



APChA
Seminarium Naukowe
Aktualne Problemy
Chemii Analitycznej

Komisja Nauk Chemicznych przy Oddziale PAN w Katowicach

Dyrekcja Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego

XV SEMINARIUM NAUKOWE
„Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”

Katowice, 16 maja 2025

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

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 Menżyk
Dr Marcin Musielak
Dr Joanna Orzeł
Dr inż. Paweł Świt
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

9³⁰ - 10³⁰ Rejestracja uczestników, wydanie certyfikatów, rozwieszenie plakatów

10³⁰ - 11¹⁵ Membrany ciekłe i polimery z odciskiem molekularnym jako użyteczne metody wydzielania i zateżania ksenobiotyków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy

**Prof. dr hab. inż. Piotr Wieczorek
Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski**

11¹⁵ - 12⁰⁰ Wykorzystanie elektroforezy kapilarnej w analityce sądowej. Praktyczne przykłady

**Dr hab. Michał Woźniakiewicz
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński**

12⁰⁰ - 13⁰⁰ Sesja plakatowa

13⁰⁰ - 13⁴⁵ Analizy chromatograficzne w laboratorium kryminalistycznym – płyny łatwopalne, materiały wybuchowe, miotacze gazu

**Dr Rafał Borusiewicz
Instytut Ekspertyz Sądowych im. prof. dra Jana Sehna
w Krakowie**

13⁴⁵ - 14⁰⁰ Wręczenie wyróżnień i nagród za prezentacje plakatowe

	Wykłady	Strona
1	Membrany ciekłe i polimery z odciskiem molekularnym jako użyteczne metody wydzielania i zateżniania ksenobiotyków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy Piotr P. Wieczorek	6
2	Wykorzystanie elektroforezy kapilarnej w analityce sądowej. Praktyczne przykłady. Michał Woźniakiewicz	7
3	Analizy chromatograficzne w laboratorium kryminalistycznym – gazy łatwopalne, materiały wybuchowe, miotacze gazu Rafał Borusiewicz	8
Numer posteru	Postery	Strona
1	PFAS w środowisku Odry – wyzwania analityczne i strategie ekstrakcji z wody, gleby i roślin Magdalena Zarębska, Sylwia Bajkacz	9
2	Wpływ właściwości fizycznych filtrów domowych na usuwanie PFAS z wody pitnej Magdalena Zarębska, Sylwia Bajkacz, Katarzyna Malorna, Kamila Torchała	10
3	Opracowanie metodyki analiz wybranych materiałów przemysłu metali nieżelaznych za pomocą techniki XRF i preparatyki próbek stapianych Ewelina Musielak, Jacek Anyszkiewicz, Justyna Kostrzewa, Tadeusz Gorewoda, Agata Jakóbk-Kolon	11
4	Oznaczanie pierwiastków krytycznych w czarnej masie pochodzącej z przerobu baterii Li-ion Magdalena Knapik, Jadwiga Charasińska, Sylwia Kozłowiec	12
5	Współczynnik determinacji krzywych kalibracyjnych jako wskaźnik efektywności roztwarzania stopów AlNiCo w analizie ICP-OES Piotr Knapik, Aleksandra Latacz	13
6	Kulometryczne oznaczanie węgla w surowcach oraz odpadach dla przemysłu metalurgicznego i ceramicznego Szymon Frączek	14
7	Opracowanie i walidacja metody potencjometrycznego oznaczania fluoru w żużlach i pyłach stalowniczych Alicja Ryczko, Piotr Knapik	15
8	Oznaczanie zawartości pierwiastków z grupy platynowców w katalizatorach samochodowych z wykorzystaniem techniki WD XRF Aleksandra Zassowska	16
9	Mleko i jaja jako potencjalne źródła dietetycznego narażenia na antybiotyki Joanna Wilk, Paulina Zogornik, Sylwia Bajkacz	17
10	Analiza niecelowana w określaniu stadium procesów kisenia Joanna Płonka, Magdalena Radwan	18
11	Oznaczanie wybranych mikrozanieczyszczeń w ściekach i osadach ściekowych Agnieszka Kicińska, Natalia Siodłak, Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz	19
12	Wpływ morfologii roślin miododajnych i ziół na właściwości przeciwutleniające ich ekstraktów Anna Trojacka, Agata Banasik, Joanna Gibas, Marcin Machulik, Joanna Płonka	20

