzorku také objevuje mullit, který není běžným půdním minerálem a pochází převážně z elektrárenských a teplárenských popílků při spalování hnědého uhlí. Lze předpokládat, že i  $\alpha$ -křemen a sádrovec je v šedesáti metrech jiného původu nežli v nižších hladinách, neboť oba minerály také tvoří dominantní podíl krystalické frakce popílků. S tím dobře korespondují i kvantitativní údaje o celkovém množství tuhého aerosolu v různých hladinách. Na základě mnoha provedených odběrů sedimentační metodou v dřívější době se ukazuje, že ve čtyřiceti metrech je i nejnižší celkový obsah tuhého aerosolu vůbec. Podstatně nižší nežli při zemi, ale také nižší nežli v šedesáti a dokonce i než v osmdesáti metrech. S tím dobře koresponduje i meteorology pozorovaná anomálie mezi hladinami 40 a 60 m při studiu radiační bilance. Do čtyřiceti metrů zřejmě většina půdních minerálů vymizí, přičemž maximum znečištění popílků je soustředěno až v hladinách okolo 60 m. Budeme-li postupovat dále, zjistíme, že v osmdesáti metrech mnoho krystalických látek není. Identifikovali jsme jen malé množství křemene a "krystalických uhlíkových sazí". Ty zřejmě pocházejí z menších částic popílků, které se vzhledem ke své nižší hmotnosti a hustotě dostávají do vyšších vrstev nežli  $\alpha$ -křemen. Konečně z difraktogramů je také zřejmý prudký nárůst amorfního podílu v osmdesáti metrech svědčící o vyšším obsahu submikronových částic v těchto výškách.

# VPLYV FYZIKÁLNYCH, CHEMICKÝCH A BIOLOGICKÝCH FAKTOROV NA MIKROBIÁLNU PREMENU LIGNITU PÔDNymi MIKROORGANIZMAMI.

Gabriela Liptáková, Jozef Augustín  
Katedra biochemickej technológie CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

Lignit vyznačujúci sa v porovnaní s inými typmi uhlia nízkym obsahom ťažkých kovov a vysokým obsahom organického uhlíka bol v laboratórnych experimentoch vo vodnej suspenzii s prídavkom anorganických živín vystavený pôsobeniu zmesnej kultúry pôdných mikroorganizmov v priebehu 250 dní v aeróbných podmienkach pri teplote 5, 28 a 37°C. Kvantitatívnym sledovaním kinetiky produkcie CO<sub>2</sub> sa zistilo, že prídavok lignitu spôsoboval zvýšenie metabolickej aktivity spôsobom charakteristickým pre asimilovateľné organické látky. Proces javí:

- a.) výraznú pH závislosť s optimom pri pH 6,5 s výrazným poklesom pri posune pH do kyslej oblasti
- b.) tepelnú závislosť v sledovanom rozmedzí 5 až 37°C, avšak táto sa neriadi Arrheniovým vzťahom
- c.) závislosť na mólovom zlomku kyslíka v plynnej fáze.

Celkové množstvo vytvoreného CO<sub>2</sub> (po korekcii na produkciu samotnou suspenziou zeminy použitej ako inokulum pri neutrálnom pH a teplote 28°C) predstavuje 530 mmol CO<sub>2</sub> na 1 kg sušiny lignitu za 250 dní, čo je 1,733 g zmineralizovaného organického uhlíka na 1 kg sušiny lignitu, teda 0,2 % zmineralizovaného organického uhlíka na sušinu. Maximálna rýchlosť produkcie 9,2 mmolCO<sub>2</sub>/deň.kg sušiny lignitu sa zistila v počiatočnej fáze 0-30 dní.

Lignit zaujíma v rade premeny recentných materiálov na fosilné materiály (celulóza-rašelina-lignit-hnedé uhlie

-čierne uhlie-antracit) stredné postavenie s priemerným obsahom kyslíka 30 % a s obsahom organického uhlíka 60 %.V súlade s tým sú aj údaje zistené v našej práci, kde sme najvyšší percentuálny obsah zmineralizovaných organických látok na 1 kg sušiny substrátu namerali pre nerozloženú drevnú hmotu (piliny) - 1 % za 160 dní trvania experimentu, pre rašelinu je táto hodnota 0,9 %. Pre lignit za 160 dní má tento údaj hodnotu 0,1 % za rovnakých kultivačných podmienok.

Zistené zvýšenie metabolickej aktivity mikroorganizmov prídavkom lignitu možno pripísať:

- a.) mikrobiálnej oxidácii jeho organických ľahko degradovateľných zložiek<sup>1,2</sup>. Schopnosť využívať zložky lignitu pre rast sa zistila pri niektorých vláknitých hubách<sup>3</sup> a aktinomycétach<sup>4</sup>.
- b.) nešpecifickým fyzikálnym efektom, napr. zväčšeniu medzifázových povrchov a účinkom lignitu ako sorbenta<sup>5,6</sup>.
- c.) priamemu stimulačnému účinku niektorých zložiek lignitu na metabolizmus mikroorganizmov, takýto efekt sa pozoroval pri humínových kyselinách<sup>7</sup>.

#### Literatúra:

1. Faison B.D.:Crit.Rev.Biotechnol. 11, 347 (1991)
2. Ralph J.P., Catcheside D.E.A.:Appl.Microbiol.Biotechnol. 42, 536 (1994)
3. Ward B.:System.Appl.Microbiol. 6, 236 (1985)
4. Rehm H.J.:Sci.Technol. 11, 443 (1992)
5. Bagdigian R.M.:Biotechnol.Bioeng. 28, 467 (1986)
6. Cullen G.V., Siviour N.G.:Water Res. 16, 1357 (1982)
7. Visser S.A.:Soil Biol.Biochem. 17, 457 (1985)

# BIODEGRADACE OXYETHYLENOVANÝCH NIŽŠÍCH ALIFATICKÝCH ALKOHOLŮ

Karel Komárek<sup>a</sup>, Václav Pitthard<sup>a</sup>, Jaromír Hoffmann<sup>b</sup>,

S. Vaňková<sup>b</sup>, I. Řezníčková<sup>b</sup>

a/ Katedra analytické chemie, Universita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, b/ Katedra technologie životního prostředí a chemie, VÚT Brno, Fakulta technologická Zlín, nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín

Alkylpolyoxyethylenglykoly, které se vyrábějí oxyethylenací individuálních přírodních nebo syntetických alifatických alkoholů a nebo oxyethylenací směsí těchto alkoholů, patří mezi významnou skupinu látek, tzv. neionogenní tenzidy. Tyto látky mají široké využití v technické praxi při výrobě pracích a mycích prostředků v textilním průmyslu, kosmetice a stále více se začínají používat pro výrobu teplonosných směsí.

Vlastnosti této skupiny látek závisí na délce polyethylenglykolového a alkylového řetězce, jakož i na jeho rozvětvení. Proto bylo věnováno studiu jejich fyzikálních a chemických vlastností velké úsilí a práce týkající se této problematiky jsou shrnuty v přehledech<sup>1-3</sup>.

Biologická rozložitelnost těchto látek závisí především na velikosti molekuly a její struktuře. Tato práce by měla přispět k objasnění uvedené vlastnosti daných preparátů. Biorozklad byl sledován pomocí příslušných testů v otevřeném systému (PITTER, OECD) s kvantifikací běžnými skupinovými testy (CHSK, TOC), průběh procesu pak ze změn BSK manometrickou metodou. Metabolity (rezidua) byly izolovány a zakoncentrovány. Analýzy reziduí tenzidů a jejich degra-

dačních produktů byly prováděny na plynovém chromatografu MEGA 5160 s připojeným kvadrupólovým hmotnostním detektorem QMD 1000 s elektronovou ionizací (Carlo Erba - FISO NS).

#### Literatura

1. Szymanowski J.: Critical Review in Anal. Chem. 21 (1990), 407.
2. Voelkel A.: Critical Review in Anal. Chem. 22 (1990), 411.
3. Lienado R.A., Neubecker T.A.: Anal. Chem. 55 (1983), 93R - 102R.

# ACIDIFIKACE TUHÝCH METALURGICKÝCH EMISÍ A JEJÍ VLIV NA VYLUHOVATELNOST $Zn(II)$ a $Pb(II)$

Juraj Leško<sup>a</sup>, Jana Kóňová<sup>b</sup>, Ján Kret<sup>c</sup>

a) Katedra chemie, b) Centrální analytická laboratoř,

c) Katedra metalurgie,

VŠB-TU, tř.17. listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba

Tuhé emise z metalurgických technologií jsou převážně zásaditého charakteru. Při reakcích s kyselým deštěm a půdním roztokem v kyselých půdách dochází k jejich postupné acidifikaci a uvolňování škodlivin (zejména iontů zinku a olova). Standardní metodika hodnocení vyluhovatelnosti na základě vodného výluhu podle 513/92 neposkytuje objektivní údaje o uvolnitelných škodlivinách v kyselém prostředí. Hodnota pH vodných výluhů se u těchto látek mění v intervalu  $pH = 6,5-13$ .

V předložené práci se sledovala vyluhovatelnost (podle 513/92 a EPA 1311), sekvenční extrakce, acidifikace a fázová analýza tuhých emisí z ocelářských a vysokopecních technologií. Zjistilo se, že při acidifikaci tuhých emisí se ustavují analogické pufrační rovnováhy jako u minerálních půdních vzorků. Při posuzování vyluhovatelnosti škodlivin je vhodné volit takové podmínky, aby tento proces probíhal v pufračním intervalu oxidu hlinitého a železitého ( $pH=2-3$ ).

Na základě výsledků sekvenční extrakce a fázové analýzy lze konstatovat, že zinek a olovo jsou v ocelářských emisích, na rozdíl od vysokopecních, částečně stabilizovány v matrici, např. Zn ve franklinitu.

(Projekt MŽP ČR 2295/93).

## APLIKÁCIA NOVÝCH ŠIROKOSPEKTRÁLNYCH FUNGICÍDOV V POĽNOHOSPO- DÁRSTVE

Adam Košturiak<sup>a</sup>, Eva Košturiaková<sup>a</sup>, Ladislav Valko<sup>b</sup>, Vendelín Macho<sup>c</sup>

a/ Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, b/ Katedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, c/ Katedra organických technológií CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Technické aplikácie nových materiálov, s novými až neočakávanými fyzikálno- chemickými vlastnosťami, vo vyspelých spoločnostiach vždy priťahovali enormne zvýšený záujem pracovníkov vedy a praxe. Praktické aplikácie súčasne predstavujú aj veľké ekonomické prínosy pre spoločnosť.

K takýmto materiálom v súčasnosti možno zaradiť organické magnetiká. Patria k novej triede magnetických materiálov, kde v posledných 4 - 5 r. hlavná pozornosť sa sústreďuje na prípravu a skúmanie ich fyzikálno- chemických vlastností.

Tento príspevok, ktorý naväzuje na našu predchádzajúcu prácu<sup>1</sup>, bude pojednávať o ďalšom výskume a vývoji nového typu širokospektrálnych, vysokoúčinných, biologicky a ekologicky veľmi výhodných fungicídnych prípravkov, vyvinutých na báze klasických liečiv, ktoré sú účinné už pri extrémne nízkych koncentráciách<sup>2</sup>.

Základné horeuvedené fungicídne prípravky, v poslednom roku boli modifikované s vysokoteplotnými organickými magnetikami<sup>3</sup>. Experimenty, realizované na voľných záhonoch v našich záhradkách ukázali, že modifikácia chemického zloženia prípravkov mala za následok nielen zvýraznenie ich fungicídnych, ale aj rastovo- a rodivostnostimulačných účinkov.

Dostali názov Univerzol a v súčasnosti sa testujú veľkoplošne.

Výhody prípravkov na báze Univerzolu sú tieto:

- účinné zložky, vyvinuté na báze klasických liečiv, používajú sa v extrémne nízkych koncentráciách, - sú vysokoekologické, vhodné pre chránené krajinné oblasti a ochranné pásma vodných zdrojov, - nie sú toxické k cicavcom, ani včelám,
- majú rastovostimulačný vplyv, - zvyšujú rodivosť, - v podstatnej miere predlžujú vegetačné obdobie (pri uhorkách),
- majú dezinfekčné a konzervačné účinky a pôsobia proti prezrievaniu, - sú odolné proti zmývaniu dážďom, - pri ich aplikácii je malé nebezpečenstvo predávkovania, - majú primerane dlhú skladovateľnosť, - majú anhelmetické vlastnosti k nižším živočíšnym formám, - sú širokospektrálne, vhodné aj pre chemickú ochranu iných poľnohospodárskych kultúr, a to aj takých, pri ktorých vo vegetačnom období v súčasnosti niet účinnej chemickej ochrany.

Takýmito kultúrami sú napr. broskyne, kalamitne napádané hubou *Taphrina deformans*, spôsobujúcou ich kučeravosť. Broskyne vo vegetačnom období však neznášajú najúčinnnejšie prípravky, proti tejto chorobe, ktoré sú na báze meďnatých solí.

Účinky Univerzolu na jednotlivé poľnohospodárske kultúry budú fotograficky dokumentované.

#### Literatúra:

1. Košturiak A., Macho V., Košturiaková E.: Chem. listy 87, 44 (1993), č. 9a.
2. Košturiak A., Hončariv R., Košturiaková E.: Cz pat. 278559 F, zo dňa 26. 1. 1994 a SK pat. 277835 zo dňa 3. 1. 1995.
3. Košturiak A., Valko L., Polavka J.: PV 1575/1994 zo dňa 12. 12. 1994.

## NÁHRADA TOXICKÝCH ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ

Andrea Kalendová, Miroslav Trojan

Katedra anorganické technologie FCHT Univerzity Pardubice,  
nám. Čs.legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

V posledních několika letech je celosvětovou snahou<sup>1</sup> nahradit z organických povlaků antikorozní pigmenty na bázi olova a chrómu v oxidačním stupni VI. Toxicita sloučenin olova a chrómu je známa dlouhou dobu, což se projevilo úpravou právních norem zabývajících se výrobou a zpracováním těchto pigmentů. Ohrožení lidského zdraví a životního prostředí nenastává pouze při výrobě pigmentů, jejich zpracování v organických povlacích, ale i při aplikacích povlaků a především při degradaci a uvolňování rozrušených povlaků do prostředí. Degradace organických povlaků působením přírodních vlivů vede k rozptylu těchto látek do přírodního prostředí, kde dochází k jejich hromadění a vzájemným interakcím. Konečnou fází tohoto procesu může být narušení potravinového řetězce. Z výše uvedených důvodů vyplývá nutnost vyčlenění toxických antikorozních pigmentů z organických povlaků. Pouhé odstranění těchto toxických pigmentů nevede k zachování účinné ochranné funkce organických povlaků před korozí. Korozní procesy probíhající v přírodních podmínkách nejsou zanedbatelné a představují ztrátu 1-5% národního produktu ročně. Tyto ztráty se dělí na přímé korozní ztráty (náklady spojené se zajišťováním protikorozní ochrany a udržení její funkce) a nepřímé korozní ztráty, což jsou škody způsobené poruchou zkorodovaného zařízení<sup>2</sup>.

Z ekologických i ekonomických důvodů je přistupováno k vývoji nových moderních netoxických, ovšem vysoce účinných antikorozních pigmentů. Tato práce je zaměřena na náhradu toxických antikorozních sloučenin na bázi sloučenin chromu a olova novými moderními pigmenty bez škodlivých účinků. Jsou jimi ferity spinelového typu<sup>3</sup>, při jejichž přípravě byla použita metoda přípravy vysokoteplotních pigmentů. Na základě izomorfní záměny pomocí dvojmocných prvků Mg, Ca, Zn a trojmocných prvků Fe a Al byly připraveny tyto typy pigmentů: Mg-Zn-Fe, Zn-Fe-Al, Ca-Zn-Fe a Ca-Mg-Fe. Pro studium jejich účinných antikorozních vlastností byly jednotlivé pigmenty aplikovány do epoxidové, alkydové, chlorkaučukové a styren-akrylátové disperzní nátěrové hmoty. Byla sledována nejen jejich antikorozi účinnost, ale také mechanismus jejich působení. Z dosažených výsledků bylo zjištěno, že tyto pigmenty spinelového typu mohou být dobrou náhradou ekologicky závadných pigmentů.

## Literatura

1. Hare G.H., Fernald M.G.: Paint and Resin 55(6), 22 (1985)
2. Bartoníček R.: Sb. XXI. konference o nátěrových hmotách, str.5, Ústěk 1990
3. Kalendová A., Kalenda P.: Pol. Paint Coul.J., 184, 570 (1994)

MOŽNOSTI UPLATNENIA SA AKTINOMYCÉT PRI MIKROBIÁLNO M ROZKLADE  
ANIÓNOVÝCH TENZIDOV

Janka Harichová<sup>a</sup>, Alena Vrbanová<sup>a</sup>, Jozef Augustín<sup>b</sup>, Dezider Tóth<sup>a</sup>

a/ Ústav ekobiológie SAV, Štefánikova 3, 814 34 Bratislava

b/ Katedra biochemickej technológie CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

Študovali sme schopnosť zbierkových kmeňov aktinomycét z rodu *Streptomyces* (21) a *Nocardia* (2) uskutočňovať primárnu degradáciu aniónových tenzidov, resp. využívať tieto látky ako zdroj uhlíka v syntetických minerálnych médiách za aeróbných podmienok pri 28°C. Schopnosť úplnej degradácie dihexylesteru kyseliny sulfojantárovej (I) sa zistila pri *Streptomyces fradiae* CCM 3174 a *Nocardia argentinensis* ATCC 31306. Pri 10 kmeňoch rodu *Streptomyces* a 1 kmeni rodu *Nocardia* dochádzalo iba k 50% degradácii (I), 11 kmeňov rodu *Streptomyces* nevykazovalo degradačnú aktivitu. Keďže baktérie z rodu *Streptomyces* predstavujú významnú zložku pôdnej mikroflóry, zistené poznatky poukazujú na možnosť ich výrazného uplatnenia sa pri biodegradácii sulfónovaných xenobiotík v pôde.

ZNÍŽENIE VÝROBNÝCH STRÁT POLYVINYLALKOHOLU  
POUŽITÍM IONEXOV

Mikuláš BUDAY

DUSLO a.s., 927 03 ŠÁLA

Pri výrobe polyvinylalkoholu (PVAL) sa vytvárajú vodné roztoky obsahujúce 1 až 25 % hmot. PVAL, octan sodný a premenlivé množstvo bližšie neznámych znečisťujúcich zložiek, ktoré ich sfarbujú do žltá. Prítomnosť octanu sodného a ďalších nečistôt znemožňuje využitie týchto roztokov PVAL v tých oblastiach, kde sa kladú na ich kvalitu vysoké požiadavky..

Experimentálnymi výsledkami získanými na laboratórnom ako aj na postavenom prevádzkovom zariadení sa preukázalo, že na odstránenie predom uvedených nečistôt je výhodné používať silnodisociované ionexy v  $H^+$  a  $OH^-$  forme. Ionové formy znečistenia ( $Na^+$  a  $CH_3COO^-$ ) sa sorbujú na ionexoch ionovou sorpciou. Sorpcia farebných znečisťujúcich látok prebieha v dôsledku ich fyzikálno - chemickej afinity k polymérnej kostre ionexových častíc.

Roztok PVAL po prechode lôžkami ionexov je dokonale bezfarebný a číry. Získaná kvalita roztoku umožňuje jeho použitie aj v najnáročnejších oblastiach aplikácie (napr. emulzná polymerizácia vinylacetátu). Realizovaná, pôvodná úprava umožňuje premenu problematického odpadu na užitočný produkt, pri významnom kladnom efekte na ekonomiku výroby PVAL.

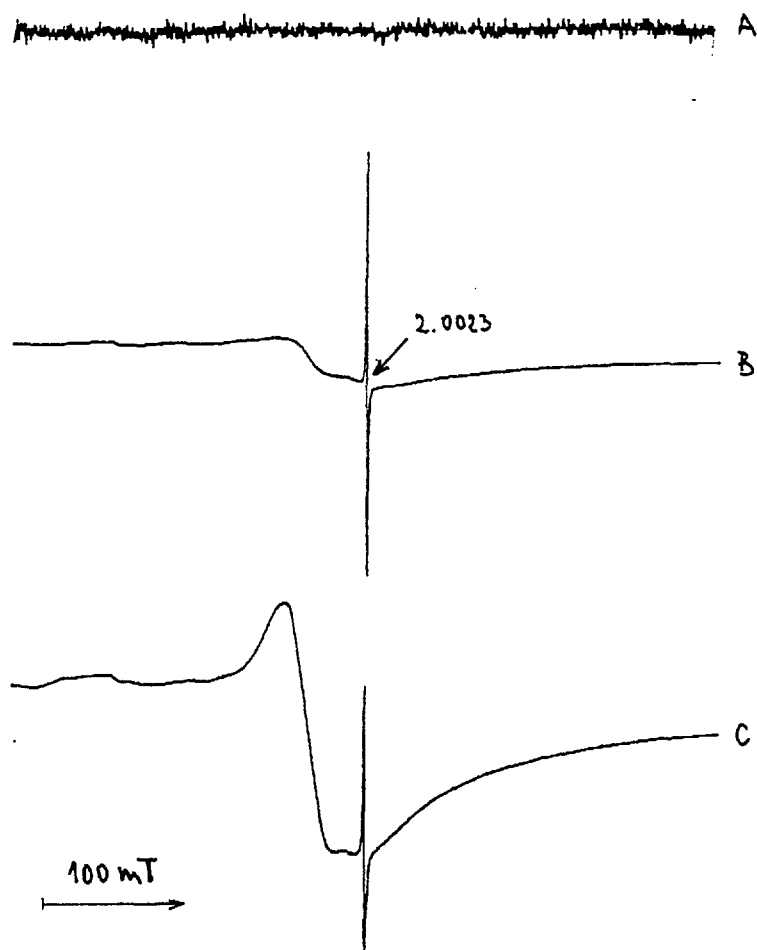
## **EPR STUDIUM PLASMOCHEMICKY GENEROVANÝCH RADIKÁLŮ NA LIGNITU**

Lubomír Lapčík, Jr., Barbora Mikulášková, Jitka Hrabovská, Lubomír Lapčík

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně,

Veslařská 230, CZ-637 00 Brno

V době zvýšeného zájmu společnosti o ekologické dopady moderních technologických procesů se jeví zajímavým studium přípravy materiálů na bázi lignitu s přesně definovanými chemisorpčními a fyzikálně pevnostními vlastnostmi. Pro aktivaci povrchů materiálů na bázi lignitu jsme zvolili povrchovou úpravu účinkem vysokoteplotního plazmatu. Ten má za následek rozrušení povrchové struktury kulovitých lignitových částic a tím i jejich různou povrchovou aktivaci. Intenzita účinku plazmatu na tvorbu volných radikálů se dá charakterizovat měřením elektronových paramagnetických rezonančních spekter (EPR). Původní neopracovaný vzorek nevykazuje žádný EPR signál. Po opracování vzorku dochází ke vzniku singletového EPR spektra s hodnotou g-faktoru 2.0023 charakteristickou pro volné radikály, v našem případě centrovanými na atomu uhlíku. Tyto radikály vykazují dlouhodobou životnost, až několik týdnů. V naměřených EPR spektrech se nacházejí také EPR pásy příslušející železitým iontům (g-faktor 4.1735, přítomnými v tetragonální prostorové konfiguraci; g-faktor 6.9172 v oktaedrické prostorové konfiguraci). Naměřený signál v oblasti g-faktoru 2.3791 s náznakem hyperjemné dubletové struktury paralelní složky jsme přiřadili přítomným  $\text{Cu}^{2+}$  iontům. Na obr. 1 jsou znázorněna příslušná EPR spektra.



Obr. 1. Elektronové paramagnetické spektrum lignitu:  
 A - původního;  
 B - plasmochemicky opracovaného, frakce cyklon 1;  
 C - plasmochemicky opracovaného, frakce cyklon 2.

ÚČINOK ORGANOCINIČITÝCH ZLÚČENÍN NA RIASU  
SCENEDESMUS QUADRICAUDA

Agáta FARGAŠOVÁ

Katedra životného prostredia CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

Organocíny (OTC) sú definované ako zlúčeniny, v ktorých existuje najmenej jedna priama cín-uhlíková väzba. Z hľadiska ekotoxikologického tvoria najdôležitejšiu skupinu triorganocíny, ktoré sa používajú ako biocídy.

V práci sa testovalo 12 OTC (A - dibutyl-cín-bis-N,N-dietyl-ditiokarbaminát, B - dimetyl-cín-bis-N,N-dietyl-ditiokarbaminát, C - trifenyl-cín-chlorid, D - trifenyl-cín-acetát, E - trifenyl-cín-N,N-dietyl-ditiokarbaminát, F - tribenzyl-cín-bis-N,N-dietyl-ditiokarbaminát, G - tribenzyl-cín-chlorid, H - bis-tributyl-cín-3,4,5,6-tetra-chlor-ftalát, I - tributyl-cín-sulfaminát, J - tributyl-cín-N,N-dietyl-ditiokarbaminát, K - tributyl-cín-naftenát, L - tributyl-cín-oxid), ktoré boli nasyntetizované na Katedre organickej technológie CHTF STU v Bratislave<sup>1</sup>. Ich biologická účinnosť sa testovala na riasu *Scenedesmus quadricauda*. V priebehu testov sa sledoval stimulačný alebo inhibičný účinok koncentrácií OTC (0.001, 0.01, 0.1 a 1.0 mgL<sup>-1</sup>) na rast riasy. Závislosť intenzity rastu od koncentrácie OTC sa vyjadrovala rastovými krivkami a štatistickým vyhodnotením počtu coenóbií (doba kultivácie 12 dní). Nízke konc. (0.001 mgL<sup>-1</sup>) látok C, D, I, J a K mali na rast riasy jednoznačne stimulačný účinok. Najvýraznejší stimulačný účinok, ktorý sa v druhej polovici kultivácie prudko menil na inhibičný bol pri látke F. Vyššie konc.

(0.1 a 1.0 mgL<sup>-1</sup>) rast vo väčšine prípadov (A,C,D,E,F,G,H,I, K) silno inhibovali.

Okrem rastu sa sledoval aj vplyv OTC na respiračnú rýchlosť riasovej kultúry a obsah chlorofylu prítomného v riase. Pri sledovaní respiračnej rýchlosti bol v kultúre rias pri väčšine OTC zaznamenaný stimulačný účinok v nasledujúcom poradí F>C>G>H>B>D>L>A. Látky E,I,J a K pri nižších konc. dýchanie zrýchľovali pri vyšších stimulovali. Najvyššia respiračná rýchlosť sa zaznamenala pri látke I v konc. 0.1 mgL<sup>-1</sup> a najnižšia pri látke L.

Pri sledovaní celkového obsahu chlorofylu v riasovej kultúre sa jednoznačne inhibičný účinok dokázal pri látkach A, B,C,D,H,K a L. Pri látkach F a I bola pri konc. 0.001 mgL<sup>-1</sup> tvorba chlorofylu stimulovaná a len vyššie konc. mali účinok inhibičný. Okrem celkového chlorofylu sa stanovoval aj chlorofyl a (zohráva úlohu absorbéra svetelnej energie) a chlorofyl b. Mieru inhibičného účinku (I) OTC na obsah celkového chlorofylu a chlorofylu a v závislosti od koncentrácie udáva nasledujúca tabuľka:

| konc.<br>(mgL <sup>-1</sup> ) | celk. chlorofyl |       | chlorofyl a |       |
|-------------------------------|-----------------|-------|-------------|-------|
|                               | Imax.           | Imin. | Imax.       | Imin. |
| 0.001                         | D               | F,I   | J           | F,I   |
| 0.01                          | J               | K     | J           | K     |
| 0.1                           | C               | K     | G           | K     |
| 1.0                           | L               | E     | C           | E     |

Všetky získané hodnoty zo sledovania respiračných rýchlostí a tvorby celkového chlorofylu sa vyhodnocovali štatisticky a graficky.

#### Literatúra:

<sup>1</sup>Kizlink, J.: Chem. Listy 78, 134 (1984).



Sekcia

# **Jadrová chémia a rádioekológia**



SK96K0087

G - PL1

**STAV A PERSPEKTIVY JADERNÉ CHEMIE A RADIOEKOLOGIE  
V ČESKÉ REPUBLICE**

Petr Beneš, katedra jaderné chemie FJFI ČVUT  
115 19 Praha 1, Břehová 7

V referátu bude nejprve stručně diskutován současný pohled na vymezení obou disciplín. Poté bude podán nástin vývoje výzkumu a výuky v oblasti jaderné chemie a radioekologie v českých zemích až do současnosti. Hlavní část referátu bude věnována přehledu současného stavu obou disciplín u nás formou diskuse výzkumných témat řešených na jednotlivých pracovištích a přehledu oborů zahrnujících výuku v této oblasti. Přehled bude doplněn citací hlavních grantů s jaderně chemickou a radioekologickou tematikou, udělených českým pracovištím. Na závěr bude vysloven názor na perspektivu obou disciplín u nás.



SK96K0088

G - PL2

**Rádiochemické metódy analýzy vzoriek životného prostredia.**

RNDr. Pavol Rajec, CSc. Katedra jadrovej chémie PFUK,  
842 15 Bratislava, Slovenská republika

Rádiochemická analýza vzoriek životného prostredia je spojená s analýzou rádionuklidov a to prevažne alfa a beta žiaričov. Súčasné technické vybavenie laboratórií pre spektrometriu gama umožňuje stanoviť vzorky gama rádionuklidov bez rádiochemických postupov priamo a s minimálnou úpravou na meranie. Účinnosť a rozlišovacia schopnosť polovodičových vysokočistých germaniových detektorov (HPGe) v spojení s kvalitnými spektrometrami ako aj počítačovým spracovaním spektier robí z gama spektrometrickeho stanovenia rádionuklidov rutínnu metódu zavedenú v mnohých laboratóriách.

Použitie rádiochemických metód je potrebné v prípade stanovenia beta rádionuklidu v matrici kde sa nachádzajú iné rádionuklidy, ktoré znemožňujú ich priame stanovenie. V prípade alfa rádionuklidov, je potrebné odstrániť matricu a pripraviť vzorku na meranie s malou hmotnosťou.

Detekcia alfa a beta rádionuklidov je spojená so stanovením prírodných rádioaktívnych prvkov a antropogénnych rádionuklidov, ktoré sa dostávali a dostávajú do životného prostredia v dôsledku ich únikov z jadrovoenergetických zariadení, alebo v minulosti z jadrových skúšok.

Vo väčšine prípadov sa z individualných rádionuklidov rádiochemickými postupmi stanovujú  $^3\text{H}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  a to vo vodách, pôde, vzduchu ako aj v biologických materiáloch [1-3]

Štandardná metóda stanovenia  $^3\text{H}$  je pomocou kvapalných scintilátorov. Po jeho predbežnom oddelení od iných beta rádionuklidov napr. destiláciou a s použitím moderných nízkopozad'ových scintilačných spektrometrov je možné stanoviť  $^3\text{H}$  vo vodách na úrovni objemovej aktivity 2 Bq/l aj bez izotopového koncentrovania. Rovnako sa dá použiť metóda

scintilačnej spektrometrie na stanovenie  $^{222}\text{Rn}$  vo vodách, stanovenie ktoré patrí k radiologickej charakterizácii vody. Na separáciu  $^{222}\text{Rn}$  sa využíva jeho dobrá rozpustnosť v toluéne alebo xyléne, rozpúšťadla používané na prípravu kvapalných scintilátorov. Štandardná metóda stanovenia  $^{222}\text{Rn}$  je založená na scintilačnej metóde kde radón sa stanovuje s dcérskymi produktami  $^{218}\text{Po}$  a  $^{214}\text{Po}$  s detektorom Lucasoveho typu na základe interakcie alfa žiarenia so  $\text{ZnS(Ag)}$  na stenách nádoby [3].

Staršie metódy stanovenia  $^{90}\text{Sr}$  boli založené na separácii zrážaním pomocou dýmavej kyseliny dusičnej, kde prídavok nosiča stroncia umožňuje aj stanovenie rádiochemického výťažku. Uvedená metóda je časovo náročná, použitie dýmavej kyseliny dusičnej nepríjemné a v mnohých laboratóriách sa zaviedli extrakčné metódy stanovenia  $^{90}\text{Sr}$  pomocou dcérskeho nuklidu  $^{90}\text{Y}$  extrakčnými postupmi. Jedná z nich je použitie extrakčného činidla tri-n-butylofosfátu (TBP) z  $14\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HNO}_3$  [4]. Stanovenie aktivity  $^{90}\text{Y}$  sa uskutoční po jeho reextrakcii zriedenou  $\text{HNO}_3$  a vyzrážaním vo forme šťavelanového komplexu na nízkopozadovom meracom zariadení beta, alebo pomocou kvapalného scintilačného spektrometra.

Pre stanovenie alfa žiaričov je výhodné použiť spektrometrické metódy detekcie. Na rozdiel od beta žiaričov, alfa majú diskkrétne energetické spektra a pre stanovenie sa používajú ionizačné komory s mriežkou, polovodičové detektory alebo v poslednom období kvapalné scintilačné detektory. Najlepšie rozlišovacie schopnosti majú polovodičové detektory  $<25\text{ keV}$ , kde limitujúcim faktorom je príprava vzorky na meranie. Vzorky na alfa meranie  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{241}\text{Am}$  sa pripravujú pomocou elektrolytického vylučovania na leštených nerezových diskoch.

V prípade vzoriek s komplikovanou matricou je nutná separácia, ktorá je obvyčajne založená na použití anexov z  $8\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HNO}_3$  alebo na extrakcií s amínmi. Evidentne to platí pre analýzu vzoriek zemín, ale separácie sa používajú pre biologické vzorky, filtre a vody.

Výhodná metóda pre rýchlu prípravu alfa vzoriek na spektrometrické meranie je metóda mikrozrážania s fluoridom neodymu [5]. Oproti eloktrodeponovacej metóde prípravy alfa preparátov na meranie, kde príprava trvá niekoľko hodín, metóda mikrozrážania skracuje prípravu na minuty. Pritom je rozlišovacia schopnosť dostačujúca pre spektrometrické stanovenie požadovaných alfa rádionuklidov a to i v prípade, keď sa použil stopovač na určenie rádiochemického výťažku

Spektrometrické metódy stanovenia alfa rádionuklidov pre niektoré alfa rádionuklidy s blízkymi energiami sú nepoužiteľné bez rádiochemických separačných metód. Napr.  $^{238}\text{Pu}$  a  $^{241}\text{Am}$  majú natoľko podobné energie, že je nutná separácia.

Použitie ionizačných komôr s mriežkou je výhodné pre priame spektrometrické stanovenie alfa rádionuklidov. Veľká plocha detektora umožňuje merať dostatočné veľké množstvo vzorky, ktoré vzhľadom na veľkú plochu má malú plošnú hmotnosť. Táto metóda stanovenia alfa rádionuklidov je obzvlášť vhodná pre aerosoly zachytené na filtroch alebo na podložkách pomocou elektrostatických odlučovačov.

Meranie alfa žiaričov pomocou kvapalných scintilačných detektorov bolo v minulosti málo využívané, pretože rozlišovacia schopnosť bola oveľa menšia ako v prípade polovodičových povrchovo barierových detektorov a pozadie mnohonásobne presahovalo proporcionálne, alebo scintilačné (ZnS) detektory. Situácia sa výrazne zmenila až zavedením obvodov, ktoré sú schopné využívať tvarové odlišnosti v časovom spektre alfa a beta impulzov alebo signálu pozadia [6,7]. Výsledkom je podstatné zníženie početnosti pozadia a konkurencieschopnosť v rámci ostatných detektorov aspoň čo sa týka účinnosti a hodnoty FOM ( Figures of Merite  $E^2/B$  ).

Vývoj obvodov rozlišujúcich tvary spektier alfa a beta v kvapalných scintilátoroch bol dovedený do komerčného prístroja PERALS Mc Dowellom s názvom PDD ( Puls decay discriminator ).

Základom tvaroveho rozlíšenia impulzu scintilátora v

dôsledku ionizačného žiarenia alfa a beta sú dva komponenty v prechode zo vzбудeného do základného stavu a to flourescencia a fosforescia. Okamžité flourescencné žiarenie je v dôsledku žiarenia beta a predstavuje prechod zo singletného stavu. Doba prechodu je kratšia ako 80 ns. Alfa žiarenie, ktoré je energetickejšie spôsobuje vznik tripletových stavov v scintilačnom koktaile. Keďže prechod tripletových stavov je zložitejší a vyžaduje si kolíziu s ďalšou molekulou v tripletovom stave ("tripletová anihilácia"), je prechod pomalší a životnosť je omnoho dlhšia. Rozdiely v životnosti medzi flourescencnou a fosforescencnou zložkou sú závislé od výberu scintilátoru. Čím výraznejší rozdiel medzi zložkami je, tým lepšie a jednoduchšie je možné rozlíšiť časový tvar impulzu a pomocou obvodov PDD diskriminovať beta príspevok v alfa oblasti spektra.

Pôvodne Mc Dowell použil pre zlepšenie vlastností scintilátorov naftalén, ktorý v prídavku okolo 20% zlepšoval vlastnosti scintilačných koktajlov. Pretože voda a vzdušný kyslík sa chovali ako zhášadla, v pôvodných prácach Mc Dowella sa používali "extrakčné koktajly", ktoré obsahovali extrakčné činidlá vhodné solubilizovať stanovované alfa rádionuklidy. Rozlišovacia schopnosť takýchto scintilačno - spektrometrických meraní bola však nižšia ako v prípade tuhých polovodičových detektorov a obyčajne neklesla pod 200 keV.

Novšie práce popisujú použitie scintilačných koktailov obsahujúce detergenty pre meranie vodných roztokov. Použili sa klasické scintilačné koktaily ako napr. INSTAGEL do ktorého sa pre upravu tvaru spektra pridal naftalén. Zavedením bezpečnostných rozpúšťadiel ako základnej zložky scintilačného koktajlu ako di-izopropylnaftalén DIN sa ukázalo, že táto zložka je úplnou náhradou za predtým používaný naftalén v meraní alfa žiarenia.

Scintilačné koktajly pre meranie vodných roztokov umožnili priame stanovenie alfa a beta žiaričov napríklad vo

filtroch z jadrovoenergetického zariadenia Martin Marietta po jeho spálení a rozpustení. Hodnoty LLD merania sú výrazne v prospech takéhoto postupu stanovenia.

Pre stanovenie individuálnych alfa rádionuklidov v zmesí je v prípade ich blízkej hodnoty energetických línií ťažko realizovateľné pomocou spektrálneho rozlíšenia. Pre tieto prípady sa musí použiť chemická separácia. Ako extrakčné činidlá sa používajú di-2-etylhexylfosforečná kyselina, tri-n-oktyfosfínoxid, trialkylamíny a ďalšie. Dôležitá vlastnosť pre výber činidiel je okrem extrakčných vlastností aj malý vplyv na chemické zhášanie v scintilačnom koktaile. Ako príklad použitia extrakčných scintilátorov môže slúžiť stanovenie  $^{226}\text{Ra}$  vo vodách [8]. V takomto prípade extrakčný scintilátor obsahoval dicyklohexano 21 crown 7 (DC21C7) a karboxylovú kyselinu. Po extrakcii  $^{226}\text{Ra}$  pri  $\text{pH} > 10$  je možné stanoviť pomocou prístroja PERALS 0,4  $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$  z 1 litra vody a 1 deň merania.

#### Literatúra:

1. Technical Reports Series 259, Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, IAEA Vienna 1989.
2. W.S. Lyon, Radioelement Analysis Progress and Problems, Ann Arbor Science, Michigan 1980.
3. Stanovení nízkých aktivit rádionuklidů ( vybrané postupy a aplikace), ÚIS Zbraslav 1986.
4. V. Mikulaj, V. Švec, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 175 (1993) 317.
5. Ľ. Mátel, V. Mikulaj, P. Rajec, J. Radioanal. Nucl. Chem. 175 (1993) 41.
6. McDowell, G. N. Case, Chemical Aspects of Nuclear Methods of Analysis, IAEA-TEC-DOC-350, Vienna 1985.
7. C. Passo, M. Kessler, Technical Report, The Essentials of Alpha/Beta Discrimination.
8. W. C. Burnett, W. C. Tai, Anal. Chem. 64 (1992) 1691

MOŽNOSTI POUŽITIA METÓD CHÉMIE VYSOKÝCH ENERGIÍ  
NA OCHRANU ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA



Jozef Kuruc

SK96K0089

*Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta,  
Univerzita Komenského, 84215 Bratislava*

V súčasnosti čoraz väčší význam nadobúda vývoj nových metód na odstraňovanie polutantov zo zložiek životného prostredia. Okrem klasických metód čistenia sa vyvíjajú a sú aplikované aj metódy s využitím poznatkov chémie vysokých energií, čiže metódy s využívaním radiačnochemických, fotochemických, plazmochemických a sonochemických reakcií, prípadne ich kombinácií s inými metódami, napr. chemickými a biologickými. Spoločnou črtou metód chémie vysokých energií je premena polutantov na iné chemické formy, ktoré sú biologicky ľahšie odbúrateľné, prípadne dochádza k úplnej degradácii látky.

Cieľom tohoto prehľadu je poukázať na možnosti využitia metód chémie vysokých energií na ochranu životného prostredia.

**Radiačnochemické metódy čistenia**

Radiačné spracovanie patrí do skupiny fyzikálno-chemických metód, ktoré sú používané na riešenie jedného z najdôležitejších problémov súčasnej ekológie - ochrany základných prvkov biosféry: vzduchu, vody a pôdy pred odpadmi bytového hospodárstva a priemyselnej činnosti ľudstva. Primárnymi procesmi sú ionizácia a excitácia molekúl (t.j. molekúl prostredia a prebieha úplná degradácia odpadov alebo transformovanie molekúl polutantov do formy, ktorú možno odstrániť z čisteného prostredia, prípadne vznikajúce produkty sú ľahko biodegradovateľné.

Táto metóda čistenia, spracovania a dezinfekcie vo väčšine prípadov nevyžaduje pridávanie značných množstiev aditív chemických reagentov. Umožňuje aj obmedziť vypúšťanie škodlivých exhalátov do atmosféry (ktoré vznikajú pri spaľovaní odpadov alebo uhlia). Preto radiačná metóda spracovania odpadov je prijateľou metódou pre ekológiu. Môže pomôcť ochrániť prirodzenú rovnováhu v biosfére a umožňuje vylúčiť vznik veľkého množstva toxických a kancerogénnych zlúčenín.

Radiačnému spracovaniu odpadov bolo venované niekoľko špecializovaných konferencií<sup>1-6</sup> a boli publikované prehľady venované napríklad radiačnému zneškodňovaniu kvapalných odpadov,<sup>7</sup> čisteniu vody od organických polutantov,<sup>8,9</sup> dezinfekcii vody žiarením,<sup>10</sup> problémom vzťahu radiačnej chémie a ochrane životného prostredia.<sup>11</sup> Okrem toho bolo publikovaných aj niekoľko kníh venovaných radiačnému čisteniu vody,<sup>12</sup> radiačne-polymerizačnému spracovaniu priemyselných výtokov,<sup>13</sup> radiačnej dezinfekcii prírodných a odpadových vôd,<sup>14</sup> radiačnému spracovaniu odpadových vôd poľnohospodárskych komplexov,<sup>15</sup> technológii radiačného čistenia odpadových vôd,<sup>16,17</sup> čisteniu výpustných plynov<sup>18,19</sup> a obecným problémom použitia ionizujúceho žiarenia na čistenie odpadov.<sup>20,21</sup> Bolo navrhované aj použitie ionizujúceho žiarenia na čistenie odpadových vôd znečistených povrchovoaktívnymi látkami,<sup>22-24</sup> z ktorých viaceré sú biologicky nedegradovateľné. Pomerne dobre je preskúmané radiačné čistenie fenolových vôd<sup>25</sup> a je navrhované aj použitie  $\gamma$ -žiarenia na čistenie vody znečistenej nitrobenzénom<sup>26</sup> iné.

