



INSTYTUT CHEMII
UNIwersYTETU ŚLĄSKIEGO



Komisja Nauk Chemicznych przy Oddziale PAN w Katowicach

Dyrekcja Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

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

Katowice, 17 maja 2024

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

Komitety naukowy:

Prof. dr hab. Michał Daszykowski
Prof. dr hab. Marzena Dzida
Prof. dr hab. Rafał Sitko
Prof. dr hab. Beata Walczak
Prof. dr hab. Grzegorz Zadora
Prof. dr hab. Beata Zawisza
Dr hab. Barbara Feist, prof. UŚ
Dr hab. Katarzyna Pytlakowska, prof. UŚ

Komitety organizacyjny:

Dr Alicja Menzyk
Dr Marcin Musielak
Dr inż. Agnieszka Martyna
Dr Joanna Orzeł
Dr Łukasz Pieszczyk
sekretarz: Dr Karina Kocot

Kontakt:

Zespół Chemii Analitycznej
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
Katowice 40-006
tel. 32 359 21 15
e-mail: seminarium.chemiaanalityczna@us.edu.pl

PROGRAM SEMINARIUM

10⁰⁰ – 11³⁰ Sesja posterowa

11³⁰ – 12¹⁵ Wodór jako nowoczesny, przyjazny środowisku nośnik energii

**Prof. dr hab. inż. Adam Smoliński
Główny Instytut Górnictwa, Katowice**

12¹⁵ – 13⁰⁰ Redefiniując pojęcie czasu w naukach sądowych – nowa metodyka datowania śladów

**Prof. dr hab. Grzegorz Zadora
Instytut Ekspertyz Sądowych im. prof. dra Jana Sehna, Kraków
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice**

13⁰⁰ – 13⁴⁵ Pomysł, badania, wdrożenie – opracowanie nowych certyfikowanych materiałów odniesienia

**Dr inż. Tadeusz Gorewoda
Instytut Metali Nieżelaznych, Sieć Badawcza Łukasiewicz, Gliwice**

13⁴⁵ – 14⁰⁰ Wręczenie wyróżnień i nagród za prezentacje plakatowe

SPIS STRESZCZEŃ

| Wykłady | | Strona |
|---|---|---------------|
| 1 (11 ³⁰ -12 ¹⁵) | Wodór jako nowoczesny, przyjazny środowisku nośnik energii Adam Smoliński | 7 |
| 2 (12 ¹⁵ -13 ⁰⁰) | Redefiniując pojęcie czasu w naukach śródowych – nowa metodyka datowania śladów Alicja Menżyk, Sara Gariglio, Agnieszka Martyna, Alessandro Damin, Paolo Oliveri, Cristina Malegori, <u>Grzegorz Zadora</u> , Marco Vincenti | 8 |
| 3 (13 ⁰⁰ -13 ⁴⁵) | Pomysł, badania, wdrożenie - opracowanie nowych, certyfikowanych materiałów odniesienia Tadeusz Gorewoda | 9 |
| Numer posteru | Postery | Strona |
| 1 | Zastosowanie techniki LC-Orbitrap-MS-PRM do oznaczania kotyniny i hydroksykotyniny oraz tlenu nikotyny w moczu osób palących papierosy i u biernie narażonych Magdalena Szumska, Paweł Mroczek, Beata Pastuszka, Krystyna Tyrpień-Golder, Aleksandra Damasiewicz-Bodzek, Beata Janoszka | 10 |
| 2 | Oznaczanie właściwości reologicznych hydrożeli na bazie metylocelulozy zawierających kwercetynę i albuminę Beata Szulc-Musioł, Monika Feige, Barbara Dolińska | 11 |
| 3 | Czy e-papierosy są „zdrowszym zamiennikiem” tradycyjnych papierosów? Oznaczanie metabolitów nikotyny w moczu użytkowników e-papierosów Paweł Mroczek, Magdalena Szumska, Beata Pastuszka, Beata Janoszka | 12 |
| 4 | Badanie uwalniania in vitro wybranej substancji leczniczej z półstałej postaci leku Jakub Pilarek, Lucyna Bułaś, Wioletta Siemiradzka, Barbara Dolińska | 13 |
| 5 | Porównanie granicy wykrywalności i oznaczalności deksametazonu Julia Gaweł, Przemysław Dudek, Małgorzata Dołowy | 14 |
| 6 | Ocena przydatności metody TLC do wyznaczania parametru lipofilowości kwasu rozmarynowego Justyna Kowasz, Małgorzata Dołowy | 15 |
| 7 | Wykorzystanie metody RP-TLC w wyznaczaniu parametrów lipofilowości 3-acylowych pochodnych betuliny Zuzanna Sobczyńska, Mateusz Ramut, Michał Pacha, Elwira Chrobak, Ewa Bębenek | 16 |
| 8 | Zastosowanie techniki magnetycznego rezonansu jądrowego w metabolomice Łukasz Kubica, Monika Kadela-Tomanek | 17 |
| 9 | Zastosowanie chromatografii gazowej do oznaczania nienasyconych kwasów tłuszczowych w olejach roślinnych Jolanta Mol | 18 |

| Numer posteru | Postery | Strona |
|----------------------|--|---------------|
| 10 | Spektroskopowa analiza oddziaływań 3,6-bis-(N,N-dimetyloamino)-9-benzylokarbazolu z albuminą surowicy krwi ludzkiej Natalia Sobczyk, Dominika Kuśmierkiewicz, Patrycja Kucharska, Kordian Łoński, Anna Ploch-Jankowska | 19 |
| 11 | Właściwości przeciwutleniające ekstraktów z wybranych roślin występujących na terenie Polski Joanna Płonka, Joanna Gibas, Marcin Machulik | 20 |
| 12 | Oznaczanie antybiotyków rezerwowych w ściekach szpitalnych w województwie śląskim Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz | 21 |
| 13 | Oznaczanie mulów poflotacyjnych Piotr Pakura, Celina Pieszko | 22 |
| 14 | Porównanie precyzji metod oznaczania wysokich stężeń niklu w roztworze technologicznym z recyklingu katalizatora petrochemicznego Jadwiga Charasińska, Daniel Tapa, Renata Pietrasz | 23 |
| 15 | Śladowa analiza specjacyjna selenu w próbkach wód i napoi oraz jego oznaczanie w żywności przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania Ewelina Musielak, Marcin Musielak, Rafał Sitko | 24 |
| 16 | Chemia analityczna w badaniach zawiesinowych pochodnych aminobenzofenoksazyny Magda Adamczyk, Radosław Podsiadły, Iwona Masłowska – Lipowicz | 25 |
| 17 | Reaktywność względem nitroksylu (HNO) próbników typu „turn-on” opartych na szkielecie benzotiazolu Marcin Szala, Natalia Pasińska, Aleksandra Papuga, Radosław Podsiadły | 26 |
| 18 | Analiza wieloskładnikowa substancji czynnych w środkach ochrony roślin przy użyciu techniki HPLC Monika Szalbot, Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Natalia Lemańska, Tomasz Stobiecki | 27 |
| 19 | Oznaczanie związków chloroorganicznych w środkach ochrony roślin metodą chromatografii gazowej z wymywaniem wstecznym Natalia Lemańska, Joanna Rolnik, Patrycja Marczevska, Monika Szalbot, Tomasz Stobiecki | 28 |
| 20 | Oryginalne czy nieoryginalne - chemometryczna odpowiedź w ocenie jakości środków ochrony roślin Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Monika Szalbot, Tomasz Stobiecki | 29 |
| 21 | Analiza zawartości metali ciężkich w glebie terenów przemysłowych – w najbliższym sąsiedztwie Huty Metali Nieżelaznych Szopienice w Katowicach Aleksandra Nadgórska-Socha, Marta Kandziora-Ciupa, Barbara Feist, Andrzej Woźnica, Gabriela Barczyk | 30 |
| 22 | Zastosowanie spektroskopii NMR w analizie aromatycznych pochodnych kwasu rodanino-3-octowego Beata Hapek, Sławomir Kula | 31 |

| Numer posteru | Postery | Strona |
|----------------------|--|---------------|
| 23 | Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne wykazujące emisję promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni Joanna Śmiarowska, Natalia Pawlik, Wojciech Pisarski | 32 |
| 24 | Synteza i właściwości optyczne oliwinów germanianowych zawierających jony lantanowców Nikola Bednarska-Adam, Marta Kuwik, Tomasz Goryczka, Wojciech A. Pisarski, Joanna Pisarska | 33 |
| 25 | Wpływ stężenia tlenku tytanu(IV) na właściwości luminescencyjne jonów ziem rzadkich w szklach germanianowych dla podczerwonej fotoniki Karolina Kowalska, Marta Kuwik, Joanna Pisarska, Tomasz Goryczka, Wojciech A. Pisarski | 34 |
| 26 | Hiperspektrogram: nowa reprezentacja obrazów hiperspektralnych dla lepszej kontroli jakości leków w formie tabletek Łukasz Pieszczek, Michał Daszykowski | 35 |
| 27 | Szybka i nieinwazyjna ocena zawartości wilgoci w deskach sosnowych za pomocą spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni M. Daszykowski, W. Nowak | 36 |
| 28 | Monitorowanie zawartości niektórych metali ciężkich i estymacja istotnych parametrów określających stan gleb uprawnych za pomocą spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni M. Daszykowski, L. Pieszczek, I. Stanimirova, S. Krzebietke, H. Czarnik-Matusewicz | 37 |
| 29 | Ilościowa i jakościowa analiza zafalszowań suszonego granulatu czosnku przy użyciu spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni Michał Daszykowski, Michał Kula, Ivana Stanimirova-Daszykowska | 38 |
| 30 | Kontrola jakości zadrukowanej powierzchni wielobarwnej z wykorzystaniem widm hiperspektralnych rejestrowanych w zakresie widzialnym Paweł Dziki, Michał Daszykowski | 39 |
| 31 | Opracowanie nowej metody kalibracyjnej do badań i eliminacji efektów interferencyjnych na przykładzie oznaczania kwasu askorbinowego w sokach techniką chromatograficzną Paweł Świt, Aleksandra Gołębiowska, Sławomir Maślanka | 40 |
| 32 | Porównanie całkowitej zawartości polifenoli oraz właściwości fluorescencyjnych octów owocowych przygotowanych z dodatkiem cukru oraz miodu Aleksandra Furmanik, Patryk Mainka, Joanna Orzeł | 41 |
| 33 | Szklą fosforanowe domieszkowane jonami lantanowców jako emitery promieniowania w zakresie II okna biologicznego dla zastosowań biomedycznych Karolina Dej, Marta Kuwik, Wojciech A. Pisarski | 42 |
| 34 | Modyfikowany fuleren[60] polietylenoiminą w adsorpcji jonów Cr(VI) w roztworach wodnych Marcin Musielak, Maciej Serda, Rafał Sitko | 43 |

| Numer posteru | Postery | Strona |
|----------------------|---|---------------|
| 35 | Tlenek grafenu modyfikowany chitosanem w zateżaniu i oznaczaniu metali ciężkich techniką EDXRF. Aleksandra Polko, Barbara Hachuła, Katarzyna Pytlakowska | 44 |
| 36 | Zastosowanie chemicznie zmodyfikowanego kwasem (etylenodiamino)tetraoctowym tlenku grafenu i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania wybranych metali ciężkich Zuzanna Olczyk, Barbara Hachuła, Katarzyna Pytlakowska | 45 |
| 37 | Sorpcja jonów arsenu na utlenionych nanorurkach węglowych modyfikowanych wodorotlenkiem lantanu Joanna Słonka, Hanna Skorupka, Barbara Feist | 46 |
| 38 | Zastosowanie tlenku grafenu modyfikowanego wodorotlenkiem lantanu w zateżaniu i ilościowym oznaczaniu jonów arsenu(V) Hanna Skorupka, Joanna Słonka, Barbara Feist | 47 |
| 39 | Zastosowanie pianek tlenku grafenu w zateżaniu i oznaczaniu ultraśladowych ilości jonów metali ciężkich techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej Dominika Piwko, Karina Kocot | 48 |
| 40 | Wykorzystanie techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) w analizie nieorganicznej gleb Katarzyna Stanisiz, Karina Kocot | 49 |
| 41 | Synteza, charakterystyka spektroskopowa oraz reaktywność pochodnych 2(1H)-chinolonu względem reaktywnych form siarki Jolanta Kolińska, Radosław Podsiadły | 50 |

Wodór jako nowoczesny, przyjazny środowisku nośnik energii

Adam Smoliński

Główny Instytut Górnictwa – Państwowy Instytut Badawczy, Katowice

e-mail: smolin@gig.katowice.pl

Transformacja energetyczna stanowi kluczowy element w dążeniu do zrównoważonego rozwoju oraz redukcji emisji gazów cieplarnianych. Polityka klimatyczna UE zakłada promowanie i rozwijanie odnawialnych źródeł energii, efektywności energetycznej oraz elektromobilności. Proces ten wiąże się nie tylko z inwestycjami w nowe technologie, ale także z koniecznością zmiany infrastruktury oraz zachowań społecznych. Wodór postrzegany jest nie tylko jako nowy, przyjazny środowisku nośnik energii, ale przede wszystkim jako siła napędowa zielonej transformacji całej Unii Europejskiej. Innymi słowy wodór jest postrzegany jako paliwo przyszłości, które pozwoli przyspieszyć proces dekarbonizacji Europy.

Ustanowiony 11 grudnia 2019 roku Europejski Zielony Ład zakłada osiągnięcie przez Unię Europejską neutralności klimatycznej do roku 2050. Wymaga to jednak podejmowania przez Państwa członkowskie radykalnych, szybkich działań zmierzających do zastąpienia paliw kopalnych czystymi, zeroemisyjnymi źródłami energii. Europejski Zielony Ład zakłada jasny plan działań zmierzających do osiągnięcia neutralności klimatycznej poprzez efektywniejsze wykorzystanie zasobów i przestawienie gospodarki na odnawialne źródła energii, co ma doprowadzić do znacznej redukcji zmian klimatu, poprzez ograniczenie powstawania zanieczyszczeń we wszystkich sektorach gospodarki UE. Jednymi z kluczowych narzędzi wytyczających drogę osiągnięcia tych ambitnie postawionych przez Komisję Europejską celów są strategie wodorowe państw członkowskich oraz strategia wodorowa UE, które jednoznacznie wskazują na potrzebę integracji systemów energetycznych i sektora technologii wodorowych. Ma to znaczenie dla sektorów gospodarki, w których szczególnie dużym wyzwaniem będzie odejście od paliw kopalnych na rzecz odnawialnych źródeł energii (np. hutnictwo, transport, przemysł chemiczny, itp.).

W międzynarodowej dyskusji dotyczącej rozwoju gospodarki wodorowej stosuje się tzw. koloryzację wodoru, która związana jest bezpośrednio z technologiami jego produkcji. Wodór produkowany z paliw kopalnych jest tzw. wodorem szarym (otrzymywanym w procesie reformingu metanu lub zgazowania węgla). Produkcji tego typu wodoru towarzyszy znaczna emisja ditlenku węgla. Uwzględnienie w technologii produkcji wodoru wychwytu powstającego CO₂ pozwoli ograniczyć negatywny efekt związany z emisją gazów cieplarnianych i tym samym zmienić kolor przypisany produkowanemu wodorowi na niebieski. Unia Europejska wskazuje jednak, że najbardziej pożądanym jest tzw. zielony wodór, otrzymywany na drodze elektrolizy wody z wykorzystaniem energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii (fotowoltaika, farmy wiatrowe). Dlatego też w strategii UE jak również strategiach wodorowych państw członkowskich zakłada się odchodzenie od wodoru szarego, przez okres przejściowy, dopuszczający stosowanie wodoru niebieskiego, aż do ostatecznego przejścia na wodór zielony, który pozwoli zrealizować cel polityki klimatycznej UE i osiągnąć neutralność klimatyczną w roku 2050.

Redefiniując pojęcie czasu w naukach sądowych - nowa metodyka datowania śladów

Alicja Menżyk (1, 2), Sara Gariglio (3, 4), Agnieszka Martyna (1), Alessandro Damin (5), Paolo Oliveri (3), Cristina Malegori (3), Grzegorz Zadora (1, 2), Marco Vincenti (5)

(1) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach* (2) *Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie* (3) *Department of Pharmacy (DIFAR), University of Genova, Genova, Italy* (4) *Department of Chemistry and Industrial Chemistry (DCCI), University of Genova, Genova, Italy* (5) *Department of Chemistry, University of Turin, Italy*

e-mail: grzegorz.zadora@us.edu.pl

Biorąc pod uwagę mnogość możliwych warunków środowiskowych panujących na miejscu zdarzenia, nietrudno zauważyć, że wskazanie jednej uniwersalnej metody datowania śladów krwawych (ŚK) jest projektem skazanym na niepowodzenie [1]. Czy oznacza to jednak, że z powodu tych trudności pytania dotyczące czasowego aspektu powstania śladów krwawych powinny zostać raz na zawsze wycofane z sali sądowych? Bynajmniej – na te pytania należy odpowiedzieć w inny sposób, odchodząc od dotychczasowych strategii opartych na konwencjonalnych modelach kalibracyjnych, dostosowywanych do jednego scenariusza degradacji ŚK.

Potencjalne rozwiązanie stanowić może ujęcie zagadnienia datowania jako problemu porównawczego, które uwzględnić będzie wpływ czynników zewnętrznych na proces degradacji krwi. Podstawą tej metodyki jest ocena podobieństwa pomiędzy stopniem degradacji materiału dowodowego a rozkładem materiałów porównawczych, uzyskanych podczas procesu kontrolowanego starzenia ŚK, oddającego – tak dokładnie, jak to tylko możliwe – degradację materiału dowodowego na miejscu zdarzenia. Każda procedura datowania byłaby więc niejako “szyta na miarę”, będąc każdorazowo dostosowywana do zakwestionowanych ŚK [2, 3].

Przeprowadzenie powyższego porównania wymaga dostarczenia informacji o zmianach towarzyszących degradacji krwi oraz narzędzia pozwalającego na rzetelną ocenę podobieństwa zestawianych próbek – dowodowych i referencyjnych. Pierwsza część prezentacji przedstawi więc wyniki procedury walidacyjnej, która pozwoliła na wstępne potwierdzenie skuteczności nowo zaproponowanej metodyki datowania, wykorzystującej spektroskopię Ramana jako narzędzie obrazujące zmiany starzeniowe krwi. Najlepsze modele ilorazu wiarygodności (LR) dostarczały akceptowalnych poziomów odpowiedzi fałszywie pozytywnych i fałszywie negatywnych, które oscylowały odpowiednio wokół 20% i 10% [3].