13	Analiza produktów tłuszczowych	21
	Anna Korytkowska-Wałach, Celina Pieszko	
14	Spektrofotometryczne oznaczanie olejku CBD	22
	Dominika Kmieciak, Celina Pieszko	
15	Detekcja reaktywnych form siarki w oparciu o silnie fluorescencyjną pochodną benzotiazolu	23
	Marcin Szala, Radosław Podsiadły	
16	Pochodna 2(1H)-chinolonu – synteza, charakterystyka spektroskopowa oraz ocena reaktywności względem reaktywnych form siarki	24
	Jolanta Kolińska	
17	Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin w Polsce w roku 2024	25
	Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Tomasz Stobiecki, Monika Szalbot, Natalia Lemańska, Magdalena Szewczyk-Dusza, Paulina Józwiak, Anna Klein, Dominika Lalek, Joanna Sosna, Iwona Knapik, Małgorzata Mandel	
18	Metoda problemowa w nauczaniu międzynarodowym a współczesne wyzwania chemii analitycznej	26
	Aleksandra Pollap	
19	Discovery of clonazepam affinity to menthol receptor using in silico methods	27
	Jakub Baranowski, dr Bartosz Pawełczak	
20	Badanie właściwości chromatograficznych i strukturalnych nowych, aktywnych przeciwnowotworowo 3-metylo-1,6-diazafenotiazyn	28
	Maciej Ociepa, Małgorzata Jeleń, Beata Morak-Młodawska	
21	Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej do wyznaczenia lipofilowości chinolinowych analogów wybranych leków	29
	Daria Klimoszek, Małgorzata Jeleń, Małgorzata Dołowy	
22	Właściwości mechaniczne układów hydrożelowych insuliny o potencjalnym zastosowaniu w terapii ran przewlekłych	30
	Wiktoria Farbaniec, Barbara Dolińska, Aneta Ostróżka-Cieślik	
23	Inteligentne hydrożele na bazie celulozy jako matryce do transportu leków	31
	Beata Szulc-Musioł, Michał Mżyczek	
24	Opracowanie innowacyjnej metody kalibracyjnej i jej zastosowanie w chromatograficznym oznaczaniu lewotyroksyny sodowej	32
	Julia Reznier, Magdalena Gardynik, Sławomir Maślanka, Paweł Świt	
25	Oznaczanie paracetamolu i kofeiny w preparatach farmaceutycznych ze zwiększoną dokładnością poprzez zastosowanie nowego podejścia metodologicznego	33
	Magdalena Gardynik, Julia Reznier, Sławomir Maślanka, Paweł Świt	
26	Co dwa ligandy to nie jeden – synteza, właściwości strukturalne związków koordynacyjnych kobaltu(II)	34
	Emilia Sonsala, Anna Świtlicka	
27	Emisja w bliskiej podczerwieni i transfery energii w materiałach zol-żelowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców	35
	Joanna Śmiarowska, Natalia Pawlik, Bartosz Handke, Maciej Sitarz, Wojciech A. Pisarski	
28	Analiza budowy pochodnych kwasu rodaninio-3-octowego za pomocą spektroskopii NMR	36
	Agata Szłapa-Kula	

29	Charakterystyka strukturalna C,N-cyklometalowanego kompleksu irydu(III)	37
	Anna Kryczka, Joanna Palion-Gazda, Barbara Machura, Karol Erfurt	
30	Walidacja oświetlacza kryminalistycznego wykorzystywanego w ujawnianiu śladów krwawych	38
	Natalia Królca, Alicja Menżyk, Aleksandra Michalska, Grzegorz Zadora	
31	Czy spektroskopia NMR może pomóc w potwierdzeniu budowy pochodnych fenantrol[9,10-d]imidazolu?	39
	Sławomir Kula	
32	Spektroskopia NMR jako narzędzie do analizy budowy pochodnych acetyleny	40
	Paweł Kalarus, Sławomir Kula, Michał Filapek	
33	Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń w Katowicach na podstawie składu chemicznego frakcji PM_{2,5}. Wstępne badania obejmujące okres październik-grudzień 2024	41
	Michał Kula, Ivana Stanimirova	
34	Badanie zdolności adsorpcyjnych tlenku grafenu modyfikowanego 5-amino-8-izopropyl-2-metylochinoliną	42
	Weronika Kłosok, Katarzyna Sygut, Barbara Feist	
35	Nowe adsorbenty na bazie mezoporowatych węgli do selektywnego oznaczania selenu w żywności i wodzie metodą EDXRF	43
	Marcin Musielak, Madhav P. Chavhan, Rafał Sitko	
36	Czy spektroskopia NMR może być przydatnym narzędziem w analizie budowy pochodnych antracenu?	44
	Agnieszka Krawiec, Sławomir Kula, Michał Filapek	
37	Zaawansowane materiały porowate w analityce środowiskowej: oznaczanie Hg(II) w wodach i owocach morza techniką TXRF	45
	Nikola Tataruch, Marcin Musielak	
38	Śladowe ilości ołowiu i miedzi w wodzie i żywności – badania z zastosowaniem technik fluorescencji rentgenowskiej	46
	Grzegorz Kostrzewiński, Marcin Musielak	
39	Ocena wpływu rodzaju dodatku substancji słodzącej oraz metody przygotowania naparu na zawartość związków polifenolowych w gotowej kombucy oraz w macierzy mikrobiologicznej SCOBY	47
	Joanna Piura, Joanna Orzeł	
40	Trawienie enzymatyczne jako alternatywa dla mineralizacji w przygotowaniu próbek ryżu do analizy TXRF	48
	Paweł Zając, Marcin Musielak, Rafał Sitko	
41	Wpływ modyfikatorów fluorkowych i tlenkowych na budowę wewnętrzną i właściwości optyczne szkieł fosforanowych	49
	Karolina Dej, Marta Kuwik, Maciej Sitarz, Wojciech A. Pisarski	
42	Ekstrakcja żelaza metalicznego z odpadów po redukcji wodorem – rola warunków wymiany jonowej	50
	Aleksandra Latacz, Piotr Knapik	
43	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jako narzędzie w analizie strukturalnej nowych pochodnych 5-izochinolinosulfonamidu	51
	Piotr Banaczyk, Krzysztof Marciniak	