#### **Fotochemické metódy čistenia**

Pri fotochemickej metóde sa využíva energia fotónov

viditeľného (VIS) resp. ultrafialového svetla (UV) na chemickú transformáciu, resp. degradáciu polutantov.

Fotochemické metódy čistenia možno rodeliť do troch hlavných skupín: je to buď priame pôsobenie svetelného žiarenia,<sup>27</sup> alebo sensibilizované pôsobenie,<sup>28</sup> pri ktorom sa využíva iná látka ako sensibilizátor (absorbuje svetelnú energiu a odovzdáva ju látke, ktorú je potrebné degradovať), resp. fotokatalytické metódy deštrukcie polutantov.<sup>29-31</sup> Ako katalyzátory sa často používajú látky polovodičového typu, ako sú oxidy a sulfidy kovov, z nich sa ukazuje ako najperspektívnejší oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ .<sup>32</sup> Ďalšími perspektívnymi fotokatalyzátormi sú komplexné zlúčeniny kovov, u ktorých možno využiť fotoprenos elektrónu.<sup>33</sup> Fotochemické metódy sú často kombinované s ďalšími metódami (napr. prevzdušňovanie, ozonizácia, pridávanie peroxidu vodíka a ďalšie), tzv. "advansované" fotochemické metódy, pričom v poslednom čase sa prejavuje snaha o využitie solárnej energie.<sup>34</sup>

#### **Plazmochemické metódy čistenia**

Merná hustota energie v plazme je obecné tak veľká, že sa v nej realizujú procesy, ktoré zahŕňajú zložitý komplex fyzikálnych, fyzikálnochemických a chemických procesov. Tieto procesy sa vyznačujú nerovnovážnosťou, nestabilitou, nestacionárnosťou a nelinearitou.<sup>35</sup> Plazmochemické procesy taktiež možno aplikovať na čistenie, napr. výpustných plynov<sup>36</sup> a rádioaktívnych<sup>37</sup> a iných odpadov.<sup>38</sup>

#### **Sonochemické metódy čistenia.**

Pri iniciovaní sonochemických reakcií sa využíva jav akustickej kavitácie, pri ktorej v roztoku vznikajú vysoké teploty (niekoľko tisíc °K) a vysoké tlaky, (napr. pre vodu až

4200 K a 975 bar),<sup>39</sup> v dôsledku čoho sú iniciované radikálové reakcie a vznikajú aj excitované stavy, čo možno využiť nielen na syntetické účely,<sup>40</sup> ale aj na sonochemickú deštrukciu polutantov.<sup>41-43</sup>

#### Literatúra:

1. *Proc. Symp. on Radiation for a Clean Environment*, Munich, 17-21 March 1975, IAEA, Vienna, 1975.
2. *Tez. dokl. Vsesojuz. konf. po teoret. i prikladnoj radiacionnoj chimii*, Obninsk 23-25 okt. 1984, Nauka, Moskva, 1984.
3. *Proc. of The 6th Int. Meeting on Radiation Processing*, Ottawa, 1986. *Rad. Phys. Chem.*, 31, No 1-3, 1988.
4. *Proc. of The 7th Int. Meeting on Radiation Processing*, Amsterdam, 1988. *Rad. Phys. Chem.*, 35, No 1-3, 1990.
5. *Tez. dokl. II Vsesojuz. konf. po teoret. i prikladnoj radiacionnoj chimii*, Obninsk 23-25 okt. 1990, NIITECHIM, Moskva, 1990.
6. *Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment. Proceedings of a Symposium*, Karlsruhe, 9-13 March, 1992, IAEA, Vienna, 1992.
7. Shubin V.N., Brusenceva S.A., Vysotskaya N.A. *Chim. Vys. Energ.* 19, 338-346, 1985.
8. Čech R. *Acta F. R. N. Univ. Comen. - Formatio et protectio naturae*, I, 97-101, 1976.
9. Tölgyessy P. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 140, 323-330, 1990.
10. Miyata T. *Yosui To Haisui* (in Japanese), 32, 340-346, 1990; *INIS*: 2122 097444.
11. Ermakov A.N., Tarasova N.P., Bugaenko L.T. *Chim. Vys. Energ.*, 25, 493-504, 1991.

12. Dolin P.I., Šubin V.N., Brusenceva S.A. *Radiacionnaja očistka vody*. Nauka, Moscow, 1973.
13. Šubin V.N., et al. *Radiacionno-polymerizacionnaja očistka proizvodstvennykh stokov*. Atomizdat, Moscow, 1979.
14. Šubin V.N., et al. *Radiacionnaja dezinfekcia prirodných i stočnych vod*. Energoatomizdat, Moscow, 1985.
15. Vysotskaja N.A. et al. *Radiacionnaja obrabotka stočnych vod životnovodčeských komplexov*. Uražaj, Minsk, 1981.
16. Džagacpanjan P.V., et al. *Technologija radiacionnoj očistki stočnych vod*. Energoatomizdat, Moscow, 1981.
17. Osipov V.V., Tal'roze V.L., Trofimov, *Chim. Vys. Energ.* **19**, 483, 1985.
18. Baranova R.B., et al. *Vybrosnyje gazy i ich radiacionno-chimičeskaja očistka*. Energoatomizdat, Moscow, 1981.
19. Džagacpanjan P.V., Emel'janov V.T. *Technologija radiacionno-chimičeských proizvodstv v gazovoj faze*. Energoatomizdat, Moscow, 1982.
20. Pikaev A.K. *Sovremennaja radiacionnaja chimija. Tvjordoje telo, polimery i prikladnye aspekty*, Nauka, Moscow, 1987. s.369-389.
21. Pikaev A.K. *Chim. Vys. Energ.* **28**, 5-16 (1994).
22. Rohrer D.M. *Proc. Symp. on Radiation for a Clean Environment*, IAEA, Vienna, 241-247, 1975.
23. Rajec P., a i. *Acta F. R. N. Univ. Comen. - Formatio et protectio naturae*, **V**, 69-77, 1979.
24. Kabakči S.A. et al., *Chim. Vys. Energ.*, **25**, 15-21 (1991).
25. Macášek F. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **191**, 129-143 (1995).
26. Kuruc J. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **183**, 99-107 (1994).

27. Buser H.-R. *Chemosphere*, **17**, 889-903 (1988).
28. Getoff N. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 673-680 (1991).
29. Schiavello M. (Ed.), *Photochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. Fundamentals and Developments*, Reidel, Dordrecht, 1985.
30. Pelizzeti E., Serpone N. (Eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht, 1986.
31. Schiavello M. (Ed.), *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*. Kluwer, Dordrecht, 1988.
32. Alberici R.M., Jardim W.F.: *Wat. Res.* **28**, 1845-1849 (1994).
33. Horváth O., Stevenson K.L. *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*. VCH Publ., N. Y., 1993.
34. Klausner J.F. et al. *J. Solar Energy Engineering* **116**, 19-24 (1994).
35. Polak L.S, Lebedev Ju.A. (Red.). *Nizkotemperaturnaja plazma. T. 3. Chimija plazmy*. Nauka, Novosibirsk, 1991.
36. Morimune T., Ejiri Y., Tsukakoshi T. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **8**, 175-180 (1994).
37. McCulla W.H., French D.M. *NATO ASI Ser., Ser. G* 1993, 34(Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Pt. A), 33-42.
38. Urano K., Kimura Ch. *Shigen Kankyo Taisaku*, **30**, 609-617 (1994); *CA* 121: **116 284s**.
39. Lorimer J.P., Mason T.J. *Chem. Soc. Rev.* **16**, 239 (1987).
40. Mason T.J. *Practical Sonochemistry*. Ellis Horwood, N.Y., 1991.
41. Bhatuagar A. et al. *Environ.Sci.Technol.* **28**, 1481 (1994).
42. Cheung H.M. et al. *Environ.Sci.Technol.* **28**, 1619 (1994).
43. Furugori T. et al. *Hyomen Gijutsu*, **45**, 735 (1994).



SK96K0090

G - KZ1

## STUDIUM DIFÚZE STOPOVÝCH PRVKŮ A RADIONUKLIDŮ V PŮDNÍCH SYSTÉMECH RADIOINDIKÁTOROVOU METODOU

Alexandr Gosman, katedra jaderné chemie FJFI ČVUT  
115 19 Praha 1, Břehová 7

Jedním z mechanismů migrace kontaminantů, stopových prvků a radionuklidů v půdních systémech, v biosféře je difúze. Studium migrace těchto látek patří mezi významné úkoly ekologie. Typické pro difúzi je to, že na rozdíl od jiných, rychlejších ale krátkodobějších migračních dějů probíhá neustále. Při jejím sledování v půdách je třeba vzít v úvahu, že zde se jedná o nehomogenní polyfunkční adsorbující systém.

Při studiu difúze stopových prvků a radionuklidů za laboratorních podmínek je věnována pozornost stanovení distribučního koeficientu  $K_d$  (charakteristika sorpce), pH systému, granulometrii vzorku, homogennímu rozložení vlhkosti (vzorky jsou vlhčeny vodou nebo roztokem o známém složení). Jako nejvhodnější a velmi často užívaná ze známých metod měření difúze (viz např.<sup>1)</sup> byla námi použita metoda difúze radioindikátoru z nekonečně tenké - velmi tenké vrstvy do velmi tlusté vrstvy vzorku s následným snímáním velmi tenkých vrstviček a měřením jejich měrných aktivit. Obvykle potřebná doba měření difúze v půdních systémech při aplikaci tohoto postupu je řádu týdnů až měsíců. Ke zkrácení doby měření byla námi metoda modifikována<sup>2</sup> tak, že difúzní cely byly minimalizovány na kapiláry o délce pouze  $\sim 2$  cm a vnitřního průměru  $\sim 0,2 - 0,3$  cm. Po skončení difúze (doba několika dnů - závisí na difundujícím radionuklidu, stopovém prvku a půdě) byly speciálním zařízením snímány vrstvičky konstantní tloušťky 0,05 cm (celkem 10 vrstviček) a měřena

jejich měrná aktivita. Pro půdy z povodí Lesního potoka, obec Jevany, střední Čechy byly stanoveny za daných podmínek parametry difúze - efektivní koeficienty  $D_{ef}$  pro indikátorová množství  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . Některé charakteristické výsledky: ve všech případech s rostoucí vlhkostí roste  $D_{ef}$ ; pro daný zvolený typ půdy a stejné rozměry částic je  $D_{ef}(^{85}\text{Sr})$  v průměru 19x větší než  $D_{ef}(^{137}\text{Cs})$  v přibližně stejném rozmezí vlhkostí; pro daný typ půdy a částice menší než 0,047 cm je  $D_{ef}(^{137}\text{Cs})$  v průměru řádově menší<sup>3</sup> než pro stejnou půdu a frakci částic menších než 0,08 cm; s rostoucí vlhkostí hodnoty  $K_d$  rostou; hodnoty  $K_d(^{137}\text{Cs})$  jsou větší než  $K_d(^{85}\text{Sr})$ ;  $^{85}\text{Sr}$  difunduje rychleji než  $^{137}\text{Cs}$  (ačkoliv např. limitní hodnota koeficientu difúze cesia ve vodném prostředí  $D_0(\text{Cs}^+)$  je 2,59x větší než příslušná hodnota  $D_0(\text{Sr}^{2+})$ ) - příčina souvisí s tím, že  $^{85}\text{Sr}$  je méně adsorbováno a v půdním roztoku, kde difúze je rychlejší než pro adsorbované ionty, zůstává více  $^{85}\text{Sr}$  než je tomu pro  $^{137}\text{Cs}$  (rozdílný příspěvek difúzního toku adsorbovaných iontů k celkovému difúznímu toku); možnost využití dat metody k analýze modelů (viz např.<sup>4</sup>) difúze v adsorbujícím vlhkém prostředí.

#### Literatura:

1. Gosman A., Jech Č.: Jaderné metody v chemickém výzkumu, Academia, Praha (1989)
2. Gosman A., Blažíček J.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 182(2), 179(1994)
3. Gosman A., Blažíček J.: Workshop 94, Environmental Engineering, Czech Technical University, Prague, 17(1994)
4. Prochorov V.M.: Migracija radioaktivnych zagryaznenij v počvach, Energoizdat, Moskva (1961).



## Příspěvek k ekologii Cs-137 a Sr-90 vybraných částí životního prostředí České republiky.

Jaromír Jandl<sup>a</sup>, Jiří Procházka<sup>b</sup>

a/ Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Vysoké  
učení technické Brno, Fakulta chemická, Veslařská 230, 63700 Brno.

b/VÚ Vodohospodářský T.G.Masaryka, Pobočka Brno, Dřevařská 12, 65757  
Brno.

Po více než 400 zkušebních jaderných explozích v atmosféře a v souvislosti s černobylskou havárií jsou i v životním prostředí České republiky deponovány umělé radionuklidy, nyní převážně izotopy cesia a stroncia - Cs-137 respektive Sr-90. Toto pojednání má přispět k radioekologickému poznání obou nuklidů, tedy ke studiu výskytu a chování v jednotlivých kompartmentech životního prostředí.

Kontaminace orných půd jako počátku potravního řetězce, byla měřena ve vzorcích ze 163 míst území ČR. Měrná aktivita Cs-137 se pohybuje v hodnotách desítek Bq/kg a je řádově vyšší, než obsah Sr-90 ve stejných lokalitách. Rozdílná distribuce obou nuklidů je dobře patrná z obr.1 a 2.

Odlišná situace byla zjištěna u neobdělávaných půd a u následného obsahu radionuklidů ve volně rostoucí vegetaci, zvláště v horských oblastech, kdy v rostlinách byly naměřeny hodnoty řádově kBq/kg Cs-137 a 0,1 kBq/kg Sr-90 a řádově vyšší kontaminace půdy ve

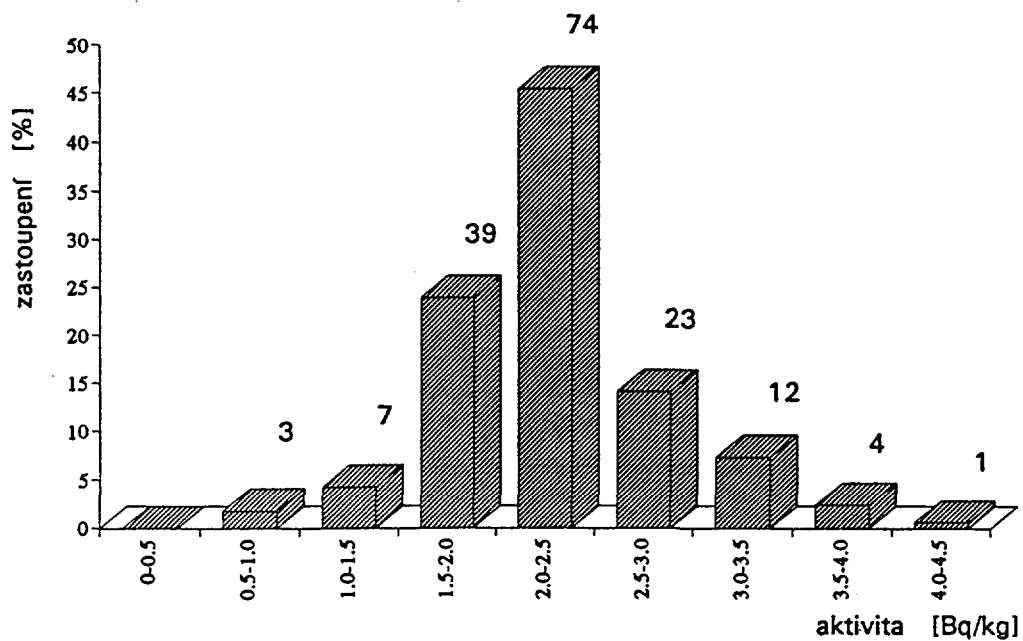
srovnání s půdami ornými.<sup>1</sup>

Přechod radionuklidů z půdy do rostlin je závislý na mnoha faktorech.<sup>2</sup>Jedním z nich je profil koncentrace radionuklidů v půdě a tedy jeho dostupnost pro kořenový systém..V oblasti Hrubého Jeseníku se v současné době nachází nejvíce radiocesiuma ve vrstvě 15 - 50 mm pod povrchem.V těchto oblastech nelze v masě volně žijící zvíře vyloučit výskyt kusů s aktivitou Cs-137 přesahující 1000Bq/kg.

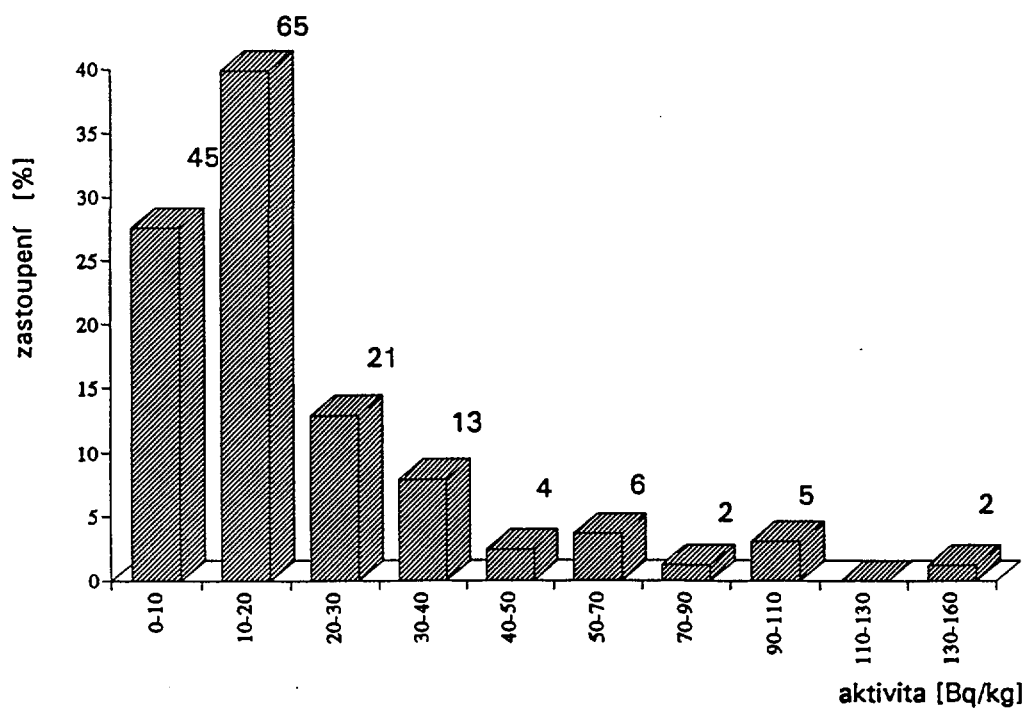
Ani výše uvedené případy nemohou v současné době akutně ohrozit zdraví zvířat a následně člověka.Radioekologická pozorování však jsou nezbytná,stejně jako zdokonalování ochrany potravního řetězce před průnikem radionuklidů,na př.využitím chemických metod.<sup>3</sup>

#### Literatura:

- 1.Jandl J.,Lukš D.:EKO,5,1994,14-15(Praha)
- 2.Jandl J.: EKO,1,1995,10-11(Praha)
- 3.Jandl J.,Novosad J.: Vet.Med.(Praha) v tisku.



Obr. č. 1: Distribuce aktivit Sr - 90 v orných půdách České republiky



Obr. č. 2: Distribuce aktivit Cs - 137 v orných půdách České republiky



**RADIAČNÁ OXIDÁCIA FENOLU  
V PRÍTOMNOSTI ZLOŽIEK PETROCHEMICKÝCH ODPADOVÝCH VÔD**

Fedor Macášek<sup>a</sup>, Vladimír Mikulaj<sup>a</sup>, Pavol Rajec<sup>a</sup>, Roman Čech<sup>b</sup>  
Ľubomír Mátel<sup>a</sup>, Rudolf Kopunec<sup>a</sup>, Jozef Kuruc<sup>a</sup>, Anton Švec<sup>a</sup>

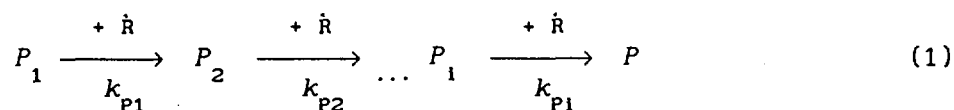
a/ Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina  
CH-1, 84215 Bratislava

b/ Modrá planéta s.r.o., Trenčianska 10, 82109 Bratislava

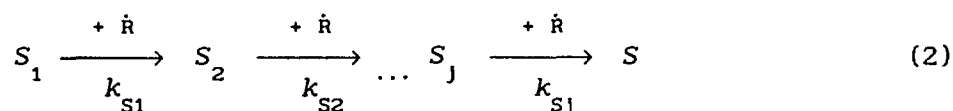
Študovala sa feasibility radiačno-chemickej oxidácie fenolu za prítomnosti zložiek odpadových petrochemických vôd (n-hexán, xylén, benzén, technický benzín, 2-propanol), a aditív používaných pri ich čistení (síran železnatý, formaldehyd, hydroxid sodný/kyselina sírová pri úprave pH). Na ožarovanie sa použil laboratórny zdroj žiarenia gama Co<sup>60</sup> (1.1 -2.1 Gy·s<sup>-1</sup>, dávky ≤ 10 kGy).

Roztoky fenolu a aditív sa pripravovali tesne pred ožarovaním v deaerovanej a pasterizovanej vode, ktorá sa nasycovala vzduchom očisteným kyslým a alkalickým roztokom manganistanu pred alebo aj počas ožarovania.

Výsledky sa analyzovali fenomenologickým modelom následnej radiačno-chemickej oxidácie fenolu



a prítomnej prímеси



Ak  $\langle k \rangle$  sú bezrozmerné efektívne vážené konštanty radiačno-chemického rozkladu v intervale  $x \in (0; 0,37)$ ,

$$\langle k_p \rangle = 1 - x - \sum_{i=2}^x \frac{k_{Pi}}{k_{P1}} \int_1^x p_i \, d \ln x \quad (3)$$

$$\langle k_s \rangle = - \sum_{j=1}^x \frac{k_{Sj}}{k_{S1}} \int_1^x s_j \, d \ln x \quad (4)$$

kde  $p_i = [P]_i / p_0$  a  $s_i = [S]_i / s_0$  sú normalizované koncentrácie fenolu a prímеси. V stacionárnom stave

$$[P_1] = p_0 \exp(-D/D_{37}) \quad (5)$$

kde  $D$  je dávka žiarenia ( $\text{Gy} = \text{J kg}^{-1}$ ) a  $D_{37}$  je dávka potrebná na 37%-ný rozklad ( $x = 0,37$ ) substrátu (fenolu). Táto súvisí s radiačnochemickým výťažkom rozkladu  $G_R$  (molekúl/100 ev) ako

$$D_{37} = \frac{1}{f \rho G_R} \left[ \langle k_p \rangle p_0 + \langle k_s \rangle s_0 \right] \quad (6)$$

$$D_{37} = K f_{tr} (p_0 + f_{eq} s_0), \quad (7)$$

$f_{tr}$  je bezrozmerná konštanta a  $f_{eq} = \langle k_s \rangle / \langle k_p \rangle$ . Experimentálne výsledky ukázali na veľmi dobrú zhodu s modelom a sú zhrnuté v Tabuľke.

#### TABUĽKA

Koeficienty parametru  $D_{37}$  radiačno-chemickej oxidácie fenolu - rovnica (6).  $p_0 = 1.8-7.2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $K = 52.2 \pm 1.1 \text{ J} \cdot \text{mg}^{-1}$

| konkurenčná<br>prímes                      | $s_0$<br>$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $f_{tr}$        | $f_{eq}$        |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| žiadna                                     | 0                                         | 1               | 0               |
| isopropyl alkohol                          | 2.55                                      | $1.00 \pm 0.04$ | 0               |
| formaldehyd                                | 1.31                                      | $0.90 \pm 0.11$ | $0.73 \pm 0.23$ |
| n-heptán                                   | 4.25                                      | $0.58 \pm 0.09$ | $0.55 \pm 0.13$ |
| benzín techn.                              | 5.0                                       | $0.84 \pm 0.17$ | $0.53 \pm 0.16$ |
| benzén                                     | 4.65                                      | $1.26 \pm 0.33$ | $0.66 \pm 0.23$ |
| xylén                                      | 4.50                                      | $0.23 \pm 0.25$ | $4.4 \pm 4.8$   |
| Mohrova soľ $4.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ | 0                                         | $0.42 \pm 0.03$ | 0               |

Technicky umožňuje zdroj o aktivite okolo 13 PBq (0,35 MCi) spracovanie asi 100 m<sup>3</sup> fenolových odpadových vôd denne. Ekonomická feasibility však podstatne závisí od prípustnej ceny čistenia.

#### Literatúra:

1. Ch.J.Touhill, E.C.Martin, M.P.Fujihara, D.E.Ollsen, J.E.Stein, G.McDonell, J.Water Pollut.Contr.Fed., 41, R44 (1969).
2. S.A.Brusentseva, P.I.Dolin, V.N.Shubin, A.G.Pribush, Khim.Vys.Energ. 4, 88 (1970).
3. J.F.Swinwood, T.D.Waite, P.Kruger, S.M.Rao, IAEA Bulletin, 36, No.1, 11 (1994).
4. F.Macášek, V.Mikulaj, P.Rajec, R.Čech, Ľ.Mátel, R.Kopunec, J.Kuruc, A.Švec, J.Radioanal.Nucl.Chem.Articles, 191, 129 (1995).



# STUDIUM KOMPLEXACE KADMIA HUMÁTY RADIOSTOPOVACÍ METODOU S POUŽITÍM ELEKTROFORÉZY VE VOLNÉ KAPALINĚ

Jiří Mizera, Petr Beneš

Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1

Speciace kadmia ve vodných roztocích humátů byla studována metodou elektroforézy v modifikovaném uspořádání dle Hoyer et al.<sup>1,2</sup> kombinovanou s radiostopovací metodou. Studované roztoky byly značeny přidavkem beznosičového <sup>109</sup>Cd. Metoda v tomto uspořádání umožňuje určení efektivní elektroforetické pohyblivosti kadmia (pohyblivosti v katodickém/anodickém směru, již se projevuje směs všech souhlasně nabitých a nenabitých forem kovu přítomných v roztoku) vyjádřené vztahem:

$$u = \sum u(i)x(i) \quad (1)$$

$u$  je experimentálně určená efektivní pohyblivost,  $u(i)$  a  $x(i)$  reprezentují pohyblivosti a zastoupení ( $0 \leq x \leq 1$ ) jednotlivých forem kadmia. Tvorba humátových komplexů (CdHS; náboj vzhledem k nemožnosti exaktního vyjádření neuváděn) se projevuje snížením katodické pohyblivosti ( $u_+$ ; migrace ke katodě) kadmia, přičemž může docházet i k migraci k anodě ( $u_-$ ):

$$u_+ = u(Cd^{2+})x(Cd^{2+}) + \sum u(i)x(i) \quad (2)$$

$$u_- = u(CdHS)x(CdHS) + \sum u(j)x(j) \quad (3)$$

Na základě uvedených vztahů lze stanovit zastoupení (2) a elektroforetické pohyblivosti (3) těchto komplexů. Použití této metody ve srovnání s většinou běžně používaných speciálních technik prakticky neovlivňuje rovnováhu ve studovaném systému a minimalizuje chyby způsobené sorpčními ztrátami, neboť tyto ztráty jsou zahrnuty do výpočtu.

Jako vzorek humátů byly vybrány humáty vyráběné loužením uhlí, u nichž se ověřovaly možnosti využití při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Tyto technické produkty obsahují i hrubě disperzní (nehumátové) frakce oddělitelné filtrací (0,45  $\mu$ m). Elektroforetické pohyblivosti kadmia byly studovány v závislosti na pH, koncentraci kadmia, typu a velikostní frakci (frakcionace provedena ultrafiltrací) humátů. Souběžně byly vlastnosti humátů a jejich komplexů s kadmíem studovány ultrafiltrací a dialýzou. Výpočet zastoupení CdHS v oblasti vyšších pH může být komplikován poklesem  $u_+$  vlivem tvorby pseudokoloidů kadmia a začínající hydrolýzy<sup>3</sup>, proto bylo studováno též elektroforetické chování kadmia v roztocích bez přítomnosti humátů.

Byla prokázána komplexace kadmia humáty v celém sledovaném rozsahu pH 4 - 8 už při koncentraci humátu 10 mg/l. S růstem pH roste zastoupení CdHS a efektivní anodická pohyblivost kadmia. K nárůstu zastoupení CdHS a jejich anodické pohyblivosti nejvýznamněji přispívá velikostní frakce mezi  $10^4$  a  $10^5$  D. Odfiltrování hrubě disperzního podílu použitých humátů ani lyofilizace separovaných velikostních frakcí nemají podstatný vliv na komplexační chování humátů a jejich anodické pohyblivosti.

#### Literatura:

1. Hoyer H.W., Mysels K.J., Stigter G., *J. Phys. Chem.* **58**, 385 (1954).
2. Kučera J., Beneš P., *Chem. listy* **65**, 644 (1971).
3. Beneš P., Kopečka K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 2043 (1976).



## RADIAČNÍ DECHLORACE PCB

Viliam Múčka<sup>a</sup>, Rostislav Silber<sup>a</sup>, Vladimír Kliský<sup>b</sup>,

Milan Pospíšil<sup>a</sup>

a/ Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT, Břehová 7,

115 19 Praha 1

b/ Polovodiče, a.s., Budějovická 5, 140 00 Praha 4

Dechlorace chlorovaných organických látek, zejména polychlorovaného bifenylu (PCB) představuje vysoce aktuální problém, protože se jedná o toxické látky, které z hlediska vlivu na životní prostředí patří do kategorie nebezpečných odpadů. Protože klasický způsob degradace PCB (spalování při teplotě vyšší než 1100°C) je technologicky i energeticky náročný, intenzivně se hledají alternativní technologie. Jednou z nich je radiační dechlorace, o níž první nadějně zprávy se objevily v 70. a 80. letech<sup>1,2</sup>, kde k ozařování bylo použito záření gama  $^{60}\text{Co}$ .

Cílem naší práce je ověřit výše zmíněné poznatky v konkrétních podmínkách při zpracování odpadního transformátorového a kondenzátorového oleje tvořeného PCB (konkrétně se jedná o Delor 103) a zjistit účinek urychlených elektronů na dechloraci PCB.

Dosud získané výsledky potvrdily pozitivní účinek záře-

ní gama  $^{60}\text{Co}$  na degradaci PCB v uvedeném oleji. Stejného efektu postupné dechlorace bylo dosaženo ozařováním vzorků o objemu řádově jednotky ml urychlenými elektrony, avšak při vyšší dávce, neboť zde byla aplikována i vyšší dávková rychlost (řádově MGy/h). Je pravděpodobné, že za daných podmínek vede radiační iniciace reakce k řetězovému mechanismu procesu, který je nutnou podmínkou praktického využití pozorovaného radiačního efektu. V dalších experimentech bylo prokázáno, že průběh degradační reakce je inhibován vzrůstající koncentrací acetonu a bifenylu v systému.

V současné době je pozornost věnována výstavbě čtvrt-provozní aparatury pro radiační degradaci výše zmíněného oleje, v níž se počítá s jednorázovým zpracováním řádově 10 l výchozího materiálu. Pozornost bude přitom soustředěna na vliv dávkové rychlosti a inhibujících produktů reakce na radiační výtěžek dechlorovaného produktu.

Uvedená problematika je řešena v rámci grantu Grantové agentury ČR č. 104/94/0063.

#### Literatura:

1. Sawai T.: Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1889 (1974).
2. Sing A.: Radiat. Phys. Chem. 25, 11 (1985).



SK96K0095

G - KZ6

## RADON A SPELEOTERAPIE

Oldřich Navrátil, Jan Surý, Daniel Sas

Katedra chemického vojska a speciální chemie  
Vysoká vojenská škola pozemního vojska, 68203 Vyškov

Ačkoliv se problematika radonu v souvislosti s jeho výskytem v obytných budovách diskutuje a řeší zpravidla z restriktivního hlediska<sup>1</sup>, jeho příznivý vliv na pacienty-astmatiky v jeskyních je nesporný a využívá se při jejich léčbě speleoterapií.

Hlavní léčebný důvod využití radonu spočívá ve vytváření lehkých iontů z molekul vzduchu<sup>2</sup> v ovzduší jeskyně vlivem alfa záření, emitovaného radonem a jeho dceřinými produkty. To prokazujeme monitorováním ovzduší dětské léčebny Lehárna ve Sloupskošošůvských jeskyních Moravského krasu a analogické léčebny v Javoříčských jeskyních.

Dále jsou diskutovány přidružené léčebné efekty<sup>3</sup> i další přírodovědná hlediska, důležitá pro popis výše uvedených jeskyní<sup>4,5</sup>, vyplývající z monitorování (aktivita Rn, jeho dceřiných produktů, vliv teploty, tlaku a vlhkosti vzduchu).

## Literatura:

1. Vyhláška českého ministerstva zdravotnictví č.76 z 12.2.1991.
2. Gruntorád J., Kašpar J., Lajčíková A.: Geologický průzkum 3, 68, 1993.
3. Klimčuk A.B., Nasedkin V.M., Cunningham K.I.: The Light, the Newsletter of the Kiev Karst and Speleological Center, 3 (9), 15-28, 1993.
4. Navrátil O., Surý J., Štelcl J.: Proceedings of the international conference CATE 93, p.153-156, Brno, September 1993.
5. Navrátil O., Surý J., Štelcl J.: Zhodnocení radiační situace v Sloupsko-Šošůvských jeskyních za období březen 1992-únor 1994. Výzkumná zpráva pro Speleoterapeutickou léčebnu astmatických dětí Ostrov u Macochy, 28 stran.



**NOVÝ TYP KOMPOZITNÍCH  
ANORGANICKO-ORGANICKÝCH MĚNIČŮ IONTŮ.  
MOŽNOSTI JEJICH VYUŽITÍ.**

**Ferdinand Šebesta, Jan John, Alois Motl,  
Eva Danačíková<sup>\*</sup>, Katarína Uvirová**

*ČVUT Praha, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
Katedra jaderné chemie  
Břehová 7  
115 19 Praha 1  
Česká republika*

Práškové a mikrokrytalické anorganické měniče iontů je možné užitím vhodného pojícího materiálu převést do granulované formy. Výsledkem jsou tzv. kompozitní měniče iontů (sorbenty). Pro přípravu kompozitních sorbentů může být jako pojící materiál použit jak anorganický, tak organický materiál. Jako "pojidla" byla navržena také široká škála organických polymerních materiálů. Většina z nich může být aplikována pouze pro vybrané anorganické měniče iontů nebo pro určité skupiny z nich.

Modifikovaný polyakrylonitril (PAN) byl navržen jako universální pojící polymer pro prakticky jakýkoliv anorganický měnič iontů (aktivní složku). Vyvinutá metoda umožňuje přípravu granulovaných sorbentů i z takových anorganických měničů iontů, které je jinak nemožné nebo velmi obtížné připravit ve vhodné granulované formě. Taková modifikace původně práškového nebo mikrokrytalického anorganického měniče iontů umožňuje jeho aplikaci v koloně s pevným ložem. Použití organického polymeru na bázi PANu jako "pojidla" má řadu výhod, které jsou dány relativně

snadnou modifikací jeho fyzikálně-chemických vlastností (hydrofilita, poréznost, mechanická pevnost).

Kinetika iontové výměny a sorpční kapacita těchto kompozitních měničů iontů není používaným pojícím polymerem ovlivňována. Obsah aktivní složky v kompozitním měniči se může pohybovat ve velmi širokém rozmezí (5 - 95 % hmotnosti suchého kompozitního sorbentu), v závislosti na předpokládané aplikaci. Pojící polymer je stabilní ve vodných roztocích běžných elektrolytů v rozsahu pH 0 - 12. Jeho stabilita je dostatečná pro normální dobu používání (měsíce). Vysoká solnost neovlivňuje stabilitu ani sorpční vlastnosti kompozitních sorbentů.

Navržená metoda může být aplikována na většinu známých anorganických měničů iontů. Vlastnosti kompozitních sorbentů závisí pouze na vlastnostech použité aktivní složky. Některé z těchto sorbentů lze regenerovat (např. AMP-PAN, TiO-PAN, NaTiO-PAN), některé nelze (např. feroxyanidy NiFC-PAN, CoFC-PAN). Navržená procedura umožňuje přípravu kompozitních sorbentů, které obsahují také směs různých aktivních složek v požadovaných poměrech. Vlastnosti takového kompozitního sorbentu lze přesně "ušít na míru" pro specifické požadavky předpokládané aplikace.

Kompozitní sorbenty s pojící maticí PANu lze použít k rychlému koncentrování a separaci radionuklidů ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , U, Ra) z různých vzorků životního prostředí (např. pitné vody, mléka, moči), při čištění radioaktivních nebo průmyslových odpadních vod, odstranění přírodních (umělých) radionuklidů a těžkých či toxických kovů z podzemních vod, atp.



SK96K0097

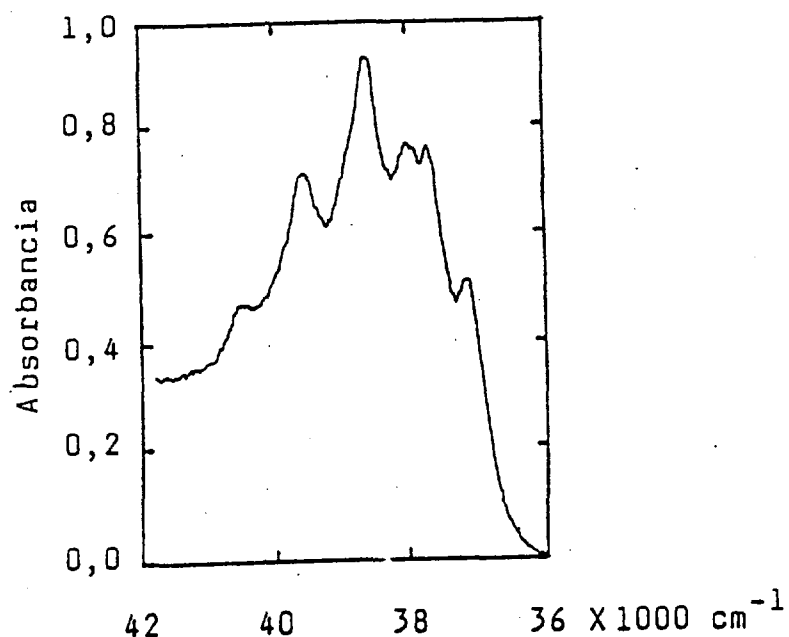
G - PO1

## EXTRAKCIA TECHNECISTANU S TRIBUTYCINIČITÝM KATIÓNOM

Fathi Nagi Abudeab, Rudolf Kopunec

Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta,  
Univerzita Komenského, 84215 Bratislava

Roztoky hydroxidu trifenylociničitého v organických rozpúšťadlách boli použité<sup>1-2</sup> pri štúdiu extrakčnej distribúcie celého radu jednoduchých anorganických aniónov a oxoaniónov. Zistili sa veľké rozdiely v extrakčnej schopnosti nielen medzi uvedenými skupinami aniónov, ale najmä medzi jednotlivými oxoaniónmi. Pomerne prekvapujúca je relatívne veľmi nízka extrahovateľnosť renistanového aniónu s týmto činidlom. V našej predchádzajúcej práci<sup>3</sup> sme porovnávali extrakčnú schopnosť  $(C_6H_5)_3Sn^+$  a analogických katiónov  $(C_6H_5)_4P^+$ ,  $(C_6H_5)_4As^+$  voči technecistanu, teraz uvádzame ďalšie ďalšie výsledky. Na extrakciu sa použil  $^{99m}TcO_4^-$  z nuklidového generátora typu Amertec II a

Obr. 1. UV-spektrum  $(C_6H_5)_3SnCl$  v metanole

Tab. 1. Extrakcia  $\text{TcO}_4^-$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztokmi  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  v chloroforme: A/ bez premývania organickej fázy pred extrakciou; B/C/ premývanie 3-krát s  $\text{H}_2\text{O}$  pri pomere fáz 1:5;  $\text{pH}_0$  - hodnota pH pre vodnú fázu pred extrakciou;  $\text{pH}_r$  - hodnota pH pre vodnú fázu po extrakcii.

| A             |               |                 | B             |               |                 | C             |                   |                 |
|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|
| $\text{pH}_0$ | $\text{pH}_r$ | $D_{\text{Tc}}$ | $\text{pH}_0$ | $\text{pH}_r$ | $D_{\text{Tc}}$ | $\text{pH}_r$ | $C_{\text{NaCl}}$ | $D_{\text{Tc}}$ |
| 1,0           | 1,07          | 0,15            | 0,30          | 0,37          | 0,003           | 5,46          | 1,00              | 0,48            |
| 1,5           | 1,53          | 1,81            | 1,00          | 0,99          | 0,82            | 4,95          | 0,50              | 0,84            |
| 2,0           | 2,03          | 4,03            | 1,50          | 1,60          | 3,85            | 4,34          | 0,10              | 13,8            |
| 2,5           | 2,48          | 9,74            | 2,00          | 2,16          | 6,46            | 4,01          | 0,05              | 25,7            |
| 3,5           | 2,67          | 12,3            | 2,50          | 2,68          | 40,8            | 3,58          | 0,01              | 68,0            |
| 4,0           | 2,69          | 13,3            | 3,00          | 2,80          | 61,5            | 2,96          | 0,00              | 81,0            |
| 4,5           | 2,70          | 16,3            | 3,50          | 2,81          | 66,8            |               |                   |                 |
| 5,0           | 2,68          | 16,6            | 4,00          | 2,81          | 151             |               |                   |                 |
| 5,5           | 2,67          | 15,5            | 4,50          | 2,82          | 141             |               |                   |                 |

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  rozpustený v chloroforme. Jeho koncentrácia sa určovala spektrofotometricky podľa maxima pri vlnočte  $38,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  - obr. 1. Zistené hodnoty rozdeľovacieho pomeru  $D_{\text{Tc}}$  sú pre niektoré študované sústavy uvedené v tab. 1. Z týchto údajov vyplýva, že existujú podmienky na kvantitatívnu extrakciu  $\text{TcO}_4^-$  s použitým činidlom.

#### Literatúra:

1. Bock R., Niederauer H.T., Behrends K.: Z. anal. Chem. 190, 33 (1962).
2. Schweitzer G.K., McCarty S.W.: J. Inor. Nucl. Chem. 27, 191 (1965).
3. Kopunec R., Abudeab F.N.: Abstr. 5th Intern. Conf. Separation of Ionic Solutes, 1993, Stará Lesná, C-36.

KOMPARATÍVNE ŠTÚDIUM RÁDIOLÝZY A FOTOLÝZY SÚSTAV  
CHLORID UHLIČITÝ - NITROBENZÉN

Marián Bilačič<sup>a,c</sup>, Jozef Kuruc<sup>a</sup>, Nikola Getoff<sup>b</sup>

a/ *Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta,  
Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 84215  
Bratislava*

b/ *Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie,  
Universität Wien, Währingerstrasse 38, 1090 Vienna,  
Austria*

Bola študovaná záblesková fotolýza (xenónová lampá 450 W, energia pulzu 20 - 400 J, argón) čistých látok nitrobenzén (NB), chlorid uhličitý ( $\text{CCl}_4$ ) a ich roztokov v rôznych rozpúšťadlách, rovnako ako aj rôzne zmesné pomery. Bolo zistené, že metóda zábleskovej fotolýzy nevyhovuje pre štúdium čistých látok nitrobenzénu a chloridu uhličitého a binárnych zmesí v roztokoch a jej štúdium je značne problematické vďaka možným tepelným efektom. Pri fotolýze  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  roztokov NB v cyklohexáne vzniká v oboch prípadoch absorpčné maximum pri 660 nm, čo môže zodpovedať absorpcii  $T_1$  excitovanému stavu.<sup>1</sup>

Záblesková fotolýza vodných roztokov nitrobenzénu nepriniesla nijaké výsledky. Nitrobenzén sa pri nízkych koncentráciách vo vode správa úplne ako voda. To platí aj o nasýtených roztokoch nitrobenzénu vo vode.