Biorąc pod uwagę wielowymiarowość rozważanego zagadnienia, pojedyncza technika analityczna – jak choćby pierwotnie zastosowana spektroskopia Ramana – może nie zapewnić wystarczającego poziomu rozdzielczości czasowej, zwłaszcza na zaawansowanym etapie degradacji krwi. Propozycja udoskonalenia zastosowanej procedury analitycznej mogłaby więc polegać na opracowaniu podejścia "multipleksowego", które obejmuje jednoczesne zastosowanie komplementarnych metod analitycznych (spektroskopia Ramana, FTIR czy UV-Vis). Takie podejście, omówione w drugiej części prezentacji, mogłoby nie tylko zwiększyć dokładność oszacowań, ale także umożliwić wewnętrzną walidację ich poprawności.

Literatura:

- 1 G. Zadora, A. Menżyk, Trends in Analytical Chemistry 105 (2018) 137–165.
- 2 A. Menżyk, A. Damin, A. Martyna, E. Alladio, M. Vincenti, G. Martra, G. Zadora, Talanta 209 (2020) 120565.
- 3 A. Menżyk, A. Martyna, A. Damin, M. Vincenti, G. Zadora, Forensic Sci. Int. 349 (2023) 111763.

Pomysł, badania, wdrożenie - opracowanie nowych, certyfikowanych materiałów odniesienia

Tadeusz Gorewoda

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice

e-mail: tadeusz.gorewoda@imn.lukasiewicz.gov.pl

Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) służą w wielu laboratoriach do szybkiego i łatwego zapewnienia spójności pomiarowej wyników analiz. Kontrastuje to z samym procesem ich opracowania i wytworzenia, który często jest czasochłonny i trudny, szczególnie w przypadku matrycowych CRM-ów. Cały proces rozpoczyna się od pomysłu co do rodzaju materiału, przeglądu zasobów, zaproponowania sposobu finansowania, wyboru partnerów, a podsumowaniem tego etapu jest Plan Produkcji, będący literalnym wymogiem normy ISO 17034.

Wytworzenie odpowiedniego materiału to często kilkuletni proces badawczy. Dużym wyzwaniem technologicznym jest wytworzenie materiału kandydackiego, który cechuje się odpowiednią jednorodnością oraz składem pierwiastkowym, odpowiadającym zaplanowanemu. Zależnie od typu materiału, stosowane są różne techniki i rozwiązania, przy czym, aby zminimalizować ryzyka ekonomiczne, pierwsze procesy są prowadzone w skali laboratoryjnej, a po opracowaniu optymalnych warunków, skalowane do docelowej objętości lub masy. Równolegle do procesu wytwarzania istotne działania są prowadzone w laboratoriach analitycznych, gdzie opracowywane są często nieszablonowe procedury analityczne dla wielu różnych technik, zoptymalizowane względem celu, któremu mają służyć – badań jednorodności, stabilności i charakteryzowania. Przeprowadzenie całego procesu obejmuje także prowadzenie zapisów systemowych, umożliwiających wpisanie nowych CRM-ów do zakresu akredytacji producenta. Ostatnim etapem, kończącym proces, jest wdrożenie materiałów na rynek międzynarodowy. Podczas wykładu omówiony zostanie taki proces, rozpoczynając od pomysłu, poprzez badania materiałowe i technologiczne, obszar analiz, systemy jakości i akredytacji, aż do wprowadzenia gotowego CRM-u na rynek.

Podczas wykładu skorzystano z danych uzyskanych w ramach projektów:

Projektu Dotacji Celowej Centrum Łukasiewicz nr. 1/Ł-IMN/CŁ/2020: *Wytworzenie materiałów wzorcowych niezbędnych w analizie urządzeń elektronicznych i elektrycznych wprowadzanych na rynek UE regulowany dyrektywą RoHS*; Projektu Programu LIDER (NCBiR) nr. LIDER/29/0110/L-11/19/NCBR/2020: *Opracowanie, wytworzenie i atestacja nowych matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wybranych stopów metali nieżelaznych*; Projektu programu Funduszy Norweskich 2014-2021 POLNOR 2019 (NCBiR) *Development of reference materials for silicon industry – improvement of quality assurance*.

Zastosowanie techniki LC-Orbitrap-MS-PRM do oznaczania kotyniny i hydroksykotyniny oraz tlenku nikotyny w moczu osób palących papierosy i u biernie narażonych

Magdalena Szumska (1, 2), Paweł Mroczek (1), Beata Pastuszka (2),
Krystyna Tyrpień-Golder (1), Aleksandra Damasiewicz-Bodzek (1), Beata Janoszka (1, 2)

(1) *Katedra i Zakład Chemii, Wydział Nauk Medycznych w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

(2) *Centrum Badawczo-Wdrożeniowe Silesia LabMed, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: mszumska@sum.edu.pl

Nikotynizm jest rozpowszechnionym nałogiem nie tylko wśród dorosłych. Wskaźnikami narażenia na dym tytoniowy mogą być nikotyna, produkty jej biotransformacji oraz ich addukty z DNA i białkami. Szacuje się, iż 80% przyjętej dawki nikotyny ulega metabolizmowi do kotyniny, która uznawana jest za jeden z głównych czułych wskaźnik narażenia. Badania wskazują jednak na często wyższe stężenie w moczu kolejnego metabolitu, tj. trans-3'-hydroksykotyniny [1,2]. Różnice stężeń tych metabolitów w moczu mogą wynikać z osobniczo zmiennych szybkości zachodzących przemian metabolicznych nikotyny [2]. Rzadziej oznaczanym w moczu metabolitem jest N-tlenek nikotyny, którego stężenie jest kilkukrotnie niższe niż kotyniny i hydroksykotyniny [3].

Ważnym narzędziem do oceny stopnia narażenia człowieka na ksenobiotyki, w tym na nikotynę, jest czuła i wiarygodna metoda analityczna, która pozwala rozdzielić i oznaczyć różne metabolity.

Celem pracy było oznaczenie stężeń wybranych metabolitów nikotyny w próbkach moczu pochodzącego od osób palących papierosy i biernie narażonych na dym tytoniowy.

Badania przeprowadzono z użyciem techniki chromatografii cieczowej w sprzężeniu ze spektrometrią mas (z analizatorem mas typu Orbitrap). Do oznaczeń wykorzystano metodę PRM tj. monitorowania równoległych reakcji (ang. parallel reaction monitoring) jonizacji jonów molekularnych kotyniny, trans-3'-hydroksykotyniny i N-tlenku nikotyny. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano deuterowaną nikotynę.

Badaniom poddano roztwory próbek moczu, z których białko usunięto poprzez wirowanie 0,5 ml moczu z dodatkiem 1 ml acetonitrylu. Rozdzielenie chromatograficzne analitów przeprowadzono na kolumnie z fazą C18 w warunkach przepływu izokratycznego roztworu zawierającego acetonitryl, wodę i kwas mrówkowy (10:90:0,1, v/v/v).

Średnie stężenia kotyniny i trans-3'-hydroksykotyniny w moczu palaczy papierosów wynosiły około 250 ng/ml. Próbki moczu osób biernie narażonych zawierały około 3 razy mniej kotyniny i 6 razy mniej trans-3'-hydroksykotyniny. Stężenia N-tlenku nikotyny były znacznie niższe i porównywalne dla próbek obydwu grup badanych. Granice oznaczalności metabolitów oznaczanych w moczu wynosiły 30 ng/ml.

Opracowana metoda może być zastosowana do monitoringu narażenia na nikotynę zarówno palaczy papierosów, jak i osób biernie narażonych na dym tytoniowy.

Literatura:

- 1 X. Tan, K. Vrana Z-M Ding, *Front. Behav. Neurosci.* 15 (2021) 1–15.
- 2 S.E Murphy. *J. Biol Chem.* 296 (2021) 1–16.
- 3 A. Habibagahi, N. Alderman, C. Kubwabo, *Analytical Methods: Advancing Methods and Applications* 12 (2020) 4276–4302.

Oznaczanie właściwości reologicznych hydrożeli na bazie metylocelulozy zawierających kwercetynę i albuminę

Beata Szulc-Musioł, Monika Feige, Barbara Dolińska

Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec

e-mail: s79402@365.sum.edu.pl

Kwercetyna jest substancją pochodzenia roślinnego zaliczaną do flawonoli, wykazującą potencjalnie liczne właściwości farmakologiczne: przeciwdrobnoustrojowe, przeciwzapalne, antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe. Obiecujące wyniki dotychczas prowadzonych badań *in vitro* i *ex vivo* dają nadzieję na zastosowanie kwercetyny w dermatologii. W pielęgnacji i leczeniu chorób skóry ten flawonoid może być potencjalnie wykorzystany ze względu na swoje właściwości wybielające, przeciwstarzeniowe, fotoprotekcyjne, przeciwświądowe oraz przyspieszające gojenie ran. Jednakże niska rozpuszczalność i słabe wchłanianie przezskórne kwercetyny spowodowały konieczność opracowania nowych formułacji pokonujących te trudności [1]. Nano i mikrocząsteczki w preparatach do stosowania miejscowego ułatwiają penetrację API do głębszych warstw skóry, zapewniając jej depot i przedłużone uwalnianie. Wysokie powinowactwo do związków hydrofobowych wykazuje albumina - białko nietoksyczne, biodegradowalne i nieimmunogenne. Łatwość jej wiązania się z wieloma substancjami oraz długi okres półtrwania warunkują polepszenie właściwości farmakokinetycznych leków [2].

Celem pracy było sporządzenie hydrożeli na bazie metylocelulozy z kwercetyną i ocena wpływu albuminy na wybrane parametry reologiczne otrzymanych formułacji.

Przygotowano cztery preparaty hydrożelowe z metylocelulozy, zawierające kwercetynę i albuminę ludzką w różnych stężeniach 0.0% (FM-0); 1.0% (FM-1); 2.0% (FM-2); 4.0% (FM-4). Otrzymane hydrożele poddano ocenie organoleptycznej oraz zbadano właściwości reologiczne. Reologię wyznaczono przy użyciu reometru rotacyjnego RM200 TOUCH, wyposażonego w wrzeciono CP 2445 oraz w termostat, umożliwiający przeprowadzenie badania w 32°C, tj. analogicznie do temperatury powierzchni skóry człowieka. Pomiar lepkości hydrożeli prowadzono w układzie płytko-płytko dla 3 wartości prędkości ścinania: 30, 60 i 100 s⁻¹.

Wszystkie otrzymane hydrożele cechowały się żółtą barwą, lśniącą i gładką powierzchnią, neutralnym zapachem oraz łatwością rozprowadzania na powierzchni skóry. Zaobserwowano, niezależny od zawartości albuminy istotny spadek lepkości dla wszystkich sporządzonych formułacji w porównaniu do kontroli. Przy szybkości ścinania 100 s⁻¹ lepkość dla FM-1, FM-2, FM-4 była statystycznie istotnie niższa odpowiednio o 59.57% (p<0.001), 71.15% (p<0.001) i 73.93% (p<0.001), w porównaniu do hydrożelu bez albuminy (kontrola:FM-0).

Stwierdzono pseudoplastyczne płynięcie badanych hydrożeli. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania zmniejszała się lepkość a zależność ta nie była prostoliniowa. Płynięcie hydrożeli następowało bezpośrednio po przyłożeniu naprężenia ścinającego. Dla wszystkich sporządzonych formułacji stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia albuminy istotnie spadała wartość ich lepkości.

Literatura:

- 1 K. Wadhwa et al., V. Kadian, V. Puri, B-Y. Bhardwaj, A. Sharma, R. Pahwa, R. Rao, M. Gupta, I. Singh. *Phytomedicine Plus* 2 (2022) 100257.
- 2 A. Spada, J. Emami, J-A. Tuszyński, A. Lavasanifar. *Mol Pharm.* 18 (2021) 1862–1894.
Praca finansowana z umowy PCN-1-059/K/2/F

Czy e-papierosy są „zdrowszym zamiennikiem” tradycyjnych papierosów? Oznaczanie metabolitów nikotyny w moczu użytkowników e-papierosów

Paweł Mroczek (1), Magdalena Szumska (1, 2), Beata Pastuszka (2), Beata Janoszka (1, 2)

(1) *Katedra i Zakład Chemii, Wydział Nauk Medycznych w Zabrze, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

(2) *Centrum Badawczo-Wdrożeniowe Silesia LabMed, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: pawinio18@wp.pl

E-papierosy zostały stworzone jako zdrowszy zamiennik dla tradycyjnych papierosów, jednak w ich aerozolu znajdują się substancje rakotwórcze [1]. Wśród nich możemy wyróżnić wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [2] oraz nitrozoaminy [3]. Badania naukowe wykazują korelację pomiędzy narażeniem na glicerol i glikol propylenowy, a rozwojem astmy [4]. Nikotyna zawarta w liquidach oprócz uzależnienia wykazuje również działanie rakotwórcze [5]. W badaniach naukowych opisano wpływ nikotyny na rozwój nadciśnienia tętniczego [6], które może doprowadzić do niedokrwienia mięśnia sercowego [7]. Co więcej, udowodniono, że nikotyna ma niekorzystny wpływ na rozwój mózgu [8], a nawet bierna ekspozycja na emisje z e-papierosów wiąże się z pogorszeniem zdrowia psychicznego.

Badaniom poddano próbki moczu osób okazjonalnie używających e-papierosy, celem sprawdzenia czy takie narażenie na nikotynę można potwierdzić poprzez oznaczenie produktów jej przemian metabolicznych w moczu. W materiale badawczym pochodzącym od e-palaczy wykryto dwa główne metabolity nikotyny (kotypinę i trans-3'-hydroksykotypinę).

Oznaczenia przeprowadzono techniką chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas w trybie monitorowania wybranych jonów fragmentacyjnych SIM (ang. selcted ion monitoring).

Próbki moczu o objętości 0,5ml poddano 10-minutowej ekstrakcji acetonitrylem (1 ml) poprzez wirowanie przy 4000 tys. obrotów, w temperaturze pokojowej. Procedura ta umożliwiła zarazem wytrącenie białka z próbek biologicznych.

Literatura:

1 M. Korfei. *Respir Res.* 19 (2018) 159.

2 M. Pinto, J. Thissen, N. Hermes, i.in. *Sci Rep.* 12 (2022) 16497.

3. European Commission, Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks (SCHEER), Scientific Opinion on electronic cigarettes, 16 April 2021.

4 A. Tzortzi, M. Kapetanstrataki, V. Evangelopoulou i in. *Int J Environ Res Public Health.* 17 (2020) 2248.

5 L.M. Siqueira, *Pediatrics.* 139 (2017) e20163436.

6 G. Skotsimara, A. Antonopoulos, E. Oikonomou i in. *Eur J Prev Cardiol.* 26 (2019) 1219–1228.

7 N. Benowitz, J. Fraiman. *Nat Rev Cardiol.* 14 (2017) 447–456.

8 S. Glantz, D. Bareham. *Annu Rev Public Health.* 39 (2018) 215–35.

Badanie uwalniania in vitro wybranej substancji leczniczej z półstałej postaci leku

Jakub Pilarek (1), Lucyna Bułaś (2), Wioletta Siemiradzka (2), Barbara Dolińska (2)

(1) *Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Technologii Postaci Leku, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec*

(2) *Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec*

e-mail: s79889@365.sum.edu.pl

Badanie półstałych postaci leków stanowi dla badaczy wyzwanie związane z każdorazowym dopracowaniem metodyki. Możliwe jest badanie ich właściwości z uwzględnieniem plastyczności i możliwości odkształceń. Jednym z badań często wykorzystywanym w rozpoznaniu właściwości fizykochemicznych sporządzanych formułacji jest badanie ich właściwości reologicznych zazwyczaj prowadzonych w określonej temperaturze np. 20°C i 32°C, przy użyciu np. „Rheotest-2” z termostatem. Rozsmarowywalność próbki w odpowiednich warunkach temperaturowych zobrazowana w postaci krzywych jako zależność powierzchni zajętej przez masę, od masy obciążnika i badana jest z wykorzystaniem Ekstensometru. W eksperymentach dotyczących wytrzymałości na rozciąganie zastosowanie znajduje urządzenie utworzone zgodnie z projektem Münzel. Należy zauważyć, że uwalniania substancji czynnych in vitro z baz, jest ważną metodą zarówno badań nad lekiem, jak i kontrolą ich jakości. Jednak brak jest nadal ogólnie przyjętej metody farmakopealnej testowania szybkości uwalniania leku z półstałych postaci. W badaniach wykorzystuje się doświadczenia i wytyczne publikowane w literaturze fachowej [1].

Celem pracy było zbadanie uwalniania wybranej substancji leczniczej (cytrynianu sildenafilu) z półstałych postaci leku z wykorzystaniem dwukomorowego modelu - układu membran in vitro. Badanie uwalniania in vitro z podłoża maściowego przeprowadzono z wykorzystaniem komory dyfuzyjnej Franza. W doświadczeniu zastosowano syntetyczną błonę celulozową Spectra/Por® o wielkości por 100kD oraz naturalną skórę pochodzenia zwierzęcego. Próbkę pobierano przez ramię umiejscowione z boku urządzenia i uzupełniano ubytek świeżą, taką samą ilością płynu akceptorowego jak pobrana próbka. Absorbancję pobranych próbek zmierzono za pomocą spektrofotometru UV/VIS CECIL 3021 w pierwszych trzech godzinach.

Analiza profili przenikania cytrynianu sildenafilu przez membranę syntetyczną i skórę naturalną ujawniła różnice w przenikaniu substancji czynnej. Dodatkowo zaobserwowano w pierwszych dwóch godzinach wolniejsze uwalnianie badanej substancji w maści zawierającej oprócz cytrynianu sildenafilu dodatek albuminy Human Albumin CSL Behring 200 g/l. Ponadto zauważono, że w każdym przypadku całkowita ilość uwolnionego CS do płynu akceptorowego była większa przy zastosowaniu błony celulozowej.

Cytrynian sildenafilu może przenikać przez membranę celulozową i skórę naturalną. Stopień uwalniania substancji czynnej zależy między innymi od wprowadzonych substancji pomocniczych. Wykorzystana w badaniu technika pomiaru absorbancji badanych próbek pozwala w przybliżeniu oszacować stopień uwalniania substancji leczniczej z badanego podłoża.

Literatura:

1 Petró É, Paál TL, Erős I, Kenneth A.S, Baki G, Csóka I. Drug release from semisolid dosage forms: a comparison of two testing methods. *Pharmaceutical Development and Technology* 20 (2015) 330–336.