Membrany ciekłe i polimery z odciskiem molekularnym jako użyteczne metody wydzielania i zateżania ksenobiotyków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy

Piotr P. Wieczorek

Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski

Ksenobiotyki, a szczególnie pestycydy, farmaceutyki oraz związki endokrynologicznie czynne to zróżnicowane grupy związków chemicznych stanowiące zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia człowieka. Ze względu na ich trwałość, toksyczność, odporność na warunki atmosferyczne i biochemiczne, łatwość przenikania do różnych elementów środowiska i produktów żywnościowych oraz zdolność do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych, zasługują na szczególną uwagę w ochronie środowiska i zdrowia ludzkiego. Oznaczanie śladowych ilości zanieczyszczeń w próbkach biologicznych i środowiskowych, a szczególnie wodnych jest zatem problemem ważnym i ciągle aktualnym. Jest to zadanie trudne ze względu na złożoność analizowanych matryc. Niezbędne jest bowiem wyodrębnienie analitów i pozbycie się z matrycy substancji przeszkadzających oraz ich zateżenie przed oznaczaniem powszechnie stosowanymi metodami instrumentalnymi, w celu uzyskania odpowiednich, niskich limitów detekcji. W prezentowanej pracy omówione będą wybrane typy zanieczyszczeń oraz sposoby wyodrębniania, wzbogacania i oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń organicznych w próbkach biologicznych i środowiskowych.

Wykorzystanie elektroforezy kapilarnej w analityce sądowej. Praktyczne przykłady

Michał Woźniakiewicz

Pracownia Chemii Sądowej, Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

Elektroforeza kapilarna (CE) to technika analityczna, która dzięki swojej wszechstronności, niskim kosztom eksploatacyjnym oraz wysokiej rozdzielczości znajduje coraz szersze zastosowanie w analityce sądowej. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie praktycznych aspektów opracowania i wykorzystania metod CE do analizy zróżnicowanych śladów kryminalistycznych i próbek biologicznych.

Na podstawie ponad dwudziestoletniego doświadczenia Pracowni Chemii Sądowej na Wydziale Chemii UJ omówione zostaną przykłady wykorzystania CE w analizie dokumentów, toksykologii sądowej, analizie i charakterystyce fizykochemicznej substancji psychoaktywnych oraz badaniach włókien i śladów produktów kosmetycznych. Przedstawione zostaną również możliwości techniki CE w obszarze analizy chiralnej oraz zastosowania technik sprzężonych, takich jak elektroforeza kapilarna ze spektrometrią mas (CE-MS) lub detekcją fluorescencyjną (CE-LIF).

Szczególny nacisk zostanie położony na praktyczne zagadnienia związane z prowadzeniem pomiarów, w tym konfigurację aparatury, modyfikacje chemiczne elektrolitu podstawowego oraz przetwarzanie danych. Całość zostanie uzupełniona o wybrane przykłady z literatury światowej, obrazujące najnowsze kierunki rozwoju i zastosowania CE w naukach sądowych.

Analizy chromatograficzne w laboratorium kryminalistycznym – płyny łatwopalne, materiały wybuchowe, miotacze gazu

Rafał Borusiewicz

Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Przedmiotem analiz chromatograficznych, prowadzonych w laboratoriach kryminalistycznych dla potrzeb organów ścigania i wymiaru sprawiedliwości są, między innymi, badania prowadzone celem wykrycia śladów płynów łatwopalnych, materiałów wybuchowych i środków drażniących, pochodzących z tzw. „ręcznych miotaczy gazu”.

Analizie na obecność śladów płynów łatwopalnych poddaje się próbki zabezpieczone z ogniska pożaru, tj. miejsca w którym pożar się rozpoczął, w przypadku kiedy istnieje podejrzenie, że był on wynikiem podpalenia. Składnikami płynów łatwopalnych są lotne związki organiczne, w związku z czym próbki przygotowuje się do analizy z zastosowaniem metod opierających się na adsorpcji tych związków z fazy nadpowierzchniowej. Wyosobnione w ten sposób związki, po uprzedniej desorpcji, są analizowane metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Etapem stanowiącym największe wyzwanie jest interpretacja wyników, tj. stwierdzenie, czy wykryte związki są pozostałością płynu łatwopalnego, czy też pochodzą z materiałów stanowiących matrycę próbki, bądź są produktem ich pirolizy.