Metódou laserovej zábleskovej fotolýzy (YAG Laser, Quanta-Ray DCR-1, stredná doba trvania laserového pulzu 10 ns)<sup>2</sup> NB a  $\text{CCl}_4$  v roztokoch okrem absorpčných pásov známych z literatúry sa objavovali aj absorpčné pásy, ktoré nebolo možné jednoznačne priradiť. Predpokladáme, že pramene z

---

c/ Súčasná adresa: City Service Slovakia, Zálužická 19,

reakcií z rozpúšťadlom.

Pri laserovej fotolýze  $3 \times 10^{-4}$  M NB v  $\text{CCl}_4$  absorpčné maximum pri 295 nm zodpovedá aniónu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$  s rýchlostnou konštantou  $k = 4,93 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Bola študovaná pulzná rádiolýza (urýchľovač elektrónov FEBETRON 708, energia elektrónov 0,8 MeV s max. dávkou až 5 kGy, meracie svetlo od xenónovej lampy 450 W, dozimetria s 0,1 M roztokom KSCN) vodných roztokov nitrobenzénu nasýtených oxidom dusným. Bol sledovaný vznik OH aduktu (maximum pri 410 nm) a bola stanovená rýchlostná konštanta vzniku aduktu  $k = 2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (pričom v roztokoch nasýtených kyslíkom je  $k = (4,7 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>3</sup> Nami nameranú vyššiu hodnotu rýchlostnej konštanty možno objasniť tým, že H i OH adukty s NB majú úplne rovnaké absorpčné spektrá s maximom pri 410 nm,<sup>3</sup> čiže pozorujeme súbežnú adičnú reakciu H i OH radikálov. V prítomnosti terc.-butylalkoholu (vychytávač OH iónov) bola sledovaná interakcia  $10^{-4}$  M NB s aquatovanými elektrónmi. Absorpčné maximum pozorované pri 390 nm pravdepodobne zodpovedá aduktu NB s  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ , pričom nameraná rýchlostná konštanta  $k = 1,13 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  je blízka literárnym údajom ( $k = 3,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>4</sup>

#### Literatúra:

1. Yip R.W., Sharma D.K., Giasson R., Gravel D., J. Phys. Chem. **88**, 5770 (1984).
2. Grabner G., Getoff N., Gantchev Ts., Angelov D., Shopova M.: Photochemistry and Photobiology **54**, 673 (1991).
3. Neta P., Dorfman L.M.: J. Phys. Chem. **73**, 413 (1969).
4. Asmus K.-D., Cerecek B., Ebert, Henglein A., Wigger: Trans. Faraday Soc. B **63**, 2435 (1967).



## ŠPECIÁCIA PRIDANÝCH RÁDIONUKLIDOV V SUROVOM MLEIEKU

P. Gerhart, F. Macášek, A. Čelková

Katedra jadrovej chémie UK, Mlynská dolina CH-1,  
842 15 Bratislava

Mlieko predstavuje jednu z dôležitých dráh, ako sa umelé rádionuklidy dostávajú do organizmu človeka. Dôležité je preto zistiť, v akých fázach a formách sa tieto rádionuklidy v mlieku nachádzajú.

Práca sledovala možnosť, ako rýchlo a ľahko stanoviť špeciáciu voľných iónových foriem rádionuklidov v surovom kravskom mlieku, bez deštrukčných vplyvov na samotné mlieko a tiež možnosti jeho dekontaminácie.

Špeciácia pridaných rádionuklidov sa študovala pomocou vodných dvojfázových systémov: odtučnené mlieko - jablčný pektín. V tejto sústave pektínová fáza vytvára termodynamickú rovnováhu s mliečnym sérom. Štúdium rozdelenia nuklidov v sústave mlieko - pektín bolo vyhodnotené pomocou modelu Donnanových membránových rovnováh a celý tento proces sa volá "bezmembránová dialýza". Z nameraných hodnôt sa dajú určiť výťažky rádionuklidov v mliečnej i pektínovej fáze a v mliečnom sére. Rozdelenie nuklidov v sústave mlieko - pektín je možné využiť i na zistenie voľných iónových (difuzibilných) foriem rádionuklidov.

Schopnosť  $^{85}\text{Sr}$  sa viazať s mliečnymi proteínmi sa zisťovala použitím jablčného a citrusových pektínov o rôznom stupni esterifikácie: 93.4 %, 83 %, 70 % a 61.4 %. Pokles rozdeľovacieho pomeru pre  $^{85}\text{Sr}$  pri vyšších hodnotách stupňa

esterifikácie ( okolo 40 %) je vysvetlený relatívne nízkym stupňom disociácie voľných karboxylových skupín na pektíne.

Dvojfázová rovnováha bola potvrdená pridaním rádionuklidov do pektínovej fázy.

Výsledky získané pomocou rádionuklidov boli porovnané s výsledkami distribúcie iónov sodíka, draslíka, horčíka, vápnika a stroncia zistenými pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektroskopie. Distribúcia rádiostroncía koreluje s distribúciou vápenatých a stroncnatých iónov a rádiocézia s nuklidmi sodíka a draslíka. Zistilo sa tiež, že vplyv nosiča stroncia na rozdeľovací pomer je malý.

Rozdeľovacie pomery (v sústave mlieko - pektín) jednotlivých iónov v závislosti od stupňa esterifikácie pektínu

|                     | 61.4 %         | 70 %             | 83 %           | 93.2 %         |
|---------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
| $^{85}\text{Sr}$    | $9.0 \pm 1.1$  | $10.2 \pm 1.3$   | $11.1 \pm 2.9$ | $12.2 \pm 2.1$ |
| $^{137}\text{Cs}$   | -              | $1.06 \pm 0.01$  | -              | -              |
| $^{152,4}\text{Eu}$ | -              | $132.1 \pm 11.7$ | -              | -              |
| Na                  | $1.2 \pm 0.1$  | $1.3 \pm 0.2$    | $1.3 \pm 0.1$  | $1.2 \pm 0.2$  |
| K                   | $0.8 \pm 0.2$  | $0.7 \pm 0.2$    | $0.8 \pm 0.2$  | $0.7 \pm 0.2$  |
| Mg                  | $4.0 \pm 0.2$  | $4.3 \pm 0.2$    | $4.7 \pm 0.4$  | $4.9 \pm 0.5$  |
| Ca                  | $14.2 \pm 1.4$ | $14.9 \pm 1.4$   | $14.6 \pm 2.2$ | $16.8 \pm 1.4$ |
| Sr                  | 10.1           | 10.8             | 11.8           | 11.9           |



SK96K0100

G - PO4

## RADÓN V OVZDUŠÍ KÚPEĽOV STREDOSLOVENSKEHO REGIÓNU

Eduard GOMBALA, Ľudmila AUXTOVÁ, Miloš BLAZSEK, Marcela  
BLAZSEKOVÁ, František ĎUREC,  
Špecializovaný štátny zdravotný ústav Banská Bystrica  
Cesta k nemocnici č.1, Banská Bystrica 975 56

Škodlivé účinky radónu na ľudský organizmus potvrdili epidemiologické štúdie sledujúce závislosť medzi vysokou úmrtnosťou baníkov pracujúcich v uránových baniach a vysokými aktivitami radónu v ich pracovnom prostredí<sup>1</sup>. Radón je schopný prenikať a hromadiť sa aj v uzavretých miestnostiach budov. Hygienické požiadavky na objemovú aktivitu radónu vo vzduchu miestnosti stanovuje Vyhláška MZ SR č.406/92. Podľa tejto vyhlášky ekvivalentná objemová aktivita radónu (EAOR) v bytových miestnostiach nemá prekročiť v priemere za rok hodnotu  $200 \text{ Bq.m}^{-3}$ . Odhaduje sa, že expozícia obyvateľstva z radónu sa na celkovej expozícii ionizujúcim žiarením podieľa 38%<sup>2</sup>.

Existujú tri rozhodujúce zdroje radónu v budovách:

- emanácia radónu z vody ktorou je dom zásobovaný
- emanácia radónu z konštrukčných materiálov budovy
- prenikanie pôdneho vzduchu do budovy

V našich podmienkach je najvýznamnejším prenikanie radónu spolu s pôdnym vzduchom. Emanácia radónu z vody však môže zohrávať významnú úlohu v prostredí vodoliečebných pracovísk kúpeľov využívajúcich minerálne vody s objemovou aktivitou radónu (OAR) vyššou ako u bežnej pitnej vody. Charakteristickým príkladom sú kúpele v Jáchymove, kde boli v rokoch 1962-76 vo vzduchu namerané aktivity až  $8951 \text{ Bq.m}^{-3}$ . Objemová aktivita radónu používanej minerálnej vody bola  $6725 \text{ kBq.m}^{-3}$ <sup>3</sup>.

Na území stredoslovenského regiónu sa nachádza dvanásť kúpeľov. Vzhľadom na vysokú salinitu používaných minerálnych vôd a ich zvýšenú celkovú alfa a beta aktivitu, bolo možné predpokladať zvýšené hodnoty objemovej aktivity radónu rozpusteného vo vode a následné prekračovanie hodnôt EOAR vo vzduchu stanovených vyhláškou na vodoliečebných pracoviskách.

V období rokov 1992-94 sme vo všetkých kúpeľoch nášho regiónu vykonali merania OAR vo vode používanej na liečebné účely a týždňové merania EOAR pomocou monitora dcérskych produktov radónu WLM 30. V súčasnosti sú získané výsledky dopĺňané meraniami objemovej aktivity  $^{226}\text{Ra}$  (emanometrické stanovenie po predchádzajúcom spoluzrážaní Ra s  $\text{BaSO}_4$ ) a dlhodobými meraniami EOAR pomocou stopových detektorov. Namerané údaje sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

| kúpele             | $A_{\text{Rn}}$ ( $\text{Bq.l}^{-1}$ ) | $A_{\text{Ra}}$ ( $\text{Bq.l}^{-1}$ ) | $\text{EOAR}_{\text{pr.}}$ ( $\text{Bq.m}^{-3}$ ) | $\text{EOAR}_{\text{max.}}$ ( $\text{Bq.m}^{-3}$ ) |
|--------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Bojnice            | $3.8 \pm 0.6$                          | $0.137 \pm 0.010$                      | 8                                                 | 18                                                 |
| Brusno             | $121.1 \pm 2.0$                        | -                                      | 26                                                | 46                                                 |
| Číž                | $3.2 \pm 0.5$                          | -                                      | 249                                               | 400                                                |
| Dudince            | $3.6 \pm 0.2$                          | $0.352 \pm 0.039$                      | 25                                                | 45                                                 |
| Korytnica          | $21.8 \pm 3.2$                         | $0.041 \pm 0.007$                      | 27                                                | 110                                                |
| Kováčová           | $21.4 \pm 3.2$                         | $0.816 \pm 0.094$                      | 33                                                | 50                                                 |
| Lúčky*             | $37.6 \pm 5.5$                         | $0.349 \pm 0.039$                      | 489                                               | 841                                                |
| Nimnica            | $4.8 \pm 0.2$                          | $0.048 \pm 0.005$                      | 11                                                | 19                                                 |
| Rajecké Teplice    | $4.3 \pm 0.2$                          | -                                      | 12                                                | 32                                                 |
| Sliač              | $2.0 \pm 0.3$                          | $0.061 \pm 0.007$                      | 54                                                | 100                                                |
| Sklené Teplice     | $136.9 \pm 1.1$                        | -                                      | 306                                               | 835                                                |
| Turčianske Teplice | $155.5 \pm 1.4$                        | -                                      | 43                                                | 120                                                |

Vysoké hodnoty OAR v minerálnej vode sme zistili v kúpeľoch Brusno, Sklené Teplice a Turčianske Teplice. Najvyššie hodnoty EOAR sme namerali v Lúčkach, Sklených Tepliciach a v kúpeľoch Číž. Kontinuálnym meraním boli v nočných hodinách, kedy sa s minerálnou vodou vôbec nepracovalo, zistené nárasty EOAR. Takéto nárasty sú charakteristickým znakom tzv. komínového efektu, kedy vplyvom

tlakového gradientu spôsobeného rozdielnymi teplotami vnútorného a pôdneho vzduchu dochádza k nasávaniu pôdneho vzduchu do budovy netesnosťami v konštrukcii podlahy.

Z výsledkov našich meraní v kúpeľoch stredoslovenského regiónu vyplýva, že radón rozpustený v používanej minerálnej vode nespôsobuje podstatné zvýšenie hodnôt EOAR, a tým zvýšenie zdravotného rizika pre pracovníkov vodoliečebných pracovísk. Hlavnú úlohu aj tu zohráva radón z pôdneho vzduchu.

#### Literatúra:

1. Protection against Radon at home and at Work, ICRP Publication 65 Oxford: Pergamon Press, 1994
2. UNSCEAR Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, New York UN Publications, 1988
3. Hynš K.: Čas.Lék.čes.,130, 1994 č.22-23



# ISOTOPE DILUTION ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN PHOSPHOLIPIDS BY SOLVENT EXTRACTION

Martin Hajduch<sup>a</sup>, Fedor Macášek<sup>b</sup>

a/ The Institute of Plant Genetics, Slovak Academy of Sciences,  
Akademická 2, P.O.Box 39A, SK-95007 Nitra, Slovakia

b/ The Department of Nuclear Chemistry, Comenius University,  
Mlynská dolina CH-I, SK-84215 Bratislava, Slovakia

In 1938 the extraction-colorimetric method for microdetermination of phosphate was published. The technique was successfully applied for determination of phosphorus in DNA by Indian authors in 1986.

The technique was tested for determination of phosphorus in phospholipids by isotope dilution with P-32 indicator. Samples were mineralized by  $H_2SO_4$  and  $H_2O_2$ . After adding the sample with phosphorus and ammonium molybdate and sulfuric acid, phosphorus was extracted by mixture n-butanol - benzene. The yield was practically quantitative and the amount of phosphorus can be calculated according to the absorbancy of organic extract reduced with stannous chloride. For the reduced phosphomolybdate, the molar absorbancy at 625 nm is  $1.05 \times 10^4$  L/cm $\times$ mol and for 5 cm cuvettes the amount can be calculated for absorbancy A and sample volume V. In presence of non-destructed phospholipids there was <sup>no</sup> evidence of isotope exchange.

The results indicate very good suitability of method for determination of microgram amounts of inorganic phosphorus in presence of phospholipids and can be used for estimation of their degree of dephosphorylation.

## REFERENCES

1. Bernblum, I., Chain, E., Biochem.J. 32 /1938/ 295
2. Doshi, M.H., Unikrishman, G., J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters 103 /1986/ 291.

## VPLYV GAMA ŽIARENIA NA FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ

## VLASTNOSTI KOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV

Jozef Kuruc<sup>a</sup>, Ľubomír Mátel<sup>a</sup>, Pavol Rajec<sup>a</sup>,Ľubomír Jahňátek<sup>b</sup>

SK96K0102

a/ Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta,  
Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 84215  
Bratislava

b/ Výskumný ústav spracovania a aplikácie polymérov, Nitra<sup>c</sup>

Modifikovanie polymérnych materiálov ionizujúcim žiarením poskytuje možnosti upravovať fyzikálno-mechanické vlastnosti polymérnych materiálov s cieľom získať materiály s lepšími úžitkovými vlastnosťami, ktoré umožnia ďalšie nové aplikácie.<sup>1</sup> Na základe literárnych poznatkov<sup>2</sup> boli vybrané polymérne materiály polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyamid-6 (PA-6) a ich kompozitné materiály PA-6 + 30 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , PA-6 + 30 % mastenec, PA-6 + 30 % C-vlákno, PE + 40 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , PP + 60 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , PP + 30 % sklenené vlákna.<sup>3</sup>

Vzorky sledovaných polymérnych kompozitných materiálov v podobe štandardných lopatiek a tyčínok s hrúbkou 4 mm boli ožarované na zdrojoch gama žiarenia za prítomnosti vzduchu s dávkovou rýchlosťou  $\dot{D} = 1,23$  a  $0,85$  kGy/h pri teplote  $32 \pm 5$  °C do dávok 600 kGy. Merania fyzikálno-mechanických vlastností sa uskutočnili vo VUSAPL Nitra.

Po ožiarení gama-žiarením boli sledované farebné zmeny materiálov, stanovená pevnosť v ťahu a ťažnosti, modul pružnosti v ohybe, modul pružnosti v ťahu, tvrdosť podľa Brinella, rázová húževnatosť, vrúbová húževnatosť a boli stanovené polovičné hodnoty dávky ( $D_{1/2}$  [kGy]) vo vzduchu, znižujúce sledovaný parameter na 50 % a bola stanovená

<sup>c</sup> Súčasná adresa: Plastika, a. s., Nitra.

tvarová stálosť za tepla podľa ISO R-75.

Vplyv žiarenia sa prejavuje výraznejšie u PP-kompozitných materiálov, pričom významným je dávkový interval do 100 kGy. Prejavuje sa v ňom výrazný pokles niektorých fyzikálno-mechanických charakteristík. Neočakávané je až 3 násobné zvýšenie modulu pružnosti v ťahu u PP + 60 %  $\text{Mg(OH)}_2$  po ožiarení dávkou 600 kGy.

Na rozdiel od PP sa PA-6 prejavuje ako vysoko rezistentný materiál. Pokles vplyvom radiácie sa pozoroval pre ťažnosť a vrúbovú húževnatosť, v ostatných sledovaných parametroch sa pozorovalo nepatrné zvýšenie. Z plnidiel sa ako výhodnejší ukázal  $\text{Mg(OH)}_2$ .

Sledované kompozitné materiály PA-6 +  $\text{Mg(OH)}_2$  a PA-6 + sklenené vlákno možno na základe získaných výsledkov zaradiť s určitosťou medzi stabilné polyméry a z priebehu študovaných závislostí medzi vysoko radiačne stabilné polyméry. Toto zatriedenie je dôležité pre polymérne materiály v aplikáciách, kde je väčšia radiačná záťaž, napr. pri použití v kozmonautike a jadrovej energetike.

#### Literatúra:

1. Gordienko V.P.: Radiacionnoje modifizirovanie kompozicionnykh materialov na osnove poliolefinov. Naukova Dumka, Kiev, 1985.
2. Rajec P., Mátel Ľ., Kuruc J.: Súčasný stav radiačnej úpravy kompozitných polymérnych materiálov. KJCH PRIF UK, 1989 (HZ č. 338-4/89 VČ).
3. Rajec P., Mátel Ľ., Kuruc J., Hornová D.: Vplyv gama žiarenia na fyzikálno-mechanické vlastnosti kompozitov. KJCH PRIF UK, 1990 (HZ č. 338-4/89 VČ).

**EXTRAKČNÁ SEPARÁCIA Pu, Am ZO VZORIEK ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA**

L.Mátel, J.Prekopová

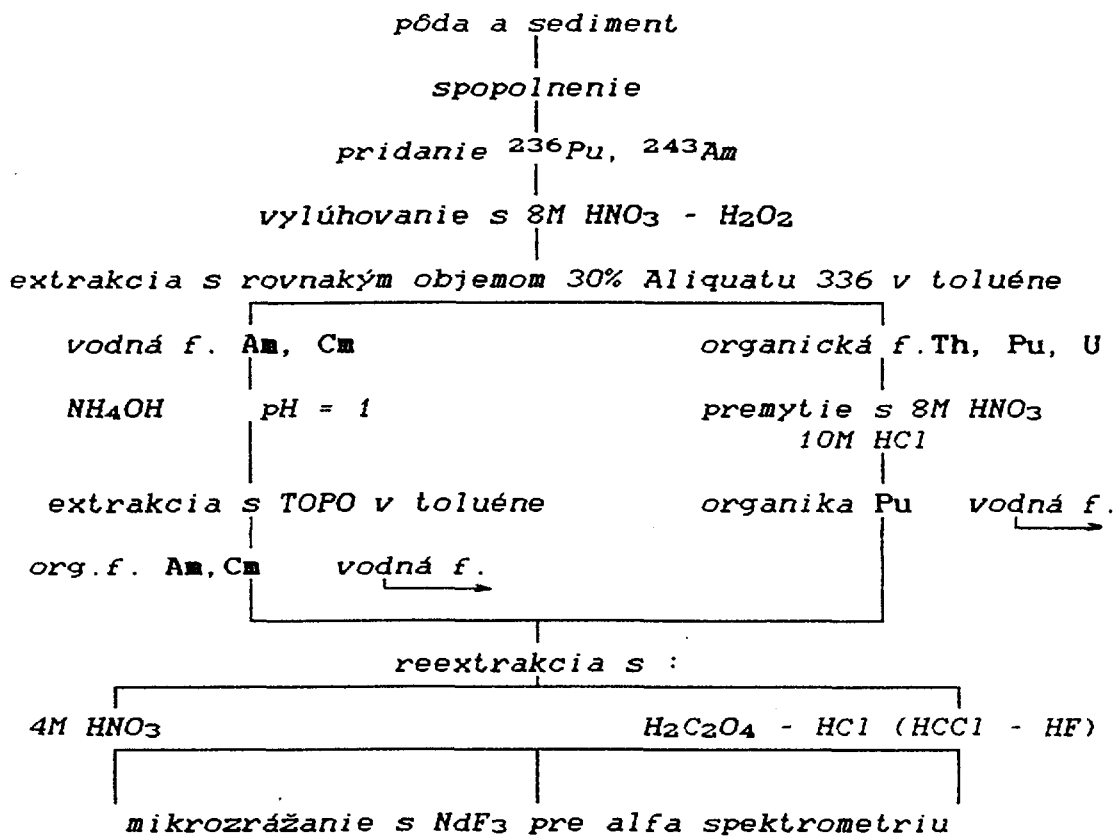
Katedra jadrovej chémie UK, Mlynská dolina CH-1,  
842 15 Bratislava

Táto práca popisuje extrakčnú separačnú metódu na rýchle a reprodukovateľné stanovenie  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ . Metóda sa robila na prírodných vzorkách z okolia JE Jaslovské Bohunice a tiež vodného odpadového kanála Manivier. Analyzovali sa anorganické aj organické vzorky (napr. pôdy, sedimenty, aerosoly, vodné rastliny, kukurica, obilniny) z rôznych miest.

Hodnoty Pu pre sedimenty zo štyroch lokalít sa nachádzali v intervale 0.43 až menej ako 0.11  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Vo vodných rastlinách to bolo rovnaké, čiže 0.43 - 0.11  $\text{Bq.kg}^{-1}$  a pre pôdy to boli hodnoty v intervale od 0.31 až po menej ako 0.18  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . V pôdach a sedimentoch sa namerali aktivity Am v intervale 10 - 30  $\text{mBq.kg}^{-1}$  a pre vodné rastliny bol tento interval od 2 - 0.2  $\text{mBq.kg}^{-1}$ . Zisťovali sa aj hodnoty Cs a Sr. Pre Sr to boli hodnoty blížiac sa k limitným hodnotám v intervale od 4.8 - 1.2  $\text{Bq.kg}^{-1}$  a pre Cs boli od 222 - 2.6  $\text{Bq.kg}^{-1}$ .

Výsledky meraní prírodných vzoriek ukazujú na nízku rádioaktivitu týchto vzoriek. Výskyt rádionuklidov v týchto vzorkách sa dá vysvetliť pomocou celkového rádioaktívneho spádu a tiež aj vplyv bloku A-1 JE, ktorý bol uzavretý v roku 1979. Hodnoty rádioaktivity v aerosoloch boli tak nízke, že sa nachádzali pod detekčnými limitnými hodnotami

a výnimočne sa dali detegovateľné. Najvyššia rádioaktivita sa zistila pri meraní vzoriek z kanálu Manivier.



Separačná schéma pre vzorky z 5 až 20 gramov.

BI- A TRIDENTÁTNÍ ORGANOFOSFOROVÁ ČINIDLA  
PRO EXTRAKCI A KOMPLEXACI KOVOVÝCH IONTŮ

Oldřich Navrátil<sup>1</sup>, Eckhard Herrmann<sup>2</sup>, Petr Sládek<sup>1</sup>,  
Alena Tokárová<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vysoká vojenská škola pozemního vojska, katedra chemie,  
68203 Vyškov, ČR

<sup>2</sup>Hochschule für Technik und Wirtschaft, 01069 Dresden, D

Pomocí radioaktivních indikátorů byla studována schopnost tvorby komplexů a extrahovatelnost kovových kationtů následujících činidel:  $(RO)_2P(X)-NH-P(Y)(OR)_2$ , ( $X, Y = O, S$ ;  $R = Ph, Me-Ph, Oc, Hex$ );  $(RO)_2P(X)-NH-P(X)(OR)-NH-P(X)(OR)_2$ ;  $Ph_2P(S)-NH-P(S)Ph_2$ ;  $(PhO)_2P(S)-NH-C(S)-NR_2$ , ( $R = al- kyl, Ph$ ). Tato činidla jsou Brønstedovy kyseliny, HA, schopny vytvářet neutrální chelátové komplexy.

Byla zkoumána extrahovatelnost řady dvojmocných a trojmocných kovových kationtů, převážnou měrou těžkých kovů v závislosti na koncentraci HA v organické fázi, na koncentraci minerální kyseliny ve vodné fázi jakož i na charakteru organické fáze. Odtud je usuzováno na složení, stabilitu, resp. strukturu extrahovaných komplexů. V některých případech hrají roli sterické efekty.

## Literatura:

1. Herrmann E., Navrátil O., Nouaman M., Smola J., Sládek P.: ISEC 93, York, UK. Programme of the conference p.25, Paper No. P5.16.
2. Herrmann E., Navrátil O., Nouaman M., Sládek P.: Proceedings of the Conference, Vortrag Radioanalytik I., Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Nuklearchemie, Berlin, 1994.



## MICELÁRNA EXTRAKCIA KADMIA

Alena Paulenová, Pavol Rajec, Marcela Ježíková

*Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty  
Univerzity Komenského, 842 15 BRATISLAVA*

Použitie micelárne modifikovaných separačných metód predstavuje zaujímavú alternatívu ku klasickej kvapalinovej extrakcii, kde vysoko lipofilné extraktanty sú zvyčajne solubilizované v organickej fáze a kov je extrahovaný z vodného roztoku. Podobne, lipofilný extraktant môže byť solubilizovaný v hydrofóbnej vrstve miciel a kation kovu je extrahovaný v micelárnej pseudofáze [1].

Pre zakoncentrovanie kadmia (II) v intervale pH 2-7 boli použité zmiešané micely laurylsulfátu sodného, obsahujúce 8-hydroxychinolín ako extraktant. Pre zlepšenie solubilizácie 8-hydroxychinolínu bol pridaný n-butanol ako kosurfaktant.

Kovové ióny sa akumulujú v hosťovskom agregáte po reakcii s chelatujúcim ligandom a micely sú separované z objemu roztoku pretláčaním cez hydrofilnú ultrafiltračnú membránu pod konštantným tlakom 400 kPa. Kadmium sa stanovuje rádiometricky s použitím izotopu  $^{109}\text{Cd}$ .

Efektívnosť zakoncentrovania závisí na viazaní komplexu micelami a na filtračných vlastnostiach membrán. Študovali sa ultrafiltračné výťažky kadmia v závislosti na experimentálnych parametroch ako pH, koncentrácia laurylsulfátu sodného a 8-hydroxychinolínu, druhu membrány.

Spektrofotometricky s použitím indikátora SUDAN III, solubilizovaného v micelách, sa stanovovali charakteristiky troch membrán (LIKO Bratislava). Ako najvhodnejšia pre našu

sústavu sa vybrala membrána X.

Údaje výrobcu:

| označenie výrobcu | materiál         | deliaca hranica |
|-------------------|------------------|-----------------|
| X                 | acetát celulózy  | 20 000 Da       |
| CPA               | polyakrylonitril | 20 000 Da       |
| PL                | polysulfón       | 40 000 Da       |

Výťažok kadmia sa zvyšuje s nárastom pH, pri pH = 2 je to 20 % a od pH  $\geq 4$  je to 94-98 % z pôvodnej koncentrácie.

Na koncentračnej závislosti je takisto pozorovaný intenzívny rast výťažku v závislosti od sumárnej koncentrácie laurylsulfátu sodného a 8-hydroxychinolínu (pomer molárnych koncentrácií 2,5 : 1). V oblasti pH = 4,8 je prakticky kvantitatívna, počínajúc koncentráciou laurylsulfátu  $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 8-hydroxychinolínu  $1,99 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Experimentálne závislosti micelárnej extrakcie kadmia sú porovnateľné s podobnými sústavami, ktoré sú známe pre kvapalinovú extrakciu kadmia roztokmi hydroxychinolínu v chloroforme [2].

#### Literatúra:

- [1] M. Hebrant, C. Tondre: J. Colloid Interfac. Sci., 154, 378, (1992).
- [2] J. Starý, M. Kyrš, M. Marhol: Separační metody v radiochemii, Academia, Praha, 1975. s.46.



## Sorpcia cézia na hexakynožeľeznatanoch niklu fixovaných v silikagélovej matrici

**P.Rajec, J.Orechovská, I.Novák\***

Katedra jadrovej chémie, Univerzita Komenského, Bratislava

\*Ústav polymérov SAV

Anorganické sorbenty na báze podvojných hexakynožeľeznatanov majú značné využitie na separáciu a koncentrovanie rádiocézia /1/. Ich veľkou výhodou je selektívny záchyt cézia pri súčasnom dosiahnutí vysokých rozdeľovacích koeficientov /2/.

Zloženie a sorpčné vlastnosti sorbentov sú výrazne závislé na spôsobe ich prípravy. Boli syntetizované hexakynožeľeznatany niklu s molárnymi pomermi východiskových zložiek  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (resp.  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )  $\Rightarrow$   $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$  – pomer  $\text{Ni}:\text{Fe} = 1:1$  (S1),  $\text{K}_{1.5}\text{NiFe}(\text{CN})_6$  – pomer  $\text{Ni}:\text{Fe} = 1.5:1$  (S2),  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  – pomer  $\text{Ni}:\text{Fe} = 2:1$  (S3).

Hexakynožeľeznatany niklu fixované v silikagélovej matrici boli syntetizované metódou sól-gél ( $\text{FeCN-SiO}_2$ ), vysušené pri teplote  $105^\circ\text{C}$ , rozotreté a presieľované.

Pripravené sorbenty boli rozložené varom s koncentrovanou kyselinou sírovou a vo výsledných roztokoch bol ICP-AAS po zriedení stanovený obsah draslíka, niklu a železa. Z výsledkov analýz boli vypočítané molárne pomery týchto prvkov, pre vzorku S1 bol pomer  $\text{Ni}:\text{Fe} = 1.1:1$ , pre S2  $\text{Ni}:\text{Fe} = 1.46:1$  a pre vzorku S3  $\text{Ni}:\text{Fe} = 1.84:1$ . V prípade hexakynožeľeznatanov fixovaných v silikagélovej matrici sa pomer  $\text{Ni}:\text{Fe}$  pohybuje v rozmedzí od 1.19:1 až 1.3:1.

Podvojné hexakynožeľeznatany nikelato–draselné majú kubickú, plošne centrovanú mriežku s mriežkovým parametrom blízky 1 nm /3/.

Sorpčné vlastnosti pre cézium boli sledované u kompozitných sorbentov FeCN-SiO<sub>2</sub>, parametre sorpcie sa zisťovali v kolónovom aj statickom usporiadaní experimentu. Zo sorpčných izoteriem boli vypočítané sorpčné kapacity pre cézium, ich hodnoty sú 0.08–0.46 mmol.g<sup>-1</sup>. Kinetika sorpcie bola študovaná v prostredí NaNO<sub>3</sub> (c = 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>) v časovom rozpätí 1 – 24 hod. Pri koncentráciách cézia nižších než 1.10<sup>-4</sup> mol.dm<sup>-3</sup> dosahujú distribučné koeficienty hodnoty 1.10<sup>4</sup>–1.10<sup>5</sup> ml.g<sup>-1</sup>.

Na štúdium zloženia a charakteristík vzoriek boli použité IČ a Mössbauerova spektroskopia. Zistilo sa, že kompozitné sorbenty FeCN-SiO<sub>2</sub> majú odlišné parametre ako hexakyanoželeznatany niklu, ktoré sú zrejme dôsledkom interakcie medzi aktívnym komponentom a matricou, v jednom prípade pri syntéze vzorky nastala oxidácia Fe<sup>II</sup> na Fe<sup>III</sup>. Merné povrchy vzoriek sa pohybujú v rozpätí od 40 do 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, obsah aktívnej zložky v matrici od 9.6 až do 29 %.

Morfológia a vnútorná štruktúra hexakyanoželeznatanov niklu fixovaných v silikagélovej matrici budú študované elektrónovou mikroskopiou a ďalej budú sledované vplyvy konkurenčných iónov na sorpciu cézia.

1. P.A.Haas : Separation Science and Technology 28 (1993) 2479
2. C.Konečný, R.Caletka : J.of Radioanal.Chem. 14 (1973) 255
3. C.Loos–Neskovic, M.Fedoroff, E.Garnier : Talanta 36 (1989) 756

## SOLUBILITY OF HUMIC ACIDS IN ACID-ALKALINE SOLUTIONS

I.S.Shaban, V.Mikulaj

Department of nuclear chemistry, Comenius University,  
84215 BRATISLAVA, Slovakia

The solubility of humic acid (HA) as function of hydrogen ion concentration was studied. The ratio of absorbencies at 465 and 665 nm referred to as the  $E_4/E_6$  ratio has widely used in literature for characterization of HA and fulvic acid<sup>1</sup>. The HA used in our experiment was obtained from peat "Hrobonova" with  $E_4/E_6$  ratio = 4.1. From the results it was assumed that the sample was HA (Serozem). The solubility of HA as dependence of pH was determined in 0.1 M NaCl as initial solution adjusted with 0.1 M NaOH. Saturated solution with various values of pH were obtained and measured by spectrophotometric methods (UV-VIS). Concentration of HA in each sample was determined from standard calibration curve at wavelength 400 nm. Dependence pH vs. concentration of HA is shown in Fig. 1a. It has been found that chemical behavior of HA is similar to the other acidic polyelectrolyts. Unmonotonous character of solubility curve in relationship with pH may be connected with conformation changes of HA molecules in saturated solution and colloidal properties at the same time. Research conducted by Ghosh et al<sup>2</sup>. indicates that HA behave like rigid "spherocolloids" at high sample concentration, low pH, or the presence of high amounts of neutral electrolyte. On the other hand, at low concentration, neutral pH, or low ionic strength behave like "flexible linear colloids". From literature it is known that the surfactants can influence on

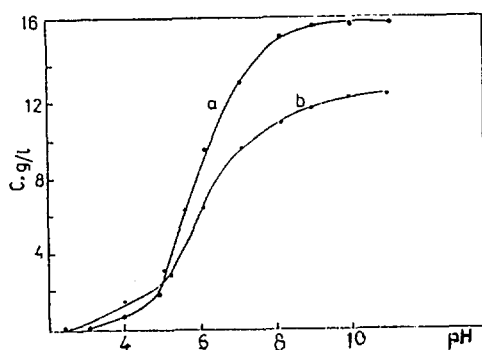


Fig. 1. a) Dependence pH on HA concentration; b) in presence of SDS

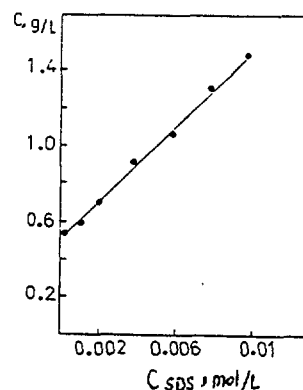


Fig. 2. Relationship of HA solubility with SDS concentration

conformation of polyelectrolyts molecules. In our experiment we used the detergent which can influence on the structure of HA and such way the solubility of HA could be changed. We used of an anionic detergent 0.01 mol/l sodium dodecyl sulphate (SDS) in 0.1 M NaCl for dissolving of HA. Concentration of HA was measured by (UV-VIS) for different samples. The solubility curve in relationship with pH is illustrated in Fig 1b. The relationship of HA solubility with concentration of SDS was measured with the same above procedure at pH=4.10. The samples containing HA were measured by (UV-VIS) at 400 nm and the concentration of HA was determined using standard calibration curve. The relationship of HA solubility with SDS concentration is illustrated in Fig 2. Anionic detergent increase the HA solubility at pH < 5 and decrease at pH > 5.

#### References :

1. M.Schnitzer "Characterization of humic constituents by spectroscopy". In: A.D.McLaren and J.Skujins, Eds. Soil biochemistry, Vol.2, pp 60-90, Marcel Dekker, 1971.
2. K.Ghosh et al., J. of Soil Sci., 129, 226 (1980).



SK96K0108

MODELOVÁNÍ MIGRACE  $^{137}\text{Cs}$  A  $^{90}\text{Sr}$  Z KONTAMINOVANÝCH  
DNOVÝCH SEDIMENTŮ ŘEKY DUDVÁHU

Dušan Vopálka<sup>a</sup>, Karel Štamberg<sup>a</sup>, Petr Beneš<sup>a</sup>, Ondrej Slávik<sup>b</sup>

a/ Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT, Břehová 7, Praha 1,

b/ Výskumný ústav jadrových elektrární, Okružná 5,  
918 64 Trnava

Po nehodách v jaderné elektrárně (JE) A1 v Jaslovských Bohunicích v 70. resp. 80. letech došlo k zachycení radioaktivních kontaminantů na dnových sedimentech řeky Dudváh, do které byla zaústěna výpusť z JE. V důsledku následné inženýrské činnosti při regulaci ústí Dudváhu do řeky Váh došlo k vynesení těchto sedimentů mimo koryto řeky. Protože tyto kontaminované sedimenty nyní leží v blízkosti obce Siladice, byla simulačním způsobem posuzována možná kontaminace podzemních vod v katastru obce<sup>1</sup>.

Pro simulaci migrace  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  z kontaminovaného tělesa byl použit modifikovaný jednorozměrný (1D) model, který vychází ze základní rovnice popisující konvektivně difúzní přenos hmoty a uvažující dále interakci sledované látky rozpuštěné v kapalně fázi s pevnou fází a radioaktivní rozpad. Vzhledem k možnosti rozdělit modelované těleso na homogenní vrstvy charakterizované individuálními parametry se výrazně zvýšila flexibilita a použitelnost modelu ve srovnání s klasickým 1D popisem<sup>2</sup>.

Charakter uložení kontaminovaných úseků ve zdrojovém území umožnil shrnout je pro účely modelového popisu do zdrojového tělesa tvaru kváдру o rozměrech 800 m x 14,5 m x 0,2 m. Parametry zachytu kontaminantů na sedimentu i na pod-

ložním štěrku byly určeny experimentálně. Při výpočtech byly v tomto tělese uvažovány následující koncentrace:  $^{137}\text{Cs}$  - 2200 Bq/dm<sup>3</sup>,  $^{90}\text{Sr}$  - 220 Bq/dm<sup>3</sup>. Analýza hydrologických poměrů ve sledované oblasti ukázala, že z hlediska možné kontaminace podzemních vod v blízkosti obce Siladice je kritickou ta situace, kdy dochází k horizontálnímu proudění ve směru od řeky Váh a kdy kontaminované území leží pod depresní křivkou. Byly provedeny simulační výpočty postihující vliv různých parametrů modelu v širším rozmezí jejich hodnot. Vedle dominantní horizontální migrace byla simulována i vertikální migrace, která by měla být uvažována v období záplav a větších srážek.

Při vyhodnocení simulačních výpočtů byl přísně dodržován konzervativní přístup, tzn. že byly sledovány maximální možné koncentrace kontaminantů ve sledovaném území. Přesto simulační výpočty ukázaly, že kontaminace podzemních vod izotopy  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  v okolí obce Siladice v důsledku migrace z kontaminovaného území na soutoku řeky Dudváh s Váhem nemůže překročit hygienické limity.

#### Literatura:

1. Beneš P., Štamberg K., Vopálka D.: Modelování migrace radiocesia z výpustí EBO v systému Dudváh - Váh, Zpráva České radioekologické společnosti, Praha 1994, 31 s.
2. Vopálka D., Štamberg K.: Modelling of contaminants migration in the real body using a modified 1D model, WORKSHOP 95 - Environment & its creation, ČVUT, Praha 1995, 729-30.

ŠTÚDIUM KOMPLEXOV  $\text{Pb}^{2+}$  A  $\text{Sr}^{2+}$  S 18-CROWN-6 V DUSIČNANOVÝCH

## ROZTOKOCH RÁDIOMETRICKÝMI ZRÁŽACÍMI TITRÁCIAMI

V. Mikulaj, V. Švec, R. Hanzel

Katedra jadrovej chémie PRIF UK, Mlynská dolina Ch-1,  
842 15 Bratislava

Cyklické polyétery (crowny) sa často používajú v procesoch separácie kovov ako je kvapalinová extrakcia, alebo v membránovom transporte. Zriedkavo sa však používajú v zrážacích metódach, ktoré majú spravidla nižšiu selektivitu ako kvapalinové extrakcie a málokedy sa používajú v moderných separačných postupoch. V mnohých prípadoch pri stanoveniach kovov je ich aplikácia veľmi vhodná vďaka jednoduchosti a rýchlosti, hlavne v rádiochemických analýzach.

Mnohé cyklické polyétery sa vyznačujú výraznou selektivitou ku katiónom. Izatt a kol.<sup>1</sup> skúmali vzťah medzi konštantami stability jedno a dvoj mocných katiónov s 18-crown-6 a iónovými polomermi. Poukázali na to, že komplex  $\text{Pb}^{2+}$  je medzi dvojmocnými katiónmi ako sú  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  najstabilnejší. Bez ohľadu na nábojovú hustotu kovových iónov, najstabilnejší komplex sa tvorí v prípade, keď sa iónový polomer približuje rozmerom dutiny<sup>2</sup> 18-crown-6 ( $r = 140 \text{ pm}$ ).

Rádionuklid  $^{212}\text{Pb}$  vo forme dusičnanej soli bol použitý ako izotopový indikátor olova.  $^{212}\text{Pb}$  bolo získané z emanujúceho preparátu, obsahujúceho  $^{228}\text{Th}$ .  $^{228}\text{Th}$  bolo získané odseparovaním  $^{232}\text{U}$  kvapalinovou extrakciou s (TTA). Koncentrácia olova bola zistená rádiometrickou metódou použitím NaI(Tl) detektora (auto-gama spektrometer Packard

5330). Stechiometrické zloženie komplexu olova s 18-crown-6 a aniónom kyseliny silikowolfrámovej  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{A}$ ) v dusičnanovom prostredí bolo získané rádiometrickou zrážacou titračnou metódou. Prakticky nerozpustná zlúčenina sa netvorí v roztoku, ak sú prítomné iba dva komponenty zo skupiny  $\text{Pb}^{2+}$ , L, a  $\text{H}_4\text{A}$ . Zistilo sa, že pomer  $\text{Pb}^{2+} : \text{L} : \text{H}_4\text{A}$  v zrazenine je 2 : 2 : 1, čo sa zhoduje so stechiometrickým vzorcom  $(\text{PbL})_2\text{A} \cdot \text{nH}_2\text{O}$  a je typický pre podobné zlúčeniny kovov prvej a druhej skupiny s crownami a objemnými aniónmi.