Porównanie granicy wykrywalności i oznaczalności deksametazonu

Julia Gawel (1), Przemysław Dudek (1), Małgorzata Dołowy (2)

(1) *Koło Naukowe, Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

(2) *Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: julia.gawel.pl@gmial.com

Deksametazon to pochodna glikokortykosteroidowa, która znajduje zastosowanie m.in. w leczeniu chorób reumatycznych, endokrynologicznych i astmy oskrzelowej [1]. W 1958 roku deksametazon został zatwierdzony jako lek przez Food and Drug Administration (FDA). Znane jest również stosowanie glikokortykosteroidów, w tym deksametazonu w zespołach ściśle powiązanych z COVID-19, w ciężkiej grypie oraz w pozaszpitalnym zapaleniu płuc. Deksametazon podawany jest pacjentom nie tylko w postaci doustnej, ale również dożylnie i domięśniowo. To szerokie zastosowanie deksametazonu oraz jego dostępność sprawia, że niezbędne są metody analityczne; szybkie, łatwe w użyciu i czułe do kontroli jego zawartości nie tylko w preparatach leczniczych, ale również w suplementach diety wzbogaconych tym związkiem, które są popularne w tzw. medycynie tradycyjnej.

W literaturze opisanych jest wiele metod oznaczania tego steroidu, w tym takie jak chromatografia cieczowa cienkowarstwowa (TLC) i wysokosprawna (HPLC) oraz chromatografia gazowa (GC) oraz spektrofotometria UV-Vis [2-4]. Natomiast brak jest obszernych danych na temat wpływu warunków chromatograficznych tj. różnych eluentów jako faz ruchomych oraz różnych płytek do chromatografii w normalnym i odwróconym układzie faz jako adsorbentów do analizy deksametazonu metodą TLC w połączeniu z densytometrią.

W związku z tym, celem niniejszej pracy było przebadanie różnych faz ruchomych oraz stacjonarnych (płytek chromatograficznych) i ocena ich przydatności do szybkiej i efektywnej analizy jakościowej i ilościowej deksametazonu. W ramach tych badań przetestowano kilkanaście układów chromatograficznych. Spośród wszystkich przeanalizowanych warunków, za najlepsze bo pozwalające na szybką i skuteczną identyfikację deksametazonu oraz jego ilościowe oznaczanie za pomocą densytometru ($\lambda=245$ nm) uznano płytki chromatograficzne pokryte żelem krzemionkowym 60F254 i mieszanina chloroform-aceton-metanol (41,5:6,5:2, v/v/v) oraz płytki pokryte żelem krzemionkowym RP18F254 i faza ruchoma złożona z etanolu i wody (40:10, v/v). Warunki te umożliwiają oznaczanie deksametazonu na poziomie 2,542 i odpowiednio 1,796 $\mu\text{g}/\text{plamk}\acute{e}$. Ponadto wykazano przydatność płytek pokrytych mieszaniną żelu 60 i ziemi okrzemkowej F254 w powyższej analizie jakościowej i ilościowej badanego steroidu.

Opracowane warunki chromatograficzne mogą zatem być pomocne w opracowaniu procedur chromatograficznych do badania deksametazonu w różnych próbkach.

Literatura:

- 1 W. Janiec (red.), *Kompendium Farmakologii*, Wyd. V, PZWL, 2021.
- 2 R. Friedrich et al., Validation of a simple and rapid UV spectrophotometric method for dexamethasone assay in tablets, *Quím. Nova* 32 (2009) 1052–1054.
- 3 M.C.C. Urban, R.M. Mainardes, M.P.D. Gremião, Development and validation of HPLC method for analysis of dexamethasone acetate in microemulsions. *Braz. J Pharm. Sci.* 2009 (45) 87–92.
- 4 Huetos Hidalgo, O et al. Determination of dexamethasone in urine by gas chromatography with negative chemical ionization mass spectrometry. *J Chromatogr B* 788 (2003) 137–146.

Ocena przydatności metody TLC do wyznaczania parametru lipofilowości kwasu rozmarynowego

Justyna Kowasz (1), Małgorzata Dołowy (2)

(1) *Koło Naukowe, Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

(2) *Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: jkowasz@gmail.com

Kwas rozmarynowy (RA) to fenylopropanoid szeroko rozpowszechniony w całej florze globu. Jego obecność wykazano w około 162 roślinach, należących głównie do rodzin Lamiaceae oraz Boraginaceae. Najpopularniejszym źródłem kwasu rozmarynowego są *Rosmarinus officinalis* L., *Salvia officinalis*, L., *Mentha Spicata*, *Ocimum basilicum* L. i *Salvia miltiorrhiza* R [1]. Najczęściej związek ten pozyskuje się z rozmarynu, który stosowany jest m.in. jako przyprawa. Rozmaryn ze względu na zawartość kwasu rozmarynowego wykazuje również działanie lecznicze, takie jak przeciwzapalne, przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe [2].

Jednym z kluczowych parametrów fizykochemicznych wpływających na działanie farmakologiczne związków jest lipofilowość [3]. Do jej oceny stosowane są zarówno metody teoretyczne jak również eksperymentalne, jak na przykład metoda ekstrakcji tzw. shake-flask lub odpowiednio chromatografia cieczowa w odwróconym układzie faz. Ze względu na brak danych dotyczących eksperymentalnej wartości parametru lipofilowości kwasu rozmarynowego, w niniejszej pracy podjęto próby wyznaczenia chromatograficznego parametru lipofilowości tego związku metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) i porównanie go z danymi teoretycznymi.

Parametr lipofilowości (R_{MW}) wyznaczono zgodnie z równaniem Soczewińskiego-Wachtmeistera stosując mieszaniny: etanol-woda, acetonitryl-woda i 1,4-dioksan-woda jako fazy ruchome oraz płytki chromatograficzne pokryte żelem krzemionkowym RP2F₂₅₄, RP8F₂₅₄ oraz RP18F₂₅₄ jako fazy stacjonarne [4]. Natomiast wartość współczynnika podziału ($\log P$) jako teoretycznego parametru lipofilowości uzyskano z użyciem różnych algorytmów obliczeniowych jako: ilogP , XlogP3 , WlogP , MlogP , Silicos-IT , $\log P_{\text{chemaxon}}$, AlogPS , $\text{ACD}/\log P$ oraz $\log P_{\text{PKCSM}}$ [5-8]. Stwierdzono, że otrzymane tymi metodami wartości $\log P$ różnią się między sobą. Posiadają one wartości od 0,90 (MlogP) do 3,00 ($\log P_{\text{chemaxon}}$). Natomiast ich wartość średnia to $1,88 \pm 0,64$. Analiza uzyskanych danych chromatograficznych pozwoliła zauważyć, że są one generalnie niższe od współczynników podziału oraz ich wartości średniej. Największe podobieństwo do siebie oraz do wartości średniej $\log P$ uzyskano dla R_{MW} wyznaczonego na płytkach RP8F₂₅₄ i RP18F₂₅₄. Z kolei największe różnice w odniesieniu do tych parametrów obserwuje się dla R_{MW} uzyskanych na płytkach RP2F₂₅₄.

Otrzymane rezultaty badań lipofilowości kwasu rozmarynowego pozwoliły wyznaczyć eksperymentalną wartość jego parametru lipofilowości w postaci R_{MW} oraz dokonać wyboru optymalnych warunków chromatograficznych do jego wyznaczania, co może znaleźć w przyszłości zastosowanie do oceny lipofilowości pochodnych tego związku wykazujących aktywność biologiczną i potencjalne zastosowanie w leczeniu.

Literatura:

- 1 H. Guan et. al., *Molecules* 27 (2022) 3292.
- 2 S. Kohlmunzer, *Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji*, str. 232, PZWL, 2013.
- 3 R. Kaliszan, *QSRR: Quantitative Structure-(Chromatographic) Retention Relationships*. *Chem. Rev.* 107 (2007) 3212–3246.
- 4 K. Józwiak, H. Szumiło, E. Soczewiński, *Lipofilowość, metody wyznaczania i rola w działaniu biologicznym substancji chemicznych*. *Wiad. Chem.* 55 (2001) 1047–1073.
- 5 <http://www.swissadme.ch/>
- 6 <https://go.drugbank.com/>
- 7 <https://biosig.lab.uq.edu.au/pkcsml/>
- 8 <http://www.chemspider.com/>

Wykorzystanie metody RP-TLC w wyznaczaniu parametrów lipofilowości 3-acylowych pochodnych betuliny

Zuzanna Sobczyńska (1), Mateusz Ramut (1), Michał Pacha (1), Elwira Chrobak (2), Ewa Bębenek (2)

(1) *Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Organicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

(2) *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: ebebenek@sum.edu.pl

Betulinę należącą do triterpenów pentacyklicznych typu lupanu można łatwo uzyskać z ponad dwustu gatunków roślin. Najbogatszym źródłem betuliny jest kora pozyskiwana najczęściej z brzoź takich jak *Betula alba*, *B. pubescens*, *B. platyphylla* i *B. pendula*. Ilość betuliny w suchej masie kory może wynosić od 10% do nawet 45%. Betulina i jej pochodne obok działania przeciwnowotworowego wykazują aktywność przeciwwirusową, przeciwbakteryjną, przeciwalergiczną, przeciwmalaryczną, przeciwdrgawkową oraz przeciwzapalną [1]. Z uwagi na obiecujące działanie biologiczne tych związków istotnym jest wyznaczenie dla nich parametru lipofilowości, który pozwala na przewidywanie ich losów w organizmie [2, 3].

Lipofilowość jest właściwością fizykochemiczną związku opisującą jego zachowanie w układzie dwufazowym na który składa się niepolarna faza organiczna i faza polarna, najczęściej wodna. Parametr ten jest jedną z kluczowych cech związków wymaganych do oceny procesów wchłaniania, dystrybucji i transportu w układach biologicznych, obok rozpuszczalności, stabilności i charakteru kwasowo-zasadowego. Ponadto, lipofilowość to czynnik determinujący powinowactwo związku do białek docelowych, które odpowiada za końcowy efekt działania biologicznego [4-6].

Przeprowadzone badania polegały na wykorzystaniu metody chromatografii cienkowarstwowej w odwróconym układzie faz (RP-TLC) do wyznaczenia eksperymentalnych wartości $\log P_{TLC}$ 3-acylowych pochodnych betuliny. Jako fazę stacjonarną zastosowano płytki aluminiowe pokryte żelalem krzemionkowym (RP-18F₂₅₄S). Fazą ruchomą była mieszanina acetonu i wodnego 0,2 molowego roztworu buforu Tris (pH 7,4) w zakresie stężeń 90-70%, z gradacją co 5%.

Celem porównania uzyskanych eksperymentalnie parametrów lipofilowości (R_{M0} , $\log P_{TLC}$) z wartościami teoretycznymi przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem sześciu programów komputerowych (ALOGPs, AClogP, ALOGP, MLOGP, XLOGP2 i XLOGP3). Poszerzeniem charakterystyki badanych związków jako potencjalnych substancji leczniczych było określenie parametrów farmakokinetycznych powiązanych z procesami ADME.

Literatura:

- 1 A. Hordyjewska, A. Ostapiuk, A. Horecka, J. Kurzepa, *Phytochem. Rev.* 18 (2019) 929–951.
- 2 E. Bębenek, K. Bober-Majnusz, S. Siudak, E. Chrobak, M. Kadela-Tomanek, J. Wietrzyk, S. Boryczka, *J. Chromatogr. Sci.* 58 (2020) 323–333.
- 3 A. Günther, E. Makuch, A. Nowak, W. Duchnik, Ł. Kucharski, R. Pelech, A. Klimowicz, *Molecules* 26 (2021) 3435–3451.
- 4 T. Chmiel, A. Mieszkowska, D. Kempieńska-Kupczyk, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik, Z. Mazerska, *Microchem. J.* 146 (2019) 393-406.
- 5 X. Liu, B. Testa, A. Fahr, *Pharm. Res.* 28 (2011) 962-977.
- 6 K.L. Valko, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 130 (2016) 35-54.

Zastosowanie techniki magnetycznego rezonansu jądrowego w metabolomice

Łukasz Kubica (1), Monika Kadela-Tomanek (2)

(1) *Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Organicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach* (2) *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach*

e-mail: lukasz.kubica4@gmail.com

Metabolomika, będąca najbliższą ekspresji fenotypowej informacji genetycznej, zajmuje się cząsteczkami o masie molekularnej do 1,5 kDa pochodzącymi z metabolizmu komórek, tkanek czy organów. W badaniach mogą być również wykorzystane inne materiały, takie jak płyny ustrojowe, a także związki pochodzenia *ex vivo*, na przykład z diety [1-3]. Jedną z technik analitycznych wykorzystywanych w metabolomice jest NMR (Magnetyczny Rezonans Jądrowy), spektroskopowa technika użyteczna w badaniach metabolitów żywych komórek oraz płynów ustrojowych bez konieczności izolowania analizowanych związków. Technika NMR jest wysokosprawną, powtarzalną oraz łatwą w automatyzacji techniką. Do analizy metabolitów najczęściej wykorzystuje się widma ^1H NMR, ponieważ ten izotop wodoru występuje powszechnie w organicznych związkach oraz ze względu na uzyskiwanie wysokiej jakości widm spektroskopowych [1].

Praca ma na celu przedstawić aktualny stan wiedzy dotyczący metabolomiki, ze szczególnym uwzględnieniem analizy NMR do wykrywania analitów umożliwiających wczesne wykrywanie i diagnozowanie nowotworów oraz innych chorób cywilizacyjnych. Dalsze postępy w tej dziedzinie, razem z genomiką, transkryptomiką oraz proteomiką mają szansę pozytywnie wpłynąć na takie obszary, jak: kontrola żywności czy spersonalizowana medycyna [3, 4].

Literatura:

- 1 A.H. Emwas, R. Roy, R.T. McKay, L. Tenori, E. Saccenti, G.A.N. Gowda, D. Raftery, F. Alahmari, L. Jaremko, M. Jaremko, D.S. Wishart, NMR Spectroscopy for Metabolomics Research, *Metabolites* 9 (2019) 123.
- 2 A.A. Crook, R. Powers, Quantitative NMR-Based Biomedical Metabolomics: Current Status and Applications, *Molecules* 25 (2020) 5128.
- 3 O.P. Trifonova, D.L. Maslov, E.E. Balashova, P.G. Likhov, Current State and Future Perspectives on Personalized Metabolomics, *Metabolites* 13 (2023).
- 4 J. Selamat, N.A.A. Rozani, S. Murugesu, Application of the Metabolomics Approach in Food Authentication, *Molecules* 26 (2021) 7565.

Zastosowanie chromatografii gazowej do oznaczania nienasyconych kwasów tłuszczowych w olejach roślinnych

Jolanta Mol

Akademia Śląska Wydział Nauk Medycznych w Zabrze

e-mail: jolanta.mol@wst.com.pl

Oleje roślinne ze względu na ich właściwości biologiczne i żywieniowe są przedmiotem wielu badań [1–4]. Oleje roślinne zawierają następujące nienasycone kwasy tłuszczowe: oleinowy, linolowy, α -linolenowy, γ -linolenowy, arachidonowy. Przedmiotem badań były następujące oleje roślinne: konopny, lniany, z oliwek, słonecznikowy, z wiesiołka. Jako metodę oznaczania w/w kwasów tłuszczowych zastosowano chromatografię gazową według opracowanej metodyki badań [5]. Porównano skład nienasyconych kwasów tłuszczowych w badanych olejach roślinnych. Ich różnorodność w olejach roślinnych decyduje o ich właściwościach biologicznych, farmaceutycznych i żywieniowych. Uzyskane wyniki będą wykorzystane w badaniach farmaceutycznych i kosmetycznych.

Literatura:

- 1 B. J. F. Hudson, Evening Primrose (*Oenothera* sp.) Oil and Seed, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 540–543.
- 2 E. Lamer-Zarawska, Właściwości biologiczne oleju wiesiołkowego (*Oleum Oenothera*), *Zbiór Prac Symposium n.t. Olej z nasion wiesiołka w profilaktyce i terapii, Agropharm. Łódź*, 40-44 (1992).
- 3 J. Mol, K. Rostański, J. Szulik, The *Oenothera* species evaluation by gas chromatography, *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse – Vol. LXXVIII*, 35-40 (2001).
- 4 K. Rostański, Zur Gliederung der Subsektion *Oenothera* (Sektion *Oenothera*, *Oenothera* L. *Onagraceae*, *Feddes Repertorium* 96 (1-2), 3-14 (1985).
- 5 Official Method of Analysis of the AOAC, 19th Ed. Method No 969, 33, 963 (1991).

Spektroskopowa analiza oddziaływań 3,6-bis-(N,N-dimetyloamino)-9-benzylkarbazolu z albuminą surowicy krwi ludzkiej

Natalia Sobczyk, Dominika Kuśmierkiewicz, Patrycja Kucharska, Kordian Łoński, Anna Ploch-Jankowska

Katedra Farmacji i Chemii Ekologicznej, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski

e-mail: anna.ploch-jankowska@uni.opole.pl

Karbazole zaliczane są do policyklicznych węglowodorów aromatycznych zbudowanych z dwóch sześciocłonowych pierścieni benzenowych skondensowanych z pięciocłonowym pierścieniem azotowym. Badania naukowe przeprowadzone przez liczne zespoły naukowe dowiodły, że karbazole wykazują szerokie spektrum właściwości biologicznych. Związki te są wykorzystywane, jako substancje przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe, przeciwutleniające i przeciwzapalne. Ponadto wykazują działanie przeciwmalaryczne, przeciwgruźlicze i przeciwwirusowe. Stosowane są także w celu zapobiegania chorobie Alzheimera, w leczeniu otyłości, a także, jako środki psychotropowe i przeciwhistaminowe.

Celem badań była analiza oddziaływań 3,6-bis-(N,N-dimetyloamino)-9-benzylkarbazolu (KAR) z natywną (HSA) i oksydowaną (oHSA) albuminą surowicy krwi ludzkiej oraz badanie wpływu obecności kurkuminy (związku przeciwutleniającego, KUR) na wiązanie karbazol – albumina. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch technik spektroskopowych – spektrofotometrii UV-VIS oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

Kompleksowe zastosowanie powyższych technik spektroskopowych pozwoliło m.in. na wyznaczenie stałej wiązania, liczby klas miejsc wiążących, stałej kooperatywności analizowanych układów: KAR – HSA, KAR – oHSA, KAR – KUR – HSA, KAR – KUR – oHSA oraz ocenę oddziaływań pomiędzy karbazolem, antyoksydantem a albuminą surowicy krwi ludzkiej.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że obecność kurkuminy w istotny sposób wpływa na wiązanie karbazolu z albuminą surowicy krwi ludzkiej, a tym samym na wartość stałej asocjacji karbazolu, zmieniając stężenie jego wolna frakcja w osoczu krwi. Ponadto zaobserwowano znaczący wpływ oksydacji białka na kinetykę wiązania karbazolu z białkiem osocza krwi.