Pojęcie „materiały wybuchowe” obejmuje szereg substancji o różnych właściwościach. Mogą to być zarówno pojedyncze związki chemiczne (np. trotyl, pentryt, heksogen), jak i mieszaniny, w tym mieszaniny związków nieorganicznych, składających się z utleniacza i paliwa (np. chloran potasu + sproszkowane aluminium). Istotną cechą większości organicznych związków wybuchowych jest ich termolabilność, w związku z czym najbardziej uniwersalną metodą ich analizy jest wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem typu DAD. Metody chromatograficzne, których użycie wiąże się z działaniem wysokiej temperatury, tj. chromatografia gazowa ze spektrometrią mas, czy wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas, pełnią funkcję uzupełniającą.

Urządzenia nazywane zwyczajowo „ręcznymi miotaczami gazu” czy „gazami pieprzowymi” to pojemniki ciśnieniowe z dyszą, zawierające roztwór środków drażniących. Większość z miotaczy dostępnych na rynku to urządzenia typu OC, w których środkiem aktywnym są naturalne kapsaicynoidy, pochodzące z ekstraktu z papryki. Część dostępnych miotaczy bazuje na syntetycznym kapsaicynoidzie PAVA. Na rynku obecne są także miotacze typu CS, w których środkiem aktywnym jest 2-chlorobenzylidenomalononitryl.

Metodą stosowaną najczęściej w analizie na obecność śladów środków drażniących jest chromatografia gazowa ze spektrometrią mas. Główne ograniczenia analizy wynikają z małej lotności kapsaicynoidów i konieczności zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej na etapie przygotowania próbek, oraz rozkładu środka CS w obecności wilgoci, obecnej często w materiale dowodowym, np. odzieży pokrzywdzonego.

PFAS w środowisku Odry – wyzwania analityczne i strategie ekstrakcji z wody, gleby i roślin

Magdalena Zarębska (1, 2), Sylwia Bajkacz (1)

(1) *Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice; sylwia.bajkacz@polsl.pl;*

(2) *Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle; magdalena.zarebska@icso.lukasiewicz.gov.pl*

Substancje poli- i perfluoroalkilowe (PFAS), należące do grupy tzw. „wiecznych chemikaliów”, ze względu na swoją trwałość, mobilność i toksyczność, stanowią istotne zagrożenie dla środowiska wodnego oraz zdrowia publicznego. Analityka PFAS to globalne wyzwanie dla współczesnej chemii analitycznej [1]. Mimo rosnącego zainteresowania analizą PFAS, dostępność rutynowych metod oznaczania tych związków w Polsce jest ograniczona, a badania środowiskowe oparte na kompleksowej analizie różnych matryc wciąż są nieliczne [2]. Celem niniejszej pracy było opracowanie i walidacja skutecznych procedur izolacji oraz oznaczania wybranych związków PFAS w różnych matrycach środowiskowych dorzecza Odry: w wodzie, osadach i roślinach. Analizą objęto 20 substancji regulowanych Dyrektywą UE 2020/2184, dotyczącą jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz 5 zamienników tradycyjnych PFAS o potencjalnej toksyczności.

Do opracowania metody izolacji PFAS z próbek ciekłych zastosowano ekstrakcję do fazy stałej (SPE), porównując skuteczność sorbentów słabo anionowymiennych i polimerowych niepolarnych oraz oceniając wpływ pH próbki na efektywność procesu [2]. W przypadku osadów dennych wykorzystano zmodyfikowaną alkaliczną ekstrakcję typu QuEChERS, badając znaczenie pH, rodzaju i ilości soli wspomagających, osuszających i oczyszczających oraz zawartości węgla organicznego w matrycy. Dla próbek wody i osadów warunki ekstrakcji planowano metodą jednoczynnikową (OFAT), umożliwiającą sekwencyjne dostosowanie parametrów. Dla materiału roślinnego zastosowano ekstrakcję ciało stałe-ciecz (SLE) poprzedzoną trawieniem alkalicznym (ADE), a parametry ekstrakcji zoptymalizowano przy użyciu planowania eksperymentów (DoE), co pozwoliło na jednoczesne uwzględnienie interakcji pomiędzy zmiennymi. Oznaczenia PFAS przeprowadzono z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) w trybie zaplanowanego monitorowania reakcji następczych (sMRM). Opracowane metody zostały zwalidowane, a zastosowanie izotopowo znakowanych wzorców - złotego standardu w oznaczaniu PFAS - pozwoliło na kompensację efektów matrycowych i zmienności analitycznej, zapewniając precyzyjne i wiarygodne wyniki.

Wypracowane podejścia umożliwiły skuteczne oznaczanie PFAS w próbkach środowiskowych pochodzących z południowego odcinka Odry oraz pozwoliły na identyfikację dominujących zanieczyszczeń, ocenę ich zmienności przestrzennej i potencjalnych źródeł emisji [2]. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszego monitoringu oraz wskazują potencjał opracowanych metod do szerszego zastosowania w ocenie stanu środowiska wodnego.