Bolo študované spoluzrážanie  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  s 18-crown-6 a  $\text{H}_4\text{A}$  v prostredí  $\text{HNO}_3$ . Pri rádiometrických experimentoch sme študovali výťažok olova v zrazenine, keď malé podiely 18-crown-6 boli postupne pridávané do 1M  $\text{HNO}_3$  obsahujúcej  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , a  $\text{H}_4\text{A}$ . Prítomnosť stroncia, v koncentrácií niekoľko násobne prevyšujúcej koncentráciu olova, mala značný vplyv na výťažok olova v zrazenine. Experimentálne sa stanovila hodnota  $\beta'$ , ktorá vyjadruje pomer konštánt stability komplexov  $\text{PbL}^{2+}$  a  $\text{SrL}^{2+}$ ,  $\beta' = \beta_{\text{Pb}} / \beta_{\text{Sr}} = 20 \pm 2$ , resp.  $\log (\beta_{\text{Pb}} / \beta_{\text{Sr}}) = 1.3 \pm 0.04$ , ktorá sa zhoduje s literárnymi údajmi<sup>3</sup>.

#### LITERATÚRA:

1. Izatt R.M., Terry R.E., Haymore B.L., Hansen L.D., Dalley N.K., Avondet A.G., Christensen J.J.: J. Am. Chem. Soc. 98, 7620 (1976).
2. Lamb J.D., Izatt R.M., Christensen J.J., Eatough D.J.: Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Melson G.A. (Ed.), Plenum Press, New York, 1979, Chapter 3.
3. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L.: Chem. Rev. 8, 1721 (1991).



Sekcia

# Syntetické polyméry

**PERFORMANCE OF CELLULOSIC FIBER IN  
THERMOPLASTIC COMPOSITES:  
ROLE OF COUPLING AGENTS AND FIBER TREATMENT**

**Debesh MALDAS and Bohuslav V. KOKTA  
Centre de recherche en pâtes et papiers,  
Université du Québec, C.P. 500  
Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 CANADA**

**ABSTRACT**

In the present study, the mechanical properties of compression molded polystyrene filled with hardwood (aspen and birch) and softwood (spruce) species have been evaluated. Different parameters concerning the influence of various coupling agents (e.g. isocyanates, silanes and acid anhydrides) and some special treatments (e.g. coating and grafting), on the performance of composites have been investigated. The mesh size of the wood fibers was 60 mixture. The tensile modulus at 0.1% strain, and the tensile strength, elongation and energy at the yield point are reported. The mechanical properties of the composites were also evaluated under various extreme conditions, e.g. variation in the testing temperature (from +25° to 20°C), exposure to boiling water for 24 h and heat in an oven at + 105°C for 5 days. In the presence of coupling agents or when wood fibers were precoated or grafted, the composites showed superior mechanical properties compared with treated ones, even under extreme conditions.

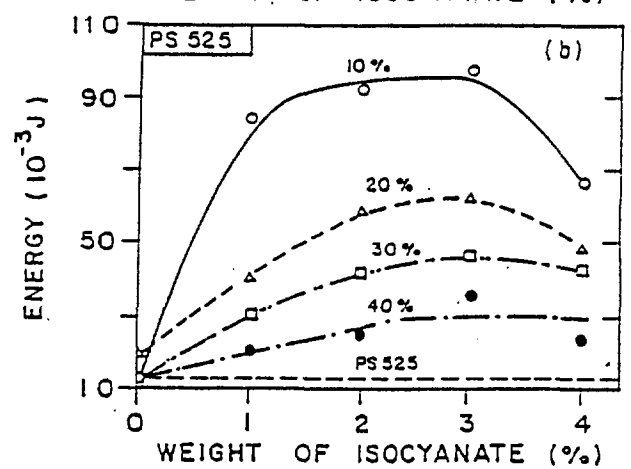
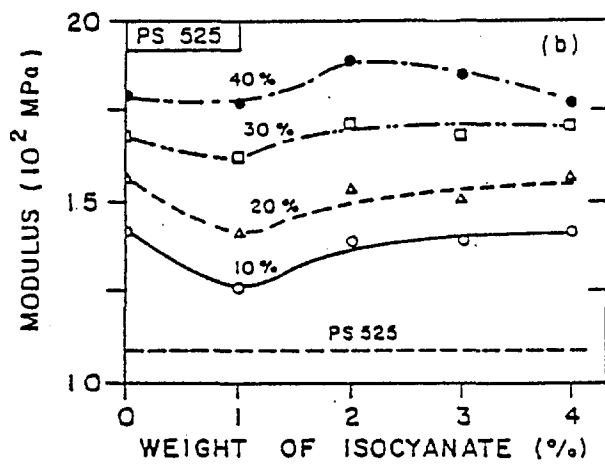
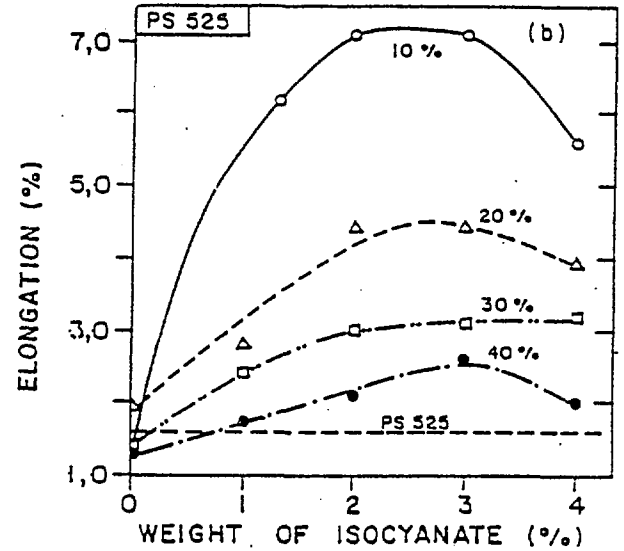
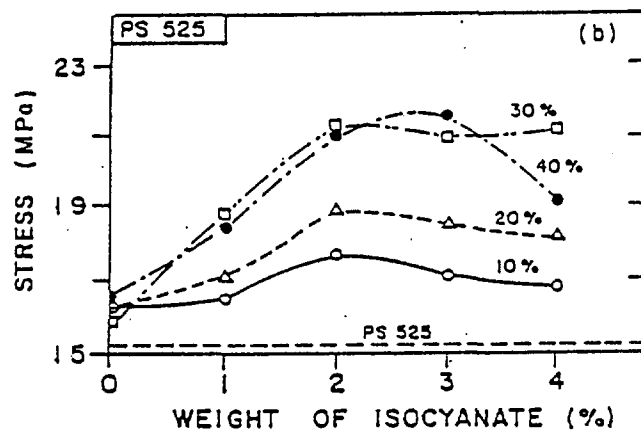


Figure 1. Effect of concentration of Isocyanate on the mechanical properties of sawdust (aspen fibers of mesh size 60) – PS 525 composites.

TABLE 3  
Effect of the Coating of CIMP (Aspen) Fiber with PMPPIC and Polystyrene  
on the Mechanical Properties of Coated CIMP - PS 201 Composites\*

| Treatment       |                                    |                              | Mechanical Properties |                   |                |                  |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------|----------------|------------------|
| Polymer         | Coating PMPPIC<br>(%/wt. of fiber) | Post PMPPIC<br>(%/wt. of PS) | Strength<br>(MPa)     | Elongation<br>(%) | Energy<br>(mJ) | Modulus<br>(MPa) |
| -               | -                                  | -                            | 31.5                  | 1.8               | 28.2           | 2.1              |
| 5               | 4                                  | -                            | 40.8                  | 2.2               | 42.7           | 2.1              |
| 5               | 8                                  | -                            | 41.4                  | 2.3               | 44.8           | 2.1              |
| 10              | 8                                  | -                            | 41.9                  | 2.5               | 55.8           | 2.1              |
| 5               | 4                                  | 1                            | 42.3                  | 2.6               | 53.2           | 2.2              |
| Unfilled PS 201 |                                    |                              | 36.3                  | 2.6               | 46.6           | 1.6              |

\*30 wt. % of fiber loading.

TABLE 4  
Effect of the Coating of CIMP (Aspen) Fiber with PMPPIC and Mixtures of two  
Polymers on the Mechanical Properties of Coated CIMP - PS 525 Composites

| Composition of Coated Materials <sup>b</sup> |     |        | Fiber<br>(wt.%) | Improvement of Mechanical Properties (%) <sup>a</sup> |            |        |         |
|----------------------------------------------|-----|--------|-----------------|-------------------------------------------------------|------------|--------|---------|
| PS 525                                       | PVC | PMPPIC |                 | Strength                                              | Elongation | Energy | Modulus |
| -                                            | -   | -      | 35              | +28.0                                                 | + 46.7     | +130.8 | +63.4   |
| 10                                           | -   | -      | 35              | +28.0                                                 | + 46.7     | +130.8 | +63.4   |
| 10                                           | -   | 8      | 25              | +38.7                                                 | +146.7     | +346.5 | +22.5   |
| -                                            | 10  | -      | 15              | +17.1                                                 | 0          | + 20.9 | + 8.2   |
| -                                            | 10  | 8      | 15              | +12.5                                                 | +113.3     | +223.3 | + 9.0   |
| 5                                            | 5   | 8      | 15              | +17.3                                                 | +206.7     | +429.1 | + 9.3   |

\*Compared to PS 525. <sup>b</sup>By weight % of fiber.

TABLE 7  
Effect of Polystyrene Grafting on the Mechanical Properties of  
Grafted CIMP (Aspen) Fiber - PS 525 Composites

| Composition of Polystyrene <sup>b</sup> |             | Fiber (wt.%) | Improvement of Mechanical Properties (%) <sup>a</sup> |            |        |         |
|-----------------------------------------|-------------|--------------|-------------------------------------------------------|------------|--------|---------|
| Graft                                   | Homopolymer |              | Strength                                              | Elongation | Energy | Modulus |
| -                                       | -           | 30           | +23.0                                                 | + 18.8     | +115.6 | +60.0   |
| 56                                      | 16          | 30           | +29.6                                                 | + 25.0     | +150.0 | +60.0   |
| 56                                      | -           | 30           | +34.2                                                 | +106.3     | +158.6 | +70.0   |
| 5                                       | 8.7         | 30           | -17.8                                                 | - 25.0     | - 11.7 | +60.0   |
| 5                                       | -           | 30           | +15.1                                                 | - 6.3      | + 21.1 | +60.0   |

<sup>a</sup>Compared to PS 525. <sup>b</sup>Add-on %.

TABLE 8  
Effect of Maleic Anhydride Grafting on the Mechanical Properties of  
CIMP (Aspen) Fiber - Grafted PS 525 Composites

| Composition <sup>a</sup> |     | Fiber (wt.%) | Improvement of Mechanical Properties (%) <sup>b</sup> |            |        |         |
|--------------------------|-----|--------------|-------------------------------------------------------|------------|--------|---------|
| MA                       | BPO |              | Strength                                              | Elongation | Energy | Modulus |
| 1                        | 1   | 25           | + 40.5                                                | + 93.3     | +446.5 | +35.1   |
| 2                        | 1   | 25           | + 96.4                                                | +173.3     | +598.8 | +39.4   |
| 5                        | 1   | 25           | +103.1                                                | +174.0     | +618.8 | +26.3   |
| 7                        | 1   | 25           | + 62.5                                                | +107.3     | +346.5 | +29.0   |
| 10                       | 1   | 25           | + 53.0                                                | + 60.0     | +204.7 | +27.0   |

<sup>a</sup>Compared to PS 525. <sup>b</sup>By weight % of polymer.

## CONCLUSION

The extent of the improvement in mechanical properties depends on the fiber loading, concentration and chemical structure of the coupling agents, composition of the coating components, grafting level, and on whether special treatments (e.g. coating/grafting of the wood fiber/ thermoplastic) are used.

The same coupling agent can act as a promoter or as an inhibitor, depending on the concentration of a coupling agent used. For example, with a moderate concentration it promotes maximum mechanical properties, while with a higher concentration mechanical properties deteriorated.

The chemical structure of a coupling agent, which provides better interaction with the thermoplastic, results in superior properties.

When wood fibers were precoated with only one polymer or a mixture of polymers, the performance of the composites revealed to be very poor. But, when a coupling agent was used along with the above compositions, mechanical properties improved.

The isocyanate/maleic anhydride treatments and grafting (e.g. grafting of the wood fiber with a compatible thermoplastic or grafting of the thermoplastic with a polar monomer) are superior to the silane/phthalic anhydride treatments.

Coating/grafting followed by an isocyanate treatment appears to be the best treatment.

The superior properties of the treated composites under various extreme conditions suggests the existence of an interfacial contact between the wood fiber and the polymer matrices.

Príprava polymérových častíc metódou inverznej  
mikroemulznej polymerizácie

Jaroslav Bartoň

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 10, 84236 Bratislava

Inverzná mikroemulzná polymerizácia vodorozpustných monomérov poskytuje jedinečnú možnosť prípravy "na mieru šitých" polymérových mikročastíc o priemere 20 - 80 nm. Inverzný mikroemulzný systém vytvára olejová kontinuálna fáza ( alifatický alebo aromatický uhľovodík), v ktorej je dispergovaná voda obsahujúca vodorozpustný monomér. Stabilitu disperzného systému zabezpečuje lipofilný emulgátor o hodnote lipofilnej/hydrofilnej rovnováhy menšej ako 10. Typickým predstaviteľom emulgátora tohto typu je AOT (Aerosol OT, sodná soľ bis(2-etylhexyl)sulfojantárovej kyseliny). Ako monoméry sú najčastejšie používané akrylamid, deriváty akrylamidu (N-metylolakrylamid, N.N-metylénbisakrylamid), sodná soľ kyseliny akrylovej a pod. Pre iniciáciu polymerizácie vodorozpustného monoméru v dispergovaných vodných kvapkách stabilizovaných lipofilným emulgátorom možno použiť ako vodorozpustné (peroxodisíran amónny), tak aj olejovorozpustné (dibenzoylperoxid) iniciátory. Veľkosť dispergovaných vodných kvapiek (inverzných micel obsahujúcich vodu) určuje pomer vody a emulgá-

tora v systéme a vodorozpustného monoméru a vody. To v podstate určuje aj výslednú hodnotu veľkosti polymérových častíc polymérovej disperzie. Tieto parametre ako aj povaha iniciátora (vodorozpustný alebo olejovorozpustný) popri hodnote  $\Phi_{aw}$  (objemový zlomok dispergovanej vodnej fázy v inverznej mikroemulzii) ovplyvňujú kinetiku polymerizácie a mechanizmus tvorby polymérových častíc.

**SBR 1500 JAKO MODIFIKÁTOR PA 6**

Vratislav Ducháček, Monika Součková

Ústav polymerů FCHT VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

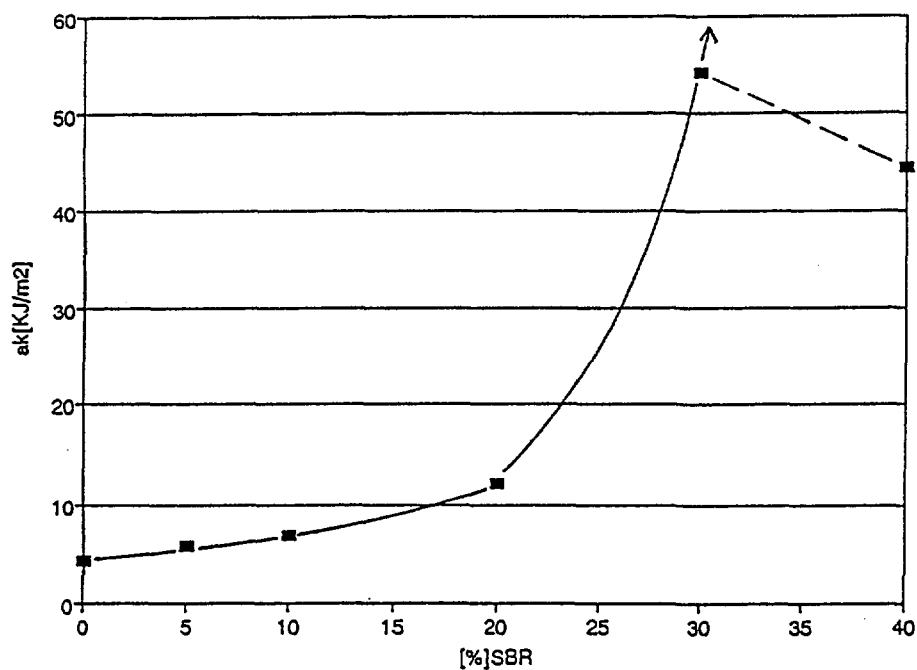
Modifikace polymerů stává se stále plodnějším polem vývoje nových polymerních materiálů. V něm hrají zase stále důležitější roli směsi dvou, nebo více polymerů<sup>1</sup>. Z nich mezi nejfrekventovanější patří směsi termoplastů s elastomery.

V našem sdělení bychom rádi upozornili na zajímavé vlastnosti binárních směsí polyamidu 6 (PA) s butadienstyrenovým kaučukem typu 1500 (SBR), které je mohou zařadit do dvou skupin modifikovaných polymerních materiálů. Buď mezi houževnaté termoplasty<sup>2</sup>, nebo mezi termoplastické elastomery, neboli elastoplasty<sup>3</sup>.

Hranicí mezi nimi je při vhodných podmínkách zpracování přibližně třicetiprocentní koncentrace SBR v polyamidové matici, po jejímž překročení nelze již polymerní materiál podrobit za běžné teploty dostatečně reprodukovatelné zkoušce rázové nebo vrubové houževnatosti. Nedochozí totiž k úplnému přeražení zkušebního tělesa, protože vysoká houževnatost směsi polymerů začíná nabývat charakteru kaučukové elasticity.

Tuto skutečnost názorně dokumentuje obr. 1. Tab. I pak porovnává mechanické vlastnosti dvou směsí PA/SBR, připravených za optimálních zpracovatelských podmínek v hnětací komůrce Plasti-Corderu Brabender a reprezentující dvě výše zmíněné skupiny polymerních materiálů.

Vrubovou houževnatost směsi PA/SBR = 70/30 lze vhodnou stabilizací zvýšit až na téměř 70 kJ.m<sup>-2</sup>. Vliv antidegradantů na vlastnosti směsi PA/SBR = 60/40 budeme teprve zkoumat.



Obr. 1: Koncentrační závislost vrubové houževnatosti Charpy směsí PA/SBR připravených při 210°C během 15 min míchání při otáčkách rotorů 100 min<sup>-1</sup>.

Tab. I: Porovnání mechanických vlastností směsí PA (Silamid, PCHZ Žilina) s SBR (Krallex 1500, Kaučuk, Kralupy nad Vltavou).

| PA/SBR                                            | 70/30 | 60/40 |
|---------------------------------------------------|-------|-------|
| Vrubová houževnatost Charpy (kJ.m <sup>-2</sup> ) | 54    | -     |
| Pevnost v tahu (MPa)                              | 28    | 58    |
| Tažnost (%)                                       | 41    | 95    |

#### Literatura:

1. Utracki L. A.: Two-Phase Polymer Systems. Hanser, Munich-Vienna-New York-Barcelona 1991.
2. Ducháček V.: Adv. Polym. Blends Alloys Technol. 5, 205 (1994).
3. Ducháček V., Součková M.: J. Polym. Eng. 13, 305 (1994).

# Molekulové simulácie mechanickej deformácie elastomérov

Tomáš Bleha a Peter Cifra

Ústav polymérov SAV, 842 36 Bratislava

Krivky sila-predĺženie získané meraním jednoosej deformácie sprostredkovávajú základné informácie o mechanických vlastnostiach polymérnych materiálov. Molekulové teórie vysvetľujúce deformačné vlastnosti elastomérov na základe zníženia počtu konfigurácií makromolekúl (a teda entropie) pri ich ťažovaní sa začali formovať pred asi 50 rokmi. Dodnes je však popis krivky sila-predĺženie v analytických teóriách obmedzený iba na prípad idealizovaných "fantómových" reťazcov bez vlastného objemu správcujúcich sa podľa Gaussovej štatistiky, pričom sa vôbec nerešpektuje chemická identita deformovaných makromolekúl.

Počítačové simulácie typu Monte Carlo umožňujú skúmať elasticke vlastnosti rôznorodých modelových reťazcov, ktoré nepodliehajú uvedeným obmedzeniam a tak lepšie aproximujú reálne makromolekuly. Na tetraedrickej mriežke sme prešetrovali ako sa mení krivka napätie( $f$ ) - predĺženie( $\alpha$ ) pre jeden reťazec v závislosti od jeho konformačnej ohybnosti, od jeho vlastného objemu ako aj od kvality rozpúšťadla v prípade deformácie napučaných sietí. Ukázalo sa, že na rozdiel od ideálnych reťazcov má krivka  $f$ - $\alpha$  výrazný nelineárny priebeh. V prípade termodynamicky zlých rozpúšťadiel, zodpovedajúcich situácii pre skolabované gély sme zistili, že deformačná sila iniciuje fázový prechod makromolekúl do expandovaného stavu. Vyhodnotili sme tiež zmeny vnútornej energie pri deformácii a s tým súvisiaci energetický príspevok  $f_u$  k celkovej elastickej sile ktorý sa experimentálne získa pomocou termoelastických meraní.

## KOMBINOVANÉ POSTUPY V KVAPALINOVEJ CHROMATOGRAFII POLYMÉROV

D. Berek a M. Jančo

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Gélová permeačná chromatografia (GPC) nazývaná tiež vylučovacia či exklúzna kvapalinová chromatografia predstavuje v súčasnosti najčastejšie používanú metódu na určovanie molekulových charakteristík makromolekúl ako sú molové hmotnosti a ich distribúcie, prípadne parametre dlhoreťazcového rozvetvenia, a tiež na stanovenie niektorých odvodených veličín ako sú limitné viskozitné číslo, konštanty Markovej-Houwinkovej rovnice a pod. Metóda rýchlo poskytuje presné, opakovateľné i reprodukovateľné výsledky pri malej spotrebe vzoriek a umožňuje vysokú automatizáciu, príp. i robotizáciu experimentálnych prác a zberu i spracovania dát.

K nevýhodám GPC patrí obmedzená selektivita separácie a z toho vyplývajúca znížená citlivosť metódy - a predovšetkým problémy s jej aplikáciou na zložité makromolekulové systémy ako sú zmesi polymérov a kopolyméry. Základný separačný mechanizmus GPC je totiž sterické vylúčenie makromolekúl z pórov náplne kolóny - v závislosti od veľkosti pórov i separovaných makromolekúl. V prípade zmesí dvoch chemicky rozdielnych polymérov, ktorých makromolekuly majú v roztoku podobnú veľkosť a vymývajú sa z kolóny spoločne (koelúcia) dochádza ku vzájomnému ovplyvňovaniu elučných charakteristík analytov a v dôsledku toho získavame chybné výsledky. V prípade kopolymérov je veľkosť makromolekúl v roztoku funkciou nielen ich molovej hmotnosti ale aj celkového zloženia a dĺžky segmentov rôzneho druhu, inými slovami, výsledky separácie sú ovplyvnené nie jedným parametrom, ktorý chceme zmerať ale hneď tromi parametrami.

Východiskom z tejto situácie je kombinácia vylučovacieho mechanizmu s minimálne jedným ďalším mechanizmom kvapalinovo-chromatografickej separácie: adsorpciou, termodynamickým rozdeľovaním, rozpúšťaním/zrážaním, iónovými efektami atď.

V príspevku budeme prezentovať tri takéto kombinácie: vylučovací mechanizmus - plus rozpúšťanie/zrážanie, alebo - plus úplná adsorpcia, alebo -plus čiastočná adsorpcia. Prvé dve kombinácie umožňujú úplné oddelenie chemicky rozdielnych zložiek zmesí homopolymérov tak, že jeden komponent sa konvenčne separuje (a charakterizuje) na základe GPC princípu a druhý komponent sa v kolóne buď zadrží alebo vymyje oddelene bez toho, aby interferoval s prvým komponentom. Zadržaný komponent možno dodatočne vymyť a oddelene charakterizovať konvenčným GPC postupom.

Tretiu kombináciu separačných mechanizmov, t.j. priestorové vylúčenie plus čiastočnú adsorpciu rozpustených makromolekúl alebo ich častí možno využiť tak na charakterizáciu zmesí polymérov ako aj blokových či očkovaných kopolymérov: Možno nájsť také podmienky, pri ktorých sa protichodné efekty priestorového vylúčenia a adsorpcie vzájomne práve vyeliminujú. Dôsledkom je necitlivosť GPC kolóny na molovú hmotnosť homopolyméru prípadne jedného typu blokov alebo očiek kopolyméru. Hovoríme, že kolóna „nevidí“ makromolekuly alebo ich časti. Separácia prebieha potom len podľa „viditeľných“ makromolekúl, alebo ich častí a „neviditeľné“ časti neovplyvňujú výsledky.

Prvú a tretiu kombináciu separačných mechanizmov možno využiť aj na rozdeelenie/charakterizáciu makromolekúl homopolymérov, ktoré sa líšia svojou štruktúrou - takticitou.

Princípy, výhody i nevýhody všetkých troch uvedených kombinácií podrobne opíšeme v príspevku a ich použitie budeme demonštrovať na viacerých príkladoch modelových systémov: polystyrén, polymetylmetakrylát, polyvinylacetát, polytetrahydrofurán - ich zmesi alebo blokové kopolyméry.

PRÍPRAVA POLYMÉRNÝCH ZMESÍ Z ROZTOKOV POLYMÉR/MONOMÉR

IGOR CHORVÁTH, Rob Venderbosch, Han Goossens  
EPL, TUE Eindhoven, The Netherlands

Obvyklým zámerom prípravy polymérnych zmesí je snaha o výhodnú kombináciu vlastností jednotlivých polymérov. Vážnym problémom pri miešaní väčšiny polymérov býva ich vzájomná nemiešateľnosť (inkompatibilita). Výsledná morfológia polymérnej zmesi má výrazný vplyv na fyzikálne vlastnosti zmesi, predovšetkým mechanické. Z tohto dôvodu je značná pozornosť venovaná kompatibilizácii polymérov prítomných v zmesi. Túto je možno dosiahnuť pomocou kopolymérov (blokových alebo očkovaných), a to buď pridávaných do zmesi alebo zosyntetizovaných priamo v priebehu miešania. Prítomnosť blokového kopolyméru vedie ku znižovaniu povrchového napätia, čím sa dosiahne spravidla lepšia dispergácia jedného polyméru v druhom. Syntéza očkovaného kopolyméru v priebehu spracovania spravidla zlepšuje medzifázové vlastnosti zavedením kovalentných väzieb do interfázy.

A práve častú vzájomnú inkompatibilitu polymérov je možné využiť ku vytváraniu a kontrole morfológií, ktoré možno dosiahnuť klasickým miešaním polymérov. Tento koncept spočíva v rozpustení zvoleného polyméru ( $P_1$ ) v reaktívnom rozpúšťadle (monoméri). Získaný homogénny roztok (alebo tavenina) sa potom spolymerizuje a reaktívne rozpúšťadlo sa konverguje na polymér ( $P_2$ ). Ihneď v počiatočných štádiách polymerizácie sa práve vďaka vzájomnej inkompatibilitě  $P_1$  a  $P_2$  pôvodne homogénny systém fázovo vyseparuje na dve fázy  $P_1$ /monomér a  $P_2$ /monomér. S rastúcou konverziou monoméru na  $P_2$  sa vytvára polymérna zmes  $P_1/P_2$ . Jej finálna morfológia sa fixuje v priebehu polymerizácie, a to buď kryštalizáciou alebo vitrifikáciou polyméru tvoriaceho kontinuálnu fázu polymérnej zmesi.

Uvedený koncept bude ilustrovaný na niekoľkých príkladoch roztokov (tavenín) amorfných i semikryštalických polymérov. Škála použitých monomérov (reaktívnych rozpúšťadiel) bude zahrňovať monoméry polymerizujúce radikálovým, stupňovitým a anionovým mechanizmom. Fázové diagramy vybraných roztokov polymér/reaktívne rozpúšťadlo budú diskutované v zmysle predurčenia okien spracovateľnosti systémov. Rôzne mechanizmy fixácie morfológie ako aj fázovej inverzie budú diskutované na príkladoch.

Napr. tzv. nespracovateľný amorfný PPE je možno týmto spôsobom spracovať v roztoku epoxidu, čím je možno pripraviť

zmesi PPE/epoxy s kontrolovateľnou morfológiou [1]. V prítomnosti sklených vlákien epoxid difunduje k polárnemu povrchu skleného vlákna a tvorí tak efektívnu medzifázovú vrstvu medzi vláknom a PPE matricou. Chemický charakter epoxidu umožňuje nastaviť mechanické vlastnosti medzifázy a teda i celého kompozitu.

HDPE rozpustený v styréne tvorí nízkoviskózne roztoky, ktoré je možno polymerizovať na zmesi HDPE/PS [2].

Relatívne pomalé systémy s monomérmi polymerizovateľnými radikálovým a stupňovitým mechanizmom budú doplnené o systémy s monomérmi polymerizovateľnými anionovým mechanizmom.

Možnosti kontroly finálnej morfológie zmesi budú diskutované z hľadiska kinetiky polymerizácie.

#### Literatúra:

- [1] Vanderbosch, R.W., Meijer, H.E.H. and Lemstra, P.J., Polymer 35, 4349 (1994)
- [2] Goossens, J.G.P., Meijer, H.E.H., Proc. 11th annual meeting Polymer processing Society, Seoul, Korea (1995)

## VPLYV ŠPECIFICKÝCH INTERAKCIÍ NA MIEŠATEĽNOSŤ

## A KOMPATIBILIZÁCIU POLYMÉRNÝCH ZMESÍ

Dieter Lath, Elena Lathová

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta, 842 36 Bratislava

Záujem o prípravu polymérnych zmesí s novými aplikačnými vlastnosťami stále pretrváva, či už z hľadiska praktického alebo teoretického. Z viacerých teoretických popisov fázovej rovnováhy sa najviac osvedčila Flory-Hugginsova teória, hlavne pre svoju jednoduchosť.

V poslednom období bolo potvrdené, že na rozdiel od zmesí homopolymérov, pre zmesi obsahujúce štatistický kopolymér, nie je prítomnosť špecifických interakcií nutnou podmienkou vzniku znášanlivej zmesi. Hlavným nositeľom miešateľnosti je v tomto prípade interakcia medzi zložkami kopolyméru. Tento binárny interakčný model založený na náhodnom miešaní, bol úspešne aplikovaný na popis a predpovedanie vlastností polymérnych zmesí a to i v prípade existencie špecifických interakcií.

V práci sa študuje znášanlivosť štatistických kopolymérov styrén-akrylonitril (SAN) rôzneho zloženia s polyhydroxyalkylmetakrylátmi. Z nameraných hodnôt okien miešateľnosti boli aplikáciou binárneho interakčného modelu stanovené segmentálne interakčné parametre. Porovnanie s odpovedajúcimi hodnotami pre systém SAN - poly-n-alkylmetakryláty ukázalo, že zavedenie OH skupiny zlepšuje znášanlivosť

v systéme. Ďalej boli tieto parametre použité na predpovedanie znášateľnosti binárnych zmesí kopolymérov, pričom bolo zistené, že zhoda medzi experimentom a predpoveďou je veľmi dobrá. Z vykonanej analýzy vyplynulo, že SAN kopolyméry pôsobia v študovaných zmesiach ako kompatibilizátory. Štúdium ternárnych zmesí ukázalo, že prítomnosť OH skupiny zvyšuje účinok kompatibilizácie v porovnaní so zmesami na báze n-alkylmetakrylátov.

## PRÍPRAVA A VLASTNOSTI VODIVÝCH POLYMÉRNÝCH KOMPOZITOV

Mária Omastová<sup>a</sup>, Juraj Pavlinec<sup>a</sup>, Jürgen Pionteck<sup>b</sup>, Stanislav Košina<sup>c</sup>

a/ Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,

b/ Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Strasse 6, 01069 Dresden, Germany,

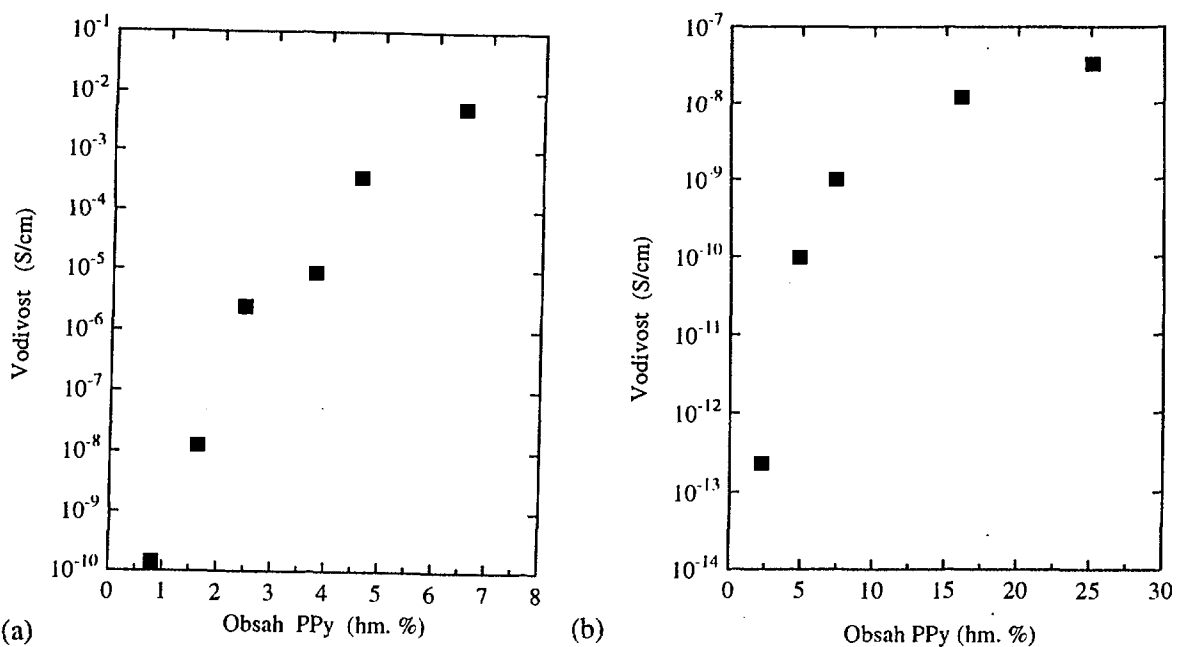
c/ Katedra chemickej fyziky, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Jednou z možností ako pripraviť nové polymérne materiály so zlepšenými vlastnosťami vzhľadom na vlastnosti čistých klasických polymérov je formovanie polymerných zmesí a kompozitov. Zmesi konvenčných polymérov ako sú polyolefíny s polypyrolom, polytiofénom, polyanilínom alebo inými vodivými polymérmi môžu nájsť nové aplikačné použitie napr. pre elektromagnetické tienenie, taktiež sa môže komerčne využiť zlepšenie ich antistatikých vlastností.

Vodivé polymérne kompozity je možné pripraviť elektrochemicky alebo chemicky. Elektrochemicky boli pripravené zmesi polymerizáciou pyrolu do polymérnej matrice, ktorá pokrývala anódu<sup>1-3</sup>. Praktické aplikácie elektrochemicky pripravovaných kompozitov sú obmedzené faktom, že na elektródu sa musí naniesť homogénny tenký film a je pomerne obtiažne pripraviť takéto zmesi vo väčšom množstve<sup>4</sup>.

Hoci produkty chemickej modifikácie klasických polymérov vodivými polymérmi dosahujú nižšiu vodivosť v porovnaní so zmesami syntetizovanými elektrochemicky, výhodou tejto metódy je, že homogénne polymérne kompozity je možné pripraviť vo veľkých množstvách a v relatívne krátkom reakčnom čase<sup>5</sup>.

Polypropylénové (PP) a polymetymetakrylové (PMMA) častice boli chemicky modifikované polypyrolom (PPy)<sup>6</sup>. Obsah polypyrolu v pripravených kompozitoch bol v rozmedzí 0.6 až 7.6 hm. %. Ako je vidieť z obrázku 1, elektrická vodivosť zlisovaných vzoriek závisí od koncentrácie polypyrolu a dosahuje hodnoty od  $4 \times 10^{-10}$  to  $5 \times 10^{-3}$  S/cm, čo



Obr. 1. Závislosť elektrickej vodivosti (a) PP/PPy kompozitov pripravených chemickou modifikáciou a (b) zmesí pripravených mechanickým zmiešaním PP s PPy pri 170 °C na množstve prítomného polypyrolu.

je o 7 rádoť vyššia hodnota ako je vodivosť zmesí pripravených mechanickým zmiešaním PP a chemicky pripraveného PPy v tom istom koncentračnom rozsahu. Vysokovodivé kompozity boli tiež pripravené zmiešaním pokrytých PP častíc s čistým PPy.

Pripravené PP/PPy kompozity boli charakterizované elementárnou analýzou, IČ spektroskopiou, elektrónovou mikroskopiou a boli testované ich mechanické vlastnosti a stabilita. Elektrické a mechanické vlastnosti vodivých polymérnych kompozitov závisia od spôsobu prípravy. Výsledky ukázali, že je možné využiť chemickú modifikáciu PP a PMMA polypyrolom pre úpravu ich antistatiky.

#### Literatúra:

1. Chiu H. -T., Lin S. -J., Huang C. -M.: J. Appl. Electrochem. 22, 358 (1992).
2. De Paoli M., Waltman R. J., Diaz A. F., Bargon J. J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1015 (1984).
3. Lindsey S. E., Street G. B.: Synth. Met. 10, 67 (1984).
4. Ruckenstein E., Park J. S.: J. Appl. Polymer. Sci. 42, 525 (1991).
5. Yoshino K., Yin X. H., Morita S., Nakanishi Y., Nakagawa S., Yamamoto H., Watanuki T., Isa I.: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 979 (1993).
6. Omastová M., Pionteck J., Košina S.: Eur. Polym. J., v tlači.

# VPLYV SIEŤOVANIA NA VLASTNOSTI KOPOLYMÉRNÝCH STYRÉN - BUTYLAKRYLÁTOVÝCH DISPERZIÍ

Viera Chrástová, Nadežda Krejčí

Katedra plastov a kaučuku CHTF STU, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava

Vodouriediteľné disperzie kopolymérov styrénu s akryláto-  
vými monomérmi nachádzajú široké uplatnenie v priemysle nátero-  
vých hmôt, adhezív a impregnačných činidiel. Okrem dobrých tech-  
nologických vlastností sú vyhľadávané najmä z ekologického hľa-  
diska (nevyžadujú pri aplikácii organické rozpúšťadlá).

Syntéze kopolymérnych disperzií sa venuje veľká pozornosť /1,2/  
najmä preto, že takto možno ovplyvniť úžitkové vlastnosti dis-  
perzií a farieb formulovaných na ich základe. Jednou z možnos-  
tí zásahu do procesu syntézy je využitie reakcií sieťovania /3/.

V práci sa sledovala emulzná kopolymerizácia styrénu (S)  
s butylakrylátom (BuA) v emulznom polymerizačnom systéme s ióno-  
vým a neiónovým emulgátorom a iniciačným systémom  $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_4$ .  
Prešetril sa vplyv sieťovadla divinylbenzénu (DVB) a etyléngly-  
koldimetakrylátu (EGDMA) a spôsobu uskutočnenia syntézy na ki-  
netiku emulznej kopolymerizácie S a BuA a na základné charakte-  
ristiky P(S)/P(BuA) disperzií.

Z výsledkov (Tab. 1) vyplýva, že pri násadovej kopolymeri-  
zácii (S/1 - S/3) sa prítomnosť sieťovadla v malej miere prejaví  
na  $V_p$  a veľkosti latexových častíc ( $\bar{D}$ ). Oveľa väčší vplyv na  
sledované parametre má stratégia uskutočnenia syntézy, najmä  
v prípade dvojstupňovej syntézy s násadou S/DVB a jednorázovým  
pridaním BuA/EGDMA v II. stupni (S/4) v porovnaní s postupným  
pridávaním tejto zmesi v II. stupni (S/5).

Predpokladá sa, že v priebehu dvojstupňovej kopolymerizá-  
cie S a BuA za prítomnosti sieťovadla dochádza k vytvoreniu

Tab. 1. Vplyv sieťovadla a spôsobu syntézy na rýchlosť kopolymerizácie S a BuA a veľkosť latexových častíc disperzií

| Označenie         | Spôsob syntézy | Sieťovadlo | $v_p \cdot 10^3$<br>( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) | $\bar{D}$<br>nm |
|-------------------|----------------|------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| S/1               | S/BuA          | -          | 2,23                                                       | 49              |
| S/2               | násado-        | DVB        | 1,52                                                       | 50              |
| S/3               | vá             | EGDMA      | 1,67                                                       | 52              |
| S/4 <sup>a/</sup> | I.st.          | S/DVB      | 1,61                                                       | 63              |
|                   | II.st.         | BuA/EGDMA  | 8,28                                                       | 123             |
| S/5 <sup>b/</sup> | I.st.          | S/DVB      | 1,61                                                       | 59              |
|                   | II.st.         | BuA/EGDMA  | 0,43                                                       | 88              |

a/ v II. stupni BuA/EGDMA pridané jednorázovo

b/ v II. stupni BuA/EGDMA pridávané počas 60 min.

disperzií s časticami jadro - obal, ktoré obsahujú vzájomne preniknutú polymérnu sieť. To sa prejaví nielen v zväčšení rozmerov latexových častíc pri dvojstupňovej syntéze, ale aj v zlepšení filmotvornosti týchto disperzií a v ďalších vlastnostiach. Vytvorené filmy sa vyznačujú dobrou odolnosťou voči organickým rozpúšťadlám a nízkou vodonasiakavosťou. Dvojstupňovo syntetizované presietené P(S)/P(BuA) disperzie sú vhodné pre formuláciu vodouriediteľných náterových hmôt.

#### Literatúra:

1. Min T. I., Klein M.S., El Aasser M.S., Vanderhoff J.W.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2845 (1983).
2. Chrástová V., Citovický P., Bartuš J.: J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A 31, 835 (1994).
3. Tobita H.: Macromolecules 25, 2671 (1992).

## VPLYV SIEŤOVANIA NA POVRCHOVÚ TVRDOSŤ POLYMETYLMETAKRYLÁTU (PMMA)

Juraj Pavlinec, Milan Lazár, Ivica Janigová

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Veľmi žiadaným zlepšením vlastností doskového PMMA je zvýšenie odolnosti povrchu proti odieraniu. Okrem pokrytia polyméru tvrdými transparentnými filmami niektorých oxidov<sup>1,2</sup> inú možnosť poskytuje pre zvýšenie tvrdosti PMMA zosietenie makromolekúl. Priečne väzby znižujú plastickú deformáciu polyméru čo je spojené s poklesom húževnatosti, nárastom tvrdosti, ale aj krehkosti. Zosietenie pôsobí na rôzne vlastnosti rôznou intenzitou čo umožňuje hľadať optimálnu hustotu priečných väzieb pre zlepšenie požadovanej vlastnosti bez podstatného zhoršenia ostatných parametrov.

Pre sieťovanie PMMA sme použili dva postupy: a/ príprava zosieteného kopolyméru polymerizáciou MMA s viacfunkčnými komonomérmi, b/ dodatočné zosietenie PMMA transamináciou alifatickými diamínmi. Hustotu polymérovej siete sme posudzovali z veľkosti napučania zosietených vzoriek v acetóne pri 30 °C. Molekulové hmotnosti medzi uzlami siete sme vypočítali podľa vzťahu Flory-Rehnera. K určeniu povrchovej tvrdosti sme zvolili metódu založenú na meraní rýchlosti útlmu kyvov štandardného kyvadla, kde podložkou pre britý je skúmaná vzorka. Temperovaním niektorých vzoriek v kalorimetri DSC Perkin-Elmer sme stanovili teplotu skleného prechodu pôvodnej vzorky temperovanej 1 hodinu pri 110 °C ( $T_{gI}$ ) a pri opakovanom meraní vzorky po ochladení na laboratórnu teplotu. Určili sme tiež množstvo uvoľneného tepla počas prvého vyhrievania do 210 °C.