Właściwości przeciwutleniające ekstraktów z wybranych roślin występujących na terenie Polski

Joanna Płonka, Joanna Gibas, Marcin Machulik

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

e-mail: joanna.plonka@polsl.pl

Od czasów starożytnych rośliny są wykorzystywane jako naturalne leki ze względu na swoje właściwości lecznicze i terapeutyczne. Są one źródłem wielu fitochemikaliów, powstających w wyniku przemian metabolicznych. Jednymi z nich są metabolity wtórne, które odpowiadają za ochronę roślin przed owadami, mikroorganizmami lub czynnikami środowiskowymi. Związki te obejmują wiele substancji biologicznie czynnych, takich jak: alkaloidy, flawonoidy, kumaryny, garbniki, glikozydy, saponiny, a także związki wchodzące w skład olejków eterycznych. W ostatnich latach wzrosło znaczenie pozyskiwania ekstraktów roślinnych, nie tylko ze względu na zastosowanie ich w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym oraz kosmetycznym, ale także jako dodatki do opakowań w celu przedłużenia okresu przydatności żywności do spożycia.

Spośród licznej grupy metabolitów wtórnych obecnych w roślinach, można wyróżnić związki odpowiedzialne za właściwości przeciwutleniające. Antyoksydanty występujące w roślinach odgrywają kluczową rolę w obronie organizmu przed stresem oksydacyjnym. Celem pracy było zbadanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów otrzymanych z wybranych roślin z uwzględnieniem ich morfologii. Wybrano 7 gatunków roślin powszechnie występujących na terenie Polski. Ekstrakty roślinne przygotowano wykorzystując jako rozpuszczalnik 96% jak również 60% wodny roztwór etanolu. Sporządzone etanolowe ekstrakty przeanalizowano przy użyciu spektrofotometrycznych metod CUPRAC oraz DPPH. Przebadano wpływ stężenia etanolu użytego do ekstrakcji na właściwości przeciwutleniające otrzymanych ekstraktów.

W celu porównania właściwości przeciwutleniających ekstraktów w metodzie CUPRAC otrzymane wyniki przeliczono na suchą masę rośliny. W przypadku metody DPPH posługiwano się parametrem IC₅₀, odpowiadającym takiej ilości ekstraktu, który powoduje obniżenie absorbancji o połowę. Wartości aktywności przeciwutleniającej wyznaczone metodą CUPRAC były wyższe niż te uzyskane metodą DPPH, co wynika z innych typów reakcji zachodzących w danych procedurach. Zauważono, że ekstrakty otrzymane z wykorzystaniem 60% wodnego roztworu etanolu charakteryzują się lepszymi właściwościami antyoksydacyjnymi niż ekstrakty na bazie 96% roztworu etanolu. W obu metodach stwierdzono, że najlepsze parametry miały ekstrakty z liści nawłoci kanadyjskiej, pędów wrzосу oraz kwiatów i liści mięty pieprzowej.

Oznaczanie antybiotyków rezerwowych w ściekach szpitalnych w województwie śląskim

Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz

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

e-mail: jwilk@polsl.pl

Farmaceutyki to związki należące do zanieczyszczeń budzących niepokój w kontekście zmian środowiskowych (contaminants of emerging concern (CEC)) [1]. Szczególnie niebezpieczną dla zdrowia publicznego podgrupą tych mikrozanieczyszczeń są antybiotyki. Wykorzystywane są powszechnie w leczeniu infekcji wywołanych mikroorganizmami u ludzi oraz zwierząt, a następnie wydalane często w niezmetabolizowanej postaci. Oczyszczalnie ścieków stosujące konwencjonalne metody oczyszczania nie dysponują środkami pozwalającymi na całkowite usunięcie pozostałości tych leków. Jest to jedna z głównych dróg przedostawania się środków przeciwdrobnoustrojowych do środowiska. Tam mogą przenosić się pomiędzy różnymi sferami, a także ulegać transformacji z wykorzystaniem czynników biotycznych (mikroorganizmy) i abiotycznych (światło, składniki matrycy). Bakterie wchodzące w kontakt z antybiotykami mogą na drodze różnych mechanizmów stać się na nie niewrażliwe. Prowadzi to do zmniejszenia liczby dostępnych i skutecznych środków przeciwbakteryjnych oraz wydłużonego czasu leczenia, a w związku z tym do zwiększenia wydatków na ochronę zdrowia [2,3]. W odpowiedzi na te problemy Światowa Organizacja Zdrowia skonstruowała klasyfikację AWARe kategoryzującą leki przeciwdrobnoustrojowe na 3 grupy (Access, Watch, Reserve) według zasadności ich stosowania oraz ryzyka wystąpienia oporności na nie. Antybiotyki rezerwowe należą do środków ostatniej szansy w przypadku chorób wywołanych bakteriami wielolekoopornymi, wobec których pozostałe sposoby leczenia nie przyniosły skutku [4]. Najczęściej są to farmaceutyki zastrzeżone do użytku szpitalnego, stąd ich domniemanym pierwszym ujściem do środowiska będą ścieki szpitalne i tam powinno się rozpocząć czynności monitoringowe.

W badaniach wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej (SPE) oraz chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Opracowaną metodę SPE-LC-MS/MS zwalidowano i zastosowano do oznaczania antybiotyków z grupy Reserve

w ściekach pochodzących z czterech szpitali rozmieszczonych na terenie województwa śląskiego (Katowice, Dąbrowa Górnicza, Gliwice, Bielsko-Biała). Przedmiotem badań były następujące antybiotyki rezerwowe: kolistyna, linezolid, aztreonam, tygecyklina, fosfomycyna, meropenem, waborbaktam, ceftazydim, awibaktam, imipenem, cilastatyna oraz relebaktam. W ściekach pochodzących z każdego ze szpitali oznaczono od dwóch (Dąbrowa Górnicza) do sześciu (Katowice) z powyższych leków w stężeniach w zakresie 1,85 – 111,86 ng/L. Obecność antybiotyków rezerwowych podkreśla znaczenie monitorowania ścieków szpitalnych jako punktu zapalnego dla rozprzestrzeniania się pozostałości tych mikrozanieczyszczeń.

Badania sfinansowano z projektu NCN (OPUS 23) nr 2022/45/B/NZ7/00793

Literatura:

- 1 E. Furlong, A. Batt, *Sci. Total Environ.* 579 (2017) 1629–1642.
- 2 P. Barathe, K. Kaur, *J. Hazard. Mater. Lett.* 5 (2024) 100105.
- 3 J. Martinez, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 2893–2902.
- 4 Web Annex C. WHO AWARe (access, watch, reserve) classification of antibiotics for evaluation and monitoring of use (WHO/MHP/HPS/EML/2023.04) (2023).

Oznaczanie mułów poflotacyjnych

Piotr Pakura (1), Celina Pieszko (2)

(1) *Akademickie Liceum Ogólnokształcące Politechniki Śląskiej w Rybniku*

(2) *Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

e-mail: celina.pieszko@polsl.pl

Od połowy 2020 r. ciągle wprowadzane są zmiany w przepisach obrotu, sprzedaży i użytkowania paliw stałych. Pracują nad tym dwa Ministerstwa: Energetyki i Klimatu. Dlatego też celem badań jest sprawdzenie możliwości zagospodarowania odpadów poflotacyjnych (mułów węglowych) jako potencjalne surowce likwidacji wyrobisk i doszczelnienia zrobów zawałowych po wcześniejszym zbadaniu jakości odpadów.

Przedmiotem badań były trzy próbki mułów węglowych pochodzących z procesu flotacji. Próbkę należało wstępnie przygotować zgodnie z normą PN-G-04502:2014, czyli rozdrobnić do uziarnienia nie przekraczającego 0,2 mm wielkości ziaren, przez zmielenie i roztarcie w moździerzu. Następnie przygotować próbkę do badań preferowanym sposobem pomniejszania zwanym metodą kwartowania. Pierwszym etapem badań było oznaczenie wilgoci przemijającej i całkowitej w próbkach. W tym celu należało 1 gram próbki wysuszyć w odpowiednich warunkach (czas 30 min w różnej temperaturze). Następnym etapem badań było sprawdzenie ilości popiołu i części lotnych w próbkach, a także oznaczenie ich wartości energetycznej: ciepło spalania i wartość opałowa. Badania polegały na wyprażeniu próbki w piecu muflowym w temperaturze powyżej 800°C oraz spaleniu w bombie kalorymetrycznej. Ostatnim etapem badań było oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków (Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, Zn) w próbkach mułów poflotacyjnych. Do oznaczeń zastosowano metodę absorpcyjnej spektroskopii atomowej ze wzbudzeniem w płomieniu po wcześniejszym przygotowaniu próbek tzw. roztwarzaniem na mokro wspomaganym mikrofalami.

Z badań wynika, że zarówno wilgotność przemijająca jak i całkowita były różne i mieściły się w granicach 3-15%, części lotne stanowiły połowę popiołu (21% /40%), a wartość energetyczna ok. 150 kJ/g. Niestety, jak się spodziewano próbki zawierały ołów i kadm, co wyklucza wykorzystanie ich w procesie zagospodarowania terenu, mimo dużej zawartości przyswajalnych form mikroelementów: Fe, Mn, Cu i Zn).

Literatura:

1 Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 27 września 2018 roku w sprawie wymagań jakościowych dla paliw stałych.

2 Norma PN-G-04502:2014.

Porównanie precyzji metod oznaczania wysokich stężeń niklu w roztworze technologicznym z recyklingu katalizatora petrochemicznego

Jadwiga Charasińska, Daniel Tapa, Renata Pietrasz

Centrum Chemii Analitycznej, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych

e-mail: jadwiga.charasinska@imn.lukasiewicz.gov.pl

W Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych realizowany jest projekt badawczy „Circular&Green Economy” – projekty pilotażowe dla Programu Strategicznego o akronimie ECOLOOP. Jednym z zadań Łukasiewicz-IMN jest opracowanie kompleksowej, innowacyjnej technologii odzysku niklu z przepracowanych katalizatorów i jego ponowne wykorzystanie w procesach produkcji materiałów katalitycznych, co wpisuje się w ideę gospodarki obiegu zamkniętego. Odzysk niklu jest ważnym elementem polityki surowcowej, gdyż nikiel jest surowcem strategicznym, wymienianym w przyjętym przez UE w 2023 r. Akcie o surowcach krytycznych (Critical Raw Material Act – CRMA).

Dla potrzeb opracowywanej technologii zoptymalizowano metody analityczne stosowane w celu oznaczania wysokich stężeń niklu. Obiektem badań był roztwór technologiczny będący produktem odzysku niklu ze zużytego katalizatora petrochemicznego, zawierający 240 g/l Ni, w kwasie azotowym(V) o stężeniu 6 g/l. Celem badań było wyznaczenie precyzji wyników oznaczania niklu dla następujących metod analitycznych:

- a) metody wagowej z dimetyloglioksymem (dioksym 2,3-butanodionu, odczynnik Czugaiewa); kompleks chelatowy wytrąca się ilościowo tworząc czerwonoróżowy osad, z roztworu o pH ustalonym, w granicach 5÷9, za pomocą buforu amonowego;
- b) metody elektroważymetrycznej, podczas elektrolizy nikiel wydziela się z roztworu na katodzie; w środowisku silnie amoniakalnym przebiega reakcja redukcji kompleksu heksaaminoniklu(II);
- c) metody miareczkowania kompleksometrycznego mianowanym roztworem wersenianu disodu z wizualną obserwacją punktu końcowego miareczkowania, wobec mureksydu jako wskaźnika;
- d) metody miareczkowania kompleksometrycznego z potencjometrycznym wyznaczaniem punktu końcowego miareczkowania mianowanym roztworem wersenianu disodu wobec jonoselektywnej elektrody miedziowej; analiza w trybie miareczkowania dynamicznego (DET) za pomocą przyrządu do automatycznego miareczkowania Titrando 905, umożliwiającego rejestrację danych pomiarowych i prezentację krzywej miareczkowania.

Posiadanie procedur oznaczania zawartości głównego składnika jest elementem niezbędnym w praktyce laboratorium, które świadczy usługi analityczne dla podmiotów zajmujących się recyklingiem metali. W Centrum Chemii Analitycznej procedury takie są także konieczne do oceny materiałów przeznaczonych do wykorzystania w procesie wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia.

Literatura:

- 1 Ł. Orłowska-Buzek, A. Czech, Opracowanie przewodnika oznaczania pierwiastków metodami klasycznymi w materiałach analizowanych w Zakładzie Chemii Analitycznej NL, Sprawozdanie IMN nr 7399/15, 2015.
- 2 A. Czech, I. Maj, J. Charasińska Wdrożenie do praktyki analitycznej przyrządu do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego. Etap II - przygotowanie aplikacji analitycznych do badania próbek z przemysłu metali nieżelaznych; Sprawozdanie IMN nr 7923/19, 2019.
- 3 I. Maj, J. Charasińska, A. Piskorz Zastosowanie metody elektroważymetrycznej do oznaczania składników głównych w próbkach z przemysłu metali nieżelaznych; Sprawozdanie IMN nr 7891/19, 2019.

Śladowa analiza specjacyjna selenu w próbkach wód i napoi oraz jego oznaczanie w żywności przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania

Ewelina Musielak (1), Marcin Musielak (2), Rafał Sitko (2)

(1) *Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych*

(2) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

e-mail: ewelina.musielak@imn.lukasiewicz.gov.pl

Obecność selenu w środowisku naturalnym odgrywa ważną rolę, ponieważ jest on niezbędnym pierwiastkiem w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych. Pomimo swojej istotnej roli, selen w wysokich stężeniach staje się toksyczny, szczególnie w postaci nieorganicznych form Se(IV) i Se(VI). Stężenia selenu w wodach, napojach oraz żywności bardzo często występują na poziomie niższym niż granice wykrywalności typowych technik spektroskopowych stosowanych w takich analizach. Szczególnym elementem pogarszającym granice wykrywalności w metodach spektroskopowych jest złożona matryca analizowanych próbek.

W niniejszej pracy opracowano procedurę analityczną do oznaczania śladowych i ultraśladowych ilości selenu w wodach, napojach (soki, piwa oraz wina) i żywności (warzywa, owoce morza, mleko i podroby). Procedura wykorzystuje tiosemikarbazyd jako czynnik selektywnie kompleksujący jony SeO_3^{2-} , który zastosowano do impregnacji grafenu. Ze względu na doskonałą rozpraszalność otrzymanego materiału, z powodzeniem znajduje on zastosowanie w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE), a dzięki swoim znakomitym właściwościom adsorpcyjnym umożliwia uzyskanie wysokiego współczynnika wzbogacenia na poziomie 200.

Procedura zatężania jonów Se(IV) metodą DMSPE została zastosowana w połączeniu z rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną z całkowitym odbiciem promieniowania. Charakteryzuje się ona odpowiednio wysoką precyzją (RSD 5,7%) oraz niskimi granicami wykrywalności na poziomie 1,73 pg/mL. Metoda została zwalidowana przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia wód oraz żywności, a także próbek wzbogaconych o selen soków, piw oraz win. Procedura może być również zastosowana w analizie specjacyjnej selenu.

Badania finansowane w ramach grantu NCN 2018/31/B/ST4/00041.

Chemia analityczna w badaniach zawieszinowych pochodnych aminobenzofenoksazyny

Magda Adamczyk (1,2), Radosław Podsiadły (2), Iwona Masłowska – Lipowicz (1)

(1) Grupa Badawcza Chemii i Technologii Materiałów Barwionych, Centrum Materiałów Obuwniczych, Produktów Barwionych i Spożywczych, Sieć Badawcza Łukasiewicz – LIT

(2) Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

e-mail: magda.adamczyk@dokt.p.lodz.pl

Szeroka gama substancji fluorescencyjnych znalazła zastosowanie w różnych dziedzinach życia i nauki. Barwniki fluorescencyjne były przede wszystkim narzędziami badawczymi w biochemii i biofizyce. To pochodne takich substancji jak fluoresceina, kumaryna, cyjanina lub rodamina. Fluorescencyjne barwniki są na ogół rozszerzonymi, sprzężonymi układami aromatycznymi, często zawierającymi wiele skondensowanych pierścieni.

Barwniki zawieszinowe ze względu na bardzo małą rozpuszczalność w wodzie, przeznaczone są głównie do barwienia poliestru. Tkaniny barwione barwnikami fluorescencyjnymi są szeroko stosowane do produkcji odzieży ochronnej, sportowej, rekreacyjnej i roboczej dla straży pożarnej i pogotowia ratunkowego.

Prezentowane badania dotyczyły syntezy barwników zawieszinowych na bazie aminobenzofenoksazyny, zastosowaniu ich do barwienia poliestru oraz analizie chemicznej barwionej tkaniny. Badania i rozwój barwników fluorescencyjnych do zastosowania w przemyśle włókienniczym są niezbędne, gdyż istnieje duże zapotrzebowanie na funkcjonalne tkaniny wykazujące fluorescencję.

Podziękowania: Badania realizowane w ramach VI edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” w Interdyscyplinarnej Szkole Doktorskiej Politechniki Łódzkiej.

Literatura:

1 R.M. Christie, Handbook of Textile and Industrial Dyeing, 2011.

2 P. Śliwa, A. Tomaszewicz-Potępa, Laboratoria Aparatura Badania 1 (2015) 15.

3 M. Sulkiewicz, I. Ciereszko, Kosmos problemy nauk biologicznych 1 (2016) 103–115.

Reaktywność względem nitroksylu (HNO) próbników typu „turn-on” opartych na szkielecie benzotiazolu

Marcin Szala, Natalia Pasińska, Aleksandra Papuga, Radosław Podsiadły

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

e-mail: marcin.szala@p.lodz.pl

Tlenki azotu biorą udział w wielu procesach fizjologicznych i patofizjologicznych oraz posiadają potencjalne działanie farmakologiczne, np. tlenek azotu (NO) jest środkiem rozkurczowym pochodzenia śródbłonkowego powodującym rozszerzenie naczyń krwionośnych i zwiększenie przepływu krwi [1]. Unikalne właściwości nitroksylu (HNO), jako produktu jednoelektronowej redukcji NO spowodowały wzrost zainteresowania tą cząsteczką [2]. Nitroksyl, w przeciwieństwie do NO jest silnym elektrofilem i łatwo ulega utlenieniu. Dlatego też, HNO wykazuje bardzo wysoką reaktywność w stosunku do tioli, białek tiolowych, czy metaloprotein tj. dysmutaza ponadtlenkowa (SOD), czy cytochrom c [3]. Nitroksyl, podobnie jak tlenek azotu, wykazuje dodatnie właściwości inotropowe (zwiększa siłę skurczu mięśnia sercowego) oraz właściwości luzytropowe (pozwala na rozluźnienie mięśnia sercowego). Do korzystnych efektów HNO zalicza się także wpływ na układ nerwowy i jego potencjał w terapii nowotworowej wynikający z hamowania angiogenezy, proliferacji komórek nowotworowych i indukcję apoptozy w tych komórkach [4]. Najpopularniejszym, a zarazem najbardziej znanym egzogennym źródłem nitroksylu jest trioksodiazotan sodu zwany solą Angeli’ego, który generuje HNO przy pH 4-8 [5]. Dlatego też, rozwój czułych i selektywnych metod wykrywania HNO w komórkach jest niezwykle istotny i potrzebny. Obecnie do detekcji reaktywnych form tlenu i azotu, w tym nitroksylu stosuje się próbniiki fluorescencyjne. Charakteryzują się one wysoką czułością, selektywnością i stosunkowo łatwym użyciem. Ponadto zastosowanie próbników fluorescencyjnych typu „turn on” czyli włączających fluorescencję po reakcji z analitem umożliwia potencjalne zastosowanie w obrazowaniu w żywych komórkach [2].