Podziękowania: Praca finansowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki-Doktorat Wdrożeniowy nr DWD/5/0621/2021.

1 M. Zarębska, S. Bajkacz, Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) - recent advances in the aquatic environment analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 163 (2023) 117062.

2 M. Zarębska, S. Bajkacz, Z. Hordyjewicz-Baran, Assessment of legacy and emerging PFAS in the Oder River: Occurrence, distribution, and sources, *Environmental Research* (2024) 118608.

Wpływ właściwości fizycznych filtrów domowych na usuwanie PFAS z wody pitnej

Magdalena Zarębska (1, 2), Sylwia Bajkacz (1), Katarzyna Malorna (2), Kamila Torchala (2)

(1) *Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice;*

(2) *Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle*

Obecność substancji poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w wodzie pitnej stanowi istotny problem środowiskowy ze względu na ich powszechność, trwałość oraz potencjalne skutki toksykologiczne [1], co w połączeniu ze wzrostem świadomości i zaostreniem norm jakości wody przyczyniło się do rozwoju domowych systemów filtracji, takich jak filtry dzbankowe i butelkowe. Skuteczność tych systemów w usuwaniu PFAS w dużej mierze zależy od właściwości fizycznych zastosowanych sorbentów, które determinują zdolność wiązania i zatrzymywania zanieczyszczeń.

Celem prowadzonych badań była ocena wpływu właściwości fizycznych sorbentów stosowanych w popularnych filtrach dzbankowych i butelkowych na skuteczność usuwania 25 wybranych zanieczyszczeń fluoroorganicznych z wody pitnej. Analizie poddano pięć komercyjnych filtrów butelkowych oraz dwanaście filtrów dzbankowych o zróżnicowanej budowie pod względem składu, konstrukcji i wielkości. Właściwości fizyczne sorbentów, takie jak powierzchnia właściwa i objętość porów, określono za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wielkość cząstek w złożach oceniono przy użyciu mikroskopii optycznej, natomiast skuteczność usuwania PFAS określono metodą chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Sorbenty stosowane w filtrach dzbankowych, będące kombinacją węgla aktywnego (AC) i żywicy jonowymiennej (IER), charakteryzujące się wyższą powierzchnią właściwą (S BET) i większą objętością porów, wykazały wysoką skuteczność usuwania PFAS (>96%). Porównywalną wydajność osiągnęły filtry butelkowe zbudowane wyłącznie z włókien AC. Złoża zawierające drobne cząstki węgla aktywnego (0,1-0,3 mm), o dużej szerokości porów i relatywnie niewielkiej powierzchni właściwej, również cechowały się wysoką skutecznością eliminacji PFAS. Długoołańcuchowe PFAS były skutecznie usuwane przez AC ze względu na ich hydrofobowy charakter i silne oddziaływania van der Waalsa, które zwiększają adsorpcję i minimalizują desorpcję. Z kolei krótkoołańcuchowe PFAS, charakteryzujące się większą hydrofilowością, wykazywały niższe powinowactwo do AC i były skuteczniej zatrzymywane przez IER, dzięki dominującym oddziaływaniom elektrostatycznym.

Otrzymane wyniki pozwalają na lepsze zrozumienie mechanizmów sorpcyjnych oraz mogą okazać się pomocne w udoskonaleniu domowych systemów filtracyjnych w celu poprawy bezpieczeństwa i jakości wody [2].

Podziękowania: Praca finansowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki-Doktorat Wdrożeniowy nr DWD/5/0621/2021.

1. M. Zarębska, S. Bajkacz, Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) - recent advances in the aquatic environment analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 163 (2023) 117062.

2. M. Zarębska, S. Bajkacz, K. Malorna, K. Torchala, Effectiveness of pitcher and bottle filters to remove poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from drinking water, *Science of the Total Environment* 976 (2025) 179327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179327>

Opracowanie metodyki analiz wybranych materiałów przemysłu metali nieżelaznych za pomocą techniki XRF i preparatyki próbek stapianych

Ewelina Musielak (1), Jacek Anyszkiewicz (1), Justyna Kostrzewa (1), Tadeusz Gorewoda (1),
Agata Jakóbk-Kolon (2)

(1) Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych;

(2) Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Politechnika Śląska

Miedź, jako metal nieżelazny, odgrywa kluczową rolę w przemyśle dzięki swoim wyjątkowym właściwościom, takim jak wysoka przewodność cieplna i elektryczna, trwałość oraz odporność na korozję. Z tego względu znajduje szerokie zastosowanie w budownictwie, elektronice i energetyce [1]. Proces jej pozyskiwania obejmuje przetwarzanie rud łupkowych, węglanowych i piaskowcowych poprzez przesiewanie, kruszenie i flotację. Produktem głównym tych operacji jest koncentrat flotacyjny o zawartości miedzi wynoszącej około 23%, natomiast produktem ubocznym - odpady poflotacyjne, zawierające śladowe ilości miedzi oraz resztę surowca [2].