Kyvadlo na podložke zo silikátového skla urobí z normovanej počiatkovej amplitúdy do 50 % útlumu 443 kyvov. Na podložke z orga-

nického skla Hesaflex 241 kyvov, to je 54.4 % štandardu. Na vzorke laboratórne pripravenej dosky PMMA so 4 % dibutylftalátu a dopolymerizovanej pri 100 °C vo vodnom kúpeli rovnaký útlm nastal už po 161 kyvoch. PMMA dopolymerizovaný v termostate pri 110 °C a bez zmäkčovadla je tvrdší a počet kyvov bol 196, to je 44.2 % štandardu. Najpodrobnejšie sme porovnávali tvrdosť PMMA povrchov v závislosti od stupňa zosietenia kopolymérov MMA s dialylftalátom. Tieto kopolyméry dosahujú najvyššiu tvrdosť povrchu. Veľmi dobrý výsledok sa dosiahol aj pri sieťovaní s trialkylcyanurátom a dodatočným zosietením PMMA s 1,6-diamínohexánom. Glykoldimetakrylát a alylmetakrylát mali len nepatrný vplyv na tvrdosť povrchu dosiek PMMA napriek vysokej hustote polymérovej siete.

TABUĽKA I. Závislosť povrchovej tvrdosti PMMA dosiek od použitého sieťovadla a  $M_c$  medzi uzlami siete.

| Vzorka                          | Sieťujúca zložka % | Kyvy                     |                             | $M_c$<br>g/mol | $T_g$               |                     | Exoterm<br>J/g     |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|                                 |                    | počet<br>a/              | % zo<br>štand.              |                | I                   | II                  |                    |
| Štandard<br>Hesaflex<br>M2<br>0 | neznáma<br>0<br>0  | 443<br>241<br>161<br>196 | 100<br>54.4<br>36.3<br>44.2 | -<br>730       | -<br>107<br>79<br>- | -<br>106<br>93<br>- | -<br>28<br>29<br>- |
| 01                              | DAP 1.5            | 207                      | 46.8                        | 1320           | 112                 | 118                 | 4.5                |
| 02                              | DAH 3.0            | 213                      | 48.2                        | 860            | 112                 | 120                 | 8                  |
| 03                              | DAH 1.5            | 203                      | 45.8                        | 1100           | 114                 | 122                 | 4                  |
| 04                              | DAH 0.75           | 196                      | 44.2                        | 1850           | -                   | -                   | -                  |
| 05                              | DAD 1.5            | 193                      | 43.6                        | 1480           | 110                 | 115                 | 4                  |
| 21                              | 2                  | 192                      | 43.3                        | 2170           | 114                 | 114                 | 10                 |
| 22                              | 5                  | 213                      | 48                          | 2490           | 110                 | 114                 | 15                 |
| 23                              | 10                 | 207                      | 46.7                        | 1480           | 103                 | 114                 | 21                 |
| 24                              | 30                 | 206                      | 46.5                        | 1100           | 82                  | 98                  | 44                 |

DAP - 1,3-diamínopropán, DAH - 1,6-diamínohexán, DAD - 1,12-diamínododekán, DAIF - dialylftalát  
a/priemerná hodnota 3 meraní na rôznych miestach vzorky

#### Literatúra:

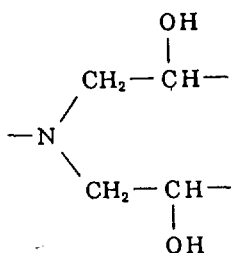
1. R. Kasemann, H. Schmidt: New J. Chem. 18, 1117 (1994)
2. R. Mizutani a spol.: J. Material Sci. 29, 5773 (1994)

## CHEMICKÁ ODOLNOST EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Petr Kalenda<sup>a</sup>, Andrea Kalendová<sup>b</sup>

a/ Katedra polymerů, b/ Katedra anorganické technologie  
Fakulta chemicko-technologická University Pardubice,  
nám. Čs.legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

Autor již dříve publikoval vliv agresivního prostředí na difuzi do matrice polymeru<sup>1,2</sup>. Bylo zjištěno, že rozdíly v hodnotách difuzních koeficientů roztoků anorganických i organických kyselin nezávisí na jejich disociačních konstantách ani na molekulové hmotnosti difundující kyseliny. Agresivita kyselin je potom závislá na chemických reakcích probíhajících mezi kyselinou a řetězcem epoxidové pryskyřice. Tyto chemické reakce probíhají paralelně s čistě fyzikálními pochody difuze. Chemická odolnost epoxidů tedy není závislá pouze na hustotě makromolekulární sítě, ale také na slabých, snadno napadnutelných místech epoxidu. Pokud je k vytvrzení použit polyamin, např. diethylentriamin, pak po vytvrzovací reakci jsou tvořena tato slabá místa.



Z experimentálně stanovených difuzních koeficientů bylo zjištěno, že vykazují v závislosti na epoxidovém ekvivalentu pryskyřice lineární průběh. Epoxidový ekvivalent tedy vyjadřuje obsah snadno napadnutelných míst v řetězci epoxidu. Pro

měření byly použity jak středněmolekulární, tak nízkomolekulární typy epoxidových pryskyřic.

E 12 - ep.ekv. 0,3426

E 13 - ep.ekv. 0,4308

E 15 - ep.ekv. 0,5154

Epoxidová pryskyřice E 12 má nejnižší epoxidový ekvivalent, to znamená největší molekulovou hmotnost. Pryskyřice E 13 a E 15 mají největší počet epoxidových skupin, ale po vytvrzení mají i nejhustší makromolekulární síť.

Na základě získaných poznatků, lze vyvodit závěr, že difuze roztoků kyselin do epoxidových kompozic je závislá jednak na druhu kyseliny, ale také na druhu epoxidové pryskyřice (na její molekulové hmotnosti). Dále bylo zjištěno, že na difuzní procesy kyselin do epoxidových kompozic mají větší vliv chemické pochody, než čistě fyzikální. Kyselinami jsou napadány v řetězcích epoxidu skupiny  $-NH_2$ ,  $>NH$  a  $>N-$ , které jsou přítomny v molekulární síti po vytvrzení.

#### Literatura:

1. Kalenda P.: J.Appl.Polym.Sci. 45, 2235 (1992)
2. Kalenda P., Večeřa M.: 34. mezinárodní kongres IUPAC, Praha 1992

POLYESTERY BENZENDIKARBOXYLOVÝCH KYSELIN  
A DVOJFUNKČNÍCH FENOLŮ

Stanislav Kafka, Vlastimil Šišák a Antonín Klásek  
Katedra technologie životního prostředí a chemie,  
Fakulta technologická VUT, 762 72 Zlín

Aromatické polyestery, z nichž řada vykazuje kapalně-krytalické vlastnosti, jsou intenzívně studovány vzhledem k jejich vysokým pevnostním charakteristikám a termické i chemické stabilitě. Řada aromatických polyesterů, zvláště na bázi derivátů naftalenu, je již komerčně dostupná.

Přednáška uvádí přehled příprav aromatických polyesterů na bázi kyseliny tereftalové, kyseliny isoftalové, hydrochinonu a resorcinolu s uvedením jejich základních charakteristik. Z literárních údajů vyplynulo, že dosud nebyly studovány přípravy aromatických polyesterů daných kombinací kyseliny tereftalové, hydrochinonu a resorcinolu. Tyto polymery jsme připravili kondenzací kyseliny tereftalové s uvedenými dioly pomocí benzensulfonylchloridu v pyridinu.

Bylo zjištěno, že nejvhodnější je kondenzace za přítomnosti chloridu lithného, který zvyšuje rozpustnost reakčních intermediátů. Připravené polyestery jsou rozpustné a tavitelné pouze tehdy, jestliže ve směsi diolů převládá resorcinol. Byla optimalizována příprava polyesterů z kyseliny tereftalové, hydrochinonu a resorcinolu v molových poměrech 1 : 0,25 : 0,75, které tají v oblasti okolo 260°C a vykazují  $T_g$  146°C. Tyto polyestery jsou termicky vysoce stabilní, ztráta hmotnosti do 350°C nepřesahuje 3%.

## POLYMERIZÁCIE CYKlickÝCH IMINOÉTEROV

J. Lustoň,

Ústav polymérov SAV, 84236 Bratislava,

Deriváty cyklických iminoéterov (CIE) predstavujú veľmi zaujímavú skupinu zlúčenín s veľkým syntetickým potenciálom v organickej, ako aj v polymérnej chémii. Z hľadiska polymérnej chémie je významné, že CIE podliehajú ring-opening kationovej polymerizácii za vzniku poly(N-acyletylén-imínov). Polymerizáciu CIE nie je možné iniciovať ani radikálovými ani aniónovými iniciátormi. Na druhej strane, CIE reagujú s mnohými zlúčeninami. Medzi tieto reakcie môžeme zahrnúť tvorbu solí, hydrolýzu, redukciu a oxidáciu, reakcie s organickými kyselinami a derivátmi kyselín, s fenolmi a tiolmi, s epoxidmi, amínmi, halogénmi, izokyanátmi, keténom, nitroalkoholmi, atď.

Niektoré z týchto reakcií možno využiť na prípravu polyadičných typov polymérov. Keď sú takéto reakcie prevedené s bis(2-oxazolínmi), ktoré reprezentujú jednu štruktúru CIE, a bifunkčnými zlúčeninami obsahujúcimi labilné vodíky, dochádza ku vzniku polyméru ring-opening polyadičnou reakciou. Príkladmi takýchto polymerizácií je polyadícia bis(2-oxazolínov) s dikarboxylovými kyselinami, bisfenolmi, tiofenolmi alebo ditiolmi.

V každom prípade však adičná reakcia prebieha medzi 2-oxazolínom a protón-donorom a polymerizácia má postupný charakter, k rastu reťazca dochádza následnými elementárny-

mi adičnými reakciami. To znamená, že rastúci polymér má vždy koncové skupiny alebo 2-oxazolínu alebo protón-donoru, alebo obidve funkčné skupiny. Táto skutočnosť vytvára predpoklad, že polyadičnej reakcii by mali podliehať aj mono(2-oxazolíny), ktoré by obsahovali v molekule aj ďalšiu funkčnú skupinu. V literatúre už bol popísaný pomerne zložitý postup prípravy takýchto monomérov adičnou reakciou ditiolov alebo sírovodíka s 2-izopropenyl-2-oxazolínom. Podobne boli pripravené adičné produkty 2-izopropenyl-2-oxazolínu s merkaptokarboxylovými kyselinami, 4-hydroxytiofenolom alebo 1,3-benzénditiolom, a z takýchto monomérov boli pripravené termickou polyadíciou poly(amid-tioétery) alebo poly(amid-tioéter-estery).

V príspevku sa budeme zaoberať rozličnými spôsobmi polymerizácie cyklických iminoéterov.

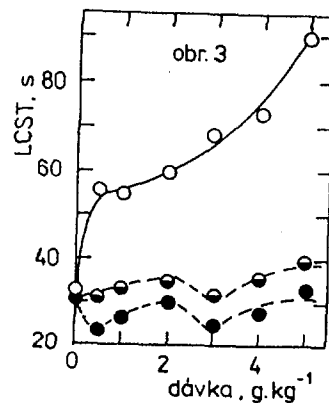
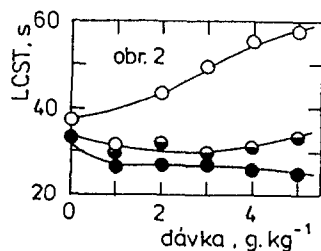
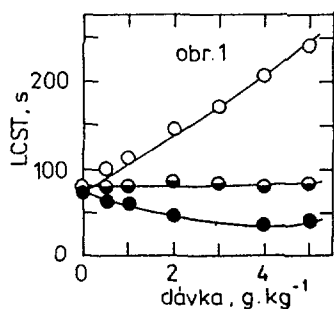
# POROVNANIE FLOKULAČNÉHO ÚČINKU POLYAKRYLAMIDU A POLYETYLÉNOXIDU PRI UPRAVÁRENSKÝCH KALOCH

Jozef Kriš<sup>a</sup>, Juraj Namer<sup>a</sup>, Nikola Kaloforov<sup>b</sup>, Alena Belanová<sup>a</sup>

a/ Katedra zdravotného inžinierstva, Stavebná fakulta STU, Radlinského 11, 813 68 Bratislava, b/ Materiálovotechnologická fakulta STU, J. Bottu 23, 917 24 Trnava

Je známe, že flokulácia má väčší význam pri úprave uvedených v názve príspevku kalov. Pritom aplikácia flokulantu polyakrylamidu /PAA/ a polyetylénoxidu /PEO/ sa rok čo rok zvyšuje. V literatúre sa nevyskytli údaje o sledovaní flokulačného účinku zmesi PAA s PEO v upravárenských kaloch. V tejto práci pomocou metódy merania lineárnej doby kapilárneho sania /LCST/ porovnáme flokulačný účinok PAA a PEO pri úprave vyššie uvedených kalov.

Zníženie hodnôt LCST za prítomnosti flokulantu /obr.1-3/ poukazuje na zlepšenie odvodňovacej charakteristiky /filtrability/ kalu, t.j. zvýšenie flokulačného účinku. Flokulačný účinok PAA sa pozoruje vo všetkých druhoch kalov /obr.1-3/ a tento pre zmesi PAA a PEO /obr.2/ v jednom druhu kalu /obr. 2/ na rozdiel od PEO /obr.1-3/. Na obr. 2 je vidieť, že flokulačný účinok PAA je vyšší v porovnaní so zmesou PAA a PEO. Najvyšší flokulačný účinok PAA sa pozoruje na obr. 1. V ostatných obrázkoch /obr.2,3/ bol účinok nižší nakoľko išlo o kaly s nízkou sušinou. Na obr. 3 je vidieť, že flokulačný účinok PAA je zložitejší na rozdiel od tohto na obr. 1 a 2. PEO po pridaní do suspenzie kalu iba zvyšoval celkovú viskozitu prostredia a len vo veľmi malej miere spôsoboval zmenu štruktúry kalu. Vločkovací proces bol minimálny. Na obr. 3 je vidieť, že zhusťovací účinok PEO je vyšší v porovnaní s obr. 1 a 2.



Obr. 1-3. Závislost filtrovatelnosti upravárenského kalu od dávky /g.kg<sup>-1</sup> sušiny kalu/ polyakrylamidu /●/, polyetylénoxidu /◐/ a zmesi PAA a PEO v hmotnostnom pomere 4:1 /○/.

Upravárenské kaly sú: kal vzniknutý zmäkčovaním a čírením vody a odstraňovaním Fe a Mn obsahujúci 10.8% sušiny /obr.1/, kal vzniknutý odželezovaním a odmangánovaním pomocou KMnO<sub>4</sub> obsahujúci 0.6% sušiny /obr.2/, kal vzniknutý zrážaním Fe a Mn vápnom obsahujúci 1.6% sušiny /obr.3/.

ÚČINOK MALÝCH MNOŽSTIEV POLYETYLÉNOXIDU S MOLEKULOVOU HMOTNOSTOU 200 000 NA ZÍSKANIE NEADITÍVNE VYSOKÝCH ZMIEN TECHNOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ ZLIEVÁRENSKÝCH FORMOVACÍCH ZMESÍ VÝPLŇOVÝCH

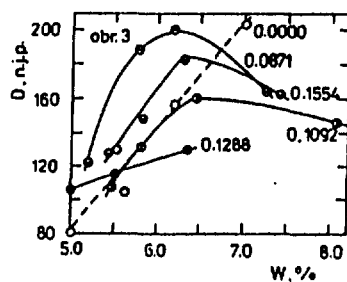
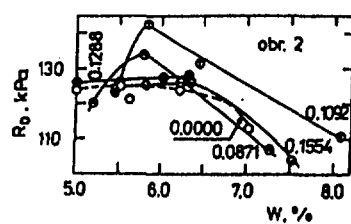
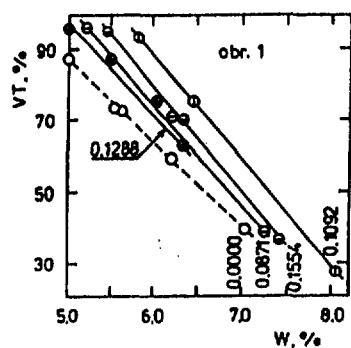
Nikola Kaloforov, Harold Mäsiar

Materiálovotechnologická fakulta STU, J. Bottu 23,  
917 24 Trnava

Štúdium predmetnej problematiky predstavuje záujem z hľadiska teoretického a praktického. V literatúre sa nevyskytli údaje o vyššie uvedenom systéme i účinku polyetylénoxidu v ňom. Pri pôsobení malých množstiev /asi 0.09-0.16%/ polyetylénoxidu s molekulovou hmotnosťou 200 000 /PEO 200 000/ v predmetných zmesiach sa zlepšuje voľná tekutosť /obr. 1/ i pevnosť /obr. 2/ a priedušnosť /obr. 3/ sa mení v širokom rozsahu v porovnaní so vzorkami bez prítomnosti PEO 200 000 /pre-rušené čiary označené s 0.0000 - obr. 1-3/. Účinnosť PEO 200 000 na zvýšenie voľnej tekutosti /obr. 1/ je väčšia asi 10 krát, pevnosti /obr. 2/ asi 11.9 krát a priedušnosti /obr. 3/ asi 6.8 krát v porovnaní s vodou. Je to maximálna účinnosť získaná z porovnania účinnosti jednotky hmoty PEO a vody. Uvedené hodnoty účinnosti svedčia o získaní neaditívne vysokých zmien základných technologických vlastností pri pridaní malých množstiev PEO 200 000. V tomto príspevku sme sa pokúsili definovať nový systém: zlievárenská formovacia zmes - PEO. Získali sme zatiaľ neznáme pritom neaditívne vysoké účinky PEO v uvedenom systéme. Tieto fakty potvrdzujú, prehlbujú a rozširujú rozpracované nami predstavy za posledných 15 rokov o neaditívne vysokých účinkoch získaných pri pôsobení malých množstiev určitých polymérov v danom systéme.

Obr. 1-3. Zavislosť voľnej tekutosti /VT//obr. 1/, väznosti / $R_D$ //obr.2/ a priedušnosti /D//obr.3/ od zmeny vlhkosti /W/

zlievárenských formovacích zmesí výplňových pri pôsobení v nich malých množstiev PEO 200 000 pridaného vo forme 0.2% vodného roztoku. Na jednotlivých priamkach je označené množstvo v %-hmot. PEO 200 000, ktoré pôsobí v 100%-hmot. predmetnej zmesi.



## SPÔSOB VÝROBY POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN OBSAHUJÚCICH ZMESI STEARÁNU VÁPENATÉHO A ZINČNATÉHO

Nikola Kaleforov

Materiálovotechnologická fakulta STU, J. Bottu 23, 917 24  
Trnava

Mechanické miešanie 10% koncentrátov prídavkov uvedených v tabuľke 1 sa vykonalo v kúzelovej miešačke. Zhomogenizovaná zmes koncentrátov stearánov sa dávkovala za pomoci dávkovača do vedľajšieho extrúdera s priemerom šneku 45 mm kde sa tavia a potom zmiešala s taveninou polypropylénu /PP/ obchodnej značky Tatren TE 451 v základnom tavnom agregáte s priemerom šneku 90 mm. Niektoré podmienky ~~taviacozvlákňovacieho~~ procesu sú uvedené v tabuľkách 1-3. Jednotlivé ukazovatele sa stanovili podľa noriem. Sledovala sa účinnosť hodnoty tavného indexu taveniny pod zvlákňovacou hubicou na jednotlivé ukazovatele /tabuľka 3 a 4/. V podstate sa sledovala vyššie uvedená účinnosť do najťažšie spracovateľného bledého farebného odtieňa PP káblikového vlákna. Získané hodnoty skúšky B sa porovnávali s hodnotami PP vlákna, ktoré obsahovalo tie isté pigmenty ale vyzvláknené pri vyššom tavnom indexe /skúška A/ ako aj neobsahujúce zmesi stearánov /skúška O/. Pri nižších hodnotách tavného indexu /skúška B-tabuľka 2/ sa pozoruje zníženie odchýlky odtieňa, rozvláknenosti, počtu pretrhnutých kapilár a o niečo je zvýšenie tržnej pevnosti a zníženie ťažnosti pri trhu dĺženého skaného vlákna /tabuľka 4/ v porovnaní so skúškou /A/. Teda tento spôsob dosahuje vyšší účinok.

Spôsob je odskúšaný v prevádzkových podmienkach a má praktický význam.

Tabuľka 1

| Skúš- | <u>Obsah prídavkov na báze konečného vlákna, %</u> |          |            |         |              |
|-------|----------------------------------------------------|----------|------------|---------|--------------|
| ka    | stearán                                            | stearán  | cromophtal | pretiox | spolu obidva |
|       | zinočnatý                                          | vápenatý | gelb GR    | RD-53   | pigmenty     |
| A     | 0.0812                                             | 0.0812   | 0.0205     | 0.0904  | 0.1109       |
| B     | 0.0762                                             | 0.0762   | 0.0192     | 0.0847  | 0.1039       |
| O     |                                                    |          | 0.0217     | 0.1527  | 0.1744       |

Tabuľka 2

| Skúš- | <u>Teplota v °C</u>             |         |                |                           |     |     |
|-------|---------------------------------|---------|----------------|---------------------------|-----|-----|
| ka    | <u>Činnosť pri trubky medzi</u> |         |                | <u>vedľajšieho extrú-</u> |     |     |
|       | základnom                       | rozvod- | vedľajším a    | <u>dera v zónach</u>      |     |     |
|       | tavnom                          | ných    | základným tav- | I                         | II  | III |
|       | agregáte                        | vetvách | ným agregátom  |                           |     |     |
| A     | 290-318                         | 281-285 | 215            | 240                       | 215 | 215 |
| B     | 290-318                         | 281-285 | 215            | 240                       | 215 | 215 |
| O     | 310                             | 285     | 230            | 255                       | 230 | 230 |

Tabuľka 3

| Skúš- | Tavný index pri | Zadrž prepará- | <u>Počet pretrhov na 1 tonu</u> |           |
|-------|-----------------|----------------|---------------------------------|-----------|
| ka    | 230°C, g/10 min | cie, %         | <u>vlákna</u>                   |           |
|       |                 |                | nedíženého                      | díženého  |
|       |                 |                |                                 | neskaného |
| A     | 13.08           | 13.09          | 7                               | 69        |
| B     | 8.97            | 13.22          | 5                               | 112       |
| O     | 8.83            | 13.94          | 9                               | 114       |

Tabuľka 4

| Skúš- | <u>Stanovenia u dížených skaných vlákien</u> |                  |                    |                   |     |
|-------|----------------------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|-----|
| ka    | <u>Defektnosť, %</u>                         | Tržná            | <u>Ťažnosť pri</u> | <u>Pretrhnuté</u> |     |
|       | odchýlka rozvlák-                            | pevnosť, trhy, % |                    | kapiláry, počet   |     |
|       | odtieňa nenosť                               | cN/dtex          |                    | na 50 m           |     |
| A     | 3.37                                         | 2.83             | 1.93               | 55.1              | 2.1 |
| B     | 0.80                                         | 2.00             | 1.99               | 52.2              | 1.3 |
| O     | 2.68                                         | 5.52             | 1.86               | 55.5              | 2.3 |

## Vplyv kvality polymérov na životné prostredie

Jaroslav VACA, Ľubica JANÁČKOVÁ, František DŽUBAS, CSc

Odbor Životného prostredia a riadenia akosti, Slovenský hodváb š.p.,  
ul. Továrenská 583/20, 905 35 Senica nad Myjavou

Východiskom pre prácu aj prednášku je stanovisko, že starostlivosť o životné prostredie smeruje k nulovému odpadu z činnosti a starostlivosť o kvalitu k nulovým chybám pri činnosti. Cieľom je všetko materiálne súvisiace s činnosťou zužitkovať a každú činnosť vykonať na prvý krát v zhode s požiadavkou. A to považovať za NORMÁLNE. Naopak za nenormálne a teda k riešeniu určené považovať všetko čo vedie k neuplatniteľnému materiálu či potrebe opravovať či opakovať vykonanú činnosť. Technológie vedúce k vzniku odpadov a vyžadujúce opravy či prepracovávanie sú nedoriešené a teda nenormálne /prežitie/.

V prednáške je na príkladoch zužitkovania prírodného polyméru /celulóza/ aj syntézou pripraveného polyméru /polyetyléntereftalát/ poukázané a dokumentované, že technológie výroby vlákien možno zaradiť k maloodpadovým a majú možnosti postupne sa priblížiť k bezodpadovým. Za rozhodujúci parameter na tejto ceste treba považovať kvalitu polyméru - jeho presnú špecifikáciu a rovnomernosť, vhodnú pre danú technológiu. Diskutované sú vzťahy charakteristiky polyméru - chybovosť - množstvo odpadu na jednotlivých stupňoch výroby vlákien.

Aj keď technológie k premene polyméru na vlákno sú pre výrobcov vlákien nosné, je potrebné zohľadňovať aj činnosť pomocných prevádzok, služby, energetiku ... z hľadiska ich vplyvu na životné prostredie a chybovosť procesov a produkcie. V prednáške analyzované súvislosti poukazujú, že ich vplyv nie je zanedbateľný, že technológie v týchto oblastiach zaoštvávajú za nosnými - vláknárskymi /meraniami, vyhodnocovaním, analýzami, aj nápravnými opatreniami/. Riešenie problémov týchto prevádzok možno vidieť v nutnosti poklesu ich ukazovateľov vplývajúcich na ŽP a kvalitu výroby a produkcie na jednotku vyrábanej produkcie s časom. Diskutované sú možnosti uplatnenia ekologicky výhodnejších palív, zvýšenia účinnosti čistiacich procesov aj "povinného" školenia pracovníkov v legislatíve aj technológiach. Ide o komplexnosť programov znižovania vplyvu na životné prostredie u výrobcov chemických vlákien.

V poslednej časti prednášky sú diskutované otázky potreby merania a monitorovania procesov, tiež využívania štatistických metód k ozdravovaniu prostredia a zvyšovaniu kvality produkcie výrobcov vlákien. So záverom, že technológie výroby vlákien môžu byť technológiami budúcnosti.

#### Literatúra:

1. Kolektív autorov Š.p. SH Senica: Program odpadového hospodárstva.
2. Kaoru Ishikawa: Co je celopodnikové řízení jakosti. Japonská cesta.
3. Kolektív autorov VŠDS Žilina: Využitie štatistických metód pri analýze a zdokonaľovaní procesov.
4. Normy:
  - STN ISO 9000: Normy pre riadenie a zabezpečenie akosti. Smernica pre ich voľbu a používanie.
  - STN ISO 9001: Systémy akosti. Model zabezpečovania akosti pri navrhovaní, vývoji, výrobe, uvádzaní do prevádzky. Smernice.
  - STN ISO 9004: Riadenie akosti a prvky systému akosti. Smernice.

## Photooxidation of Poly(methacryloyloxyethyl-3-N-n-butyl-aminocrotonate)

I. Lukáč<sup>a</sup>, Cs. Kósa<sup>a</sup>, U. Salz<sup>b</sup>, N. Moszner<sup>b</sup>

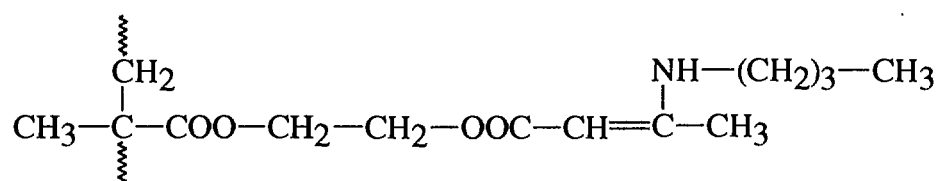
a/ Polymer Institute Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republik, b/ Ivoclar AG, Bendererstrasse 2, FL-9494 Schaan, Liechtenstein

Macromolecular compounds are broadly applied in medicine. Biodegradable polymers such as poly(amide enamines) are suitable carriers of drugs which are released during the degradation of the polymer at desired place<sup>1</sup>. Polyurethanes containing enamionitrile units in the main chain have been prepared as well<sup>2</sup>.

The preparation of polymeric enamines proceeds via polymeranalogous reactions or by a polymerization of a monomer with bound enamine. Moszner, Salz and Rheinberger<sup>3</sup> have described a procedure for preparation of a new methacrylate-based enamine and also poly(methacryloyloxyethyl-3-N-n-butylaminocrotonate). The photooxidation of the later has been investigate in this paper.

A catalytic oxidation of low-molecular enamines leads to splitting the double bond resulting in a formation of amide and aldehyde. The same products are also formed via photooxidation of these compounds, where singlet oxygen plays a role<sup>4,5</sup>. Dioxethane, unstable at room temperature is assumed as intermediate of the photooxidation. Dioxethane has been identified at lower temperature<sup>4,5</sup>.

Photooxidation of polymeric enamines has not been described yet. Photooxidation of both poly(methacryloyloxyethyl-3-N-n-butylaminocrotonate) (I)



and a model compound ethyl-3-N-n-butylaminocrotonate (II) has been investigated. Wavelengths longer than 300 nm of medium-pressure mercury arc have been used for the irradiation. At irradiation of the polymer I a decrease of absorption at 285 nm has been observed which is ascribed to a double bond disappearing. A similar change has been observed when irradiating the compound II. After the irradiation of II, N-n-butylacetamide and ethylglyoxalate have been identified as the main products by means of GC-MASS. At the irradiation of the polymer I only traces of N-n-butylacetamide has been detected. Only one oxygen atom is bound onto one polymer structural unit after complete conversion of the double bonds. Due to high concentration of double bonds it may be assumed that an unstable six membered cyclic peroxide is formed via the reaction of two adjacent double bonds and the oxygen molecule. Therefore we suggest that the reaction proceeds in two steps. In first step, by addition of oxygen to double bond biradikal, similar as in low-molecular compounds<sup>4,5</sup>, is formed. Then this biradikal do not cyclisate under dioxethane formation as in solution<sup>4,5</sup>, but six membered cyclic peroxide in reaction with adjacent double bond is formed. The final products are formed from this peroxide. Resulting polymer is crosslinked.

#### References:

1. S. J. Huang, O Kitchen, L. J. Dibenedetto, Polym. Mat. Sci. Eng. **62**, 804 (1990)
2. S. T. Kim, H. S. Moon, M. S. Gong, Macromolecules, **25** (26), 7392 (1992)
3. N. Moszner, U. Salz, V. Rheinberger, Polymer Bulletin, **32**, 412 (1994)
4. Enamines, Ed. A. Gilbert Cook, M. Decker, New York 1988
5. H. H. Wasserman, J. L. Ives, J. Organic Chem., **50**, 3573 (1985)

## POLYIMIDY S ŘÍZENOU MOLÁRNÍ HMOTNOSTÍ

Petr Sysel, Lucie Vlačihová

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická,  
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Aromatické polyimidy tvoří významnou část skupiny "high-performance" polymerů. Vedle termické stability vykazují i další vysoce ceněné vlastnosti jako je chemická odolnost, velmi dobré mechanické a dielektrické vlastnosti a planarizační schopnost<sup>1</sup>. Díky těmto svým vlastnostem nacházejí použití zejména v mikroelektronice, elektrotechnice, leteckém průmyslu a výzkumu kosmu.

Z obecného hlediska je řada vlastností polymerů vedle chemické struktury řetězců a jejich vzájemného uspořádání ovlivněna také hodnotou molární hmotnosti produktu<sup>2</sup>. U polyimidů byla studiu této závislosti doposud věnována značně omezená pozornost<sup>3</sup> a proto jsme se na vybrané aspekty problému zaměřili v naší práci.

Byly syntetizovány polyimidy na bázi 5,5'-oxybis-1,3-izobenzofurandionu a 4,4'-diaminodifenyletheru s teoretickými početně průměrnými molárními hmotnostmi v intervalu 5000 - 20 000 g mol<sup>-1</sup>.

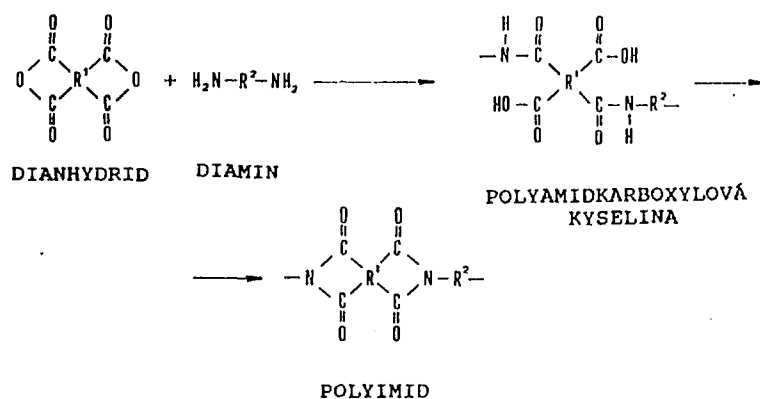
Studované vlastnosti těchto polyimidů - termo-oxidativní stabilita, teplota skelného přechodu, adheze k anorganickému substrátu, sorpce vody (nasákavost), filmotvornost a rozpustnost - jsou vždy, alespoň částečně, závislé na jejich molární hmotnosti. Růst molární hmotnosti polyimidů se projevil zejména ve zvýšení aktivní energie jejich termo-oxidativní degradace a teploty skelného přechodu, zlepšení adheze k substrátu a filmotvornosti. Naopak

vyšší molární hmotnost negativně ovlivňuje rozpustnost a částečně též nasákavost polymerů.

Nebyl prokázán jednoznačný vliv blokování koncových skupin polyimidů monofunkční komponentou na sledované vlastnosti.

Orientační konfrontace vlivu způsobu transformace polyimidových prekursorů, polyamidkarboxylových kyselin, ukazuje, že termická imidizace v pevné fázi poskytuje odolnější produkty k termo-oxidativní degradaci ve srovnání s roztokovou imidizací.

Ze závislosti hodnot limitních viskozitních čísel polyamidkarboxylových kyselin na jejich teoretických molárních hmotnostech lze soudit, že jejich vznik je skutečně řízen vztahy platnými pro stupňovité polyreakce (Obr. 1).



Obr. 1: Reakční schema syntézy polyimidů

#### Literatura:

1. Bureau J.M., Bernard F., Broussoux D.:  
Revue Technique Thomson - CSF 20-21, 689 (1989).
2. Mleziva J.: Polymery. Sobotáles, Praha 1993.
3. Kim Y.J., Glass T.E., Lyle G.D., McGrath J.E.:  
Macromolecules, 26, 1344 (1993).

Hybridní materiály polysiloxan-polyimidový blokový kopolymer -  
oxid křemičitý připravené sol-gel metodou

Petr Sysel, Roman Pulec

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická,  
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Vzájemná kombinace anorganické a organické komponenty realizovaná sol-gel metodou se stala perspektivní cestou k přípravě nového typu hybridních materiálů. U polyimidů, které vykazují řadu vynikajících vlastností, by tímto způsobem mohlo dojít k dalšímu rozšíření aplikační sféry.

Jedním z cílů v oblasti výzkumu hybridních materiálů polyimid - oxid křemičitý je příprava filmů, které by byly transparentní i při vyšším obsahu anorganické fáze. Řešení doposud bylo hledáno zejména v modifikaci vstupní složky poskytující oxid křemičitý nebo ve spojení obou fází kovalentními vazbami. V této práci byl posuzován vliv modifikace polymerní komponenty na tuto vlastnost.

V příspěvku bude prezentována příprava hybridních materiálů, kde vstupními komponentami byly polysiloxan-polyimidový blokový kopolymer a tetraethoxysilan. Následnou hydrolýzou a kondenzací tetraethoxysilanu vzniká trojrozměrná síť oxidu křemičitého s volně včleněnými řetězci kopolymeru.

V závislosti na obsahu anorganické fáze byla u finálních filmů hodnocena kromě jejich transparentnosti i termická stabilita.

# SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI IÓNOVÝCH DERIVÁTOV PYRÉNU A ICH AGGREGÁTOV S IONOGENNÝMI TENZIDAMI A POLYELEKTROLYTMI

Pavol Hrdlovič, Ľubica Horinová, Štefan Chmela

Ústav polymérov SAV, 842 36 Bratislava, Dúbravská cesta 9  
Slovenská republika

Fluorescencia vhodných značiek sa široko využíva na charakterizáciu homogéneho i heterogénneho prostredia<sup>1-4</sup>. Ako veľmi vhodné značky sa pre tento typ štúdií používajú deriváty pyrénu<sup>5</sup>.

Nedávno sa pozorovalo, že deriváty pyrénu vo forme iónov podliehajú agregácii s iónovými tenzidami v koncentračnej oblasti pod kritickou micelárnou koncentráciou a tiež polyelektrolytmi<sup>6,7</sup>. Takéto agregáty sa pozorovali napr. pre sodnú soľ 1-pyrénsulfónovej kyseliny a 4-(1-pyrényl) maslovej kyseliny s cetyltrimetylamonium chloridom a 1-pyrénbutyltrimetyl amonium bromidom so sodnou soľou dodecylsulfátu<sup>6</sup>. Zhášacie experimenty ukázali, že sa jedná o statický útvar<sup>6</sup>. Podobné agregáty sa pozorovali aj medzi ionogénnymi derivátmi pyrénu a polyelektrolytmi<sup>7</sup>.

V tejto práci popisujeme spektrálne vlastnosti viacfunkčnej značky odvodennej od pyrénu. Zistili sme, že agregát medzi hydrochloridom esteru kyseliny 4-(1-pyrenyl)maslovej s 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínom a anionovým tenzidom sodnou soľou kyseliny dodecylsulfónovej vykazuje batochrómne posunutú emisiu vo vode voči emisii eximéru, ktorý sa tvorí pri vyššej koncentrácii značky v etanole. Porovnali sme zhášanie agregátu

elektróndonornými zhášačmi, elektrónakceptornými zhášačmi a voľným radikálom.

Viacfunkčná značka odvodená od pyrénu – hydrochlorid 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinyľester kyseliny 4-(1-pyrén)-maslovej – vykazuje excimérnu emisie pri koncentrácii  $5 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> v prítomnosti anionového tenzidu – sódnej soľi kyseliny dodecylsulfónovej v koncentračnej oblasti pod kritickou micelárnou koncentráciou vo vode pri 480 nm.

Zhášacie konštanty monomérnej a excimérnej emisie voľnej a agregovanej luminescenčnej značky so zhášačmi rôznych typov ako akrylamid, 1-oxo-2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidin, jodid draselný a síran meďnatý, že zhášanie agregátu je výrazne menej účinné ako zhášanie monomérnej emisie neagregovanej značky, čo poukazuje na špecifickú štruktúru agregátu.

1. Kalyanasundaram, K., Photochemistry in Microheterogenous Systems, Academic Press, New York, 1987.
2. Malliaris, A., Advances in Colloid and Interface Science, 27 (1987) 153.
3. Malliaris, A., Int. Rev. Phys. Chem., 7 (1988) 95.
4. Reekmans, S., DeSchryver, F.C., Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry, (Ed. Schneider, H.J., Durr, H.,) Weinheim, 1991, p. 287.
5. Winnik, F.M., Chem. Rev., 93 (1993) 587.
6. Bertolloti, S.B., Zimerman, O.E., Cosa, J.J., Previtali, C.M. J. Luminescence, 55 (1993) 105.
7. Zimerman, O.E., Cosa, J.J., Previtali, C.M., J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem., A31 (1994) 859.

SPEKTRÁLNA CHARAKTERISTIKA DVOJFUNKČNÝCH ZNAČIEK ODVODENÝCH OD  
AROMATICKÝCH KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN A STÉRICKÝCH TIENENÝCH  
AMÍNOV

Pavol Hrdlovič, Ľubica Horinová, Štefan Chmela

Ústav polymérov SAV, Slovenská akadémia vied

842 36 Bratislava, Dúbravská cesta 9

Slovenská Republika

Zhášanie excitovaných stavov voľnými radikálmi N-oxylového typu stále priťahuje pozornosť a to z toho dôvodu, že jednoznačne nebol stanovený mechanizmus tohto procesu. Ako možnosti sa diskutujú: odovzdanie elektrónu za vzniku  $>N^{+}-O$ , prijatie elektrónu za vzniku  $>N-O^{-}$ , zvýšenie pravdepodobnosti medzisystémovej dezaktivácie v dôsledku spin-orbitálnej interakcie v prítomnosti paramagnetickej častice a elektronický prenos energie rezonančného prípadne výmenného typu<sup>1-4</sup>. Rovnako stále nie je vyjasnená úloha týchto radikálov pri stabilizácii polymérov najmä polyolefínov parentnými stérickými amínami (HALS)<sup>5</sup>.

Nedávno boli pripravené dvojfunkčné značky, v ktorých bol kombinovaný naftalénový chromofór, ktorý vykazuje fluorescenciu s radikálovým centrom  $>N-O^{-}$  typu, odvodeného od stéricky tieneného amínu, ktoré vykazuje zhášací účinok. Cieľom tejto štúdie bolo objasniť mechanizmus vnútromolekulového zhášania<sup>6</sup> v tomto systéme.

V rámci širšie koncipovaného výskumu fotochemických procesov v tuhej fáze rozhodli sme sa použiť dvojfunkčné značky pre štúdium procesov degradácie a stabilizácie procesov polymérov koreláciou údajov z merania fluorescencie a tvorby radikálov. Z tohto dôvodu sa pripravila séria dvojfunkčných značiek

odvodených od aromatických prípadne arylalkyl kyselín ako kyselina naftoová, acetyl naftoová, 3(1-pyrenoyl)propionová 4(1-pyrenyl)maslová a 2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu. Z parentných amínov sa oxidáciou pripravili >N-oxylové radikály a neutralizáciou s HCL príslušné hydrochloridy.

Vykonala sa základná spektrálna charakteristika týchto značiek v roztoku a vo filme. Absorpcia aromatických chromofórov jednoznačne dominuje v absorpčných spektrách dvojfunkčných značiek pôvodných amínov a tiež >N-oxylových radikálov v roztoku. V emisných spektrách v roztoku sa pri zvýšenej koncentrácii značiek pozorovala batochrómne posunutá hlavne u derivátov pyrénu. Emisia aromatického chromofóru bola výrazne zhasaná vnútromolekulovým >N-oxylovým radikálom v porovnaní s pôvodnými amínmi avšak nie 100 %.

ESR spektrá dvojfunkčných značiek vykazujú charakteristický triplet typický pre N-oxylový radikál. Pomer intenzity signálov voči 1-oxo-2,2,6,6-tetrametyl-4-acetyloxypiperidínu bola nižšia ako 1, čo indikuje, že oxidácia s kyslinou m-chlórperbenzoovou na >N-oxylový radikál s parentými amínami neprebíha kvantitatívne.

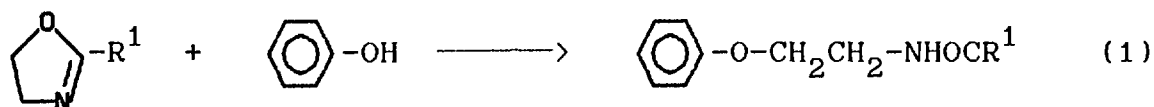
1. A.R. Watkins, Chem. Phys. Lett., 29 (1974) 526.
2. A.R. Watkins, Chem. Phys. Lett., 70 (1980) 230.
3. A.R. Watkins, Chem. Phys. Lett., 70 (1980) 262.
4. J.C. Scaiano, Chem. Phys. Lett., 79 (1981) 441.
5. J. Sedlář, Oxidation Inhibition in Organic Materials, Vol. II (Eds. J. Pospíšil, P.P. Klemchuk) CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 1990 str.1.
6. S.A. Green, D.J. Simpson, G. Zhou, P.S. Ho, N.V. Blough J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 7337.