W ramach prowadzonych badań otrzymaliśmy dwa nowe próbniiki oparte o strukturę benzotiazolu z różnymi układami reaktywnymi względem nitroksylu: pochodną kwasu (2-difenylofosfino)benzoesowego oraz kwasu 2-tiolo-2-metylopropanowego [6]. Otrzymane próbniiki scharakteryzowano spektroskopowo oraz poddano badaniom reaktywności względem HNO, a także innych, wybranych utleniaczy.

Literatura:

- 1 J. Lei, Y. Vodovotz, E. Tzeng, T.R. Billiar, Nitric Oxide 35 (2013) 175–185.
- 2 R. Smulik-Izydorzyc, K. Dębowska, J. Pięta, R. Michalski, A. Marcinek, A. Sikora, Free Radic. Biol. Med. 128 (2018) 69–83.
- 3 B.E. Lopez, D.A. Wink, J.M. Fukuto, Arch. Biochem. Biophys. 465 (2007) 430–436.
- 4 P. Pagliaro, D. Mancardi, R. Rastaldo, C. Penna, D. Gattullo, K.M. Miranda, Free Radic. Biol. Med. 34 (2003) 33–43.
- 5 C.H. Switzer, W. Flores-Santana, D. Mancardi, S. Donzelli, D. Basudhar, L.A. Ridnour, Biochim. Biophys. Acta 1787 (2009) 835–840.
- 6 M. Szala, J. Modrzejewska, A. Grzelakowska, J. Kolińska, R. Michalski, A. Artelska, A. Sikora, R. Podsiadły, Dyes Pigments 210 (2023) 110996.

Analiza wieloskładnikowa substancji czynnych w środkach ochrony roślin przy użyciu techniki HPLC

Monika Szalbot, Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Natalia Lemańska, Tomasz Stobiecki

Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy Oddział Sośnicowice

e-mail: m.szalbot@iorpib.poznan.pl

W laboratoriach, które prowadzą kontrolę jakości środków ochrony roślin (ś.o.r.) oznaczanie substancji czynnych wykonuje się wykorzystując metody analityczne zalecane przez przewodniki CIPAC, procedury OECD oraz organizacje międzynarodowe takie jak FAO

i AOAC. Metody publikowane w powyższych wytycznych najczęściej dostosowane są do typu formulacji środka i często pozwalają na oznaczenie zawartości tylko jednej substancji czynnej. Metody te często bazują na niebezpiecznych odczynnikach oraz nienowoczesnej aparaturze, dlatego posiadają wysoki priorytet do zastąpienia ich nowymi. Z biegiem lat, także skład formulacji często ulega zmianie, jednakże metody nie są aktualizowane w odpowiednim tempie, by uwzględnić powstałe modyfikacje. W związku z tym istnieje uzasadniona potrzeba, aby laboratoria miały dostęp do unowocześnionych metod analitycznych, które można stosować w uproszczonych warunkach, przy zachowaniu jakości i wiarygodności wyników.

Z uwagi na fakt, iż wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) jest powszechnie stosowanym narzędziem w analizie pestycydów, zwłaszcza w programach monitorowania jakości środków ochrony roślin, określono główny cel badań polegający na doborze warunków wieloskładnikowej analizy substancji czynnych ś.o.r. oraz przeprowadzenia walidacji metody zgodnie z wytycznymi dokumentu SANCO 3030 rev.5 na reprezentatywnych próbkach różnych formulacji (EC, FS, OD, SC, SL, SP, WG, WP). W badaniach skoncentrowano się na możliwości jednoczesnego oznaczenia substancji czynnych (2,4-D, acetamipryd, boskalid, chlorotoluron, cyprodynil, dikamba, etofumesat, fludioksonil, flumioksazyne, flupyradifuron, metamidon, metobromuron, protiokonazol, trineksapak etylu), które obecne są w kilkuset popularnie stosowanych preparatach zarejestrowanych w Polsce. Wyniki badań oceniono i potwierdzono ich adekwatność do danego zastosowania na podstawie wyznaczonych parametrów walidacyjnych takich jak specyficzność, liniowość, precyzja oraz odzysk. Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin, IOR – PIB uzyskało akredytację tej metody na zgodność z normą ISO/IEC 17025 oraz jest ona wykorzystywana w rutynowej analizie jakości środków ochrony roślin.

Literatura:

- 1 Technical Active Substance and Plant protection products: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex (Section 4) of Regulation (EU) No 283/2013 and Annex (Section 5) of Regulation (EU) No 284/2013, European Commission, Directorate Health and Consumer Protection.
- 2 "Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations" .
- 3 "Guideline for analytical methods for the determination of relevant impurities referred to in FAO and/or WHO specifications for pesticide technical grade active ingredients and formulations".

Oznaczanie związków chloroorganicznych w środkach ochrony roślin metodą chromatografii gazowej z wymywaniem wstecznym

Natalia Lemańska, Joanna Rolnik, Patrycja Marczevska, Monika Szalbot, Tomasz Stobiecki

Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy Oddział Sośnicowice

e-mail: n.lemanska@iorpib.poznan.pl

Ważnym elementem kontroli jakości środka ochrony roślin (ś.o.r.) jest monitorowanie zawartości istotnych zanieczyszczeń substancji czynnych. Do takich zalicza się tetrachlorek węgla (CCl_4) oraz 1,2-dichloroetan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) [2]. Ze względu na stwierdzoną toksyczność oraz trwałość biologiczną zawartość tych związków chloroorganicznych w ś.o.r powinna być kontrolowana i nie powinna przekraczać 0,1 g/kg technicznej substancji czynnej [3]. Skutkiem czego istnieje konieczność dopracowania, modyfikacji i ulepszenia istniejących metod analitycznych w celu identyfikacji i ich ilościowego oznaczenia w środkach ochrony roślin.

Celem pracy było opracowanie metody analitycznej umożliwiającej analizę jakościową i ilościową tetrachloru węgla oraz 1,2-dichloroetanu w środkach ochrony roślin z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwyty mikroelektronów (GC- μ ECD). Trudnością analizy zanieczyszczeń w ś.o.r jest fakt, iż zawierają one w swoim składzie nawet do 80% substancji czynnej co utrudnia wykorzystanie czułych i selektywnych detektorów (azotowo-fosforowy czy wychwyty elektronów) ze względu na szybkie ich zanieczyszczenie a powszechnie stosowany detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) nie pozwala na otrzymanie satysfakcjonujących wyników oraz odpowiedniej granicy wykrywalności oraz oznaczalności. W związku z powyższym w opracowanej metodzie wykorzystano system wstecznego wymywania związków tzw. backflush dzięki któremu substancja czynna jest wstecznie usuwana przez port nastrzykowy bez obaw zanieczyszczenia detektora. Metoda charakteryzuje się poprawnymi parametrami walidacji zgodnymi z obowiązującymi kryteriami zawartymi w dokumencie SANCO/3030/99 rev.5 [1].

Metoda została wykorzystana w celu usprawnienia rutynowej kontroli jakości próbek dostarczanych do Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem jej do analizy innych zanieczyszczeń chloroorganicznych.

Literatura:

- 1 Technical Active Substance and Plant protection products: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex (Section 4) of Regulation (EU) No 283/2013 and Annex (Section 5) of Regulation (EU) No 284/2013, European Commission, Directorate Health and Consumer Protection.
- 2 "Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations".
- 3 "Guideline for analytical methods for the determination of relevant impurities referred to in FAO and/or WHO specifications for pesticide technical grade active ingredients and formulations".

Oryginalne czy nieoryginalne - chemometryczna odpowiedź w ocenie jakości środków ochrony roślin

Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Monika Szalbot, Tomasz Stobiecki

Laboratorium Badania Jakości Środków Ochrony Roślin, Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy Oddział Sośnicowice

e-mail: p.marczevska@iorpib.poznan.pl

W Polsce za podrobiony środek ochrony roślin (ś.o.r.) uznawany jest środek, który jest przedstawiany jako ten, który uzyskał zezwolenie na wprowadzanie do obrotu w państwie członkowskim Unii Europejskiej (UE), jednak którego składnik określony w dokumentacji rejestracyjnej, został usunięty w całości lub w części, dodany, zmieniony lub który został wytworzony przez podmiot inny niż wskazany w tej dokumentacji. Z powodu luk prawnych, problemów z egzekwowaniem przepisów, powszechnej dostępności technologii oraz intratności tego procesu wzrasta liczba wprowadzanych do obrotu i sprzedawanych preparatów o nieodpowiedniej jakości. Według Urzędu Unii Europejskiej ds. Własności Intelektualnej (EUIPO) legalny przemysł ś.o.r. traci rocznie na rynku UE około 1,3 mld euro dochodów co odpowiada 13,8% całkowitej sprzedaży sektora.

Nielegalne, w tym podrobione ś.o.r., mogą być mieszaninami chemicznymi o nieznanym składzie i nieprzewidywalnym mechanizmie działania stanowiącymi zagrożenie dla zdrowia użytkowników i konsumentów. Ponadto produkcja, transport przez granice oraz handel podrobionymi i nielegalnymi agrochemikaliami stanowi obejście przepisów prawnych i pozbawia państwa dochodów z tytułu niezapłaconych należności celno-skarbowych, powoduje redukcję zatrudnienia w branży oraz powoduje straty finansowe i wizerunkowe producentów.

Wzrastający problem związany z niedostateczną jakością produktów dostępnych na rynku zobowiązuje do poszukiwania efektywnych narzędzi wspierających ocenę ich jakości, dlatego celem prowadzonych badań było opracowanie metody oceny jakości środków ochrony roślin mającej na celu weryfikację autentyczności preparatów handlowych oraz identyfikację i eliminację produktów nieoryginalnych. W związku z tym zgodnie z metodologią CIPAC i wytycznymi OECD przeprowadzono analizę fizycznych, chemicznych i technicznych parametrów charakterystycznych dla poszczególnych formułacji oraz opracowano szereg rozwiązań chromatograficznych umożliwiających kontrolę jakości środków ochrony roślin. Uzyskane wyniki zostały poddane analizie chemometrycznej wykorzystującej metody takie jak analiza czynników głównych (PCA), analiza hierarchiczna (HCA), modelowanie indywidualnych grup próbek (SIMCA) oraz dyskryminacyjny wariant regresji częściowych najmniejszych kwadratów (PLS-DA, UVE-PLS-DA). Wdrożenie opracowanych rozwiązań stanowi innowacyjny krok w ocenie jakości środków ochrony roślin, wspierając działania Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN) w zapewnieniu właściwej ochrony roślin uprawnych, bezpieczeństwa żywności oraz ograniczeniu strat w plonach i zagrożeń dla zdrowia ludzi, zwierząt domowych i środowiska.

Badania sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu FITOEXPORT (Gospostrateg1/385957/5/NCBR/2018).

Analiza zawartości metali ciężkich w glebie terenów przemysłowych – w najbliższym sąsiedztwie Huty Metali Nieżelaznych Szopienice w Katowicach

Aleksandra Nadgórska-Socha (1), Marta Kandziora-Ciupa (1), Barbara Feist (2), Andrzej Woźnica (1), Gabriela Barczyk (1)

(1) *Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska, Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

(2) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach*

e-mail: aleksandra.nadgorska-socha@us.edu.pl

Zmiany w środowisku, takie jak: uprzemysłowienie, urbanizacja, i intensywne rolnictwo, są uznawane za główne źródła zanieczyszczeń metalami ciężkimi na skalę globalną. Metale te, gromadząc się w glebie, nie ulegają degradacji, co negatywnie wpływa na całe ekosystemy, w tym na edafon glebowy, rośliny, zwierzęta i zdrowie ludzi [1-2]. Nieodłącznym elementem środowiska miejskiego powinny być obszary zielone z dużą bioróżnorodnością gatunków roślin. W sąsiedztwie byłych emitatorów zanieczyszczeń jak Huta Metali Nieżelaznych Szopienice w Katowicach gleba pozostaje zanieczyszczona przez metale ciężkie. W pobliżu tego emitatora występuje spontanicznie zróżnicowana roślinność, przystosowana do występowania w ekstremalnych warunkach siedliskowych. Teren po byłej hucie znajduje się w pobliżu osiedli mieszkaniowych. Podjęto badania nad oszacowaniem zawartości wybranych metali ciężkich (Zn, Cd, Pb, Fe, Mn, Cu, Ni) w glebie z sąsiedztwa Huty Metali Nieżelaznych w Szopienicach. Wytypowano 20 powierzchni badawczych skąd pobierano próbki wierzchniej warstwy gleby (0-10cm). Postawiono następującą hipotezę badawczą: czy na zróżnicowaną zawartość metali ciężkich w podłożu mają wpływ takie właściwości jak pH i zawartość wapnia? Pseudocaulowitą zawartość metali oznaczano zgodnie z metodą Zheljazkov i in. [3] przy pomocy techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES).

Zawartość badanych metali w glebie pobranej w sąsiedztwie emitatora mieściła się odpowiednio w zakresach: Zn: 846 – 23454 mg kg⁻¹, Pb: 161 – 3706 mg kg⁻¹, Cd: 5 – 159 mg kg⁻¹, Fe: 4042 – 37585 mg kg⁻¹, Mn: 140 – 830 mg kg⁻¹, Cu 16 – 628 mg kg⁻¹; Ni: 4 – 33 mg kg⁻¹. Wykazana zawartość Zn, Pb i Cd w większości przypadków przekracza dopuszczalne zawartości tych metali w glebach z terenów przemysłowych [4].

Wykazano również, że gleba z powierzchni badawczych, gdzie stwierdzano wysokie koncentracje metali, charakteryzuje się wysoką zawartością wapnia, wyższą niż dla powierzchni z niższą koncentracją metali ciężkich, podobną tendencję wykazano również dla pH podłoża, co potwierdzono dodatnimi współczynnikami korelacji. Powierzchnie z wyższą zawartością metali, wyższym pH gleby i większą zawartością wapnia charakteryzowały się również większą bioróżnorodnością roślin, co wskazuje, że mimo zanieczyszczenia gleby przez metale ciężkie, są one w mniejszym stopniu dostępne dla roślin.

Literatura:

- 1 B. Román-Ponce, J. Ramos-Garza, M. Vásquez-Murrieta, et al., Cultivable endophytic bacteria from heavy metal(loid)-tolerant plants. *Arch Microbiol* 198 (2016) 941–956.
- 2 T. Płociniczak, M. Chodór, M. Pacwa-Płociniczak, Z. Piotrowska-Seget, Metal-tolerant endophytic bacteria associated with *Silene vulgaris* support the Cd and Zn phytoextraction in non-host plants, *Chemosphere* 219 (2019) 250–260.
- 3 V. Zheljazkov, E. Jeliakova, N. Kovacheva, A. Dzhurmanski, Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter, *Environ Ex Bot* 64 (2008) 207–216.
- 4 Dz. U. z 2016 r. poz. 1395.

Zastosowanie spektroskopii NMR w analizie aromatycznych pochodnych kwasu rodanino-3-octowego

Beata Hapek, Sławomir Kula

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski

e-mail: hapekbeata@gmail.com

Szybka oraz niezwykle dokładna metoda analizy budowy związków organicznych jest obecnie nieocenionym narzędziem które przyspiesza nie tylko badania ale także pracę laboratoryjną. Do takich technik możemy zaliczyć szeroko rozumianą spektroskopię NMR. Aktualnie, pod tym terminem ukrywa się szereg różnych eksperymentów, które umożliwiają dokładną analizę budowy rozważanych związków organicznych. W ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem w aspekcie badań naukowych cieszą się pochodne kwasu rodanino-3-octowego. W dużej mierze wynika to z licznych zastosowań w kierunku których wspomniane związki są badane. Możemy do nich zaliczyć ogniwa fotowoltaiczne (DSSC), w których owe pochodne pełnią rolę barwników (1). Nowe sondy fluorescencyjne do bioobrazowania oraz detekcji jonów (1). Czy nawet związki wykazujące aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą oraz przeciwnowotworową (1-2). Jednakże, dokładne potwierdzenie budowy pochodnych kwasu rodanino-3-octowego nie należy do najprostszych.

W związku z powyższym celem niniejszej pracy było otrzymanie oraz dokładne potwierdzenie budowy kwasu [5-(4-metoksybenzylideno)-4-okso-2-tio-1,3-tiazolidyn-3-yl]octowego. Wspomniany związek został zsyntezowany na drodze kondensacji Knoevenagla 4-metoksybenzaldehydu z kwasem rodanino-3-octowym, w obecności octanu amonu oraz kwasu octowego. Następnie, przeprowadzono szczegółową analizę budowy otrzymanej pochodnej za pomocą spektroskopii NMR (^1H , ^{13}C NMR, H-H COSY, H-C HMQC oraz H-C HMBC). Umożliwiło to potwierdzenie budowy omawianego związku, jak również na dyskusje nad zależnościami strukturalnymi widocznymi w analizowanych widmach NMR.

Literatura:

- 1 A. Szłapa-Kula, S. Kula, Ł. Kazimierski, A. Biernasiuk, P. Krawczyk, *Sensors* 24 (2024) 1524.
- 2 V. Horishny, V. Kartsev, A. Geronikaki, A. Matychuk, V. Petrou, A. Glamoclija, J. Ciric, A. Sokovic, *Molecules* 20 (2024) 1964.