Odpady poflotacyjne, bogate w tlenki krzemu i wapnia, a także zawierające metale takie jak żelazo, ołów czy cynk, budzą zainteresowanie branży materiałów budowlanych [1]. Precyzyjna analiza ich składu chemicznego jest kluczowa dla ich potencjalnego dalszego wykorzystania. Technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) jest powszechnie stosowana do badań materiałów z przemysłu miedziowego [1,3], jednakże analiza materiałów proszkowych napotyka trudności wynikające z efektów uziarnienia i matrycowych, co może prowadzić do błędów w wynikach.

Alternatywnym rozwiązaniem jest stapianie próbek do pereł boranowych, które eliminuje wspomniane efekty i zapewnia spójność pomiarową. Procedura ta, charakteryzująca się prostotą i szybkością, jest szczególnie skuteczna w analizie materiałów o wysokiej zawartości form tlenkowych [4]. Praca skupiała się na opracowaniu metody analizy materiałów nieżelaznych z użyciem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) oraz techniki stapiania próbek do pereł boranowych. W ramach badań przygotowano siedem mieszanin zawierających różne stężenia tlenków metali nieżelaznych, które posłużyły do stworzenia krzywych kalibracyjnych metodami parametrów fundamentalnych (FP) i empiryczną, które wykorzystano do analizy odpadów poflotacyjnych przemysłu miedziowego. Materiały poddano ocenie jednorodności i stabilności zgodnie z normą ISO 17034, a zastosowaną metodykę stapiania zweryfikowano za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). Opracowana metoda analityczna przeszła proces walidacji, potwierdzając jej użyteczność w badaniach odpadów przemysłowych metali nieżelaznych.

1 S. Kalisz, M. Lieder, E. Haustein, A. Kuryłowicz-Cudowska, Sustainable utilization of copper post-flotation waste in cement composites, *Construction and Building Materials*, maj 2023.

2 A. Bolewski (red.), 1977 - Surowce mineralne świata. Miedź - Cu. Wyd. Geol., Warszawa.

3 Q. Zhai, et. al., Mineralogical characteristics of copper smelting slag affecting the synchronous flotation enrichment of copper and arsenic, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, grudzień 2022.

4 F. Claisse, J.S. Blanchette, Physics and chemistry of borate fusion: Theory and application, Fernand Claisse Incorporated, 2004.

Oznaczanie pierwiastków krytycznych w czarnej masie pochodzącej z przerobu baterii Li-ion

Magdalena Knapik, Jadwiga Charasińska, Sylwia Kozłowicz

Centrum Chemii Analitycznej, Sieć Badawcza Łukasiewicza - Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach

W obliczu dynamicznego rozwoju rynku elektroniki użytkowej oraz elektromobilności, konieczność efektywnego recyklingu zużytych akumulatorów litowo-jonowych staje się jednym z kluczowych wyzwań współczesnej gospodarki surowcowej. W samochodach z napędem hybrydowym i elektrycznym baterie są wykorzystywane zwykle nie dłużej niż 15 lat [1]. Krótszy cykl życia mają baterie z urządzeń takich jak laptopy, smartfony czy tablety. Znaczna ilość zużytych akumulatorów Li-ion oraz obecność w ich składzie cennych pierwiastków, takich jak Li, Co czy Ni, czynią je istotnym źródłem surowców wtórnych.

W Europie procesy recyklingu zużytych akumulatorów litowo-jonowych ograniczały się głównie do odzysku Cu, Al oraz tworzyw sztucznych [2]. Tzw. czarna masa — zawierająca przede wszystkim grafit, nikiel, mangan, kobalt oraz związki litu — była następnie odsprzedawana przedsiębiorstwom z Chin, Korei Południowej, Kanady i Stanów Zjednoczonych. Obecnie w Europie następuje zmiana polityki surowcowej i pozyskiwanie krytycznych metali i wykorzystanie ich do budowy nowych ogniw na miejscu jest kluczowe [3].