## HOMOPOLYADIČNÉ REAKCIE FUNKČNÝCH OXAZOLÍNOV

Z. Jurčišinová<sup>a</sup>, J. Lustoň<sup>a</sup>, F. Böhme<sup>b</sup>

a/ Ústav polymérov SAV, 842 36 Bratislava, b/ Institut für Polymerforschung Dresden, Dresden, Germany

Cyklické iminoétery, medzi ktoré patria aj oxazolíny, sa zúčastňujú rozličných chemických reakcií. Už v 50-tych rokoch sa zistilo <sup>1</sup>, že 2-oxazolíny reagujú s fenolmi za vzniku amid-éterov (reakcia 1):



Táto reakcia sa využila aj na prípravu poly(amid-éterov), keď sa ako východzie zložky použili bifunkčné monoméry, bisoxazolíny a bisfenoly. K rastu reťazca v takomto prípade dochádza postupnými reakciami medzi fenolickou a 2-oxazolínovou skupinou. Deriváty 2-oxazolínov podobne reagujú s karboxylovými kyselinami<sup>2</sup> za vzniku poly(amid-esterov), alebo s tiolmi<sup>3</sup> za vzniku poly(amid-tioéterov). Z reakčného mechanizmu teda vyplýva, že rastúci polymér vždy obsahuje koncové fenolické a oxazolínové skupiny. Usúdilo sa, že polyadičnej reakcii by mali podliehať aj zlúčeniny, ktoré by obsahovali oba typy funkčných skupín, aj fenolickú aj 2-oxazolínovú. Takýto typ polyreakcie sme nazvali homopolyadičnou reakciou.

Pripravili sa polyfunkčné monoméry, 2-(4-hydroxyfenyl)-2-oxazolín a 2-(3-hydroxyfenyl)-2-oxazolín, ktoré sa

polymerizovali v tavenine a v roztoku vysokovrúcich, najmä aprotických rozpúšťadiel. Pomocou  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie sa overila štruktúra pripravených polymérov a termickými metódami sa študovala ich teplotná stabilita. Molekulové hmotnosti polymérov pripravených polymerizáciou v tavenine sú vyššie ako pri roztokovej polymerizácii.

#### Literatúra:

1. Jaeger A., Ger. Pat. 1062253 (1959)
2. Kagyia T., Narisawa S., Maeda T., J. Polym. Sci., Polym. Lett., B4, 257 (1966)
3. Nishikubo T., Iizawa T., Watanabe N., J. Polym. Sci., Polym. Lett., 18, 761 (1980)

## EMULZNÁ KOPOLYMERIZÁCIA STYRÉNU A BUTYLAKRYLÁTU ZA PRÍTOMNOSTI SIEŤOVADIEL

Nguyen Hoai Son, Viera Chrástová, Nadežda Krejčí

Katedra plastov a kaučuku, CHTF STU, Radlinského 9, 81234 Bratislava

V poslednom období sa venuje veľká pozornosť syntéze a vlastnostiam kopolymérnych styrén-butylakrylátových disperzií<sup>1</sup>. Sú vhodné na rôzne aplikačné účely, najmä pre ekologické vodorediteľné farby<sup>2</sup>.

Tento príspevok sa v nadväznosti na predchádzajúce práce<sup>3,4</sup> zaoberá problematikou emulznej polymerizácie styrénu (S) a jeho kopolymerizáciou s butylakrylátom (BuA) za prítomnosti sieťovadiel typu divinylbenzén (DVB) a etylénglykoldimetakrylát (EGDMA). Ako iniciátor sa použil  $K_2S_2O_8$  a ako aktivátor  $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Emulgátormi boli neiónový Slovasol 2430 a iónový Merzol H. Syntetizované, stabilizované kopolymérne a homopolymérne disperzie sa charakterizovali rozptylom svetla. Kopolyméry P(S)/P(BuA) a príslušné homopolyméry sa z disperzie vyžrážali metanolom. V tuhej fáze sa charakterizovali viskozimetricky a DSC meraniami. Zloženie kopolymérov P(S)/P(EGDMA) sa určilo elementárnou analýzou.

Z výsledkov sledovania kinetiky emulznej polymerizácie v jednoduchom modelovom systéme S a EGDMA ako sieťovadlo vyplynulo, že pri nízkych koncentráciách EGDMA sa rýchlosť polymerizácie  $V_p$  takmer nemení. Zvyšovanie obsahu sieťovadla vplyva na  $V_p$  kladne. Nízky obsah sieťovadla, či už DVB alebo EGDMA výrazne neovplyvní ani rýchlosť kopolymerizácie S a BuA, ani veľkosť latexových častíc vznikajúcich kopolymérnych disperzií. Reakcie sieťovania prebiehajúce počas syntézy sa však v oveľa väčšej miere prejavujú na filmotvornosti disperzií a na vlastnostiach vytvorených filmov.

Pripravené filmy majú nízku nasiakavosť a dobrú odolnosť voči organickým rozpúšťadlám.

Na základe zisteného zloženia kopolymérov P(S)/ P(EGDMA) sa určili kopolymerizačné parametre tejto dvojice komonomérov v nami použitom emulznom systéme. Stanovené kopolymerizačné parametre pre styrén ( $r_1$ ) a etylénglykoldimetakrylát ( $r_2$ ) majú hodnoty  $r_1 = 0,26$ ,  $r_2 = 1,10$ , ktoré sú blízke kopolymerizačným parametrom  $r_1 = 0,26$ ,  $r_2 = 0,92$  uvádzaným v práci<sup>5</sup> pre emulznú kopolymerizáciu S s EGDMA.

#### **Literatúra:**

1. Zosel A., Ley G. : Polymer Bull., 27, 459 (1992)
2. Kojima S., Moriga T., Watanabe Y. : J. Coatings Technol., 65, 25 (1993)
3. Chrástová V., Citovický P., Bartuš J. : J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A 31, 835 (1994)
4. Chrástová V., Bartuš J., Zarras P. : J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. v tlači.
5. Tobita H. : Macromolecules 25, 2671 (1992)

# SYSTÉMY PODOBNÉ VZÁJOMNE PRENIKNUTÝM SIETIAM POLYETYLÉNU A METAKRYLÁTOVÝCH KOPOLYMÉROV

Agnesa Fiedlerová<sup>a</sup>, Ulrich Schulze<sup>b</sup>, Gisela Pompe<sup>b</sup>,  
Evelyn Meyer<sup>b</sup>, Andreas Janke<sup>b</sup>, Jürgen Pionteck<sup>b</sup>,  
Milan Lazár<sup>a</sup>, Eberhard Borsig<sup>a</sup>

- a/ Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied,  
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava
- b/ Institut für Polymerforschung, Dresden e. V.,  
Hohe Strasse 6, 01069 Dresden, SRN

Vzájomne preniknuté siete (interpenetrating polymer networks - IPN) predstavujú zmes dvoch alebo viacerých polymérových sietí, ktoré sú čiastočne alebo úplne vzájomne preniknuté, pričom za ideálnych podmienok niet chemických väzieb medzi sieťami jednotlivých polymérových zložiek systému. Tieto systémy sú označované ako špeciálny druh zmesí polymérov, ktorými je možné dosiahnuť u termodynamicky neznášanlivých polymérových systémov vyšší stupeň dispergovateľnosti.

V prípade nášho systému sa využil postup prípravy, pri ktorom polyetylén sa rozpustil v monoméri alebo zmesi monomérov (dodecylmetakrylátu alebo v jeho zmesi s metylmetakrylátom) za prítomnosti 1,4-butándioldimetakrylátu - BDDM ako sieťovadla a Luperox-101 ako iniciátora sieťovacej polymerizácie monomérov a tiež ako sieťovadla PE. Pri tomto postupe prípravy nemožno zabrániť aj očkovacím reakciám, čo vedie obyčajne k prepojeniu oboch sietí (t. j. polyetylénovej a metakrylátovej) chemickými väzbami. Preto tieto systémy nazývame podobné k vzájomne preniknutým sieťam. Na druhej

strane, ako bude vidieť aj z výsledkov vlastností týchto systémov, sa veľmi podobajú ideálnym.

Pripravila sa séria vzoriek<sup>1</sup> s rôznym pomerom dodecylmetakrylátu - DMA a metylmetakrylátu - MMA s konštantným mólovým pomerom zmesi metakrylátov k PE 1:1. S rastom pomeru MMA/DMA  $T_g$  systému klesá k nižším hodnotám. Z transmisných elektrónových mikroskopických snímok vyplýva, že DMA značne zlepšuje znášateľnosť medzi PE a polymetakrylátovou sieťou, k čomu napomáha aj očkovanie metakrylátových reťazcov na PE. Toto pozorovanie je v súlade s pozorovanými dynamicko-mechanickými vlastnosťami týchto systémov.

Zistilo sa, že u týchto IPN systémov PE-DMA-MMA sa neznižuje kryštalinita PE fázy, čo je v určitom kontraste s výsledkami, ktoré sme dosiahli u systému PE-polystyrén<sup>2</sup>.

Stanovil sa tiež stupeň zosietenia PE fázy.

#### Literatúra:

1. Schulze U., Fiedlerová A., Pompe G., Meyer E., Janke A., Pionteck J., Borsig E.: Polymer (v tlači).
2. Borsig E., Fiedlerová A., Häusler K. G., Sambatra R. M., Michler G. H.: Polymer 34, 4787 (1993).

VEDĽAJŠIE REAKCIE PRI SYNTÉZE IPN  
POLYETYLÉN - POLYBUTYLMETAKRYLÁT

Ľudmila Hrčková<sup>a</sup>, Milan Lazár<sup>a</sup>, Ulrich Schulze<sup>b</sup>,  
Jürgen Pionteck<sup>b</sup>, Eberhard Borsig<sup>a</sup>

- a/ Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied,  
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,  
b/ Institut für Polymerforschung, Dresden e. V.,  
Hohe Strasse 6, 01069 Dresden, SRN

V práci nadväzujeme na IPN systém pozostávajúci z polyetylénu - PE a butylmetakrylátu - BMA [1]. Pri syntéze tohto IPN sa najprv polymerizuje BMA s rozpusteným PE a v druhej fáze sa zosieťuje PE účinkom peroxidického iniciátora. S ohľadom na radikálový charakter uvedených reakcií sú pravdepodobné aj očkovanie PE a deštrukcia polybutylmetakrylátových reťazcov pri sieťovaní PE ako vedľajšie reakcie, ktoré boli predmetom nášho štúdia.

V sérii pokusov pri konštantnom mólovom pomere PE k BMA rovnom 1 sme sledovali vplyv koncentrácie 2,5-di-tert.butylperoxy-2,5-dimetylhexánu (DTBPH) na proces očkovania a sieťovania pri teplote 110 °C (6 hodín).

Z údajov metanolovej extrakcie vyplýva, že 6-hodinová polymerizácia BMA v celom koncentračnom rozsahu peroxidu vedie k úplnej konverzii monoméru v PE matrici. Rast koncentrácie peroxidu postupne zvyšuje podiel v metanole rozpustných zložiek systému (peroxid, rozpustné oligoméry a rozkladné produkty polymérov). Následné zvýšenie teploty na 160 °C (1 hodinu) už spolymerizovaného monoméru sa prejaví zvýšením rozpustnosti vzorky v metanole, čo poukazuje na odbúranie najmä PBMA alkoxylými radikálmi.

Z % nerozpustných zvyškov polymerizovaných vzoriek pri 110 °C v metyletylketóne možno odvodiť, že účinnosť očkovania BMA na PE je úmerná koncentrácii peroxidu s exponentom 0,38.

V druhom stupni prípravy IPN (jednohodinové temperovanie vzoriek pri 160 °C) dochádza k ďalšiemu viazaniu teraz už PBMA na PE. Viazanie PBMA na PE je výsledkom rekombinácie

makroradikálov oboch polymérov vznikajúcich prenosovou reakciou s alkoxylovými radikálmi z peroxidu na polymér.

Na objasnenie a dokázanie uvažovaného vplyvu peroxidu sme pripravili sériu pokusov, v ktorých sme použili azobis-izobutyronitril ako iniciátor a teplotu polymerizácie 80 °C, pričom v polymerizačnom systéme bol prítomný rôzny obsah termostabilnejšieho peroxidu (DTBPH). Z vyhodnotených výsledkov extrakcie vzoriek po polymerizácii pri 80 °C s metyletylketónom vidieť, že účinnosť očkovania jednoznačne klesá s rastom koncentrácie použitého peroxidu v polymerizujúcom systéme. Reaktívny prekursor radikálov má teda dve protichodné funkcie, môže iniciovať, ale aj retardovať očkovanie polyméru v dôsledku prenosu reakcie makroradikálu na iniciátor.

V druhom stupni reakcie pri 160 °C (1 hodina) už s úplne zpolymerizovaným BMA vo vzorkách prítomné iniciátory sa úplne rozložia a vyvolajú ďalšie reakcie. Dochádza k nárastu viazania PBMA reťazcov na PE a sieťovaniu polyméru.

Zvýšenie účinnosti očkovania v druhom stupni reakcie už zpolymerizovaných vzoriek PBMA v PE matrici otvára otázku. Jej podstata je v tom, či pri viazaní ďalších reťazcov na očkovaný kopolymér dochádza k rekombinácii PBMA makroradikálov, alebo sa spoja PE s PBMA radikálmi. Na podklade uskutočnených pokusov možno predpokladať, že za rast účinnosti očkovania pôsobením DTBPH na zmes PE s PBMA je zodpovedná rekombinácia nerovnakých makroradikálov z oboch polymérov.

Doplňujúci obraz o prebiehajúcich reakciách očkovania nám poskytujú pokusy, v ktorých sme PE najprv zosietili (160 °C 1 hod.) a potom v tejto matrici termicky (pri 110 °C) polymerizovali BMA. Týmto postupom sa dosiahla najvyššia účinnosť očkovania BMA na PE (67 až 91 % - v závislosti od hustoty siete). Vysokú hodnotu očkovania v zosieťovanom PE možno vysvetliť väčšou životnosťou a doplňujúcou generáciou makroradikálov podobným mechanizmom ako je to pri omega (popcorn) polymerizácii.

#### Literatúra:

1. Borsig, E, Hrouz, J., Fiedlerová, A. and Ilavský, M., J. Macromol. Sci., Chem. Edu. A27, 1613 (1990).

ADHÉZNE VLASTNOSTI POVRCHOVO  
MODIFIKOVANÉHO POLYPROPYLENU

Igor Novák, Ivan Chodák

ÚSTAV POLYMÉROV SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

## ÚVOD

Adhézne vlastnosti izotaktického polypropylénu<sup>(1,2)</sup> možno zvýšiť povrchovú modifikáciou pôsobením UV žiarenia za následného účinku niektorých zlúčenín chlóru, napr. chloridu fosforitého<sup>(3)</sup>.

Účelom práce je analýza zmien adhézných vlastností polypropylénu povrchovo modifikovaného UV žiarením a chloridom fosforitým.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Voľná povrchová energia bola určená ako súčet polárnej a disperznej zložky metódou najmenších štvorcov<sup>(4)</sup>.

Mechanická práca adhézie bola meraná rozvrstvovaním, ktoré prebiehalo pri rýchlosti pohybu  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  na dynamometri Instron, TT DM s dĺžkou rozvrstvovaného spoja 100 mm, pri uhle rozvrstvenia  $90^\circ$ .

Modifikácia prebiehala pôsobením UV žiarenia emitovaného z 250 W Hg výbojky s vlnovou dĺžkou 366 nm a intenzitou žiarenia  $20 \text{ W} \cdot \text{h} / \text{m}^2$ . Vzdialenosť výbojky od povrchu polymérnej fólie bola 50 resp. 100 mm. Pri

modifikácii UV žiarením boli polymérne fólie v kontakte so vzduchom, pri modifikácii chloridom fosforitým v prostredí jeho pár.

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Účinok chloridu fosforitého na polymérny povrch za súčasného pôsobenia UV žiarenia má za následok hydrofilizáciu povrchu. Pôsobením UV žiarenia sa chlorid fosforitý rozkladá, uvoľnený aktívny chlór reaguje s polypropylénom a súčasne nastáva oxidácia polyméru UV žiarením. Voľná povrchová energia polypropylénu do 1 až 2 minút modifikácie rástla, potom sa stabilizovala. Bol zistený 20 % - ný prírastok voľnej povrchovej energie vzhľadom na nemodifikovaný polymér.

Z hodnôt mechanickej práce adhézie polypropylénu modifikovaného UV žiarením a chloridom fosforitým bolo zistené, že po modifikácii vzrástla práca adhézie šesťnásobne v porovnaní s nemodifikovaným polypropylénom.

#### LITERATÚRA

1. KINLOCH, A.J.: Adhesion and Adhesives, London-New York, 1987.
2. TAZUKE, S., Polym. Plast. Technol. Eng., 14, 1980, s.107.
3. NOVÁK, I., ROMANOV, A., CS Pat. 175477, 1980.
4. NOVÁK, I., CHODÁK, I., J. Mater. Sci. Lett., v tlači.

POVRCHOVÉ VLASTNOSTI POLY-  
PROPYLÉNU MODIFIKOVANÉHO  
ELEKTRICKÝM VÝBOJOM

Igor Novák

ÚSTAV POLYMÉROV SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Úvod

Použitie polypropylénu vyvoláva pre niektoré aplikácie potrebu modifikácie s cieľom zlepšenia jeho zmáčateľnosti a adhézných vlastností (1). Najčastejším riešením je zavedenie hydrofilných funkčných skupín do polypropylénu.

Príspevok sa zaoberá vplyvom modifikácie polypropylénu nízkoteplotným plazmovým výbojom na jeho povrchové vlastnosti.

Experimentálna časť

Modifikácia plazmou

Modifikácia polypropylénových fólií sa zabezpečovala pomocou poloprevádzkového zariadenia fy Softal 2005 v prostredí vzdušného kyslíka pri atmosférickom tlaku a teplote 295 K. Použité valcové elektródy mali priemer 98 mm, napätie na elektródach bolo 9000 V a prúdová hustota 0,3-0,8 mA.

Výsledky a diskusia

Závislosť voľnej povrchovej energie izotaktického polypropylénu modifikovaného plazmovým výbojom od prúdovej

hustoty ukázala, že po počiatočnej indukčnej perióde (do 0,4 mA) dochádza k rýchlejšiemu rastu voľnej povrchovej energie. Prírastok voľnej povrchovej energie je pre extrudovaný polypropylén o 2 - 3  $\text{mJ.m}^{-2}$  vyšší ako pre biaxiálne orientovaný polypropylén. Rozdiel v hodnotách voľnej povrchovej energie súvisí s rozdielnym stupňom kryštalinity v jednotlivých vzorkách. Vysoký stupeň kryštalinity polypropylénu zabraňuje oxidácii polyméru prebiehajúcej predovšetkým v amorfných a defektných miestach povrchu, ktoré sa u extrudovanej fólie vyskytujú častejšie ako v biaxiálne orientovanej fólie.

Vzhľadom na nestabilitu hydroperoxidov na povrchu polypropylénu voľná povrchová energia v závislosti od času klesala. Pokles bol pre extrudovaný polypropylén počas prvých 24 hodín rýchly, potom sa spomalil a po 240 hodinách sa závislosť ustálila. Pre biaxiálne orientovaný polypropylén sa hodnota voľnej povrchovej energie v závislosti od času významne nezmenila. Hodnota voľnej povrchovej energie biaxiálne orientovaného polypropylénu bola takmer identická s hodnotou dlhodobo skladovanej fólie z extrudovaného polypropylénu.

#### Literatúra

1. I. Novák, Š. Florián : J. Mater. Sci. Lett. 13, 1994, p.1211.

## STUDIES ON OBJECTIVIZATION OF pH MEASUREMENTS OF THE AMINO-RESINS WITH THE USE OF BOGEN'S INDICATOR

Part. I. Trials to use VIS spectrophotometry.

Stanisław Prosyk<sup>1)</sup>, Henryk Kasprzyk<sup>2)</sup>, Michał Wrembel<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Chair of Gluing and Finishing of Wood, <sup>2)</sup> Chair of Chemistry

Faculty of Wood Technology, Agricultural University of Poznań

### INTRODUCTION

The draw back of potentiometric methods of pH testing of amino resins is the phenomenon of sticking and dagging of the measuring electrodes of pH-metres (Meyer<sup>1</sup>, Modrzejewski<sup>2</sup>). On the other hand the weak point of colorimetric measurements of pH e.g. with the use of recommended Bogen's indicator (Wirpsza and Brzeziński<sup>3</sup>) is visual evaluation of results and bound with that subiectivism, resulting as well from the personal features of conducting measurements, as spectral characteristics of light sources, at which measurements are performed.

Studies were thus undertaken tending to objectivize pH measurements with the aid of Bogen's indicator with the use for that VIS spectrophotometry.

### EXPERIMENTAL

Bogen's indicator and scale of standard samples were prepared accordingly to the literature data (Collective work<sup>4</sup>). Additionally was made scale of standards on the base of Mc Ilvine's buffer solutions (Ciba<sup>5</sup>). For the tests was used UF glue resin Silekol MZ and hardener. It has been prepared in form of solutions with diversified concentrations in ranges 5-25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The pH value of resin was controlled in analogy to its industrial polycondensation process with the use of 10% solutions of  $\text{HCOOH}$  or  $\text{NaOH}$  (Prosyk and Bestydzinski<sup>6</sup>).

Suitable samples of the volume  $10\text{ cm}^3$  were placed in the test tubes and  $0.25\text{ cm}^3$  of Bogen's indicator was added, and then by the visual way compared with the standards scales. Measurements of pH were carried out with the use of pH-meter N-5111 (Teleko) equipped with the complex electrode  $\text{EsAgP}$

309W (Eurosilver). The transmission spectra were made with the use of UV-VIS (Beckman Acta M IV) spectrophotometer, conducting constant mode measurements in the wavelength range from 380-780 nm.

## RESULTS

From the spectra obtained for the tested systems were read in the 10 nm steps values of transmittance ( $\pm 0.5\%$ ). Then with the use of computer programme SURFER (Tański<sup>7</sup>) were made triaxial graphs in the system of the x axes: x - pH of the tested system; y - wavelength, and z - transmittance. On the base of mathematical statistical analysis were selected most suitable wavelength for carrying objectivized measurements of pH with the use of Bogen's indicator and VIS spectrophotometry. In the table 1 are given proper data in dependence upon transmittance measured for the given wavelength 510 and 650 nm from pH of solutions.

## RECAPITULATION

There is proposed objectivized measurement of pH values of amino-resins with the use of Bogen's indicator, which is based on:

- measurement of 10 cm<sup>3</sup> of tested solution and addition 0.25 cm<sup>3</sup> of Bogen's indicator,
- measurement of transmittance at wavelength:
  - 510 nm - for systems with the colour from red to yellow,
  - 650 nm - for system with the green colour
- read out from table 1 value of pH corresponding with measured transmittance at given wavelength

## REFERENCES

1. Meyer B.: Urea-formaldehyde resins. Addison-Wesley. London (1979).
2. Modrzejewski B.: Pomiar pH. WNT Warszawa (1971).
3. Wirpsza Z., Brzeziński J.: Aminoplasty. WNT Warszawa (1970).
4. Ciba J.: Poradnik chemika analityka. WNT Warszawa 1, (1989).
5. Praca zbiorowa: Poradnik fizyko-chemiczny. WNT Warszawa (1974).
6. Proszyk S., Bestydzinski C.: Chemik 41, 4, (1988).
7. Tański T.: Surfer. PLJ Warszawa (1991).

Table 1

Relationship between pH values and transmittance  
at selected wavelength for Bogen's indicator

| Transmittance, % | Wavelength, nm |     | Transmittance, % | Wavelength, nm |     |
|------------------|----------------|-----|------------------|----------------|-----|
|                  | 510            | 650 |                  | 510            | 650 |
| 0                | -              | -   | 69               | 3.1            | 7.8 |
| 43               | -              | -   | 70               | 3.3            | 7.7 |
| 44               | -              | 9.0 | 71               | 3.4            | 7.7 |
| 45               | -              | 8.9 | 72               | 3.5            | 7.7 |
| 46               | -              | 8.9 | 73               | 3.7            | 7.6 |
| 47               | -              | 8.8 | 74               | 3.8            | 7.6 |
| 48               | -              | 8.8 | 75               | 4.0            | 7.5 |
| 49               | -              | 8.7 | 76               | 4.1            | 7.5 |
| 50               | -              | 8.7 | 77               | 4.2            | 7.4 |
| 51               | -              | 8.6 | 78               | 4.4            | 7.4 |
| 52               | -              | 8.6 | 79               | 4.5            | 7.3 |
| 53               | -              | 8.5 | 80               | 4.7            | 7.3 |
| 54               | -              | 8.5 | 81               | 4.8            | 7.2 |
| 55               | -              | 8.5 | 82               | 4.9            | 7.2 |
| 56               | -              | 8.4 | 83               | 5.1            | 7.1 |
| 57               | -              | 8.4 | 84               | 5.2            | 7.1 |
| 58               | -              | 8.3 | 85               | 5.3            | 7.0 |
| 59               | -              | 8.3 | 86               | 5.5            | 7.0 |
| 60               | -              | 8.2 | 87               | 5.6            | 6.9 |
| 61               | 2.0            | 8.2 | 88               | 5.8            | 6.9 |
| 62               | 2.2            | 8.1 | 89               | 5.9            | 6.8 |
| 63               | 2.3            | 8.1 | 90               | 6.0            | 6.8 |
| 64               | 2.4            | 8.0 | 91               | 6.2            | 6.8 |
| 65               | 2.6            | 8.0 | 92               | 6.3            | 6.7 |
| 66               | 2.7            | 7.9 | 93               | 6.4            | -   |
| 67               | 2.9            | 7.9 | 94               | 6.6            | -   |
| 68               | 3.0            | 7.8 | 95               | -              | -   |

VOĽNOOBJEMOVÁ MIKROŠTRUKTÚRA AMORFNÝCH POLYMÉROV PRI  $T_g$ 

Josef Bartoš

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9,  
842 36 Bratislava

Štruktúra amorfneho stavu a podstata sklovitého prechodu sú centrálnymi problémami fyziky a chémie polymérov. Fenomén spočíva v solidifikácii kvapaliny do sklovitého stavu, ktorá nie je spojená so zmenou štruktúry, ale s dramatickou zmenou mobility častíc.

Jeden z pseudomolekulových prístupov k týmto problémom je založený na koncepcne jednoduchšej a intuitívnej prijateľnej predstave o vzťahu medzi tzv. voľným objemom a molekulovou mobilitou<sup>1</sup>. V poslednom období je možno z dôb života  $\tau_3$  a relatívnej intenzity  $I_3$  ortho- pozitronia z pozitronovej anihilačnej spektroskopie (PALS) priamo charakterizovať voľnoobjemovú mikroštruktúru pomocou strednej veľkosti voľnoobjemových entít  $v_h^2$  a frakčného voľného objemu  $f_h^3$ .

Analýza PALS dát pri konvenčných teplotách sklovitého prechodu  $T_g$ , napr. z DSC meraní, bola prevedená v sérii 13 amorfných polymérov, (diénové elastoméry, vinylové elastoméry a termoplasty, aromatické termoplasty) a odhalila empirické korelácie dané rovnicami:

$$\tau_{3g} = 4.13 \times 10^{-3} T_g + 0.736 \quad (1)$$

$$f_{hg} = 7.66 \times 10^{-4} T_g + 0.018 \quad (2)$$

Z rovn. (1) a (2) plynie, že väčší frakčný voľný objem pri vyššom  $T_g$  sa realizuje cez väčšie diery v rozmedzí od  $\bar{R} = 2.2 \text{ \AA}$  v cis-1,4-PBD po  $3.4 \text{ \AA}$  v TMPC. Trend úzko súvisí s chémiou polymérov tj. geometriou väzieb a flexibilitou reťazcov. Čím flexibilnejšie sú diénové a vinylové polyméry, tým efektívnejšie je uloženie ich reťazcov. Na druhej strane, u aromatických polymérov s dlhými rigidnými väzbami je usporiadanie reťazcov menej efektívne napriek vyššej flexibilitě v porovnaní s diénmi. Toto rezultuje vo väčšom frakčnom voľnom objeme tvoreného väčšími entitami.

Konečne, podľa strednej veľkosti dier pri  $T_g$  po normalizácii van der Waalsovým objemom monomérskej jednotky možno rozlíšiť 3 skupiny polymérov s  $\bar{V}_{hg}/V_{mon}^W \sim 1/2$  u polykarbonátov,  $\sim 3/4$  u diénov a  $\sim 1-2$  u vinylových polymérov. Toto naznačuje, že kritický pohybový mód zodpovedný za fenomén sklovatenia súvisí so segmentálnym pohybom spojeným s rotačnou reorientáciou štrukturálnej jednotky.

#### Literatúra:

1. Grest G.S., Cohen M.H. Adv. Chem. Phys. 48, 455 (1981)
2. Jean Y.C. Microchem. J. 42, 72 (1990)
3. Krištiak J., Bartoš J., Krištiaková K., Šauša O., Bandžuch P. Phys. Rev. B49, 6601 (1994)

VPLYVY FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH FAKTOROV NA VOĽNOOBJEMOVÉ  
POMERY V POLYMÉROCH

Josef Bartoš<sup>a</sup>, Jozef Krištiak<sup>b</sup>, Katarína Krištiaková<sup>b</sup>,  
Ondrej Šauša<sup>b</sup>, Peter Bandžuch<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav polymérov SAV, <sup>b</sup>Fyzikálny ústav SAV,  
Dúbravská cesta, 842 36 a 842 28 BRATISLAVA

Štruktúra amorfných polymérov a amorfnej fázy semikryštalinických polymérov patrí k dlhodobému riešenému problému polymérnej vedy. Jeden z užitočných prístupov k pochopeniu vlastností neusporiadaných systémov je založený na voľnoobjemovej koncepcii<sup>1</sup>. Pozitronová anihilačná spektroskópia (PALS) umožňuje v súčasnosti z meraní dôb života  $\overline{\tau}_3$  a relatívnej intenzity  $I_3$  orto-pozitronia určiť voľnoobjemové charakteristiky ako sú stredná veľkosť dier<sup>2</sup>, frakčný voľný objem a stredná koncentrácia dier<sup>3</sup> ako aj veľkostná distribúcia dier<sup>4</sup>.

V príspevku sú prezentované výsledky PALS štúdií modelových polymérnych systémov zameraných na vyšetrenie vplyvu rôznych fyzikálno-chemických faktorov na voľnoobjemovú mikroštruktúru:

- 1) vplyv reťazcovej dynamiky v amorfnom 1,4-cis-poly(butadién)e
- 2) vplyv takticity reťazcov na príklade porovnavacieho štúdia amorfného ataktického a semikryštalinického izotaktického poly(propylén)u
- 3) vplyv fyzikálnej modifikácie na polykarbonát

4) vplyv chemickej modifikácie na príklade porovnávacieho štúdia polykarbonátu a tetrametylpolykarbonátu. Získané výsledky majú značný dopad na pochopenie makroskopických mechanických ako aj transportných vlastností polymérov.

#### Literatúra:

1. Fox T.G., Flory P.J. Appl.Phys. 21, 581 (1951)
2. Jean Y.C. Microchem. J. 42, 72 (1990)
3. Krištiak J., Bartoš J., Krištiaková K., Šauša O., Bandžuch P.Phys. Rev. B49, 6601 (1994)
4. Gregory R.B. J.Appl.Phys. 70, 4665 (1991)

## ESR ŠTÚDIUM DĹŽENÝCH UHMW PE VLÁKIEN

Marta Klimová, Jozef Tiňo, Ivan Chodák

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 BRATISLAVA

Výskumu štruktúry a vlastností orientovaných polymérov sa venuje neustále značné úsilie v snahe odhaliť nežiaduce efekty súvisiace s prípravou polymérnych vlákien<sup>1,2</sup>. Popri konvenčných fyzikálno-chemických spektroskopických metódach štúdiá orientovaných polymérov sa objavilo niekoľko prác, ktoré sa týkali ESR spektroskopie, metódy založenej na charakteristikách ESR spektra počas zániku makroradikálov vo vysoko orientovaných HDPE, PP, PA-12, PETP<sup>3,4</sup>.

Cieľom tejto práce bolo využiť ESR metódu a metódu spinových sond na pozorovanie vplyvu dĺženia PE vlákien v rozmedzí pomeru dĺženia 22 až 53 na stabilitu alkylových radikálov generovaných gama žiarením pomocou <sup>60</sup>Co zdroja celkovou radiačnou dávkou 8 kGy vo vákuu pri teplote 195 K. Chovanie sa stabilných nitroxylových radikálov TEMPO sondy po homogénnom nadifundovaní do vlákien bolo vyjadrené pomocou teplotného parametra  $T_{50G}$  a rotačných korelačných časov  $T_R$ . Obidva parametre veľmi citlivo odrážajú bezprostredne lokálne okolie spinovej sondy.

Na interpretáciu výsledkov týkajúcich sa orientovaných UHMW PE vlákien bola prijatá idea existencie soft domén pozorovaných v záverečných krokoch procesu dĺženia. Uvažujúc hodnoty teplotného parametra  $T_{50G}$  sme pozorovali s narastajúcim pomerom dĺženia PE vlákien zvýšenie pohyblivosti spinovej sondy TEMPO;  $T_{50G}(4) < T_{50G}(1)$ .

Tab.1. Charakterizácia PE vlákien.

| vzorka | pomer   | modul | pevnosť v ťahu | napätie pretrhnutím |
|--------|---------|-------|----------------|---------------------|
| č.     | dĺženia | (GPa) | (GPa)          | %                   |
| 1      | 22,5    | 38    | 1,7            | 5,7                 |
| 2      | 30,0    | 63    | 2,3            | 4,5                 |
| 3      | 37,5    | 86    | 2,8            | 3,9                 |
| 4      | 52,5    | 111   | 3,2            | 3,5                 |

Porovnaním  $\tau_R$ , korelačných časov rotácie spinovej sondy sa pozoroval pokles  $\tau_R$  so zvyšovaním pomeru dĺženia  $\tau_{R(1)} > \tau_{R(4)}$  t.j. rýchlejšia rotácia resp. menšia reštrikcia okolia vo viac dĺženom vlákne. S horeuvedenými sa ukázali konzistentné výsledky týkajúce sa makroradikálovej stability alkylových radikálov po gama ožiarení PE vlákien. Pozorovali sme zvyšovanie ich rýchlosti zániku so zvyšovaním pomeru dĺženia. Pozorovanie potvrdzuje tvorbu nezanedbateľnej škály defektných štruktúr, vrátane voľných radikálov, ktoré môžu následne ovplyvňovať reaktivitu generovných radikálov.

Tento výskum bol financovaný GA pre vedu SR (GAS 2 134 394).

#### Literatúra:

1. V.A.Bershtein: Int.J.Polymer.Mater. 22, 167,(1993).
2. N.A.J.M. Van Aerle: Makromol.Chemie 189, 1253 (1988).
3. J.Becht: Angew.Makromol.Chem. 18, 81 (1971).
4. G.Capaccio: Polymer 18, 967 (1977).

VOĽNOOBJEMOVÁ MIKROŠTRUKTÚRA A REORIENTÁCIA SPINOVÝCH SOND  
V 1,4-CIS-POLY(BUTADIÉN)E

Marta Klimová<sup>a</sup>, Josef Bartoš<sup>a</sup>, Jozef Lustoň<sup>a</sup>,  
Katarína Krištiaková<sup>b</sup>, Ondrej Šauša<sup>b</sup>, Jozef Krištiak<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav polymérov SAV, <sup>b</sup> Fyzikálny ústav SAV,  
Dúbravská cesta, 842 36 a 842 28 BRATISLAVA.

Jedným zo stále aktuálnych problémov v oblasti transportných vlastností malých molekúl v kondenzovaných médiach je štúdium mechanizmu rotačnej reorientácie a jej súvisu s translačnou difúziou. Vhodnými modelovými molekulami sú tzv. spinové sondy t.j. stabilné radikály na báze nitroxylov, ktoré sú merateľné ESR metódou. Aspekt mechanizmu rotačnej reorientácie možno vyšetriť pomocou veľkostného vplyvu t.j. závislosti spektrálnych parametrov sond od ich objemu alebo/a hmotnosti<sup>1,2</sup>. Na druhej strane, ESR charakteristiky sú často interpretované pomocou voľnoobjemového modelu<sup>3-5</sup>.

Cieľom tohto príspevku je prezentovať výsledky kombinovaného voľnoobjemovo-mikroštruktúrneho a dynamickeho štúdia série spinových sond v 1,4-cis-poly(butadién)e za použitia pozitronovej anihilačnej spektroskopie (PALS) a elektrónovej spinovej rezonancie (ESR). Zistilo sa, že teplotný parameter  $T_{50G}$  ako aj korelačné časy  $T_R$  vykazujú saturačnú tendenciu od istého objemu sondy. Táto tendencia úzko koreluje s voľnoobjemovými distribučnými charakte-

ristikami polymérnej matrice pri príslušných  $T_{50G}$  hodnotách: menšie sondy vykazujúce relatívne silnú  $T_{50G}$  ( $v_p$ ) závislosť spadajú medzi limity voľnoobjemovej distribučnej funkcie  $g(V)$ , zatiaľ čo väčšie sondy ležia na hornej hranici alebo nad ňou. Tieto zistenia naznačujú potenciálny pohybový mechanizmus sond: rotačno-translačný v prípade malých sond, zatiaľ čo u veľkých sond ide jednoznačne o čistú rotačnú difúziu. Porovnanie relaxačných časov tzv. pomalého segmentálneho pohybu z QENS s korelačnými časmi sond v oblasti rýchlej reorientácie a následná aplikácia voľnoobjemového modelu vedú k odhadu veľkosti kinetických jednotiek reťazcov o 3-4 monomérnych jednotkách, ktorá slabo závisí od veľkosti spinových sond.

#### Literatúra:

1. Törmälä P. J. *Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.* C17, 297 (1979)
2. Barashkova I.I., Kovarskii A.L., Vasserman A.M. *Vysokomol. Sojed.* A24, 91 (1982)
3. Kusumoto N., Sano S., Zaitse N., Motozato Y. *Polymer* 17, 448 (1976)
4. Bullock A.T., Cameron G.G., Miles I.S. *Polymer* 23, 1536 (1982)
5. Bartoš J., Hloušková Z. *Polymer* 34, 4570 (1993).

# TESTOVÁNÍ EFEKTU VSTUPNÍCH OKEN KŘEMÍKOVÝCH DETEKTORŮ IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ

Josef Kopešťanský, Richard Tykva, Stanislav Staněk  
Ústav organické chemie a biochemie AV ČR,  
Flemingovo nám. 2, CZ - 166 10 Praha 6.

The SIMS method and the technique of tilting the detector surface with respect to an incident alpha-particle beam were used to analyze the input window of nuclear radiation surface-barrier detector. The fluxes of various particles ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ ,  $^{12}C^+$ ,  $^{14}N^+$  and  $^{16}O^+$ ) in a linear accelerator also were used in the window studying.

Křemíkové detektory ionizujícího záření<sup>1,2</sup> jsou široce aplikovány v různých oblastech vědy a techniky, na příklad při stopovacích pracích s látkami značenými radionuklidy, ve spektrometrii nabitých částic, při monitorování radonu, v kosmickém výzkumu a v řadě dalších oborů. Jejich významnou charakteristikou je vstupní okno<sup>3-5</sup> tj. vrstva, v níž při průchodu částic dochází k nežádoucím ztrátám energie. Ta se následně projeví v měřeném energetickém spektru posunem odpovídajících napěťových pík směrem k nižším hodnotám.

Předmětem tohoto příspěvku je testování vstupních ("předních") a u průletové verze i výstupních ("zadních") oken u křemíkových detektorů ionizujícího záření s povrchovou bariérou (SBSD). Byl sledován vliv parametrů základního materiálu a modifikované technologické přípravy<sup>3</sup> na velikost a homogenitu oken. Využito bylo metod SIMS, RBS a techniky různého úhlu dopadu svazku částic alfa  $^{241}Am$  na

citlivou oblast detektoru<sup>5</sup>. Hodnoty oken získané pomocí částic alfa byly korelovány s výsledky získanými při registraci svazků částic  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ ,  $^{12}C^+$ ,  $^{14}N^+$  a  $^{16}O^+$  s energiemi 30 - 250 keV na lineárním urychlovači. Byla prokázána závislost velikostí oken senzorů na parametrech výchozího polovodičového materiálu, na způsobu vlastní technologické přípravy a na typu a energii nabitých částic. Dále bylo zjištěno, že velikost oken se zvyšuje s rostoucím měrným odporem Si(111) materiálu, klesá s rostoucí dobou života minoritních nosičů proudu a s rostoucím napětím na detektoru. Velikostí vstupních oken u SBSD se pohybovaly od 14.7 do 34.6 keV, přičemž nárůst hodnot byl způsoben nárůstem resistivity Si v odpovídajícím intervalu 3.5 - 25 k $\Omega$ .cm.

#### LITERATURA

1. G.F.Knoll: Radiation Detection and Measurement, J.Wiley & Sons, New York 1979.
2. R.Tykva : Stanovení rovinného rozložení radioindikátorů beta v organických systémech křemíkovým detektorem, Doktorská dizertační práce, ÚOCHB ČSAV Praha, 1987.
3. J.Kopešťanský, R.Tykva, S.Staněk : Progress Surface.Sci. 35 , 215 (1990); J.Kopešťanský, R.Tykva : Senzor 2 , 17 ( 1994 );
4. I.Debusschere, E.Bronckaers, C.Claeys, G.Declerck : Nucl. Instrum.Method.Phys.Res. A273, 636 (1988)
5. T.Maisch, R.Günzler, M.Weiser, S.Kalbitzer, W.Welser, J.Kemmer : Nucl.Instrum.Method.Phys.Res. A228, 19 (1990);

EXPANSIBILITY OF POLYMERIC FOILS IN ORGANIC LIQUIDS

Lidmila Bartovská<sup>a</sup>, Tomáš Bartovský<sup>b</sup>, Marie Šišková<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology,

<sup>b</sup> Department of Physics and Measurement, Institute of Chemical Technology,  
Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

A new method for measuring the changes in dimensions of polymeric foil immersed into the pure organic solvents or their mixtures was developed. The device is using the photoelectric scanning to follow the trend of the foil dimensions simultaneously in the  $x$  and  $y$  directions. The results are registered by PC. The test measurements were made on systems polyethylene - hydrocarbons and polyethylene - alcohols.

## MODIFICATION OF POLYETHYLENE RECYCLING

Zenon Tartakowski<sup>a</sup>, Ivan Hudec<sup>b</sup>

a/ Department of Material Engineering, Technical University of Szczecin, Al. Piastow 17, 70310 Szczecin, Poland

b/ Department of Plastics and Rubber, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Thermoplastics are used in a wide range, especially in manufacturing of sidetrip containers what leads to manage these appeared waste. On account of specific properties of the packing materials (sterility) the after-usage recyclates from these materials can not be used in the production of packages.

From the plastics which are often use in the packages, the PE, PET and PA/PE composite are especially interesting. These materials were recycled and next, the composites are performed and tested in the frame of researching project. All examinations were performed in the Institute of Materials Engineering on the Technical University of Szczecin with STU Bratislava cooperation.

Thus researching works lead to obtain by modification of the recyclates a new construction materials which posses a special properties.

The basic aim of examination is to improve properties of the polyethylene recycle by:

- modification of PE/PE recycle,
- modification of PA/PE recycle and fly ash extender.

The obtain composite by a physical modification of PE recycle should have better tensile strength, thermal, electrical and using properties. This investigation is continuation the

research works in the field of recycling thermoplastic plastics.

#### EXPERIMENTAL

The following materials for investigations were used:

- PE - recyclate based on mixture of LDPE and HDPE,
- PA/PE - recyclate from the multilayer films according to our own technology,
- PE + filler in the form of fly ash.