Dwufazowe materiały amorficzno-krystaliczne wykazujące emisję promieniowania w zakresie bliskiej podczerwieni

Joanna Śmiarowska, Natalia Pawlik, Wojciech Pisarski

*Zespół Spektroskopii i Materiałów Luminescencyjnych, Instytut Chemii,
Uniwersytet Śląski w Katowicach*

e-mail: joanna.smiarowska@us.edu.pl

Materiały optyczne domieszkowane jonami neodymu(III) cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na wydajną emisję w zakresie bliskiej podczerwieni oraz szeroki zakres zastosowań, m.in.: w laserach na ciele stałym czy wzmacniaczach optycznych. Kluczowym czynnikiem wpływającym na luminescencję jonów domieszki optycznej jest dobór odpowiedniej matrycy. Materiały amorficzno-krystaliczne charakteryzują się korzystnymi właściwościami, łączącymi w sobie dobrą wytrzymałość mechaniczną i chemiczną matrycy amorficznej oraz niską energię fononową krystalicznej fazy fluorkowej. Wbudowanie jonów neodymu(III) w sieć krystaliczną znacząco redukuje prawdopodobieństwo relaksacji bezpromienistej i tym samym skutkuje wzmocnieniem luminescencji charakterystycznej dla jonów lantanowców [1, 2].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono syntezę materiałów domieszkowanych jonami neodymu(III) niskotemperaturową metodą zol-żel. Otrzymane kserożele następnie poddano procesowi kontrolowanej obróbki termicznej w celu otrzymania materiałów amorficzno-krystalicznych, zawierających nanokryształy fluorkowe. W pierwszym etapie charakterystyki luminescencyjnej zarejestrowano widma wzbudzenia materiałów podczas monitorowania emisji charakterystycznej dla jonów domieszki aktywnej o długości fali 1063 nm. Widma emisji materiałów dwufazowych w zakresie bliskiej podczerwieni zarejestrowano wykorzystując promieniowanie wzbudzające o długościach fal 522 nm, 579 nm oraz 793 nm. Dodatkowo, w oparciu o krzywe zaniku luminescencji oszacowano czasy życia poziomu wzbudzonego jonów neodymu(III). Określono także wpływ modyfikacji warunków obróbki termicznej oraz stężenia domieszki na właściwości optyczne materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że otrzymane materiały dwufazowe domieszkowane jonami neodymu(III) mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie w technologiach optycznych.

Literatura:

- 1 D. Rajesh, A.S.S. de Camargo, J. Lumin. 207 (2019) 469–476.
- 2 M. E. Cruz, J. Fernandez, A. Duran, R. Balda, Y. Castro, J. Non-Cryst. Solids 601 (2023) 122050–122059.

Synteza i właściwości optyczne oliwinów germanianowych zawierających jony lantanowców

Nikola Bednarska-Adam (1), Marta Kuwik (1), Tomasz Goryczka (2), Wojciech A. Pisarski (1), Joanna Pisarska (1)

(1) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice*

(2) *Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski, ul. 75. Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów*

e-mail: nikola.bednarska@us.edu.pl

Ze względu na dynamiczny rozwój nowoczesnych technologii, w tym kolorowych wyświetlaczy LED oraz systemów laserowych, rośnie zapotrzebowanie na poszukiwanie nieorganicznych materiałów luminescencyjnych [1]. W dziedzinie optoelektroniki szczególne znaczenie mają jony lantanowców, których wyjątkowe właściwości optyczne wynikają z przejść między poziomami 4f-4f [2]. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się w ostatnich latach matryce germanianowe. T. Dai wraz ze współpracownikami zaproponowali matrycę $\text{LiYGeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ jako bardzo obiecujący materiał ceramiczny dla dwufazowych luminoforów o relatywnie długim czasie życia emisji [3]. Oliwiny germanianowe wykazują szereg korzystnych właściwości fizykochemicznych i optycznych; niską energię fononową oraz wysoką stabilność chemiczną, mechaniczną i termiczną [4]. Cechuje je odporność na działanie wilgoci oraz stosunkowo prosty proces syntezy. Wydają luminescencję w zakresie światła żółtego i zielonego utrzymującą się nawet do 60 minut po zakończeniu pięciominutowego wzbudzenia w zakresie UV wykazują związki o wzorze CaDyGeO_4 [4]. Badania przeprowadzone przez A.A. Melentsovą i innych potwierdzają, że oliwiny germanianowe o wzorze $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$ stanowią doskonałą matrycę dla emisji w zakresie podczerwieni [5].

Oliwiny germanianowe są syntezowane poprzez reakcję chemiczną w fazie stałej. W niniejszej pracy omówiono syntezę i właściwości optyczne oliwinów germanianowych o wzorze $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ (LMG) domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} oraz Tm^{3+} . W celu określenia ich właściwości luminescencyjnych zmierzono widma wzbudzenia i emisji w zakresie światła widzialnego. Widma wykazały obecność wielu pasm absorpcyjnych i emisyjnych charakterystycznych dla przejść 4f-4f jonów lantanowców. Dla matrycy LMG:0.5 Er^{3+} i LMG:0.5 Ho^{3+} zaobserwowano dominujące pasmo emisyjne w zakresie światła zielonego. Dla LMG:0.5 Tm^{3+} zarejestrowano pasmo emisyjne w zakresie światła niebieskiego, a dla oliwinu LMG:Pr³⁺ emisję w zakresie światła niebieskiego oraz pomarańczowo-czerwonego. Zaobserwowano również słabą szerokopasmową emisję w zakresie światła widzialnego rozciągającą się aż do 700 nm, która jest związana z obecnością magnezu i defektami tlenowymi przypisanymi do centrów typu F [6].

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu: 2019/35/B/ST5/01924.

Literatura:

- 1 S. Damodaraiah, V. R. Prasad, R. P. V. Lakshmi, Y.C. Ratnakaram, *Opt. Mater.* 92 (2019) 352–358.
- 2 S. Chemingui, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *J. Lumin.* 166 (2015) 8287.
- 3 T. Dai, G. Ju, Y. Lv, Y. Jin, H. Wu, Y. Hu, *J. Lumin.* 237 (2021) 118193.
- 4 L.V. Ermakova, I.I. Leonidov, *Mater. Lett.* 233 (2018) 39–41.
- 5 A. A. Melentsova, O. A. Lipina, M.A. Melkozerova, A. N. Enyashin, A. Y. Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov, *Ceram. Int.* 50 (2024) 18681–18688.
- 6 N. Bednarska-Adam, J. Pisarska, M. Kuwik, E. Pietrasik, T. Goryczka, B. Macalik, W. A. Pisarski, *J Alloy Compd.* 934 (2023) 167956.

Wpływ stężenia tlenku tytanu(IV) na właściwości luminescencyjne jonów ziem rzadkich w szklach germanianowych dla podczerwonej fotoniki

Karolina Kowalska (1), Marta Kuwik (1), Joanna Pisarska (1), Tomasz Goryczka (2),
Wojciech A. Pisarski (1)

(1) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice*

(2) *Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów*

e-mail: karolina.kowalska@us.edu.pl

W dziedzinie zaawansowanych materiałów optycznych dużym zainteresowaniem cieszą się szkła nieorganiczne domieszkowane jonami ziem rzadkich, które wykazują emisję promieniowania w zakresie podczerwieni [1]. Szkła domieszkowane jonami neodymu są atrakcyjne ze względu na przejście laserowe przy długości fali 1,06 μm . W obrębie trzeciego okna telekomunikacyjnego przy długości fali 1,5 μm obserwuje się najmniejszą tłumienność sygnału w światłowodach. W tym zakresie emitują promieniowanie szkła domieszkowane jonami erbu.

Kolejnym kierunkiem badań jest poszukiwanie układów pracujących w zakresie bezpiecznym dla oka "eye-safe", pod kątem zastosowań na przykład w laserach medycznych lub radarach laserowych. Do tych układów można zaliczyć szkła domieszkowane jonami tulu oraz holmu, które wykazują pasma luminescencyjne przy długości fali 1.8 μm oraz 2 μm . Podejmowane badania obejmowały dwa aspekty interesujące z punktu widzenia technologicznego oraz naukowego, to jest wytworzenie w pełni amorficznej matrycy $\text{GeO}_2\text{-BaO-Ga}_2\text{O}_3$ modyfikowanej TiO_2 , który w zależności od stężenia pełni podwójną rolę w strukturze lokalnej. Po drugie wykazanie wpływu stężenia TiO_2 na właściwości emisyjne jonów ziem rzadkich w zakresie podczerwieni. Szkła zawierające TiO_2 wykazują dużą skłonność do krystalizacji.

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano amorficzne układy, co potwierdziły badania z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej [2]. W badaniach wykazano ponadto, że obecność TiO_2 wpływa niezwykle korzystnie na intensywność pasm emisyjnych związanych z charakterystycznymi przejściami jonów ziem rzadkich [3]. Szerokość pasma luminescencji przejścia przy 1.5 μm jonów Er^{3+} zmienia się z 48 nm (bez TiO_2) do 119 nm (50% mol TiO_2). Badania potwierdziły, że ogromne znaczenie ma odpowiedni dobór składu chemicznego i wzajemnych relacji molowych składników przy projektowaniu nowych szkieł optycznych. Wyniki badań dla szkieł tytanowo-germanianowych potwierdzają również ich przydatność dla podczerwonej fotoniki.

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2018/31/B/ST8/00166, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura:

- 1 W. Blanc, Y. Gyu Choi, X. Zhang, M. Nalin, K. A. Richardson, G. C. Righini, M. Ferrari, A. Jha, J. Massera, S. Jiang, J. Ballato, L. Petit, *Progr. Mat. Scien.* 134 (2023) 101084.
- 2 W.A. Pisarski, K. Kowalska, M. Kuwik, J. Polak, E. Pietrasik, T. Goryczka, J. Pisarska, *Materials* 13 (2020) 4422.
- 3 K. Kowalska, M. Kuwik, J. Pisarska, D. Dorosz, W.A. Pisarski, *Przegląd elektrotechniczny* 9 (2022) 186-189.

Hiperspektrum: nowa reprezentacja obrazów hiperspektralnych dla lepszej kontroli jakości leków w formie tabletek

Łukasz Pieszczyk (1, 2), Michał Daszykowski (1, 2)

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

(2) *Centrum Mikroskopowego Badania Materii SPIN-Lab, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*

e-mail: lukasz.pieszczyk@us.edu.pl

W chemii analitycznej od lat rozwijana jest technika obrazowania hiperspektralnego (HSI), pozwalająca badać skład chemiczny na powierzchni próbki poprzez analizę widm w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). Jest to metoda niedroga, nieinwazyjna i umożliwiająca pomiary w trybie ciągłym również na liniach produkcyjnych. Coraz częściej wykorzystywana jest do badania różnych produktów spożywczych [1], a w farmacji wspomaga technologie analizy procesu (PAT). Niestety, powszechne sposoby przetwarzania HSI często ograniczają możliwość pełnego wykorzystania informacji analitycznych zawartych w próbce. Choć technika pozwala na monitorowanie niejednorodności próbek, to rzadko uwzględnia się ten aspekt, aby opracować modele ilościowe wykorzystujące stopień homogeniczności próbek. Hiperspektrum to jedno z nowych podejść, które zostało zaproponowane w celu przetwarzania danych HSI i uwzględniania informacji o chemicznej niejednorodności próbek.

Hiperspektrum tworzą krzywe rozkładu częstości występowania wyników dla kolejnych czynników głównych tworzonych za pomocą metody analizy czynników głównych (PCA), które opisują dane HSI. Są dwa rodzaje hiperspektrumów: „common space hyperspectrogram” (CSH) i „single-space hyperspectrogram” (SSH). W pierwszym wariacie, zredukowane czynniki główne opisują wszystkie zarejestrowane dane, a w drugim każdą próbkę odrębnie. Sposób reprezentacji sygnału HSI w formie hiperspektrumy był dotychczas wykorzystywany głównie do badań produktów spożywczych [2, 3].

W naszym przypadku hiperspektrumy wykorzystano do budowy modeli jednoklasowych (OCC) [4], aby rozpoznać symulowane autentyczne tabletki spośród serii nieznacznie zmodyfikowanych tabletek co imituje różne defekty powstające w procesie ich produkcji. Porównano efektywność trzech reprezentacji danych: SSH, CSH i średnie widma spektroskopowe. Przygotowano trójskładnikowe tabletki zawierające celulozę, skrobię i stearynian magnezu, a następnie testowano strategie przetwarzania i analizy danych. Wykazano, że metoda CSH daje lepsze rezultaty w kontekście rozpoznawania nieprawidłowości w procesie produkcji w porównaniu do standardowych metod opartych na średnich widmach spektroskopowych i metody SSH.

Podziękowania

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2018/29/N/ST4/01547 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura:

- 1 A.A. Gowen, C.P. O'Donnell, P.J. Cullen, G. Downey, J.M. Frias, *Trends Food Sci. Technol.* 18 (2007) 590–598.
- 2 C. Ferrari, G. Foca, A. Ulrici, *Anal. Chim. Acta* 802 (2013) 29–39.
- 3 R. Calvini, S. Michellini, V. Pizzamiglio, G. Foca, A. Ulrici, *Food Control* 131 (2022) 108412.
- 4 Ł. Pieszczyk, H. Czarnik-Matusiewicz, M. Daszykowski, *Meat Sci.* 139 (2018) 15–24.

Szybka i nieinwazyjna ocena zawartości wilgoci w deskach sosnowych za pomocą spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni

M. Daszykowski, W. Nowak

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

e-mail: michal.daszykowski@us.edu.pl

Drewno sosnowe jest popularnym materiałem ze względu na dużą dostępność, łatwość obróbki, lekkość, dobre właściwości izolacyjne cieplne i akustyczne, oraz stosunkowo niski koszt. Używane jest m.in. do budowy domów, konstrukcji drewnianych, tarasów, a także do produkcji podłóg, mebli, palet i elementów dekoracyjnych.

Monitorowanie zawartości wilgoci w drewnie jest kluczowe, ponieważ higroskopijna woda powoduje jego pęcznienie i kurczenie się, co w efekcie silnie wpływa na właściwości mechaniczne i wytrzymałość. Jej zwiększona zawartość zmienia właściwości fizykochemiczne i sprzyja rozwojowi pleśni, grzybów i bakterii, co może prowadzić do gnicia drewna, zmieniać przewodność cieplną, akustyczną i elektryczną, przyspieszać degradację powłok malarskich i środków konserwujących, oraz wpływać na korozję elementów metalowych łączących drewniane części.

Pomiar grawimetryczny to standardowa metoda określania zawartości wilgoci w drewnie. Niestety wymaga długiego suszenia próbki w suszarce i znacznej ilości energii. Powyżej 100°C lotne substancje takie jak żywice, terpeny, aldehydy, ketony, alkohole i inne związki organiczne mogą być usuwane z próbki wraz z wodą, co zwiększa błąd oznaczenia. Alternatywna metoda pomiaru wilgotności wykorzystuje zjawisko oporu elektrycznego, zapewniając zarazem szybki, tani i nieinwazyjny pomiar również poza laboratorium.

Nasze badania miały na celu opracowanie konkurencyjnej, a zarazem szybkiej, taniej i nieinwazyjnej metody wyznaczania wilgotności desek sosnowych stosując spektroskopię w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) w połączeniu z chemometrycznym modelowaniem widm [1, 2]. Ze względu na postępującą miniaturyzację spektrometrów i coraz większą dostępność, ich wykorzystanie do estymacji różnych parametrów jest bardzo pożądane [3]. Parametry walidacyjne stworzonego przez nas modelu kalibracyjnego w pełni potwierdzają użyteczność widm odbiciowych NIR na potrzebę estymacji zawartości wilgoci w drewnie sosnowym.

Literatura:

- 1 B. Leblon, O. Adedipe, G. Hans, A. Haddadi, S. Tsuchikawa, J. Burger, R. Stirling, Z. Pirouz, K. Groves, J. Nader, A. LaRocque, *The Forestry Chronicle* 89 (2013) 595–606.
- 2 P.R.G. Hein, H.K. Pakkanen, A.A.D. Santos, *Forest Systems* 26 (2017) eR03–eR03.
- 3 E.W. Ciurczak, B. Igne, J. Workman, D.A. Burns, *Handbook of near-infrared analysis*, wyd. 4, Boca Raton, 2021.

Monitorowanie zawartości niektórych metali ciężkich i estymacja istotnych parametrów określających stan gleb uprawnych za pomocą spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni

Michał Daszykowski (1), Łukasz Pieszczyk (1), Ivana Stanimirova (1),
Sławomir Krzebietke (2), Henryk Czarnik-Matuszewicz (3)

(1) *Institut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

(2) *Wydział Rolnictwa i Leśnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
ul. Oczapowskiego 8, 10-719 Olsztyn*

(3) *Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu,
ul. Borowska 211 a, 50-556 Wrocław*

e-mail: michal.daszykowski@us.edu.pl

Gleba to niezwykle cenne dla ludzi, roślin i zwierząt medium. To zasób, którym należy racjonalnie gospodarować, aby zachować go dla przyszłych pokoleń. Stanowi także źródło ważnych składników odżywczych. Do innych ważnych funkcji gleb należy zaliczyć jej zdolność oczyszczania wody, umożliwienie i wspieranie produkcji żywności, a także, co jest być może mniej oczywiste, przyczynianie się do obniżania zawartości ditlenku węgla w atmosferze co pozwala łagodzić zmiany klimatyczne.

Warto podkreślić, że metody spektroskopowe, dzięki intensywnemu rozwojowi podejść chemometrycznych, są znakomitą zieloną alternatywą do ‘mokrych’ chemicznych metod analiz gleb, pozwalając na ich szybką i wszechstronną ocenę [1]. Nasze badania obejmowały analizy aż 19 parametrów fizykochemicznych, opisujących kondycję gleby uprawnej typu Haplic Luvisol. Były to takie parametry jak węgiel organiczny, ogólny azot, dostępne składniki glebowe (P, K i Mg), wymienne kationy (Ca, Mg i K), pH (H₂O), pH (KCl), kwasowość hydrolityczna i osiem wybranych pierwiastków (Cd, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Mn i Fe). Ich estymacja była możliwa dzięki konstrukcji chemometrycznych modeli używając widma odbiciowe próbek gleb (rejestrowane w zakresie bliskiej podczerwieni) i odpowiadające im pomiary referencyjne 19 parametrów. Wyniki modelowania metodą częściowych najmniejszych kwadratów (PLS) dowodzą skuteczności spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni użytej do szacowania stężeń toksycznych pierwiastków [2] i monitorowania istotnych parametrów gleb [3].

Literatura:

- 1 F. da Silva Terra, R. Rizzo, E. Ben-Dor, J.A.M. Dematte, Soil sensing by visible and infrared radiation, str. 839-868 w E.W. Ciurczak, B. Igne, J. Workman, D.A. Burns, Handbook of near-infrared Analysis, wyd. 4, CRC Press, 2021.
- 2 S. Krzebietke, M. Daszykowski, H. Czarnik-Matuszewicz, I. Stanimirova, L. Pieszczyk, S. Sienkiewicz and J. Wierzbowska, Talanta 251 (2023) 123749.
- 3 M. Daszykowski, S. Krzebietke, H. Czarnik-Matuszewicz, I. Stanimirova, L. Pieszczyk, P. Zarczynski, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 243 (2023) 105000.