Opracowywane nowoczesne technologie odzysku metali krytycznych z materiałów pochodzących z recyklingu baterii Li-ion wymagają zaplecza analitycznego, pozwalającego na kontrolę otrzymywanych produktów. Celem badań przeprowadzonych w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicza - IMN było opracowanie metod kontroli składu chemicznego czarnej masy z wykorzystaniem techniki ICP-OES. Podczas realizacji badań oznaczaniu ilościowemu poddano takie metale jak nikiel, kobalt, lit, mangan, miedź oraz glin. Podstawą wykonania analiz techniką ICP-OES było ilościowe przeprowadzenie materiału badanego do roztworu. Próbkę czarnej masy, pochodzącą z przemysłu wstępnie suszono, następnie mielono w młynku wibracyjnym. Do oznaczania metali krytycznych zastosowano trzy sposoby przeprowadzania próbek do roztworu: roztwarzanie w mieszaninie kwasów: HCl i HNO₃, stapianie z Na₂O₂ i mineralizację mikrofalową. W przypadku oznaczania Ni, Co, Cu, Li i Mn zastosowane sposoby przygotowania próbek do analizy wykazały porównywalną skuteczność. Największe różnice dotyczyły oznaczania stężeń Al, ponieważ w czarnej masie obecny jest Al w postaci metalicznej, która nie roztwarza się w kwasach mineralnych. Do oznaczenia całkowitej zawartości Al w próbkach czarnej masy konieczne było jej stopienie, a następnie roztworzenie powstałego stopu w stężonym HCl. Poprawność opracowanych metod analitycznych została potwierdzona poprzez porównanie uzyskanych wyników z rezultatami otrzymanymi za pomocą niezależnych technik, takich jak płomieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna (F-AAS) oraz metoda grawimetryczna.

1 N. Yamamoto, K. Nakura, S. Yuasa, T. Kurosaki, Panasonic Tech. J. 56 (2010) 16.

2 M. Daowd, N. Omar, J. Van Mierlo, P. Van Den Bossche, Int. Rev. Electrical Eng. 6 (2011) 1264.

3 N. Ota, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1486.

Współczynnik determinacji krzywych kalibracyjnych jako wskaźnik efektywności roztwarzania stopów AlNiCo w analizie ICP-OES

Piotr Knapik, Aleksandra Latacz

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny ul. Karola Miarki 12-14, 44-100 Gliwice

W pracy badano zależność między współczynnikiem determinacji (R^2) krzywych kalibracyjnych, a efektywnością roztwarzania stopów AlNiCo w analizie ICP-OES. Stopy AlNiCo, wyróżniające się unikatową mikrostrukturą i wysokimi parametrami magnetycznymi (remanencja, koercja) [1], charakteryzują się złożoną matrycą wieloskładnikową, utrudniającą roztwarzanie w analizie ICP-OES [2]. Syntetyczne roztwory kalibracyjne nie modelują w pełni zachowania matrycy, dlatego kalibrację spektrometru przeprowadzono z użyciem nielicznych dostępnych certyfikowanych materiałów odniesienia.

Przeprowadzono eksperymenty z czterema procedurami roztwarzania (A-D), różniącymi się składem mieszanin trawiących. Kalibrację spektrometru wykonano z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia (BCS 312, BCS 398, EURONORM 376-1), rozszerzając zakres krzywych poprzez modyfikację masy odważek.

Wyniki wykazały znaczące różnice w jakości krzywych kalibracyjnych w zależności od zastosowanej procedury roztwarzania. Dla procedur A i B (zawierających HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) współczynniki R^2 były niskie, szczególnie dla Ti ($R^2 < 0,3$), Cu ($R^2 < 0,2$) oraz Co ($R^2 < 0,5$) wskazywało na niepełne roztwarzanie próbek. W procedurach C i D (z HF) uzyskano $R^2 > 0,998$ dla wszystkich analitów, potwierdzając prostoliniowość krzywych i skuteczność roztwarzania.

Procedura C (HNO₃+H₂O+HF, 1/1/1 V/V/V) zapewniła stabilne warunki, zapobiegając wytrącaniu trudno rozpuszczalnych związków (np. Ti, Si) dzięki kompleksującym właściwościom HF. Procedura D (HCl+HNO₃+HF) wymagała większych ilości HF i charakteryzowała się niestabilnością mieszaniny, co dyskwalifikowało ją w rutynowych zastosowaniach. Procedury A i B odrzucono ze względu na utleniający charakter, prowadzący do degradacji matrycy i niskiej powtarzalności wyników.

Badania potwierdziły, że współczynnik determinacji może być wskaźnikiem efektywności roztwarzania próbek o złożonym składzie matrycowym. Wysokie R^2 dla procedur z HF korelowały z pełnym przejściem analitów do roztworu oraz minimalizacją interferencji. Wybór optymalnej procedury (C) umożliwił oznaczanie składu stopów AlNiCo z dobrą dokładnością (CV<6% dla większości pierwiastków). Wyniki wskazują na konieczność stosowania mieszanin z HF w analizie ICP-OES stopów bogatych w pierwiastki tworzące trudno rozpuszczalne związki.

1 Z. Lin, M. K. Miller, P. Lu, L. Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, V. Antropov, and M. J. Kramer, *Acta Materialia* 74 (2014) 224-233.

2. A. Limbeck, M. Bonta, W. Nischkauer, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 212-232.

Kulometryczne oznaczanie węgla w surowcach oraz odpadach dla przemysłu metalurgicznego i ceramicznego

Szymon Frączek

Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny

Oznaczanie węgla w surowcach, produktach i odpadach jest niezwykle ważne dla branży metalurgicznej i ceramicznej. Jego zawartość określa jakość wykorzystywanych surowców oraz gotowych produktów, natomiast obecność węglanów w odpadach stanowi potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska [1].