The composites were prepared by extrusion moulding on a single-screw extruder with using a proper mixing head. The composites were granulated and next the samples from granulates for investigations were formed (according to ISO).

The basic physical, thermal and electrical properties of the composites were tested according to ISO norm. The component distribution in the polymer matrix was determined by microscopic measurements.

#### RESULTS OF INVESTIGATION

The influence of components content on the processing, mechanical, thermal and electrical properties of the composites was determined. Results of examinations are summarized in table 1.

Table 1. The influence of polyethylene content on a properties of composites PA/PE

| PE content, wt %           | 0    | 10   | 25    | 35   | 50    | 60    | 75    | 100  |
|----------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| Tensile strength, MPa      | 11,6 | 12,0 | 12,25 | 14,5 | 16,75 | 16,12 | 15,75 |      |
| Elongation $\Delta l$ , mm | 80,0 | 70,0 | 28,5  | 41,0 | 110,0 | 85,7  | 77,1  | 87,9 |
| Hardness HB, MPa           | 13,1 | 13,0 | 12,5  | 12,3 | 12,2  | 11,5  | 11,3  | 10,8 |
| Resistivity, kV/mm         | 30,2 | 31,3 | 32,3  | 33,3 | 36,4  | 39,4  | 41,3  | 43,7 |

The performed examination shown that PE recyclate modified by PA/PE recyclate reveals that composites properties compared with pure recyclate are considerably improved. An increasing of composite hardness may be obtained in modification of composite by filler as the fly ash form. Positive effect of modification is improving of electrical properties what allow to extend a range of composite usage in the future.

#### CONCLUSIONS

The obtained results confirmed the purposefulness of the examination. Properties of the composite materials allow to think that it can be used in different products. The essential advantage is using the waste material in the composite what leads to decreasing of resulting waste. For this reason the investigations concerning to plastic recycling are still performed.

# MENNÝ REGISTER

|                   |                                                      |               |                                                      |
|-------------------|------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| ABUDEAB F.N.      | G-PO1                                                | CVENGROŠ J.   | C-P17, C-PO5                                         |
| ADAMČÍK V.        | C-PO6                                                | ČÁRSKY J.     | D-PL1,D-P1                                           |
| ADAMČÍKOVÁ Ľ.     | C-P5                                                 | ČECH R.       | G-KZ3                                                |
| AMLER E.          | C-PO19                                               | ČELKOVÁ A.    | G-PO3                                                |
| AUGUSTÍN J.       | E-PL7, F-PO9, F-PO14                                 | ČEPPAN M.     | C-P21, C-PO3                                         |
| AUXTOVÁ Ľ.        | G-PO4                                                | ČÍPELOVÁ Ľ.   | E-KZ17                                               |
| BALÁŽ Š.          | F-PO2                                                | ČIZNÁR P.     | F-PL4                                                |
| BALDRIAN P.       | F-P3, F-PO5                                          | ČÍŽEK J.      | F-P6                                                 |
| BANDŽUCH P.       | H-PO14                                               | DANEČKOVÁ T.  | F-PL1                                                |
| BARTOŇ J.         | H-PL2                                                | DANIŠOVÁ C.   | E-PO1                                                |
| BARTOVSKÁ L.      | C-PO31, H-PO18                                       | DAŇO M.       | E-KZ6                                                |
| BARTOVSKÝ T.      | C-PO31, H-PO18                                       | DANAČÍKOVÁ E. | G-KZ7                                                |
| BARTOŠ J.         | H-PO13,H-PO14,H-PO16                                 | DEGRAND CH.   | C-P11                                                |
| BAXA S.           | E-PO1                                                | DERCOVÁ K.    | F-PO2                                                |
| BEDNÁRIKOVÁ A.    | E-KZ13                                               | DOBIAŠOVÁ L.  | F-PO8                                                |
| BEKÁREK V.        | C-PO18                                               | DOROCIAK F.   | F-P15                                                |
| BELANOVÁ A.       | H-KZ8                                                | DRDÁK M.      | E-PL3, E-PL4, E-KZ4, E-KZ7<br>E-KZ15, E-KZ18, E-KZ19 |
| BEŇO A.           | D-PL1                                                | DUBOVSKÝ O.   | F-PO8                                                |
| BENEŠ P.          | G-PL1, G-KZ4, G-PO12                                 | DŽUBAS F.     | H-KZ11                                               |
| BENKO J.          | C-P20                                                | DUCHÁČEK V.   | H-PL3                                                |
| BEREK D.          | H-PL5                                                | ĎUREC F.      | G-PO4                                                |
| BERKA A.          | F-P1                                                 | ERENTOVÁ K.   | C-P25, C-PO6                                         |
| BERNARD C.        | C-P11                                                | FARGAŠOVÁ A.  | F-PL2, F-PO17                                        |
| BERNÁSOVSKÁ K.    | F-P1, F-P13                                          | FARKAŠ P.     | E-PO4                                                |
| BERNÁT J.         | K-PO3                                                | FIALA R.      | C-PO3                                                |
| BILAČIČ M.        | G-PO2                                                | FIEDLEROVÁ A. | H-PO8, I-P4                                          |
| BISKUPIČ S.       | C-PO1,C-PO2,C-PO23,C-PO24,C-PO27                     | FIEDLEROVÁ V. | E-PO2                                                |
| BLAZSEK M.        | G-PO4                                                | FISCHER O.    | B-PO9, C-P1                                          |
| BLAZSEKOVÁ M.     | G-PO4                                                | FISCHEROVÁ E. | C-P1                                                 |
| BLAŽKOVÁ A.       | C-P21, C-P02, C-PO3, C-PO25                          | FOLTÍNOVÁ J.  | F-P12                                                |
| BLEHA T.          | H-PL4                                                | FUNDÁREK R.   | D-P5,D-P7                                            |
| BÖHME F.          | H-PO6                                                | GABRIEL J.    | E-PO7, F-P3, F-PO5                                   |
| BOROŠOVÁ E.       | C-PO3                                                | GAJDOŠOVÁ J.  | F-P15                                                |
| BORSIG E.         | H-PO8, H-PO9, I-P4                                   | GÁLOVÁ M.     | A-P34, C-PO15                                        |
| BOŠKOVÁ V.        | F-PO7                                                | GOSMAN A.     | G-KZ1                                                |
| BRANDŠTETEROVÁ E. | E-KZ13                                               | GETOFF N.     | G-PO2                                                |
| BREZA M.          | C-PO25                                               | GERHART P.    | G-PO3                                                |
| BREZOVÁ V.        | C-P21, C-P25, C-PO2, C-PO3<br>C-PO23, C-PO24, C-PO25 | GERŠI P.      | C-PO7                                                |
| BRODSKÁ Š.        | C-PO21                                               | GOMBALA E.    | G-PO4                                                |
| BROŽEK V.         | F-P10                                                | GRANČÍČOVÁ J. | C-PO8                                                |
| BRUTOVSKÝ M.      | C-PO4, C-PO12                                        | GREIF G.      | E-KZ7                                                |
| BUDAY M.          | F-PO15                                               | GREIFOVÁ M.   | E-KZ7                                                |
| BUŠANYOVÁ K.      | E-KZ6                                                | GREKSÁKOVÁ O. | C-PO20                                               |
| CEJPEK K.         | E-KZ9                                                | HAJDUCH M.    | G-PO5                                                |
| CIFRA P.          | H-PL4                                                | HAJŠELOVÁ M.  | E-KZ4                                                |
| CIMR M.           | C-P19                                                | HAĽAMA D.     | E-PO10                                               |

|                 |                                  |                 |                                                                       |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| HANDLÍŘOVA M.   | C-PO9                            | KAPELLEROVÁ A.  | F-P12                                                                 |
| HANZEL R.       | G-PO13                           | KAROVIČOVÁ J.   | E-KZ18                                                                |
| HARICHOVÁ J.    | F-PO14                           | KARPENKO V.     | C-PO10, D-P8                                                          |
| HATALA J.       | F-P4                             | KASPRZYK H.     | H-PO12                                                                |
| HAVLÍČEK D.     | F-PO8                            | KAYSEROVÁ H.    | F-PL4                                                                 |
| HAVLÍNOVÁ B.    | C-PO2                            | KINTLEROVÁ A.   | E-KZ3                                                                 |
| HAVRÁNEK E.     | F-P17                            | KLADKOVÁ D.     | C-PO4                                                                 |
| HERRMANN E.     | G-PO8                            | KLÁSEK A.       | H-KZ6                                                                 |
| HEŘMANOVÁ D.    | D-PL1, D-P1, D-P7                | KLEIN E.        | C-PO13                                                                |
| HÍVEŠ J.        | B-P23, C-P12                     | KLEMENT R.      | C-P24                                                                 |
| HLADIKOVÁ V.    | F-P15                            | KLIČKA R.       | C-PO11                                                                |
| HOFFMAN J.      | F-PO10                           | KLÍMA J.        | C-P11, K-PO19                                                         |
| HOLBA V.        | C-P2                             | KLIMOVÁ M.      | I-P4, H-PO15, H-PO16                                                  |
| HOLASOVÁ M.     | E-PO2                            | KLISKÝ V.       | G-KZ5                                                                 |
| HOLÉCZYOVÁ G.   | F-P2, F-P13                      | KLOPPER W.      | C-P18                                                                 |
| HOLUB R.        | C-P19                            | KODÍČEK M.      | C-PO10                                                                |
| HORÁK J.        | PL 2, D-P4                       | KOKTA B.V.      | H-PL1                                                                 |
| HORINOVÁ L.     | H-PO4, H-PO5                     | KOLESÁROVÁ E.   | E-KZ17                                                                |
| HOZZOVÁ M.      | E-KZ19                           | KOMÁREK K.      | F-PO10                                                                |
| HRABOVSKÁ J.    | C-PO14, F-PO16                   | KÓNOVÁ J.       | F-PO11                                                                |
| HRABOVSKÝ M.    | F-P10                            | KOPECKÝ F.      | C-PO20                                                                |
| HRČKOVÁ L.      | H-PO9                            | KOPECKÝ V.      | F-P10                                                                 |
| HRDLOVIČ P.     | H-PO4, H-PO5, K-KZ2              | KOPUNEC R.      | G-KZ3, G-PO1                                                          |
| HREHOVČÍKOVÁ A. | C-PO12                           | KOREŇ I.        | C-P14                                                                 |
| HRUŠKOVÍČ I.    | F-PL4                            | KOPEŠTANSKÝ J.  | H-PO17                                                                |
| HUDEC J.        | H-PO19                           | KÓSA CS.        | H-PO1                                                                 |
| HURTOVÁ S.      | E-PL5, E-KZ1                     | KOŠINA S.       | H-KZ2                                                                 |
| HYBENOVÁ E.     | E-KZ19                           | KOŠTURIÁK A.    | A-PO49, A-PO55, A-PO56, A-PO57, A-PO5<br>A-P11, C-PO4, C-PO12, C-PO22 |
| HYNNE F.        | C-P4                             | KOŠTURIÁKOVÁ E. | F-PO12                                                                |
| CHMELA Š.       | H-PO4, H-PO5                     | KOVÁČ M.        | E-PL2, E-KZ3, E-KZ8, E-PO1, E-PO4                                     |
| CHRÁSTOVÁ V.    | H-KZ3, H-PO7                     | KOVAŘÍK P.      | C-P16, C-PO13                                                         |
| CHODÁK I.       | H-PO10, H-PO15                   | KOZÁNKOVÁ J.    | E-PO10                                                                |
| CHORVÁTH I.     | H-PL6                            | KRÁČOVÁ A.      | E-KZ6                                                                 |
| CHUCHVALEC P.   | C-PO32                           | KREJČÍ N.       | H-KZ3, H-PO7                                                          |
| INFANZÓN A.     | C-PO10                           | KRENŽELOK M.    | F-P3                                                                  |
| JANKE A.        | H-PO8                            | KRET J.         | F-PO11                                                                |
| JAHŇATEK L.     | G-PO6                            | KRIŠ J.         | H-KZ8, F-P8                                                           |
| JANAČKOVÁ L.    | C-PO10, H-KZ11                   | KRIŠTIÁK J.     | H-PO14, H-PO16                                                        |
| JANČO M.        | H-PL5                            | KRIŠTIÁKOVÁ K.  | H-PO14, H-PO16                                                        |
| JANDL J.        | G-KZ2                            | KRKOŠKOVÁ B.    | E-KZ14                                                                |
| JANIGOVÁ I.     | H-KZ4                            | KUBALEC P.      | A-P18, E-KZ13                                                         |
| JEŽÍKOVÁ M.     | G-PO9                            | KUBÁTOVÁ A.     | F-PO3                                                                 |
| JOHN J.         | G-KZ7                            | KUDLIČKA E.     | D-P2                                                                  |
| JURČIŠINOVÁ Z.  | H-PO6                            | KUCHTA M.       | F-P14                                                                 |
| KAFKA S.        | H-KZ6                            | KUCHTOVÁ N.     | F-P14                                                                 |
| KALENDA P.      | H-KZ5                            | KULA P.         | F-P5                                                                  |
| KALENDOVÁ A.    | F-PO13, H-KZ5                    | KURUC J.        | G-PL3, G-KZ3, G-PO2, G-PO6                                            |
| KALOFOROV N.    | H-KZ8, H-KZ9, H-KZ10, F-P8, F-P7 |                 |                                                                       |

|                |                              |                 |                       |
|----------------|------------------------------|-----------------|-----------------------|
| LACHMAN J.     | E-KZ5                        | MOTL A.         | G-KZ7                 |
| LAPČÍK Jr. Ľ.  | C-PO14, F-PO16, C-PO25       | MRÁZ I.         | E-KZ15, E-KZ16        |
| LAPČÍK st. Ľ.  | F-PO16, C-PO25               | MROVĚC M.       | C-P7                  |
| LASOVSKÝ J.    | C-PO11                       | MÚČKA V.        | G-KZ5                 |
| LATH D.        | H-KZ1                        | MULIDRAŇ M.     | E-PL4                 |
| LATHOVÁ E.     | H-KZ1                        | MUNCNEROVÁ D.   | E-PL7                 |
| LAZÁR M.       | H-KZ4, H-PO8, H-PO9          | NAGY A.         | C-P4                  |
| LEITNER J.     | B-PO25, C-P7, C-PO32         | NAMER J.        | H-KZ8                 |
| LEŠKO J.       | A-PO9, E-KZ2, K-KZ10         | NAVRÁTIL O.     | G-KZ6, G-PO8          |
| LEŠKO JU.      | F-PO11                       | NAVRÁTILOVA Z.  | F-P5                  |
| LICHVÁR I.     | E-PO10                       | NERUD F.        | F-PO7                 |
| LIPTÁKOVÁ G.   | C-PO9, F-PO9                 | NEUWIERTOVÁ O.  | E-PO8                 |
| LISÝ J.M.      | C-P9                         | NEVĚČNÁ T.      | C-PO18                |
| LONGAUEROVÁ D. | E-PO10                       | NOGA J.         | C-P18                 |
| LOUB J.        | PL 3                         | NOVÁK IGOR      | H-PO10, H-PO11        |
| LOVLAND J.     | C-PO33                       | NOVÁK IVAN      | A-PO3, A-PO4, G-PO10  |
| LUBEC G.       | F-P12                        | NOVÁK M.        | F-P10                 |
| LUKÁČ I.       | H-PO1                        | OBŠIL T.        | C-PO19                |
| LUSTOŇ J.      | H-PO6, H-PO16, H-KZ7         | OLEXOVÁ A.      | C-PO16                |
| LUTIŠAN J.     | C-P17                        | OMASTOVÁ M.     | H-KZ2                 |
| LUX L.         | A-P34, C-PO15                | ONDRIŠ K.       | C-PO23                |
| MACÁŠEK F.     | G-KZ3, G-PO3, G-PO5          | ORECHOVSKÁ J.   | G-PO10                |
| MAČÁKOVÁ S.    | F-P4                         | OREMUSOVÁ J.    | C-PO20, C-PO26, K-KZ3 |
| MACH P.        | C-P14                        | PAPEŽ V.        | C-PO21                |
| MACHÁČKOVÁ Ľ.  | E-KZ13                       | PAULEN A.       | E-KZ14                |
| MACHO V.       | F-PO12, K-PL8, K-PO8, K-PO23 | PAULENOVÁ A.    | G-PO9                 |
| MALDAS D.      | H-PL1                        | PAVLATH A.E.    | E-PL1, E-PL6          |
| MALÍK F.       | E-KZ2                        | PAVLÍČEK Z.     | I-P12, C-PO19         |
| MÁRIÁSSYOVÁ M. | E-KZ3                        | PAVLINEC J.     | H-KZ2, H-KZ4          |
| MĀSIAR H.      | H-KZ9, F-P7                  | PAVLŮ L.        | E-PO7                 |
| MASLOWSKI B.   | E-PO5                        | PELIKÁN P.      | C-P23, C-P24          |
| MAŠEK I.       | F-P11                        | PETRÁŠOVÁ B.    | F-P14                 |
| MAŠKOVÁ E.     | E-PO2                        | PETRIÁKOVÁ F.   | F-P2, F-P13           |
| MÁTEL Ľ.       | G-KZ3, G-PO6, G-PO7          | PIONTECK J.     | H-KZ2, H-PO9, H-PO8   |
| MATOUŠEK J.    | F-PL3, F-P11, F-P16          | PIVEC V.        | E-KZ5                 |
| MATUCHA M.     | F-PO4, F-PO3                 | PITTHARD V.     | F-PO10                |
| MAZÚR M.       | C-P24                        | PLIEŠOVSKÁ N.   | F-P4                  |
| MELICHERČÍK M. | C-PO16                       | PODHÁJECKÝ P.   | C-PO21                |
| MELICHOVÁ Z.   | C-PO16                       | POKORNÝ A.G.    | D-P6                  |
| MEYER E.       | H-PO8                        | POLAKOVIČ J.    | C-P13                 |
| MICANKO J.     | C-PO1                        | POLAKOVIČOVÁ J. | C-P13                 |
| MICOV M.       | C-PO17                       | POLAVKA J.      | C-PO22                |
| MIČAN J.       | F-P11                        | POLÍVKA Ľ.      | E-KZ17, E-KZ20, E-PO3 |
| MIKULÁŠKOVÁ B. | C-PO14, F-PO16               | POLONSKÝ J.     | E-KZ18                |
| MIKULAJ V.     | G-KZ3, G-PO11, G-PO13        | POMPE G.        | H-PO8                 |
| MIŠÍK V.       | C-PO23                       | PONEC R.        | C-P15                 |
| MIZERA J.      | G-KZ4                        | POSPÍŠIL M.     | G-KZ5                 |
| MOSZNER N.     | H-PO1                        | PRACHÁR V.      | F-PO1                 |

|                   |                                |                |                                |
|-------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
| PREKOPOVÁ         | G-PO7                          | STAŠKO A.      | C-P21,C-P25,C-PO2,C-PO6        |
| PŘIBIL R.         | F-PO8                          |                | C-PO23, C-PO24, C-PO25, C-PO27 |
| PROCHÁZKA J.      | B-PO31, G-KZ2                  | STAŠKOVÁ R.    | C-PO15, A-P34                  |
| PROKEŠ T.         | C-PO33                         | SURÝ J.        | G-KZ6                          |
| PROKS I.          | D-PL2                          | SVIČEKOVÁ M.   | F-P17                          |
| PROSZYK S.        | H-PO12                         | SÝKORA D.      | F-PO4                          |
| PRUGAR J.         | E-KZ11                         | SÝKORA J.      | C-P22                          |
| PRZYSIEZNA E.     | E-KZ10                         | SYSEL P.       | H-PO2, H-PO3                   |
| PULEC R.          | H-PO3                          | ŠAJBIDOR J.    | E-KZ2                          |
| RAJEC P.          | G-PL2,G-KZ3,G-PO6,G-PO9,G-PO10 | ŠAUŠA O.       | H-PO14, H-PO16                 |
| RAJNIAKOVÁ A.     | E-PL4                          | ŠEBESTA F.     | G-KZ7                          |
| RAPTA P.          | C-PO24                         | ŠEVČÍK J.      | A-P1, A-PO18, A-PO29, F-PO3    |
| REIFFOVÁ K.       | C-PO4                          | ŠEVČÍK P.      | C-P3                           |
| REICHRTOVÁ E.     | F-PL4, F-P15                   | ŠILHÁR S.      | E-KZ3, E-KZ20, E-PO1, E-PO3    |
| REICHSTÄDTER L.   | C-P1                           | ŠIMEKOVÁ E.    | E-KZ15                         |
| ŘEZNÍČKOVÁ I.     | F-PO10                         | ŠIMON P.       | C-PO26, E-KZ16                 |
| RICHTEROVÁ V.     | D-P3                           | ŠINKOVÁ T.     | E-KZ8                          |
| RIMÁROVÁ K.       | F-P13                          | ŠIŠÁK V.       | H-KZ6                          |
| ROBERSON G.H.     | E-PL6                          | ŠIŠKA F.       | F-P4                           |
| ROMANČÍK V.       | F-PL1                          | ŠIŠKOVÁ M.     | C-PO31, H-PO18                 |
| ROUŠAR I.         | C-P12                          | ŠIŠMA R.       | C-PO32                         |
| RUŽIČKOVÁ A.      | E-KZ20                         | ŠTAMBERG K.    | G-PO12                         |
| RYCHLOVSKÝ P.     | F-P3                           | ŠTURDÍK E.     | E-PO6                          |
| RYSOVÁ J.         | E-PO2                          | ŠVAJGL O.      | C-P19                          |
| SÁDECKÁ J.        | A-PO4, E-PO33                  | ŠVEC A.        | G-KZ3                          |
| SALKOVÁ Z.        | E-KZ12                         | ŠVEC V.        | G-PO13                         |
| SALZ U.           | H-PO1                          | ŠVITEL J.      | E-PO6                          |
| SAMEC Z.          | C-PO21                         | TARTAKOWSKI Z. | H-PO19                         |
| SAMEK Z.          | E-KZ17, E-PO3                  | TESAŘOVÁ E.    | F-PO4                          |
| SAS D.            | G-KZ6                          | TIÑO J.        | C-P14, I-P4, H-PO15            |
| SEDOVÁ V.         | E-PO9                          | TOKÁROVÁ A.    | G-PO8                          |
| SEKRETÁR S.       | E-PL5, E-KZ1                   | TOMÁŠEK K.     | E-PO9                          |
| SHABAN I.S.       | G-PO11                         | TOMAJKA J.     | F-PO6                          |
| SCHMIDT Š.        | F-PL5, E-KZ1                   | TOMISKA J.     | C-P10                          |
| SCHULZE U.        | H-PO8, H-PO9                   | TOMKO J.       | D-PL1, D-P1                    |
| SILBER R.         | G-KZ5                          | TÓTH D.        | F-PO14                         |
| SKOPAL F.         | C-PO30                         | TREINDL L.     | C-PO16                         |
| SKRABKA-BLOTNICKA | E-KZ10                         | TROJAN M.      | F-PO13                         |
| SLÁDEK P.         | G-PO8                          | TYKVA R.       | H-PO17                         |
| SLÁVIK O.         | G-PO12                         | ŽAŽKÝ A.       | E-KZ12                         |
| SON N.H.          | H-PO7                          | UHER M.        | D-PL1                          |
| SORENSEN P.G.     | C-P4                           | UHEROVÁ R.     | E-KZ6                          |
| SOUČKOVÁ M.       | H-PL3                          | UHNÁK J.       | F-PO1                          |
| SÚČEKOVÁ M.       | F-P17                          | URBAN J.       | A-P28, C-P14, K-PO22           |
| SPIŠÁK B.         | F-P14                          | URSINOVÁ M.    | F-P15                          |
| SPRINZL M.        | PL 1                           | UVÍROVÁ K.     | G-KZ7                          |
| STANĚK S.         | H-PO17                         | VACA J.        | H-KZ11                         |

|                |                                      |
|----------------|--------------------------------------|
| VAJDOVÁ K.     | E-KZ16                               |
| VALENT I.      | B-PO40, B-PO41, C-P5                 |
| VALENTOVÁ E.   | E-KZ13                               |
| VALKO L.       | C-PO6, C-PO7, C-PO13, C-PO22, F-PO12 |
| VALKO M.       | C-P24                                |
| VAN VIET       | C-PO29                               |
| VAŇKOVÁ S.     | F-PO10                               |
| VAVRA J.       | C-P8                                 |
| VENINGEROVÁ M. | A-PO23, F-PO1                        |
| VĚKOVÁ J.      | E-PO7                                |
| VLAČIHOVÁ L.   | H-PO2                                |
| VOJTEKOVÁ M.   | C-PO20                               |
| VOLLÁROVÁ O.   | C-P20                                |
| VOLLEK V.      | E-PL7                                |
| VOŇKA P.       | C-PO33, F-P10                        |
| VAŇKOVÁ S.     | F-PO10                               |
| VOPÁLKA D.     | G-PO12                               |
| VOSÁHLO J.     | E-PO7, F-PO5                         |
| VOZŇÁKOVÁ Z.   | F-PO4                                |
| VRÁBEL I.      | C-PO6, C-PO25, C-PO27                |
| VRANA B.       | F-PO2                                |
| VRBANOVÁ A.    | F-PO14                               |
| VŘEŠTAL J.     | C-P10                                |
| WOLOSZYN J.    | E-KZ10                               |
| WONG D.S.W.    | E-PL6                                |
| WREMBEL M.     | H-PO12                               |
| WSOLOVÁ L.     | F-P15, F-P15                         |
| ZAFALÝ T.      | E-PO8                                |
| ZACHAŘ P.      | F-PO4                                |
| ZEMANOVÁ M.    | C-PO28                               |
| ZIMOVÁ I.      | E-PO8                                |
| ŽÁČEK L.       | F-P9                                 |
| ŽILÍNEK V.     | F-P12                                |
| ŽUŽIOVÁ A.     | B-PO43, C-PO29, L-PO29               |

Chemická zdravotná poisťovňa APOLLO úspešne a dynamicky rozvinula svoju činnosť. Potvrdila, že prosperita a stabilita jej zakladateľských spoločností - Slovnaftu Bratislava, Nafty Gbely a Matadoru Púchov - je dobrým základom pre rozvoj starostlivosti o zdravie v nových podmienkach trhovej ekonomiky.

Vo svojej činnosti CHZP APOLLO nadväzuje na dlhoročné dobré tradície starostlivosti svojich zriaďovateľov a ďalších zamestnávateľov o vlastných zamestnancov a ich rodinných príslušníkov. Poisťovňa APOLLO však svoje služby ponúka všetkým záujemcom - občanom Slovenskej republiky i cudzím štátnym príslušníkom, ktorí u nás trvale žijú alebo pracujú, bez rozdielu veku, sociálneho postavenia alebo profesijného zamerania: zamestnancom, podnikateľom, deťom, ženám v domácnosti, dôchodcom atď...

Od 1. apríla ponúka CHZP APOLLO všetkým svojim poistencom širokú paletu starostlivosti a služieb pod spoločným názvom PROGRAM APOLLO. Je zostavený v plnom súlade s podmienkami stanovenými zákonom o Liečebnom poriadku a ponúka prepracovaný systém preventívnej a liečebnej starostlivosti.

Zdravie človeka patrí v hierarchii hodnôt na najvyššiu priečku. Aj preto chcú pracovníci Chemickej zdravotnej poisťovne APOLLO urobiť maximum pre praktickú podporu zdravia svojich poistencov. Do vašej pozornosti odporúčam najmä naše nové služby, ktorými sme obohatili náš PROGRAM APOLLO.

MUDr. Vladimír Balogh  
generálny riaditeľ CHZP APOLLO



## PROGRAM APOLLO

- je komplexná ponuka služieb CHZP APOLLO. Naším poistencom ponúkame zdravotnú starostlivosť v rozsahu a za podmienok zaručených zákonom o Liečebnom poriadku a v zmysle Liečebného poriadku CHZP APOLLO:

- pravidelné, komplexné preventívne prehliadky všetkých druhov, vrátane úhrady nákladov závodnej preventívnej starostlivosti na základe podmienok zmluvne dohodnutých so zamestnávateľom,
- diferencovanú zdravotnú starostlivosť podľa veku, pohlavia, zdravotného stavu a pracovného zaťaženia,
- zvýšenú starostlivosť o ženy s umožnením sonografického vyšetrenia prsníkov v individuálne dohodnutých intervaloch u žien nad 35 rokov,
- poskytovanie multivitamínových preparátov bezplatným darcom krvi do výšky 150 Sk po každom odbere krvi, v maximálnej frekvencii jedenkrát za 3 mesiace u mužov a jedenkrát za 4 mesiace u žien,
- v indikovaných prípadoch úhradu nákladov zdravotnej starostlivosti počas rekondičných a rehabilitačných pobytov, s využitím rehabilitačných zariadení zriaďovateľov, iných zamestnávateľov (Vyhne, Belušké Slatiny, Šoporňa, Zemplínska šírava, Vinné) a iných zdravotníckych zariadení (Liečebno-rehabilitačný ústav Bystrá - Liptovský Ján, Liečebno-rehabilitačné odd. NSP v Sobrance, Kúpeľno-liečebný ústav Družba Bardejov, kúpele Rajecské Teplice, Bardejov, Dudince, Smrdáky),
- v indikovaných prípadoch úhradu nákladov ambulantnej rehabilitačnej starostlivosti pre deti a dôchodcov,
- v rámci programov zdravej rodiny úhradu nákladov zdravotnej starostlivosti členom rodiny v indikovaných prípadoch počas rodinných rekreácií,
- podieľanie sa na programoch plánovaného rodičovstva,
- plnú úhradu antikoncepčných prípravkov Cilest a Trinovum pre ženy nad 18 rokov,
- finančné zvýhodnenie pri excimerových laserových operáciách oka,
- úhradu nákladov určeného okruhu liečebných výkonov vykonávaných vo vybraných zdravotníckych zariadeniach pri lekárom indikovanej akupunktúre,
- sprístupnenie vybraných druhov zdravotníckych pomôcok,
- poradenstvo v zdravotnej a právnej oblasti a zvyšovanie zdravotného vedomia.



**benzinol a. s.**

## **Zber opotrebovaných olejov Benzinol a.s. Bratislava**

**Zber a výkup opotrebovaných mazacích olejov po celom území Slovenskej republiky vykonáva Benzinol a.s. Bratislava prostredníctvom siete obchodných závodov a na čerpacích staniciach.**

### **Obchodné závody Benzinol a.s.**

|                           |                      |                             |                      |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| <b>Bratislava-Rača</b>    | <b>07/28 37 07</b>   | <b>Stožok</b>               | <b>0855/95 62 70</b> |
| <b>Holíč</b>              | <b>0801/24 22</b>    | <b>Pozdišovce</b>           | <b>0946/230 31</b>   |
| <b>Klačany pri Trnave</b> | <b>0804/932 09</b>   | <b>Kapušany pri Prešove</b> | <b>091/941 67</b>    |
| <b>Nové Zámky</b>         | <b>0817/259 04</b>   | <b>Kežmarok</b>             | <b>0968/20 31</b>    |
| <b>Ružomberok</b>         | <b>0848/32 39 55</b> |                             |                      |

- **vykonávajú zber a výkup opotrebovaných ropných olejov od veľkospotrebiteľov i drobných zákazníkov na základe uzavretej kúpnej zmluvy, ktorú s Vami uzavrie každý odbytový závod**
- **vykonávajú prepravu opotrebovaných ropných olejov v súlade s platnou legislatívou**
- **informácie: Benzinol a.s., GR Bratislava, tel: 07/688 92**

**Opotrebovaný olej zo spaľovacích motorov a prevodoviek môžu motoristi odovzdať na niektorej zo 140 čerpacích staníc Benzinolu a.s.**

**Zberom opotrebovaných ropných olejov  
šetríme naše životné prostredie!**

Bayer AG, Leverkusen  
obchodní sekce - Anorganické průmyslové výrobky



nabízí:

**Speciální anorganické produkty**

- deriváty hydrazinu
- Zeolity, soly kyseliny křemičité, speciální plniva
- chlorační činidla
- extrakční činidla Baysolvex
- retardéry hoření Levagard
- sloučeniny bóru
- technické oxidy kovů

V nabídce jsou rovněž:

- anorganické pigmenty - Bayertitan, Bayferrox a další
- anorganické kyseliny a produkty elektrolýzy - mj. kys. fluorovodíková a její deriváty
- produkty silikonové chemie - pro 1K a 2K kaučuky, silikonové oleje, emulze a pryskyřice
- produkty pro smalty a keramiku
- skleněná vlákna

Kontaktní adresa:

Bayer AG, obchodní zastoupení  
Křižkova 9  
811 04 Bratislava

Ing. Josef Patrovský  
Anna Antalová

tel: 07/497 275, 496 214  
fax: 07/497 328

Bayer s.r.o.  
Kodaňská 46  
100 10 Praha 10 - Vršovice

Ing. Josef Patrovský  
Alena Junová

tel: 02/6715 4531, 6715 4544  
fax: 02/6731 0970

# BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION

Highest Quality Instrumentation and Support Services in the fields  
of Colloid Science, Particle Technology, and Laser Light Scattering

stands for

ABSOLUTE MEASUREMENTS

HIGH RESOLUTION

SIMPLE AND FAST

ON LINE

MULTIANGLE

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>BI-DCP</b>    | <p>Based on principles of photosedimentation in a disc centrifuge, the BI-DCP offers these exceptional features:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>☑ High resolution: Peaks as close as 10 % apart can be resolved</li><li>☑ Size range: 0.01 to 30 microns</li><li>☑ LIST and HOST method applicable in one instrument</li><li>☑ Advanced Data Presentation: menu driven software and database management</li><li>☑ Rugged and Reliable: suitable for use in plant or lab</li></ul> <p><b>The BI-DCP is the instrument of choice for detailed size distribution information.</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>BI-XDC</b>    | <p>Combining gravitational and centrifugal sedimentation means fast, accurate size distribution across the "one-micron" transition.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>☑ Scanning X-ray head for speed, results within 8 minutes</li><li>☑ X-ray detection for accuracy, no optical corrections needed, quantitative measurements</li><li>☑ Digitally controlled disk speed for reproducibility</li><li>☑ Merging centrifuge+gravity mode covers a broad size range (0.01 to 100 microns)</li></ul> <p><b>The BI-XDC is the ideal instrument for research, QC, QA and product formulation</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>BI-90Plus</b> | <p>The BI-90Plus uses scattered light to measure the size of submicron particles suspended in a liquid. Operates under Windows™ environment.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>☑ Simple &amp; Fast: fully automated, size distributions in 2 minutes</li><li>☑ Sample Quality Control: gives you an index of your sample quality</li><li>☑ Size range: 0.002 to 2 microns</li><li>☑ Light source: ultrastable 15 mW diode laser at 635 nm wavelength</li><li>☑ On-board computer: incorporate a full 486 computer with a 270 MB HD</li><li>☑ Add-on feature: pre-installed hardware for Zeta potential measurements</li><li>☑ Versatile: any colloidal particle suspended in any clear liquid</li></ul> <p><b>The BI-90Plus ist the instrument to choose for rapid and reproducible measurements.</b></p>                                                                                                      |
| <b>BI-FOQELS</b> | <p>The BI-FOQELS particle size analyzer allows on-line measurements to be made over a much more greater range of concentrations than standard Dynamic Light Scattering (DLS) interments. Operates under Windows™ environment.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>☑ Fiber optics: simplifies greatly the application of DLS to process control</li><li>☑ Concentrated samples: measurement possible from 0.001 to 40 vol% sample</li><li>☑ Suspension: any clear liquid</li><li>☑ Probe: inherently rugged glass fiber probe can be used in many hostile environments</li><li>☑ Sensing point: can be located at considerable distances from the control electronics</li><li>☑ Modularity: the modular design suits to individual requirements and budgets</li></ul> <p><b>The BI-FOQELS is sophisticated and powerful enough to be used by R&amp;D to study particle concentrations effects, QC and QA.</b></p> |



**tradícia kvality**



ponúka služby a zariadenia pre papierenský priemysel nasledujúcich firiem:

**TBA Instrument Systems GmbH, POB 17, A-2380 Perchtoldsdorf**

Zisťovanie a riešenie príčin technických ťažkostí pri výrobe a spracovaní papiera a lepenky.

Diagnosticke prístroje pre zisťovanie technického stavu papierenských i spracovateľských strojov a zariadení.

Know-how pri riešení technických problémov - lexikon  
TROUBLE SHOOTER, príručnou formou spísané všetky známe závady a problémy  
pri výrobe papiera, ich technický popis, metódy ich diagnostiky a spôsob odstránenia.  
Osemzväzková knižná forma a/alebo počítačový software.

**Erhardt + Leimer GmbH, Postfach 101540, D-86136 Augsburg**

Regulátory behu sita a plstencov SCHWARK®.

Regulátory napínania sít a plstencov SCHWARK®.

Regulátory behu dráhy paiera v spracovateľských strojoch.

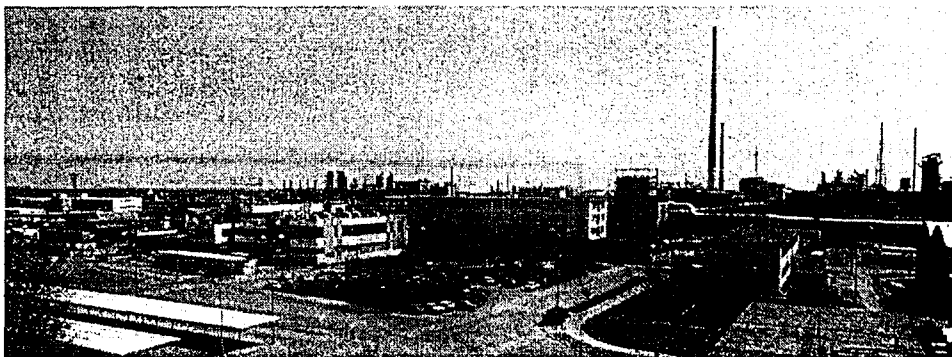
Snímače pretrhu dráhy papiera v papierenských a spracovateľských strojoch.

**Papeltec Overseas, Inc., P.O.Box N-10051 Nassau, Bahamas**

Zariadenie na rýchlu a bezodpadovú výmenu kotúčov na konci papierenských a spracovateľských strojov TUSA® IV. Garantuje zvýšenie výkonu stroja o 2% a úsporu 80 % odpadu vznikajúceho pri bežnej výmene kotúčov



**DUSLO**  
akciová spoločnosť



Chemický podnik **DUSLO** bol založený roku 1958. Koncom roka 1994 bol pretransformovaný na akciovú spoločnosť. V súčasnosti patrí **DUSLO**, a.s. k najväčším chemickým podnikom v strednej Európe. Objem predaja dosiahol roku 1994 hodnotu 156 mil. USD.

#### VÝROBNÝ PROGRAM:

##### 1. GUMÁRSKE CHEMIKÁLIE A MEDZIPRODUKTY

Inhibitory navulkanizácie CTP - typu sa radia svojou kvalitou ku svetovej špičke. Roku 1993 bol antioxidant DUSANTOX 86 ocenený Zlatou Inchebou '93. Gumárske chemikálie výrazne vplyvajú na kvalitu a vlastnosti pneumatík a výrobkov z technickej gúmy.

##### 2. PVAC - DISPERZIE A LEPIDLÁ DUVILAX

Zdravotne a ekologicky nezávadný výrobok so širokou paletou využitia v praxi: stavebníctvo, drevársky, papierenský, textilný a sklársky priemysel, výroba lepidiel.

##### 3. PRIEMYSELNÉ HNOJIVÁ A PESTICÍDY

Na výživu poľnohospodárskych plodín má náš podnik vo svojej ponuke kvapalnú aj tuhú priemyselnú hnojivú podľa výberu a potreby zákazníka, ako aj fungicídny prípravok NOVOZIR MN-80 na ich ochranu.

##### 4. HYDROXID HOREČNATÝ - DUHOR

Povrchovo upravený DUHOR C, ako retardér horenia plastov. Vyrába sa z domácej suroviny, vysokej chemickej čistoty. Samotný výrobok, ako aj produkty jeho rozkladu sú ekologicky nezávadné. DUHOR bol v roku 1994 ocenený Zlatou Inchebou.

#### AKTIVITY PODNIKU:

##### STAROSTLIVOSŤ O ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

**DUSLO**, a.s. má rozpracovaný ekologický program, ktorým chce v maximálnej miere potlačiť vplyv chemickej výroby na životné prostredie. Jednotlivé akcie sú termínovo rozpracované a zabezpečené v súlade s požiadavkami legislatívy vo všetkých zložkách životného prostredia.

##### SOCIÁLNY PROGRAM

V rámci sociálnej politiky poskytuje podnik svojim 3.200 zamestnancom možnosť stravovania v podnikovej jedálni s ponukou výberu jedál, vzdelávania vo vzdelávacom inštitúte; podnik má vlastnú polikliniku, na regeneráciu organizmu slúži nočné sanatórium v Šoporni. Podnik poskytuje finančný príspevok na dovolenku, ako aj 5 dní dodatkovej dovolenky.



**DUSLO**  
akciová spoločnosť

DUSLO  
akciová spoločnosť  
927 03 Šaľa  
Slovenská Republika

Tel.: ++42/706 80 1111  
++42/706 80 4507  
++42/706 80 3388

Fax: ++42/706 5643  
++42/706 80 3018  
Telex: 937 32



## Profesionálne meracie prístroje na:

- ☐ analýzu spalín  
°C, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, λ, qA, hPa, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>,  
ΔP!, m.s<sup>-1</sup>!, %RH!
- ☐ klimatizáciu  
°C, m.s<sup>-1</sup>, %RH, hPa
- ☐ analytiku vody  
fotometria, pH, mV, μS.cm<sup>-1</sup>, mS.cm<sup>-1</sup>, cm H<sub>2</sub>O
- ☐ iné veličiny  
Lux, dB, ot.min<sup>-1</sup>
- ☐ zber údajov  
°C, %RH, m.s<sup>-1</sup>, hPa, mA, V, Ω, Hz

Nová generácia ručných prístrojov:  
inteligentné, kompaktné, ľahké, lacné, jednoduchá  
obsluha

## VEGA

## Meranie

- ☐ výšky hladiny kvapalín a sypkých materiálov  
kontinuálne meranie a limitné spínače  
- 10 meracích prícipov
- ☐ tlaku v technologických procesoch  
plynných, kvapalných a sypkých materiálov
- ☐ registračné prístroje meracích hodnôt

MERANIE · ZBER ÚDAJOV  
DOKUMENTÁCIA · SPRACOVANIE  
ISO 9001



Elfa, s.r.o.  
Letná 9  
042 00 Košice  
Tel./fax: 095/ 53839, 53200,  
53202

výhradné obchodné zastúpenie  
poradenstvo, predaj, servis  
Žiadajte informácie už dnes!

## PRÍSTROJOVÉ VYBAVENIE PRE VAŠE LABORATÓRIUM

DIONEX

CECIL

DUPONT-SORVALL

POLITAL ELETTRONICA

FASTER

ORION

CHEMINST

GILSON

MITSUBISHI KASEI

HAMILTON

LABCONCO

KONE

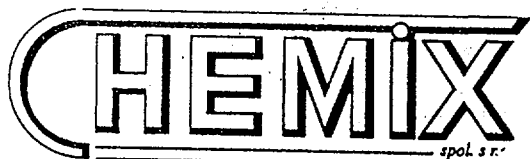
LABLINE

*pipety, mikrostriekačky, dávkovače, dilutory, autosamplery,  
automatická predseparácia vzoriek- ASPEC, ASTED,  
HPLC, LC, SFC, SFE, iónové chromatografy, kapilárna elektroforéza,  
UV/VIS spektrofotometre, AAS, analyzátory síry, dusíka,  
analyzátory celkového obsahu organických halogénov (TOX, AOX, POX, EOX),  
titrátory, pH-metre, konduktometre, prístroje na meranie rozpusteného kyslíka,  
repačky, miešačky, sušičky, muflové pece, chladničky, vodné kúpele, inkubátory,  
laboratórne systémy na čistenie (dočisťovanie) vody,  
laminárne boxy, biochemické analyzátory, ...*

*Ak máte záujem o niektoré z uvedených výrobkov,  
radi Vám poskytneme ďalšie informácie.*

Ing. Roman R E P Á Š , V. Clementisa 46, 917 01 TRNAVA , tel/fax : 0805/43877

CHEMINST spol s r.o., Na výstupe 8 , 147 00 PRAHA 4 , tel/fax : 02/4728458  
CHEMINST Ges.m.b.H. , Laudongasse 40 , A-1080 WIEN , tel : +431/40659080  
fax : +431/4064483



CHEMIX s.r.o. je výrobca a dodávateľ ekologických prípravkov pre poľnohospodárov, záhradkárov, lesníkov, domácnosti a komunálnu hygienu.