Ilościowa i jakościowa analiza zafałszowań suszonego granulatu czosnku przy użyciu spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni

Michał Daszykowski, Michał Kula, Ivana Stanimirova-Daszykowska

Zakład Modelowania Złożonych Sygnałów Instrumentalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: michal.kula@us.edu.pl

Czosnek, jedna z najbardziej popularnych przypraw na świecie, sprzedawany w postaci suchego granulatu jest często celem zafałszowań różnymi substancjami i wypełniaczami. Wśród tychże niepożądanych dodatków są m.in. skrobia kukurydziana i ziemniaczana, mąka kukurydziana, ziemniaczana i ryżowa, talk, kreda, maltodekstryna, maniok i biała mączka kukurydziana [1].

Nasze badania wykazały możliwość szybkiego i efektywnego ilościowego oznaczania zawartości substancji fałszujących (mąki kukurydzianej lub skrobi kukurydzianej) w próbkach suszonego granulatu czosnku. Przygotowane mieszaniny o różnej zawartości dodanej substancji scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-NIR) i zbudowano modele kalibracyjne regresji czynników głównych (PCR) i regresji częściowych najmniejszych kwadratów (PLSR). Modele PLSR charakteryzowały się lepszymi parametrami walidacyjnymi pod względem dopasowania i przewidywania niż modele PCR. Optymalny model PLSR, zbudowany aby estymować zawartość mąki kukurydzianej celowo dodanej do granulowanego czosnku, charakteryzował się średnimi błędami kwadratowymi dla próbek kalibracyjnych i walidacyjnych wynoszącymi odpowiednio 1,8841 i 1,8844, a współczynniki determinacji wyniosły odpowiednio 0,9955 i 0,9858. Z kolei optymalny model PLSR, pozwalający przewidywać zawartość skrobi kukurydzianej, miał średnie błędy kwadratowe dla próbek kalibracyjnych i walidacyjnych równe odpowiednio 1,7679 i 1,7812, a współczynniki determinacji 0,9961 i 0,9873.

Stosując dyskryminacyjny model PLSR (PLS-DA) skutecznie odróżniono próbki z dodatkiem mąki albo skrobi kukurydzianej. Dla optymalnego modelu PLS-DA uzyskano bardzo wysokie współczynniki poprawnej dyskryminacji (99,66%), czułość (99,96%) i specyficzność (99,36%), obliczone na podstawie próbek walidacyjnych. Jednoklasowe modele klasyfikacyjne PLS, opracowane w celu wykrycia typu zafałszowania, wykazały bardzo obiecującą czułość dla próbek walidacyjnych (tj. powyżej 99%), ale niestety niską specyficzność (odpowiednio 64% i 45,33% dla modeli rozpoznających domieszki mąki kukurydzianej albo skrobi kukurydzianej).

W toku badań udowodniono, że technika FT-NIR jest wystarczająco czuła, aby ilościowo oznaczyć zafałszowania w suszonym granulacie czosnku, niezależnie od tego, czy dodatkiem była mąka kukurydziana czy skrobia kukurydziana [2].

Literatura:

- 1 P. Galvin-King, S.A. Haughey, C.T. Elliott, J. Food Compos. Anal. 96 (2021) 103757.
- 2 M. Daszykowski, M. Kula, I. Stanimirova, Foods 12 (2023) 3377.

Kontrola jakości zadrukowanej powierzchni wielobarwnej z wykorzystaniem widm hiperspektralnych rejestrowanych w zakresie widzialnym

Paweł Dziki (1, 2), Michał Daszykowski (2)

(1) *Walstead Kraków Sp. z o.o., ul. Obrońców Modlina 11, 30-733 Kraków*
(2) *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, Katowice*

e-mail: pawel.dziki@us.edu.pl

Przedmiotem badań jest analiza barwy w zadruku wielobarwnym z uwzględnieniem homogeniczności i charakterystyki powierzchni w odniesieniu do normy ISO 12647-2 (International Organization for Standardization) właściwej dla druku offsetowego. W branży poligraficznej do precyzyjnego pomiaru barwy stosuje się spektrofotometry ręczne rejestrujące widma, uśrednione dla wybranych pól grafiki [1]. Zastąpienie ich kamerami hiperspektralnymi daje nowe możliwości kontroli jakości produktów nie tylko poligraficznych [2]. Pewnym wyzwaniem jest znacząca ilość danych spektralnych, które należy skutecznie przetworzyć aby uzyskać użyteczne informacje świadczące o jakości produktów [3]. Ogromny potencjał, wysoka wydajność i dokładność kamer w porównaniu do ręcznych spektrofotometrów, jest niezbitym argumentem, by eksplorować właśnie to podejście analityczne. Użycie kamer hiperspektralnych wymaga budowy modeli i systemów eksperckich, co w efekcie może zapewnić ultra-dokładną ocenę całej grafiki z pominięciem, lub z uwzględnieniem pól kontrolnych.

Analiza porównawcza wyników pomiarów uzyskanych za pomocą spektrofotometru i kamery wykazała ich wysoką korelację. Po odpowiednich przekształceniach matematycznych widm skorygowano różnice wynikające z użycia dwóch źródeł światła. Różnice barwy obliczone dla współrzędnych $L^*a^*b^*$ dla tych samych próbek, po zrównaniu zakresu i rozdzielczości spektralnej metodą interpolacji, potwierdzają zgodność wyników wyrażanych jako odległości euklidesowe obliczane w trójwymiarowej przestrzeni barwnej według modelu CIE (Comission Internationale de l'Eclairage – Międzynarodowa Komisja Oświetlenia) [4].

Zastosowanie nowego hiperspektralnego podejścia pozwoli nie tylko na bardziej wydajną i dokładniejszą analizę, ale także umożliwi ewentualną rezygnację ze stosowania dedykowanych pól kontrolnych i co ważne przełoży się na oszczędność surowców.

Literatura:

- 1 A. Sharma, E. Leung, R. Adams II, Evaluation of intermodel agreement using ISO 13655 M0, M1, and M2 measurement modes in commercial spectrophotometers, *Color Res Appl.* 42 (2017) 27–37.
- 2 P. Dziki, Ł. Pieszczyk, M. Daszykowski, Toward more efficient and effective color quality control for the large-scale offset printing process. *Journal of Chemometrics*, 38 (2024) e3543.
- 3 A. Olejnik-Krugły, P. Rożewski, O. Zaikin, P. Sienkiewicz, Approach for color management in printing process in open manufacturing systems, *IFAC Proc.* 46 (2013) 2104–2109.
- 4 <https://cie.co.at/>

Opracowanie nowej metody kalibracyjnej do badań i eliminacji efektów interferencyjnych na przykładzie oznaczania kwasu askorbinowego w sokach techniką chromatograficzną

Paweł Świt, Aleksandra Gołębiowska, Sławomir Maślanka

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: pawel.swit@us.edu.pl

Nadrzędnym celem chemii analitycznej jest uzyskiwanie wyników dokładnych oraz eliminacja występujących interferencji [1]. Przeprowadzone badania dotyczyły opracowania nowego podejścia metodologicznego bazującego na kalibracji analitycznej do poprawy jakości wyników analitycznych oraz do eliminacji interferencji o różnym charakterze. Badania polegały na połączeniu zintegrowanej metody kalibracyjnej w wersji podstawowej (ICM) oraz metody dodatków wzorca punktu H (HPSAM) wraz z zastosowaniem metody stopniowego rozcieńczenia (DM). Takie podejście pozwala na wyeliminowanie wszystkich typów efektów interferencyjnych występujących w badanym układzie analitycznym.

Efekty multiplikatywne zostały wyeliminowane poprzez uzyskanie wyników na drodze ekstrapolacyjnej (zgodnie z metodą ICM), efekty addytywne na podstawie punktów przecięcia wykresów ekstrapolacyjnych (HPSAM), natomiast efekty nieliniowe poprzez zastosowanie metody DM. Opracowana metodologia pod względem teoretycznym została sprawdzona na przykładzie oznaczania kwasu askorbinowego (witamina C) w próbkach soków z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją z matrycą diod (DAD). W pierwszej kolejności zoptymalizowano i zwalidowano metodę chromatograficzną uzyskując zadowalające parametry. Na podstawie próbek syntetycznych udowodniono możliwości opracowanej metody w kontekście eliminacji czynników zakłócających, związanych z koelucją innych substancji w trakcie analizy chromatograficznej. Użyteczność analityczna została potwierdzona w analizie szeregu próbek soków zawierających witaminę C po uprzednim opracowaniu odpowiednich procedur przygotowania próbek. Otrzymane wyniki zostały porównane z wynikami uzyskanymi na podstawie metody referencyjnej, w której oznaczenie oparte było na utlenieniu oznaczanego kwasu askorbinowego do kwasu dehydroaskorbinowego w środowisku kwaśnym za pomocą mianowanego, niebieskiego barwnika 2,6-dichlorofenolindofenolu (DCIP) do bezbarwnego leukozwiązku [2].

Opracowana metoda chromatograficzna wraz z dedykowanym podejściem metodologicznym została oceniona pod kątem zielonej chemii analitycznej (AGREE - Analytical GREENness Metric Approach.) oraz użyteczności analitycznej (RGB Additive Color Model) uzyskując zadowalające parametry świadczące o możliwości zaadaptowania metody do innych układów analitycznych.

Literatura:

- 1 P. Kościelniak, TrAC, Trends Anal. Chem. 149 (2022) 116547.
- 2 S. Raman, A. Sehwat, R. Upadhyay, S. Singh, A. Verma, S. Aarushi, P. Kanika, A. Raizada, A. Siddhu, Aggarwal, Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. 12 (2023) 56–66.

Porównanie całkowitej zawartości polifenoli oraz właściwości fluorescencyjnych octów owocowych przygotowanych z dodatkiem cukru oraz miodu

Aleksandra Furmanik, Patryk Mainka, Joanna Orzeł

Institut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: joanna.orzel@interia.pl

Ocety produkowane na bazie owoców są składnikiem kulinariów wielu krajów. Stanowią dodatek podkreślający walory smakowe i zapachowe przygotowywanych dań. Do najpopularniejszych octów owocowych należą ocet winny oraz ocet jabłkowy. Nie mniej jednak ocet może być przygotowany z użyciem każdego typu owoców. Zwyczajowo do produkcji octu oprócz owoców używane są dodatki takie jak cukier, miód, syrop glukozowo-fruktozowy czy zagęszczony sok owocowy. Przyczyniają się one do zwiększenia kwasowości finalnego produktu. Mogą być także źródłem dodatkowych składników odżywczych.

Ocety owocowe są uznawane za produkty bogate w składniki prozdrowotne. Zawierają bakterie wspomagające mikrobiom naszych jelit. Są też źródłem antyoksydantów, spośród których sporą część stanowią polifenole. Źródłem polifenoli w octach owocowych są oczywiście owoce, ale mogą być nim również wszelkie dodatki używane do produkcji octu.

W pracy dokonano porównania całkowitej zawartości polifenoli w próbkach octów owocowych przygotowanych z użyciem cukru oraz miodu. Oceniono także wpływ wybranych dodatków na właściwości fluorescencyjne analizowanych próbek.

Szklą fosforanowe domieszkowane jonami lantanowców jako emitery promieniowania w zakresie II okna biologicznego dla zastosowań biomedycznych

Karolina Dej, Marta Kuwik, Wojciech A. Pisarski

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: karolina.dej@op.pl

Szklą fosforanowe jako jedne z nielicznych matryc szklistych znajdują zastosowanie jako biomateriały w medycynie ze względu na ich właściwość, czyli biokompatybilność z ludzkim organizmem [1]. Domieszkowanie matrycy jonami lantanowców takimi jak jony Nd^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} pozwala na to, aby materiały szkliste mogły emitować promieniowanie podczerwone obejmujące zakres, który nazywany jest II oknem biologicznym (1000-1500 nm). Dany obszar podczerwieni jest niezwykle istotny ze względu na możliwość pogłębionej penetracji tkanek sięgającą nawet 2-3 cm oraz minimalizację autofluorescencji tła [2]. Szklą fosforanowe emitujące promieniowanie w powyższym zakresie spektralnym mogą znaleźć zastosowanie jako matryce dla laserów medycznych stosowanych m.in. w dermatologii, okulistyce, dentyście, czy w naświetlaniu guzów nowotworowych w trakcie terapii fotothermalnej [3-4].

Celem badań była synteza oraz analiza właściwości spektroskopowych szkieł fosforanowych domieszkowanych pojedynczo i podwójnie wybranymi jonami lantanowców (Nd^{3+} , Yb^{3+} i Pr^{3+}). Na podstawie widm absorpcji zarejestrowanych dla próbek pojedynczo domieszkowanych określono najkorzystniejsze parametry wzbudzenia do rejestracji widm emisji. Wyznaczenie ważnych parametrów takich jak: długość fali przy maksimum intensywności pasm, szerokość spektralna (FWHM) oraz pole powierzchni pasm pozwoliło na określenie wpływu składu szkieł na ich właściwości spektroskopowe. Analiza porównawcza widm emisji zarejestrowanych dla próbek pojedynczo i podwójnie domieszkowanych wykazała, że poszerzenie pasm emisyjnych związane jest z procesami transferów energii pomiędzy jonami lantanowców. Procesy przekazywania energii zostały również potwierdzone poprzez analizę kinetyki zaniku luminescencji.

Literatura:

- 1 E. A. Abou Neel, J. C. Knowles, Woodhead Publ. Ser. Biomater. (2009) 156–182.
- 2 Kenry, Y. Duan, B. Liu, Adv Mater. 30 (2018) 1802394.
- 3 E. Kostuś, M. Misiuk-Hojło, M. Turaska, ABOIM. 10 (2004) 137–144.
- 4 A. M. Luke, S. Mathew, M. M. Altawash, B. M. Madan, J Lasers Med Sci. 10 (2019) 324-329.
- 5 Y. Ma, Y. Zhang, X. Li, Y. Zhao, M. Li, W. Jiang, X. Tang, J. Dou, L. Lu, F. Wang, Y. Wang, ACS Nano. 3 (2019) 11967-11980.

Modyfikowany fuleren[60] polietylenoiminą w adsorpcji jonów Cr(VI) w roztworach wodnych

Marcin Musielak, Maciej Serda, Rafał Sitko

Institut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: marcin.musielak@us.edu.pl

Węglowe materiały adsorpcyjne cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców ze względu na ich doskonałe właściwości fizykochemiczne, tj. duże powierzchnie właściwe, trwałość fizyczną oraz chemiczną, a także możliwość utleniania i dalszego modyfikowania ich powierzchni. Na szczególną uwagę zasługują fulereny, które charakteryzują się kulistą strukturą heksagonalnie połączonych atomów węgla. Niestety ich zastosowanie w roztworach wodnych jest utrudnione, ze względu na właściwości hydrofobowe oraz niewielkie rozmiary, które utrudniają separację takiego adsorbentu od roztworu.

Celem niniejszej pracy była modyfikacja utlenionej powierzchni fulerenu [60] polietylenoiminą. Otrzymany fuleren charakteryzowały właściwości hydrofilowe, które były na tyle duże, że materiał ten wykazywał częściową zdolność do rozpuszczania się w wodzie w środowisku kwasowym. Wynika to z protonacji licznych grup funkcyjnych przyłączonej polietylenoiminy w formie rozgałęzionej oraz niewielkich rozmiarów cząsteczek fulerenu. Z tego względu, podjęto decyzję, aby otrzymany fuleren przyłączyć do powierzchni tlenku grafenu, stabilizując otrzymany adsorbent w środowisku wodnym.

Obecność aminowych grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanego adsorbentu pozwala efektywnie kompleksować jony Cr(VI) w kwaśnym środowisku wodnym. W niniejszej pracy przebadano dokładnie mechanizm adsorpcji chromu wykorzystując izotermę adsorpcji Freundlicha, Langmuira, Temkina oraz Elovicha, a także wyznaczając równania kinetyczne pseudo-pierwszego i -drugiego rzędu. Ponadto przebadano wpływ siły jonowej oraz obecność jonów współistniejących na proces adsorpcji, a także powinowactwo jonów Cr(VI) do otrzymanego adsorbentu. Wyniki uzyskane na tym etapie badań wskazują szereg potencjalnych zastosowań adsorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej, w zateżaniu, jonów Cr(VI) metodami spektroskopowymi, a także w oczyszczaniu wód.

Badania finansowane w ramach grantu NCN PRELUDIUM 2022/45/N/ST4/00704

Tlenek grafenu modyfikowany chitosanem w zateżaniu i oznaczaniu metali ciężkich techniką EDXRF

Aleksandra Polko, Barbara Hachuła, Katarzyna Pytlakowska

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: aleksandrapolko1124@gmail.com

Masowa urbanizacja, stosowanie pestycydów w rolnictwie, ścieki komunalne i przemysłowe, a także odcieki wodne pochodzące z wysypisk śmieci przyczyniają się do skażenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi. Duża stabilność oraz niski współczynnik biodegradowalności metali ciężkich umożliwia ich akumulowanie w różnych elementach ekosystemu, w tym również w organizmie człowieka [1]. Aby ograniczyć ich występowanie w środowisku oraz skutki jakie wywołują, konieczne jest oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych. Najczęściej stosowaną do uzdatniania wody i ścieków metodą jest adsorpcja z uwagi na jej wysoką efektywność oraz niski koszt [2]. Jednym z adsorbentów, który może być stosowany w procesie oczyszczania wód jest tlenek grafenu (GO). Duża powierzchnia właściwa oraz obecność licznych tlenowych grup funkcyjnych (hydroksylowych, karboksylowych i epoksydowych) na jego powierzchni czyni go wszechstronnym adsorbentem zarówno w stosunku do wychwytywania jonów metali ciężkich jak i związków organicznych. Jednak wysoka ekotoksyczność GO ogranicza jego praktyczne zastosowanie w stacjach uzdatniania wody. Aby wyeliminować lub zmniejszyć tę wadę, powierzchnię tlenku grafenu modyfikuje się wprowadzając różnego typu biomolekuły, w tym chitosan [3].

Celem niniejszej pracy była synteza tlenku grafenu modyfikowanego chitosanem oraz jego zastosowanie do zateżania wybranych metali ciężkich przed ich oznaczeniem techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. W pierwszym etapie badań zoptymalizowano procedurę zateżania analitów techniką dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej, w tym określono wpływ pH, masy adsorbentu, objętości próbki, czasu mieszania i sonikacji oraz siły jonowej roztworu na odzysk analitów. Następnie opracowaną procedurę poddano walidacji. Wyznaczono zakres liniowości, granicę wykrywalności i oznaczalności oraz sprawdzono wpływ jonów współistniejących w próbkach rzeczywistych na oznaczanie wybranych jonów metali.

Literatura:

- 1 A. Sherlala, A. Raman, M. Bello, A. Asghar, A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere* 193 (2018) 1004–1017.
- 2 F. Awad, K. AbouZied, W. Abou El-Maaty, A. El-Wakai, M. El-Shall, Effective removal of mercury(II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets, *Arabia Journal of Chemistry* 13 (2020) 2659–2670.
- 3 R. Kumar, D. Pratap Singh, Graphene oxide: strathesis, reduction and frontier applications, *Royal Society of Chemistry* 6 (2016) 64993-65011.

Zastosowanie chemicznie zmodyfikowanego kwasem (etylenodiamino)tetraoctowym tlenku grafenu i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii do oznaczania wybranych metali ciężkich

Zuzanna Olczyk, Barbara Hachuła, Katarzyna Pytlakowska

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: zstwora@gmail.com

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi stanowi w obecnych czasach bardzo poważny problem. Są one obecne w wodzie, glebie i powietrzu, a ich wysokie stężenia mogą zagrażać życiu ludzi i zwierząt [1,2]. Z tego powodu konieczne jest poszukiwanie efektywnych i tanich sposobów oczyszczenia wody, gleby i powietrza. Jedną z technik powszechnie stosowanych do tego celu jest adsorpcja z uwagi na niski koszt, wszechstronność oraz szeroki wachlarz dostępnych adsorbentów pozwalających usuwać zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne. W ostatnich latach klasyczne adsorbenty, w tym węgiel aktywny, żel krzemionkowy czy tlenek glinu, są stopniowo wypierane przez różnego typu nanomateriały. Tlenek grafenu (GO) jako jeden z nich od lat cieszy się ogromnym zainteresowaniem ze względu na wysoką pojemność sorpcyjną zarówno w stosunku do jonów metali jak i związków organicznych. Jednak jego właściwości toksyczne ograniczają zakres jego praktycznych zastosowań. Stąd podejmowane są próby wprowadzania do struktury GO różnego typu biomolekuł, które zmniejszyłyby jego ekotoksyczność.

Celem niniejszej pracy była synteza tlenku grafenu zmodyfikowanego kwasem (etylenodiamino)tetraoctowym (GO-EDTA), a następnie jego zastosowanie w dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) wybranych metali ciężkich. Do oznaczania zaadsorbowanych na GO-EDTA analitów zastosowano rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii. W ramach optymalizacji procesu DMSPE zbadano wpływ pH, masy adsorbentu, czasu mieszania i objętości próbki oraz sprawdzono wpływ siły jonowej na oznaczanie wybranych metali ciężkich. W kolejnym etapie badań przeprowadzono walidację opracowanej procedury analitycznej, w tym wyznaczono zakresy liniowości, granice wykrywalności i oznaczalności oraz precyzję. Ponadto określono wpływ powszechnie współistniejących w próbkach jonów na wyniki oznaczania wybranych analitów.

Literatura:

- 1 S. Wen-Ping, *Angiology* 40 (1989) 547-558.
- 2 V.A. Slabe et al., *Science* 375 (2022) 779-782.

Sorpcja jonów arsenu na utlenionych nanorurkach węglowych modyfikowanych wodorotlenkiem lantanu

Joanna Słonka, Hanna Skorupka, Barbara Feist

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: joanna.h.slonka@gmail.com

Celem badań było opracowanie metody wstępnego wzbogacania jonów arsenu i ich ilościowego oznaczenia techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Arsen jest pierwiastkiem naturalnie i powszechnie występującym w środowisku (w skałach, minerałach, glebie, powietrzu, wodzie oraz w żywych organizmach roślinnych i zwierzęcych). W środowisku powszechnie występują również zanieczyszczenia arsenem, których przyczyną są działania antropogeniczne takie jak: spalanie paliw kopalnych czy przemysł. Kontrola poziomów arsenu jest bardzo ważna ponieważ nadmierne narażenie organizmów żywych na arsen ma negatywne skutki. Szczególnie toksyczne są nieorganiczne związki arsenu.

W badaniach skupiono się na znalezieniu nowego sorbentu, który można wykorzystać w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (DSPE). Przeprowadzono modyfikację utlenionych wielościennych nanorurek węglowych wodorotlenkiem lantanu. Otrzymany materiał sprawdzono pod kątem sorpcji jonów As(III) i As(V) w zakresie pH od 2 do 8. Badania wykazały, że w odróżnieniu od materiału niemodyfikowanego, utlenione wielościenne nanorurki węglowe modyfikowane wodorotlenkiem lantanu (La(OH)₃-MWCNTs) sorbują jony As(V) w zakresie pH od 4-8 z efektywnością sorpcji wynoszącą 96-99%. Natomiast efektywność sorpcji jonów As(III) była znacznie niższa (<12%).

Na podstawie prowadzonych badań wyznaczono optymalne warunki prowadzenia zateżnienia jonów As(V) na La(OH)₃-MWCNTs. Przebadano wpływ pH, masy sorbentu, rodzaju i stężenia eluentu, objętości próbki, czasu mieszania. Metoda umożliwia odzysk analitu na poziomie 97-104% z wysoką precyzją (RSD<5%) na różnych poziomach stężeń analitu z zakresu 0,05-2ppm. Maksymalny uzyskany współczynnik zateżnienia wyniósł 5. Pojemność sorpcyjna adsorbenta wynosi 316,3 mg·g⁻¹. Opracowana metoda cechuje się niskimi granicami wykrywalności (7 ppb) i oznaczoności (22 ppb).

Sorpcja jonów As(V) na La(OH)₃-MWCNTs zachodzi zgodnie z modelem kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Z uzyskanych wyników można wnioskować, że sorpcja ma charakter chemiczny, ponieważ dane wskazują na wysokie dopasowanie do modelu izotermy Langmuira. Zbadano wpływ nieorganicznej matrycy próbki na wyniki oznaczania analitu.

Literatura:

- 1 M. Tolins, M. Ruchirawat, P. Landrigan, The developmental neurotoxicity of arsenic: cognitive and behavioral consequences of early life exposure, *Annals of Global Health*, 80/4 (2014) 303–314.
- 2 X. Liang, S. Liu, S. Wang, Y. Guo, S. Jiang, Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes, *Journal of Chromatography A*, 1357 (2014) 53–67.

Zastosowanie tlenku grafenu modyfikowanego wodorotlenkiem lantanu w zateżeniu i ilościowym oznaczaniu jonów arsenu(V)

Hanna Skorupka, Joanna Słonka, Barbara Feist

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: haniaskorupka@interia.pl

Kwestia zanieczyszczenia środowiska naturalnego arsenem i jego związkami budzi współcześnie poważne obawy o zdrowie publiczne. Ze względu na wieloletnie stosowanie pestycydów i nawozów komponowanych na bazie arsenu, rozpowszechnienie tego pierwiastka w przyrodzie, a szczególnie w wodzie i roślinach takich jak ryż, jest bardzo wysokie i stanowi powód do interwencji badaczy. Kluczowe staje się opracowanie i wdrożenie skutecznych metod pozwalających na jego separowanie i usuwanie przy użyciu odpowiednich środków [1].

Celem niniejszych badań była funkcjonalizacja powierzchni tlenku grafenu wodorotlenkiem lantanu i zastosowanie otrzymanego kompozytu GO-La(OH)₃ w adsorpcji jonów arsenu na drodze dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (DSPE), a następnie elucja zaadsorbowanych analitów i ich ilościowe oznaczenie techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Uzyskano 100% odzysku w przypadku adsorpcji jonów arsenu(V), z kolei dla jonów arsenu(III) efektywność sorpcji była znikoma, dalszym badaniom poddano więc tylko pierwszą z wymienionych form pierwiastka.

W celu ustalenia optymalnych parametrów adsorpcji zbadano wpływ pH, wpływ jonów współistniejących, dobrano optymalną masę sorbentu, eluent i jego stężenie, jak również czas mieszania i objętość próbki. W oparciu o modele izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczono wartość pojemności sorpcyjnej otrzymanego kompozytu (744,8 mg g⁻¹) i potwierdzono chemiczny charakter zachodzącej adsorpcji. Kinetyka sorpcji wykazała bardzo wysokie dopasowanie do równania pseudo drugiego rzędu ($R^2=0,9998$). Wyznaczono elementy walidacji opracowanej metody, takie jak granica wykrywalności LOD (2,897 ng mL⁻¹) i oznaczalności LOQ (9,560 ng mL⁻¹) przy współczynniku zateżenia wynoszącym 5. Potwierdzono wysoką precyzję zastosowanej metody (RSD < 5%).

Literatura:

1 V. Reis, A. C. Duarte, Occurrence, distribution, and significance of arsenic speciation, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 85 (2019) 1–14.

Zastosowanie pianek tlenku grafenu w zateżaniu i oznaczaniu ultraśladowych ilości jonów metali ciężkich techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej

Dominika Piwko, Karina Kocot

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: dominika.p19@gmail.com

Metale ciężkie, czyli pierwiastki o masie właściwej większej niż $4,5 \text{ g/cm}^3$, występują w przyrodzie w niewielkich ilościach. Ich obecność w środowisku związana jest głównie z procesami naturalnymi, takimi jak erupcje wulkanów, wietrzenie skał, czy parowanie oceanów. Zanieczyszczenia metali ciężkich, np. przez emisje przemysłowe z hut, elektrociepłowni, czy cementowni, mogą prowadzić do wzrostu stężeń tych pierwiastków w roślinach. Silne zanieczyszczenie może spowodować żółknięcie i obumieranie roślin, a także różnorodne objawy zatrucia u zwierząt. Konieczne jest zatem opracowywanie procedur analitycznych pozwalających na skuteczne i efektywne monitorowanie stężeń metali ciężkich w próbkach środowiskowych [1].

Niskie stężenia w jakich metale ciężkie występują w środowisku a także liczne interferencje fizyczne i chemiczne sprawiają, że konieczne jest stosowanie dodatkowego etapu zateżania i/lub izolacji analitów z matrycy przed pomiarem z zastosowaniem wybranej techniki spektroskopowej. Wysoka wydajność, selektywność, prostota wykonania oraz niskie koszty sprawiają, że jedną z najczęściej stosowanych metod zateżania analitów jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE) oraz techniki mikroekstrakcyjne umożliwiające stosowanie niewielkich ilości adsorbentów oraz analizowanie próbek o niewielkich objętościach. Zastosowanie technik mikroekstrakcyjnych zmniejsza etapowość procedur, koszty, ogranicza zużycie odczynników chemicznych i generuje niewielkie ilości odpadów sprawiając, że idealnie wpasowują się w nurt zielonej chemii analitycznej. Uzyskanie wysokiej efektywności adsorpcji jest uwarunkowane dobraniem odpowiedniego adsorbentu, który powinien charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą, pojemnością sorpcyjną oraz w przypadku technik dyspersyjnych również wysokim stopniem rozproszenia. Takie właściwości wykazują m.in. nanomateriały węglowe, a możliwość ich modyfikacji pozwala na selektywną adsorpcję i poszerza zakres ich zastosowań [2].

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie procedury zateżania jonów metali ciężkich, tj. Pb(II), Co(II), Cr(III), Fe(II), oraz Ni(II) techniką dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) z wykorzystaniem pianki tlenku grafenu (GOF) w charakterze adsorbentu. Jako technikę detekcji zastosowano rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF). Dokonano doboru warunków prowadzenia procesu adsorpcji, takich jak pH analizowanego roztworu, ilość adsorbentu, siła jonowa, a także wpływ obecności jonów potencjalnie przeszkadzających. Wyznaczono parametry kinetyczne oraz izotermy procesu adsorpcji. Oszacowano podstawowe parametry walidacyjne opracowanej procedury analitycznej tj. granice wykrywalności i oznaczalności, współczynnik zateżania, precyzję, oraz zakres liniowości.

Literatura:

- 1 M. Arjomandi, H. Shirkanloo, Anal. Meth. Environ. Chem. J. 2 (2005) 97–126.
- 2 Y. Wang, X. Ke, X. Zhou, J. Li, J. Ma, J. Saudi Chem. Soc. 20 (2016) 145–152.

Wykorzystanie techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) w analizie nieorganicznej gleb

Katarzyna Stanisław, Karina Kocot

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: katarzynastanislaw1999@gmail.com

Z uwagi na coraz prężniej rozwijającą się industrializację zawartość metali ciężkich tj. kadm (Cd), ołów (Pb), cynk (Zn), miedź (Cu), chrom (Cr), nikiel (Ni), a także arsen (As) i rtęć (Hg) sukcesywnie wzrasta w glebie, wodach czy powietrzu. Szczególnie szkodliwe są zanieczyszczenia gazowe i pyłowe. Obecność metali ciężkich w atmosferze wynika z działalności antropogenicznych. Ich śladowe ilości trafiają do gleb, gdzie nie ulegają biodegradacji, a biotransformacji w inne formy pierwiastków, w konsekwencji czego mogą przyczynić się do stałych zmian ekologicznych [1].

Istnieje wiele technik spektroskopowych służących do oznaczania metali w glebach, takich jak spektrometria atomowa (np. atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS), atomowa spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS)), spektrometria rentgenowska (rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF)), czy techniki elektrochemiczne [2]. Wybór odpowiedniej metody może być problematyczny ze względu na różnice w czułości, precyzji, kosztach lub sposobie pomiaru. Ze względu na złożoność matrycy konieczne jest wyeliminowanie lub uwzględnienie interferencji podczas analizy. Przygotowanie próbek gleb do analizy może być skomplikowane ze względu na ich różnorodność i heterogeniczność. Konieczne jest staranne pobranie próbek, ich homogenizacja oraz odpowiednie przygotowanie, które może obejmować ekstrakcję, mineralizację lub inne procesy. Ponadto, niektóre metale występują w glebach w bardzo niskich stężeniach, co może stanowić wyzwanie dla niektórych technik analitycznych ze względu na ich granice wykrywalności i granice oznaczalności. Konieczne jest zastosowanie odpowiednich procedur w celu zwiększenia czułości analizy [3].

Celem prowadzonych badań było opracowanie procedury oznaczania pierwiastków śladowych w glebach techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). Wykonano optymalizację warunków mineralizacji dla badanych próbek (dobór odpowiedniej ilości kwasu azotowego(V) i perhydrofluorowodoru oraz czas mineralizacji). W celu oznaczenia składu ilościowego próbek gleby porównano możliwości analityczne technik ICP-OES, TXRF oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (EDXRF). Sprawdzono dokładność metodyki na podstawie analizy materiałów certyfikowanych. Dodatkowo porównano możliwości analityczne techniki TXRF z technikami EDXRF oraz ICP-OES w kontekście zgodności z zasadami zielonej chemii analitycznej (GAC).

Literatura:

- 1 P. Smith, S.D. Keesstra, W.L. Silver, T.K. Adhya, Philos. Trans. R. Soc. B. 376 (2021) 20200169.
- 2 V. Sharma, R. Chauhan, R. Kumar, , Microchem. J. 171 (2021) 106836.
- 3 J.R. Bacon, O.T. Butler, W.R.L. Cairns, O. Cavoura, J.M. Cook, C.M. Davidson, R. Mertz-Kraus, J. Anal. At. Spectrom. 39 (2024) 11–65.

Synteza, charakterystyka spektroskopowa oraz reaktywność pochodnych 2(1*H*)-chinolonu względem reaktywnych form siarki

Jolanta Kolińska, Radosław Podsiadły

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź*

e-mail: jolanta.kolinska@p.lodz.pl

Reaktywne formy siarki (RFS), takie jak dwutlenek siarki (SO₂), siarkowodor (H₂S) i białole, odgrywają ważną rolę w utrzymywaniu wewnątrzkomórkowej homeostazy redoks i innych procesach biologicznych [1, 2]. W warunkach fizjologicznych SO₂ występuje w postaci jonów wodorosiarczynu i siarczynu (HSO₃⁻/SO₃²⁻). Może on być wytwarzany endogennie przez enzymy w mitochondriach podczas utleniania siarkowodoru lub rozkład aminokwasów zawierających siarkę, takich jak cysteina, glutation [3, 4]. Nieodpowiedni poziom SO₂ prowadzi do nieprawidłowości w wielu procesach fizjologicznych zachodzących w organizmie [5]. Ponadto pochodne SO₂ znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, m.in. jako środki przeciwbakteryjne, inhibitory enzymów, w przemyśle farmaceutycznym, a także jako dodatki do żywności [6, 7]. Dlatego niezwykle ważne jest wykrywanie zarówno egzogenne jak i endogenne SO₂ (HSO₃⁻/SO₃²⁻), monitorowanie jego poziomu w celu jeszcze lepszego poznania i zrozumienia pełnionych przez niego funkcji fizjologicznych i patologicznych w systemach biologicznych, a także w kontroli jakości żywności w kontekście jej bezpieczeństwa oraz w zastosowaniach środowiskowych. Z tego względu, poszukiwanie nowych, selektywnych próbników fluorescencyjnych do obrazowania poziomu SO₂ w różnych układach cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem.

W niniejszej pracy otrzymano próbniiki fluorescencyjne zawierające w swojej budowie szkielet 2(1*H*)-chinolonu z ugrupowaniem benzo[*e*]indolowym ukierunkowanym na działanie w obrębie mitochondriów. Nowe pochodne scharakteryzowano spektroskopowo oraz zbadano pod kątem zastosowania ich jako próbników kolorymetrycznych i fluorescencyjnych w detekcji jonu HSO₃⁻ względem wybranych reaktywnych form siarki.

Literatura:

- 1 A. Pompella, G. Bahegyi, M. Wellman-Rousseau, Thiol Metabolism and Redox Regulation of Cellular Functions, IOS Press, Amsterdam, 2002.
- 2 G. I. Giles, C. Jacob, Biol. Chem. 383 (2002) 375-388.
- 3 M. H. Stipanuk, I. Ueki, J. Inherit. Metab. Dis. 34 (2011) 17-32.
- 4 L. Luo, S. Chen, H. Jin, C. Tang, J. Du, Biochem. Biophys. Res Commun. 415 (2011) 61-67.
- 5 H. Jin, Y. Wang, X. Wang, Y. Sun, C. Tang, J. Du, Nitric Oxide Soc. 32 (2013) 56-61.
- 6 M. Schneider, A. Türke, W. J. Fischer, P. A. Kilmartin, Food Chem. 159 (2014) 428-432.
- 7 A. Salurcan, M. Türkyilmaz, M. Özkan, Food Chem. 221 (2017) 412-421.