- CYPER 10 EM - širokospektrálny postrekový insekticíd vo forme mikroemulzného koncentrátu, určený na ničenie škodlivého hmyzu, vhodný pre záhradkárov, poľnohospodárov i lesníkov.  
(účinná látka cypermetrín)
- CYPER EXTRA - kontaktný insekticíd vo forme vodného koncentrátu, vyznačujúci sa hlavne aficídnym účinkom.  
Výrazne potlačená tvorba rezistencie.  
(cypermetrín + piperonylbutoxid)
- CYPER 0,5 EM - postrekový insekticídny prípravok v úprave vodnej mikroemulzie proti lietajúcemu a lezúcemu hmyzu, určený pre domácnosti, prevádzky a pod.
- POTEX - nástrahový rodenticídny prípravok na ničenie potkanov, myší, hrabošov, pôsobí ako antikoagulačný jed.  
/účinná látka bromadiolon/
- TOP FINISH - tekutý prípravok na ošetrovanie obuvi a ďalších výrobkov z kože a koženky. Základom je prírodný karnaubový vosk a lanolín vo forme vodnej mikroemulzie. Výrobky ošetrované týmto prípravkom si zachovávajú dlhodobu úžitkovú vlastnosť i výborný vzhľad.

CHEMIX s.r.o., Magnetová 11, 830 00 Bratislava  
tel./fax: 07/256 111  
07/250 046

Chemolak, a. s. Smolenice je najväčším výrobcom širokého sortimentu náterových látok na Slovensku.

Chemolak, a. s. Smolenice si túto pozíciu získal v priebehu 110 rokov existencie tohto podniku.

Našou stratégiou je inovácia výrobkov z hľadiska ekonomického ako aj z hľadiska ekologického. Toto platí pri vývoji nových systémov HIGH – SOLID a technológií vodou riediteľných náterových hmôt.

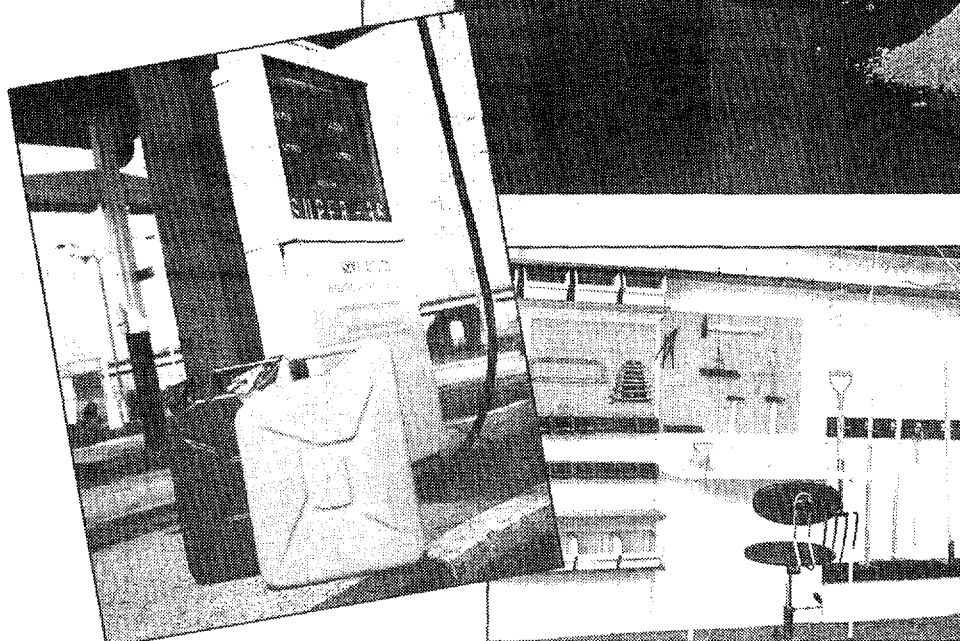
Pri výrobe sú u našich výrobkov požadované konštanty kvality a noriem. Celý priebeh výroby je kontrolovaný stále sa opakujúcimi skúškami a doplnený konečnou skúškou, ktorou je stanovená špecifikácia použitia a vlastností výrobku.

Výrobky Chemolaku a. s. Smolenice sú nátery, ktoré svojimi vlastnosťami vyhovujú z ekologického i ekonomického hľadiska. Odzrkadľujú požiadavky zákazníka a vyhovujú i potrebám budúcnosti.

Našou snahou je zamerať vývoj našich nových výrobkov v súlade s najnovším trendom v otázke kvality v oblasti náterových hmôt.

Chemolak a. s. Smolenice je jediným výrobcou práškových náterových látok (PNL) na Slovensku.

V tomto materiáli vám predstavujeme jednotlivé typy práškových náterových látok.





# **FÓLIE VLÁKNA STROJE** **CHEMOSVIT**

**spoľahlivý výrobný a obchodný partner v oblastiach:**

- ◆ obalových fólií
- ◆ chemických vlákien
- ◆ strojárenskej výroby



- |                    |   |                                                                |
|--------------------|---|----------------------------------------------------------------|
| <b>TATRAFAN®</b>   | - | biaxiálne orientované polypropylénové fólie                    |
| <b>ELEKTROFAN®</b> | - | elektrofólie pre výrobu kondenzátorov                          |
| <b>PRIESVIT®</b>   | - | viskózové fólie                                                |
| <b>TATRAFOL®</b>   | - | viacvrstvé bariérové liate fólie                               |
| <b>POLYTEN®</b>    | - | polyetylénové výrobky                                          |
| <b>PROLEN®</b>     | - | polypropylénový textilný hodváb                                |
|                    | - | baliace automaty                                               |
|                    | - | (horizontálne, vertikálne)                                     |
|                    | - | kompletná príprava grafických návrhov a spracovanie litografií |

**reliable production and business partner in the area of:**

- ◆ packaging films
- ◆ man-made fibres
- ◆ machinery products



- |                    |   |                                                                         |
|--------------------|---|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>TATRAFAN®</b>   | - | biaxially oriented polypropylene films                                  |
| <b>ELEKTROFAN®</b> | - | capacitor films (special films for electrotechnical industry)           |
| <b>PRIESVIT®</b>   | - | viscose films                                                           |
| <b>TATRAFOL®</b>   | - | multilayer barrier cast films                                           |
| <b>POLYTEN®</b>    | - | polyethylene products                                                   |
| <b>PROLEN®</b>     | - | PP multifilament yarn                                                   |
|                    | - | automatic packing machines (horizontal and vertical)                    |
|                    | - | complete preparation of graphic art designs and lithographic processing |

**Chemosvit CHEM a.s.**  
**059 21 SVIT**

Fax: „92/56580  
 Telex: 078 232, 078 233  
 Telefón: „92/55011-19, 55501-4





**CHEMPIK a.s.**

813 46 Bratislava

Hviezdoslavovo nám. 20  
SR

**CHEMPIK - Bratislava**

akciová spoločnosť

Zabezpečí pre Vás konzultačné, projektové práce, inžiniersku  
a investorskú  
činnosť v oblastiach :

- Chemických vlákien
- Spracovania ropy a petrochémie
- Výroby umelých hnojív a produktov na ochranu rastlín
- Výroby autoplášťov a gumárenských chemikálií
- Výroby a spracovania plastov
- Výroby čistých chemikálií
- Výroby fólií, celulózy a papiera
- Výroby a spracovania izolačných materiálov a strešných  
lepeniek - protihlukových materiálov
- Farmaceutickej výroby a cukrovarov
- Ekológia ovzdušia

CHEMPIK a.s. - Bratislava sa teší na Vašu dôveru.

813 46 Bratislava, Hviezdoslavovo nám. 20

tel.: 07/330 834

FAX: 07/331237

# **I S T R O C H E M**

- Podnik s viac ako 120 - ročnou tradíciou v oblasti chemickej výroby.

**1873 - Dynamit - Nobel**  
**1951 - Chemické závody Juraja Dimitrova**  
**1990 - Istrochem**

Firmu založil v roku 1873 známy švédsky vynálezca, objaviteľ dynamitu, Alfred Nobel ako jednu zo svojich účastinných spoločností na výrobu výbušnín. Od tých čias sa charakter fabriky výrazne zmenil. Výroba sa podstatne rozšírila čo do objemu i do sortimentnej skladby. V súčasnosti sa dominantou stáva orientácia na znižovanie ekologickej zafarženosti Bratislavy. Strategický rozvoj firmy je orientovaný na oblasť plastov, farmaceutických, kozmetických a potravinárskych špecialít.

## **Aktuálny výrobný program :**

- viskózový hodváb
- polypropylénové vlákna
- výrobky z plastov
- prísady do gumárenských chemikálii
- prísady do mazacích olejov
- hnojivá a pesticídy
- priemyselné trhaviny
- strojárská výroba
- komplexné projektové zabezpečenie objektov

# **INTERTEC spol. s r. o.**

SCIENTIFIC & LABORATORY INSTRUMENTS

Čsl. armády 6, 974 01 Banská Bystrica,  
Tel: (088) 754256, Tel/Fax : (088) 724 454

Hľadáte kvalitné a cenovo výhodné vybavenie Vášho laboratória ?  
Obchodná spoločnosť INTERTEC s.r.o. ako zmluvný obchodný partner firiem :  
GBC, JASCO, ABL&E, ATAGO, JENWAY, SIGMA, PHOTRON, CARL ZEISS a LABORA  
si Vám dovoľuje predstaviť sortiment dodávaných prístrojov a zariadení, vhodných do Vášho laboratória.

## ***Spektrofotometre***

*AAS, UV-VIS, ICP, IR a FTIR, fluorescenčné a plamenné fotometre a pod.*

## ***Chromatografy***

*kvapalinové (HPLC), plynové (GC)*

## ***pH, oxi a kondukto-metre***

## ***Polarimetre a refraktometre***

*Abbeho, digitálne prenosné a laboratórne*

## ***Miešačky a trepačky***

## ***Váhy***

*analytické, univerzálne*

## ***Muflové pece, sušiarne a termostaty***

## ***Centrifúgy***

*mikrocentrifúgy, stolové, laboratórne*

## ***Laboratórne a zábrusové sklo, porcelán***

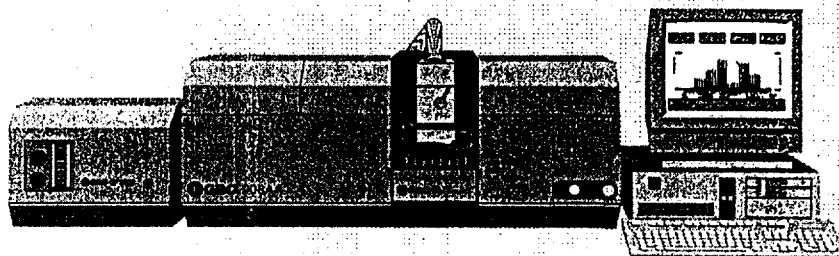
*Široký sortiment príslušenstva a spotrebného materiálu pre laboratória,  
HCL-lampy, D2E lampy, žiarovky a kvety (VIS, UV, IR, fluorescenčné), elektródy (pH, oxi, konduktometrické a  
ionselektívne), pufre a štandardy, kolóny pre chromatografy, softwarové a hardwarové vybavenie a podobne.*

Okrem obchodnej činnosti , naše servisné oddelenie zabezpečuje kompletný servis prístrojov CARL ZEISS na základe zmluvy s výrobcom (AAS, Spekoly, spektrofotometre, a pod.), RADELKIS (pH-metre, kondukto-metre a oxi-metre), WTW (pH-, oxi-, konduktometre), záručný (12-36 mesiacov) a pozáručný servis nami dodávaných prístrojov, odbornú technickú prehliadku prístrojov spojenú s vydaním odborného posúdenia ich technického stavu, zvlášť vhodné pri akreditácii laboratória , vystavenie vyrad'ovacieho protokolu.

Ako novinku Vám ponúkame uzatvorenie zmluvy o údržbe laboratórnej techniky, čím si okrem finančného zvýhodnenia zabezpečíte pravidelné odborné prehliadky Vašej laboratórnej techniky a v prípade poruchy rýchly servisný zásah.

Ku všetkým nami dodávaným prístrojom zabezpečujeme komplexné služby (vlastný záručný /12-36 mesiacov/ a pozáručný servis, úvodnú montáž, zaškolenie obsluhy, aplikačné listy, poradenstvo a pod.).

V prípade záujmu Vám radi pošleme prospekty na požadované prístroje spolu s cenovou ponukou, respektívne zabezpečíme Vašu návštevu v laboratóriu kde uvedené prístroje pracujú.



Tešíme sa na obojstranne výhodnú spoluprácu a ostávame s pozdravom.

INTERTEC spol. s r.o.  
Ing. Vladimír Kolárik



pharmaceutica  
diagnostica  
chimica

LACHEMA a.s., Karásek 28, 621 33 BRNO, Česká republika

Telefon: 05/ 41 32 15 03  
41 32 15 04

Fax: 05/ 41 22 53 89  
Telex: 623 54 lache c

## Výrobní profil

### Léčiva

Meziprodukty  
Substance  
Cytostatika  
Kardiovaskulární léčiva  
Antidota  
Antivirotika

### Diagnostika

Diagnostické soupravy  
a proužky pro klinickou biochemii  
Mikrobiologické testy  
Imunodiagnostické testy

### Chemikálie

Indikátory  
Analytická činidla  
Biochemikálie  
Chemické speciality  
Zakázkové syntézy

Výzkum a vývoj čistých a speciálních chemikálií  
Balení, adjustace a prodej čistých chemikálií



LACHEMA byla založena v Brně v roce 1951 jako národní podnik pro výrobu a adjustaci čistých a laboratorních chemikálií. K zajištění vzrůstajících potřeb čistých a speciálních chemikálií pro nej-různější výzkumná a průmyslová odvětví, medicínu, zemědělství a další oblasti lidské činnosti, byl v roce 1964 při lachemě založen Výzkumný ústav čistých chemikálií.

V současné době je lachema akciovou společností, jejíž základní jmění je 759 mil. Kč. Akcie jsou v rámci privatizace rozděleny takto: 40% prodej českým zájemcům, 40% kupónová privatizace, 16% převedeno Všeobecné zdravotní pojišťovně a 4% restitučnímu a nadačnímu fondu.

Sídlo společnosti je v Brně a patří k ní dva odštěpné závody v Blansku a Neratovicích, zaměřené především na adjustaci a expedici vyráběných i nakupovaných chemikálií a výrobu chemických produktů pro malospotřebitele. Brněnská aglomerace je organizačně členěna do tří výrobních divizí pro chemikálie, diagnostiku a léčiva, které jsou spolu s divizí technické obsluhy, výzkumným ústavem a správou umístěny v moderním areálu z roku 1971, dobudovaném novými kapacitami v roce 1987.

### Základní ekonomické ukazatele (mil. Kč)

|                   | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 |
|-------------------|------|------|------|------|
| Celkový obrat     | 655  | 747  | 625  | 779  |
| z toho export     | 262  | 314  | 176  | 302  |
| Čistý zisk        | 84   | 130  | 75   | 1153 |
| Počet zaměstnanců | 1758 | 1536 | 1288 | 1168 |



pharmaceutica  
diagnostica  
chimica

#### ADRESY PRO:

SÍDLO SPOLEČNOSTI,  
VÝZKUMNÝ ÚSTAV,  
DIVIZE

**LACHEMA a. s.**

Karásek 28

621 33 BRNO

ČESKÁ REPUBLIKA

Tel.: 05/41 32 15 03, 41 32 15 04

Fax: 05/41 22 53 89

Telex: 623 54 lache c

#### ODŠTĚPNÉ ZÁVODY:

**LACHEMA a. s.**

závod Neratovice

Tovární 157

277 11 Neratovice

ČESKÁ REPUBLIKA

Tel.: 0206/68 30 62

Fax: 0206/68 22 57

**LACHEMA a. s.**

závod Blansko

Brněnská 32

678 17 Blansko

ČESKÁ REPUBLIKA

Tel.: 0506/42 41

Fax: 0506/39 00



Výroba Odbyt Montáž Servis laboratórneho nábytku

*Vám ponúka:*

- laboratórny nábytok pre všetky druhy laboratórií
- školský laboratórny nábytok na vybavenie odborných učební biológie, chémie a fyziky
- kancelársky nábytok vysokej estetickej a kvalitnej úrovne
- školské rozvážače, tabule, demonštračné stoly a ďalšie nábytkové vybavenie
- školské mikroskopy a iné laboratórne prístroje
- montáž laboratórneho a kancelárskeho nábytku.

*Poskytujeme:*

12 mesačnú záručnú dobu na dodávky a práce.

*Informácie na adrese:*

LABINA-SLOVAKIA, spol. s r.o.  
Čierne blato 38  
935 05 PUKANEC  
SR

Telefón:

0813-932 32

Viac ako tri roky  
**LAMBDA LIFE spol. s r.o.**



dodáva na náš trh pre všetky laboratóriá:

---

čisté chemikálie firiem Sigma, Aldrich, Fluka, Serva,  
Calbiochem-Novabiochem...



**Fluka**



**SERVA**



pomôcky a spotrebný materiál pre chromatografiu  
firmy Supelco



laboratórne sklo, presné odmerné sklo a náhrada  
laboratórneho skla v plastickom prevedení firmy  
Bibby Sterilin



Bibby Sterilin

bioanalytické laboratórne prístroje - HPLC,  
spektrofotometre, centrifúgy, scintilačné počítače,  
pH metre firmy Beckman

**BECKMAN**



automatické pipety Finn timer



Labsystems

---

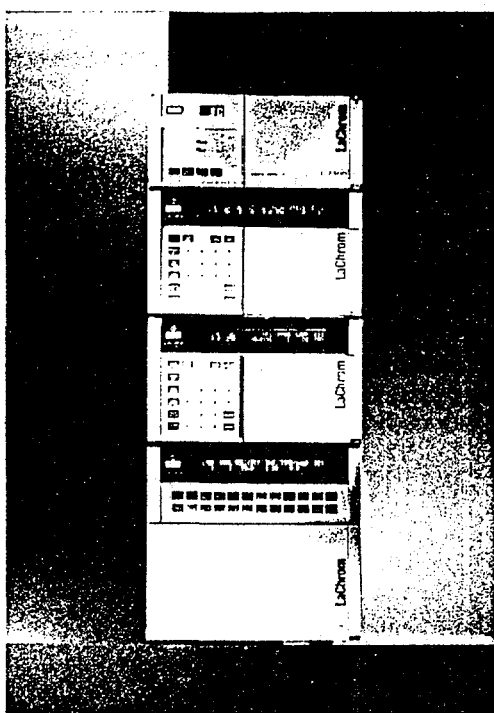
**Na Vaše otázky radi odpovieme osobne na adrese  
LAMBDA LIFE spol. s r. o. Dúbravská cesta 2,  
817 03 Bratislava, telefonicky na číslach 07/37 07 354,  
37 07 438, alebo faxom na čísle 07/37 07 429.**

# S LaChrom

HPLC práve vstúpilo do 21.storočia

LaChrom vzbudzuje dôveru

Kvalita - záruka úspechu



LaChrom je pôvodný HPLC systém vyvinutý dlhoročným výskumom vedcov a technikov firmy Merck a Hitachi. Spája v sebe technické inovácie s aplikačne orientovaným dizajnom. LaChrom robí laboratórnu prácu jednoduchšou, bezpečnejšou a významne zvyšuje kvalitu Vašich analytických výsledkov.

LaChrom moduly sú navrhované, vyrábané a servisované podľa DIN ISO 9001, s dvojročnou zárukou a testovacími a validačnými certifikátmi.

Takže si môžete byť istí, že LaChrom nezvestuje len budúce storočie, ale bude ešte stále perfektne fungovať aj keď ho prekročí.

Inovácie v súlade so skúsenosťami. Spokojnosť zákazníka s tradičnou kvalitou a bezpečnosťou. Komfortné možnosti spojené so spôsobilosťou a expertízou. Úspech vďaka záväzku, spoľahlivosti a kontinuite.

LaChrom - systém s budúcnosťou:

- vyrábaný s garanciou kvality
- kontrolovaná spoľahlivosť a istota počas analýzy
- spoľahlivá digitálna komunikácia tzv. D-Line
- výhody systému sa prejavujú už od dvoch LaChrom modulov
- v súlade so zásadami GLP
- pre budúcnosť orientovaný data spracovávajúci software pod Windows NT operačným systémom
- ekonomický integrátor
- kompatibilita (data/predchádzajúca generácia HPLC prístrojov)
- modulárny, ľahko použiteľný, kompaktný
- vysoká úroveň štandardnej bezpečnosti (CE)

MERCK spol.s r.o.  
Hagarova 9/A  
P.O.Box 3  
830 04 Bratislava J4

Tel. 07- 288 910, 288 914  
284 407, 288 933  
Fax. 07 - 283 125

**MERCK - Váš partner pre chromatografiu**



Vám ponúka z vlastnej domácej výroby  
a z priamych obchodných vzťahov  
so zahraničnými partnermi

**č i s t é   c h e m i k á l i e**

všetkých druhov, ktoré Vám s radosťou  
poskytneme priamo vo výrobni

**MIKROCHEM s.r.o.**  
areál Istrochem a.s.  
Nobelova 34  
836 05 Bratislava

**Telefón, fax: 07/259590, Telefón: 07/2772193**

alebo v obchodnom sklade:

**MIKROCHEM s.r.o. Banská Bystrica**  
areál ZVT a.s.  
Zvolenská cesta 14  
975 32 Banská Bystrica

**Telefón, fax: 088/601486, p. Graca**

Pre modelárov ponúkame:

**modelárske palivá - amatérske**  
**- profesionálne**



Drieňová 5  
821 02 Bratislava

**FISONS**  
Instruments

Zastúpenie a servis

Spoluvytvárame svet vedy

#### Fisons Instruments

Tam kde sa spája tradičná technická invencia talianskych mechanikov spolu s požiadavkami špičkových parametrov anglických technikov a prístupom k prísne dodržiavaniu kvality švajčiarskych kolegov sa Európa dostáva na samý vrchol túžob a snov analytikov po celom svete - to je FISONS INSTRUMENTS.

Nie je mnoho analytických pracovísk po celom svete kde by neboli známe mená ako Carlo Erba, VG, ARL, Haake alebo J & W : áno to sú dnes jedny z členov veľkej rodiny FISONS INSTRUMENTS.

Želáte si menu ? Veľmi radi pretože ponuka je dnes nadmieru bohatá:

Plynové chromatografy troch tried so širokou škálou modulárnych ľahko vymeniteľných štandardných detektorov doplnené o rozsiahlu ponuku prídavných zariadení pre dávkovanie kvapalín a plynov - autosamplerov, head space autosamplerov, purge and trap dávkovačov a tepelne desorbčných systémov.

Špeciálne systémy pre stanovovanie kyslíkatých látok, SIM-DIST systémy, Héliový detektor, PAN analyzér atď.

Elementárne analyzátory CHNS - O, TOC, Protein analyzátory využívajúce možnosti veľmi rýchleho stanovenia obsahu dusíka a to aj z veľkých navážok. Hmotnostné spektrometre od detektorov typu GC - MS a LC-MS v tých najnižších cenových kategóriách cez väčšie kvadrupolové MS a MS-MS až po najnáročnejšie systémy sektorových MS a TOF MS. Hmotnostné spektrometre pre izotopovú analýzu aj pre analýzu plynov.

Zariadenie pre zisťovanie mikroštruktúry látok, porozity a merných povrchov.

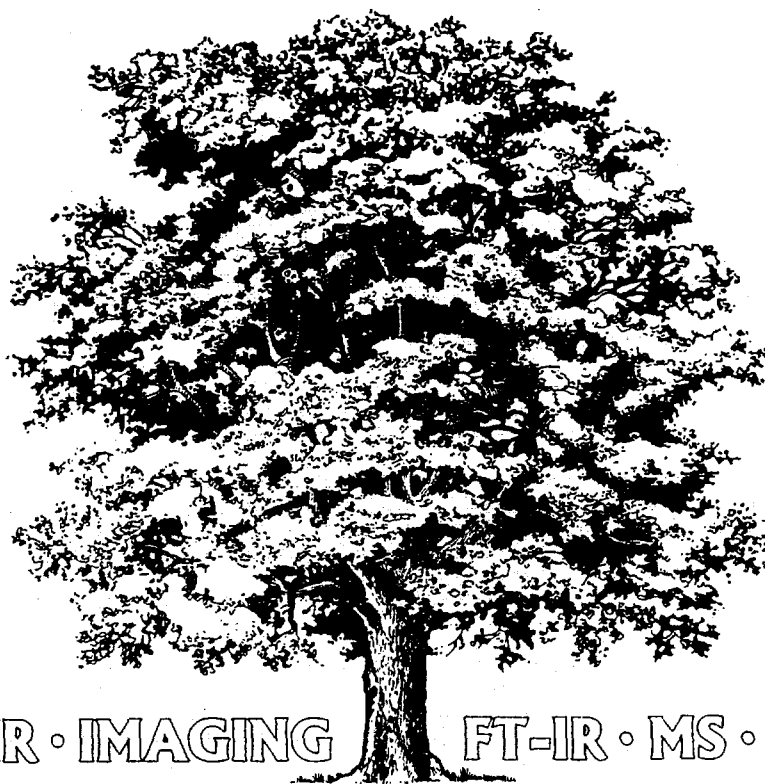
Zariadenia ICP, ICP-MS v širokej škále typov prinášajúcich extrémne zvýšenia produktivity aj spoľahlivosti.

Röntgenové fluorescenčné spektrometre, optické emisné spektrometre. Systémy pre spracovanie laboratórnych dát od najjednoduchších až po systémy LIMS ( Laboratory Information Management System ) spĺňajúce vzrastajúce nároky na GLP, GMP a ostatné prístupy k riešeniu akosti ISO 9000 nevynímajúc širokú škálu nástrekov, detektorov a prídavných zariadení.

A nie len na záver ponuka všetkého toho obyčajného i neobyčajného pre Vaše laboratórium s viac ako 60 000 položkami drobného vybavenia, jednoduchých prístrojov, chemikálií, chromatografického príslušenstva a rozpúšťadiel z ponuky:

FISONS SCIENTIFIC EQUIPMENT

# Structural Analysis



ESR • NMR • IMAGING

FT-IR • MS • SOFTWARE

## **VECTOR 22**

**Spektrometr bez kompromisů**

FTIR spektrometr, který svou cenou vychází vstříc praktickým možnostem  
a představám zákazníků, aniž by cokoli slevoval z vysokých nároků na kvalitu, výkon  
a technickou vyspělost typických pro přístroje  
se značkou



Výhradní zastoupení pro ČR a SR:  
**Scientific Instruments Brno s.r.o., Havlíčkova 86, 602 00 Brno**  
tel.: 05-334 764 fax: 05-330 358



SEVEROSLOVENSKÉ CELULÓZKY A PAPIERNE

ponúkajú zo svojho sortimentu:

**DIVÍZIA CELPAP:**

- sulfátovú buničinu ihličnanovú bielenú a nebielenú
- sulfátovú buničinu listnáčovú bielenú

**DIVÍZIA SUPRAGRAF:**

- kvalitné grafické papiere a kartóny
- fotokopírovací a laserový papier
- natierané tlačové papiere
- papierové dutinky

**DIVÍZIA SUPRABAL:**

- baliace papiere bez potlače a s potlačou
- papierové vrecúška
- papierové vrecia viacvrstvé, otvorené a ventilové
- koktailové prestierania, podložky a stolové obrusy
- papierové lepiace pásky

**DIVÍZIA SOLO:**

- papier na xerografickú tlač - farebný
- biele baliace papiere
- recyklované papiere
- zušľachtené papiere - Solotén, Solosil, Al-fólia
- skladačkové lepenky
- piliarenské výrobky

**SCP RUŽOMBEROK** Bystrická cesta 13, 034 17 Ružomberok

Tel. 0848 / 32 22 23, 32 70 20

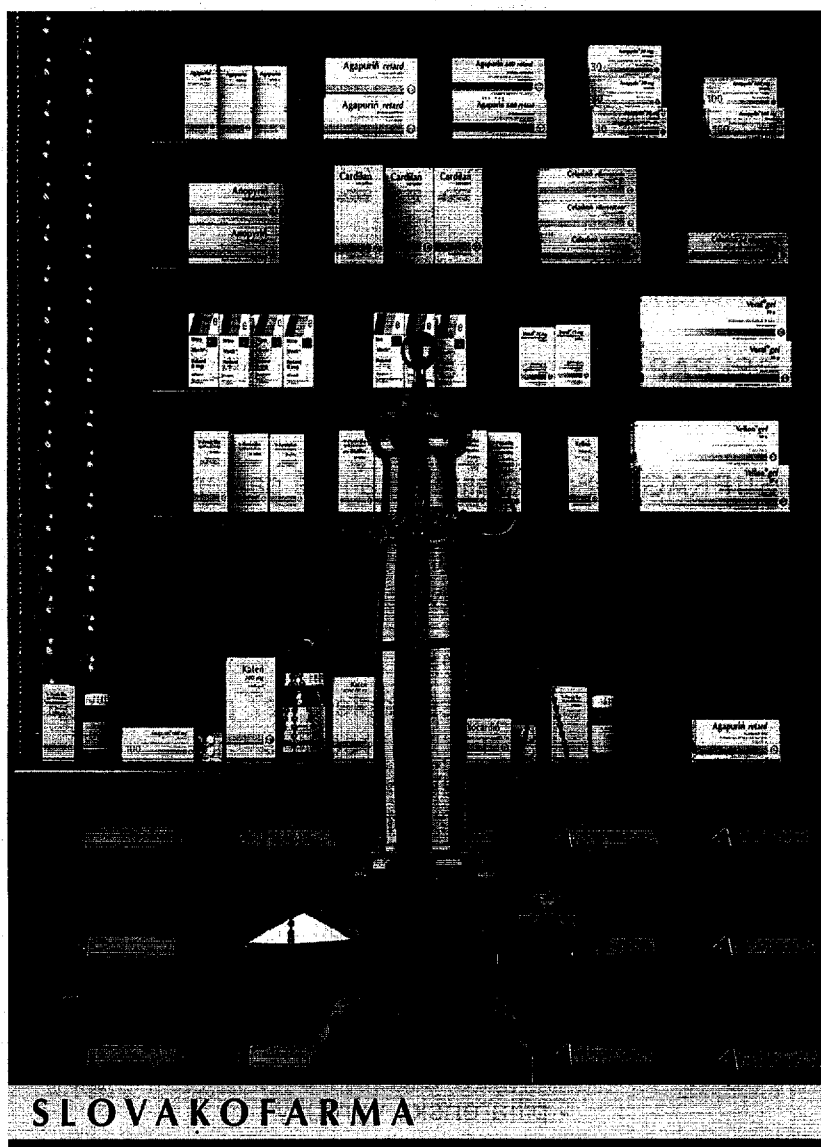
Telex 75250

Fax 0848 / 32 77 01

**Kontaktná adresa:**

Slovakofarma, a.s.  
Železničná 12  
920 27 Hlohovec  
Slovenská republika

tel.: +42/804/52 1111  
telex: 938 10  
fax: +42/804/212 66



**Výrobca a distributér:**

- hromadne vyrábaných liečivých prípravkov
- chemických substancií
- fytofarmák
- ochranných pracovných mastí
- liečebnej kozmetiky
- liečivých čajov
- veterinárnych prípravkov

A5#CB\_K.1w+A5#CB\_KI.ct B Mayer Graphics, tel/fax: 07/329341

# Madit



DORLAND/B.M.A.

...rozsiahle púštne duny, nekonečné diaľky,  
extrémne teplotné podmienky, maximálna záťaž motora...

Nič Vás nemôže zastaviť.  
Stačí si len vybrať správny motorový olej...

## **Madit Prima**

harmónia v dokonalosti

## **Madit Super 2000**

dokonalosť v spoľahlivosti

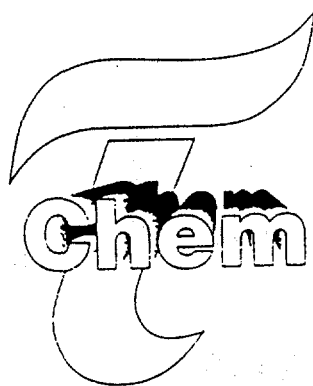
## **Madit Turbo Plus**

spoľahlivosť v racionálnosti

## **Madit Turbo**

racionálnosť v cene





## **TAU-CHEM**

**P.O. BOX 29  
836 05 Bratislava  
Slovensko**

**Phone: 00 42 7 327 645**

**Fax: 00 42 7 327 645**

### **CHARAKTERISTIKA:**

**TAU-CHEM** spol. s r.o. je mladá chemická spoločnosť so zameraním na výskum, výrobu a predaj vysoko čistých špeciálnych chemikálií a chemických špecialít. Založená v roku 1994 štyrmi partnermi so značnými skúsenosťami v organickej syntéze a technológii, získanými počas práce na Slovenskej technickej univerzite, v chemických prevádzkach a počas zahraničných pobytov. Výrobné priestory firmy **TAU-CHEM** sa nachádzajú v areáli Istrochem Bratislava.

**TAU-CHEM** spolupracuje s mnohými vedeckými a výskumnými centrami, chemickými a farmaceutickými spoločnosťami doma aj v zahraničí (Katedra organickej chémie CHTF STU Bratislava, Chemický ústav SAV, VÚP Prievidza, Aldrich, Acros, Interchim...).

### **ZAMERANIE A KNOW-HOW**

- Chémia heterocyklických zlúčenín  
(furan, tiofén, tiazol, pyridín, benzotiazol atď...)
- Cukry
- Epoxydácie
- Tlakové reakcie
  - Redúcie: katalytické hydrogenácie
  - Oxidácie: oxosyntéza
- terc. butylácie fenolov
- nitrácie

### **ZARIADENIE**

- Kompletne zariadené výskumné laboratória a kilogramová prevádzka
- Sklenené reaktory (25 l - 100 l)
- Autoklávy
- Molekulové odparky (20 Pa),

### **KATALÓG**

- **TAU-CHEM** sa neobmedzuje len na zlúčeniny uvedené v katalógu. Na základe objednávky sme schopní vyhovieť požiadavke zákazníka.
- **TAU-CHEM** kladie mimoriadnu pozornosť na vysokú kvalitu produkcie. Analytická kontrola vo všetkých štádiach výroby zaručuje požadovanú kvalitu expedovaných zlúčenín.
- **TAU-CHEM** sleduje stratégiu vytvorenia spoľahlivého partnera pre vedecko-výskumnú základňu, chemický a farmaceutický priemysel.

[illegible]

OMEGA TRIGON JOUAN BIO OMEGA TRIGON JOUAN BIO OMEGA TRIGON  
JOUAN BIO OMEGA TRIGON JOUAN BIO OMEGA TRIGON JOUAN BIO OMEGA

# SLUŽBY

poskytované Ústavom Polymérov:

## ANALÝZA A TESTOVANIE PLASTICKÝCH LÁTOK A KAUČUKOV:

- 1) *Elementárna analýza* - C, H, N.
- 2) *Molekulové hmotnosti*: rozptyl svetla, osmometria, gélová permeačná chromatografia, viskozimetria
- 3) *Termická analýza*: termogravimetria, diferenciálna skanovacia kalorimetria, roztoková kalorimetria
- 4) *Charakterizácia častíc*: stanovenie veľkosti častíc, stanovenie merného povrchu, stanovenie distribúcie veľkosti častíc, frakcionácia sypkých materiálov
- 5) *Povrchové vlastnosti*: meranie uhlov zmáčania, meranie elektrostatického náboja, meranie povrchovej elektrickej vodivosti, úprava povrchu studenou plazmou
- 6) *Fyzikálno-mechanické, spracovateľské a úžitkové vlastnosti*: meranie mechanických vlastností - krivka napätie-deformácia s počítačovým vyhodnotením, meranie pevnosti adhézneho spoja, testovanie adhezív, únavové testy, meranie tepelnej vodivosti, meranie tokových vlastností (Brabender).

## VÝHODY:

- 1) Metódy sa opierajú o prístrojové vybavenie zväčša špičkovej úrovne.
- 2) Obsluhujúci personál tvoria špecialisti - prevažne vedeckí pracovníci s dlhodobou praxou.
- 3) Meranie sa vykoná na želanie zákazníka podľa ČSN alebo podľa zahraničnej normy.
- 4) Možnosť objednania špeciálnych testov podľa dohody.
- 5) C E N Y - nižšie o 10 - 30 % v porovnaní s neakademickými pracoviskami!

KONTAKT: Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9,  
842 36 Bratislava, tel.: 07/373 448, fax: 07/375 923  
Ing. Vladimír Pollák, CSc, tel.: 377 406, 378 3390

Okrem služieb zabezpečuje Ústav polymérov SAV nasledovné progresívne materiály, vyvinuté na základe vlastného základného výskumu:

**TERMOPOL:**

termostabilné adhezívum určené na lepenie kovov, keramiky, skla a stavebných hmôt s tepelnou odolnosťou do 200 °C.

**FLEXOPOL:**

univerzálne adhezívum určené na lepenie kovov, skla, keramiky, porcelánu, dreva, kože, plastov a pod. s vysokou odolnosťou voči vode a vysokou pevnosťou spojov.

**ELEKTROPOL:**

elektricky vodivé adhezívum určené na vytvorenie elektricky vodivých spojov, môže nahradiť pájkovanie, vytvára čiastočne ohybný vodivý spoj.

**CELUPOL:**

rad adhezív s trvalou lepivosťou, určený na lepenie etikiet, fólií na kov, kartón a pod.

**HD-Pol:**

rad adhezív so zvýšenou adhéziou a odolnosťou voči vonkajšiemu prostrediu, vyvinutý na špeciálne podmienky priemyselnej praxe.

**VERMIFIX:**

nevysychavé na tlak citlivé adhezívum, určené pre obalovú techniku a feromónové alebo vizuálne lapače hmyzu.

**UNIPOL:**

univerzálne lepidlo na použitie pri spájaní dreva, papiera, lepenky a hlavne polystyrénových výliskov.

**SILIKASPHER:**

silikagél novej generácie so striktné guľovitými časticami použiteľný ako nosič viazaných fáz, ako náplň kolón v stĺpcovej chromatografii, sušenie a čistenie plynov a kvapalín.

**DUROPOL:**

lepidlo na výrobky z tvrdého (nemäkčeného) PVC.

**KONTAKT: ÚSTAV POLYMÉROV SAV**

Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava  
tel.: 07/373 448, fax: 07/375 923

Ing. Vladimír POLLÁK, CSc. tel.: 377 406  
378-3390



**UNIPHARMA**  
a.s. PRIEVIDZA



## **dovoz a distribúcia liečivých prípravkov**

### **ponúka**

**liečivá, zdravotnícky materiál, špeciálne chemikálie, diagnostiká  
parafarmaceutiká, homeopatiká, infúzne roztoky, liečebnú kozmetiku,  
dezinfekčné prípravky, stomatologické prípravky, krvné deriváty,  
liečivé čaje**

### **spravuje**

**niekoľko konsignačných skladov zahraničných výrobcov**

### **dodáva**

**celý sortiment pravidelným rozvozom po celom území Slovenska  
s dodacími lehotami od 24 do 48 hodín - vitálne dôležité liečivá hneď**

### **umožňuje**

**lekárnikom podieľať sa na zisku z jej zahraničnoobchodnej  
a distribučnej činnosti**



## **Laboratórium koksovne:**

- Stanovenie PCB a PAU v uhlí a kokse, v odpadoch, olejoch, v odpadných vodách.
- Chromatografické rozbery koksárenského a vysokopecného plynu, spalín, ovzduší, ochranných atmosfér, koksochemických výrobkov, surového benzolu, fenolátu sodného.
- Celkové rozbery uhlia, koksu, grafitu, tuhy, uhlíkatej výdusky, koksochemických výrobkov (prací olej, zmesný olej, dechty, smoly), olejov a mazív.

## **Laboratórium valcovne:**

- Rozbery zinkových, cínových, hliníkových a lakových povlakov na oceľových plechoch.
- Stanovenie povrchového a zbytkového uhlíka a jeho foriem na plechoch.
- Chemický rozbor oxidu železitého, zinku, zinkových zliatin a cínu.
- Meranie elektromagnetických vlastností elektrotechnických plechov.

## **Laboratórium hutníckej keramiky:**

- Chemické rozbery alumosilikátov, magnezitových a dolomitových materiálov, bazických materiálov s obsahom oxidu chromitého, dehtodolomitových materiálov.
- Fyzikálne skúšky stavív a vypálených keramických materiálov. Pevnosť v tlaku keramických materiálov. Výpaly materiálov do 1 600 °C. Skúšanie cementových mált. Teplotné skúšky keramických materiálov.

## **Kvantometrické laboratórium:**

- Chemické ozbory ocelí a surového železa na optických emisných spektrometroch
- Hĺbková profilová analýza vodivých a nevodivých povlakov porchovo upravených oceľových plechov na optickom emisnom spektrometri s tieživým výbojom.
- Chemické rozbery konvertorových a vysokopecných trosiek, štrku, pemzy, granulovanej trosky, aglomerátov, liacich práškov, feromangánu a ferosilicia na rtg fluorescenčnom spektrometri.
- Stanovenie uhlíka, síry, kyslíka a dusíka jednoúčelovými analyzátorami.
- Stanovenie hustoty tepelného toku izolačných dosiek a zásyspov.

## **Laboratórium výskumu a vývoja metód:**

- Chemické rozbery všetkých druhov ocelí.
- Chemické rozbery neželezných kovov a zliatin (hliník, meď, zinok, nikel, cín, olovo)
- Chemické rozbery železných a mangánových rúd, trosiek, liacich práškov, vápenca, dolomitu, kazivca a ďalších nekovových materiálov..
- Rozbery odpadov, výluhov a vôd pre ekologické účely.

## **Mechanická skúšobňa:**

- Mechanické skúšky kovových materiálov podľa noriem STN, DIN, EN, ISO, JIS a to : skúška ťahom, skúška razom v ohybe veľkých telies (DWTT), skúška tvrdosti podľa Brinella, Rockwella, Vickersa, skúška rázom v ohybe za normálnych a znížených teplôt, skúška lámavosti, skúška hĺbením plechov a pásov podľa Erichsena, skúška súčiniteľa normalovej anizotropie, skúška exponentu deformačného spevnenia.

Redakčná rada : M. Uher

Z. Hloušková

Odborní garanti sekcií

Zborník neprešiel jazykovou úpravou a je určený len pre účastníkov ZCHS` 95 a pre vnútornú potrebu organizujúcich chemických spoločností.

Za odbornú a jazykovú úpravu príspevkov v zborníku zodpovedajú autori.

Vytlačené vo vydavateľstve STU nám. Slobody 17, 812 43 Bratislava.

K tlači bol použitý ofsetový papier 80 g/m<sup>2</sup> a SUPRAART 120 g/m<sup>2</sup> - Severoslovenské celulózky a papierne Ružomberok.

Vyšlo v auguste 1995