Celem pracy było ustalenie warunków przeprowadzenia oznaczeń węgla w surowcach i odpadach dla przemysłu metalurgicznego i ceramicznego z wykorzystaniem techniki miareczkowania kulometrycznego.

Technika kulometryczna opiera się na zmianie pH elektrolitu po wprowadzeniu do niego dwutlenku węgla, a następnie przywrócenie początkowej wartości pH w procesie elektrolizy [2]. Węgiel obecny w analizowanym materiale musi zostać przeprowadzony w całości do postaci dwutlenku węgla. Jedną z możliwości jest wykorzystanie pieca rurowego i wygrzanie próbki w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenu. Drugim sposobem jest przeprowadzenie odpowiednich reakcji chemicznych, dla których jednym z produktów jest dwutlenek węgla, np. reakcja węglanów z kwasami [3,4].

Zbadano rozkład temperatury w rurze pieca w celu określenia miejsca, w którym osiągana jest zadana temperatura. Pomiary przeprowadzono za pomocą termopary na całej długości rury. Pozwoliło to na ustalenie miejsca wygrzewania próbek, co zapewniło powtarzalność uzyskiwanych wyników.

W kolejnym etapie przeprowadzono analizy materiałów o znanym składzie chemicznym. Dla każdego materiału wykonano serię pomiarów w zakresie temperatur od 200°C do 1350°C, w celu zbadania zależności odzyskiwanej zawartości węgla od temperatury wygrzewania próbki. Na podstawie zebranych wyników ustalono indywidualne wartości temperatur, od których uzyskiwane wyniki pozostają niezmiennie.

W ostatnim etapie sprawdzono poprawność działania reaktora skonstruowanego do oznaczeń węgla pochodzącego z węglanów. Kryterium poprawności działania reaktora był odzysk węgla w odniesieniu do wyników uzyskanych podczas analiz prowadzonych z wykorzystaniem pieca.

Efektem przeprowadzonych badań było opracowanie procedury oznaczania węgla techniką miareczkowania kulometrycznego w surowcach oraz odpadach dla przemysłu metalurgicznego oraz ceramicznego. Procedura stosowana jest w Grupie Badawczej - Chemia Analityczna Łukasiewicz - GIT.

1 R. Wei, K. Meng, H. Long, C. Xu, Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 199 (2024), Article 114475.

2 J.C. Van Moot, D. De Vries, Geoderma 4 (1970) 109-117.

3 W.O. Enwezor, A.H. Jurnal of the Science of Food and Agriculture Vol. 16 (1965) 277-280.

4 I. Bisutti, I. Hilke, M. Raessler, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23 (2004) 716-726.

Opracowanie i walidacja metody potencjometrycznego oznaczania fluoru w żużlach i pyłach stalowniczych

Alicja Ryczko, Piotr Knapik

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny, Gliwice

Główny kierunek recyklingu żużli stalowniczych koncentruje się na ich zawracaniu i wykorzystaniu w procesach metalurgicznych, co wymaga kontroli składu chemicznego odpadów hutniczych, w tym pierwiastków szkodliwych, takich jak fluor [1, 2]. Jedną z technik umożliwiających oznaczanie fluoru w próbkach roztworowych jest technika potencjometryczna z elektrodą jonoselektywną. Istotnym atutem tej techniki jest jej specyficzne działanie, pozwalające zniwelować część błędów wynikających z wpływu związków matrycowych [3]. Celem pracy było opracowanie i zwalidowanie metody oznaczania fluoru z zastosowaniem fluorkowej elektrody jonoselektywnej w hutniczych materiałach odpadowych.

Badania prowadzono na syntetycznych roztworach jonów fluorkowych oraz na certyfikowanych materiałach odniesienia pyłów stalowniczych oraz żużli. Kalibracja urządzenia pomiarowego wymagała wyznaczenia zależności pomiędzy stężeniem jonów fluorkowych w roztworze, a natężeniem sygnału analitycznego. W ramach badań, opracowano metodę przygotowania próbek zapewniającą całkowite rozтворzenie materiałów odpadowych (żużel rafinacyjny, podstawowy, konwertorowy, pył stalowniczy). Równolegle prowadzono badania wpływu wybranych związków matrycowych na otrzymywany sygnał analityczny. Na podstawie uzyskanych wyników, stwierdzono, że zastosowanie nadtlenu sodu jako topnika umożliwiło całkowite przeprowadzenie fluoru do roztworu, a zastosowanie fluorkowej jonoselektywnej elektrody pozwoliło na oznaczenie analitu w badanych materiałach.

Przeprowadzono serię oznaczeń fluoru we wzorcach składu chemicznego materiałów odpadowych. Uzyskane wyniki posłużyły do obliczenia parametrów walidacji potencjometrycznego oznaczania fluoru na trzech poziomach stężeń analitu w hutniczych materiałach odpadowych. Uzyskane dane umożliwiły wyznaczenie niepewności złożonej (U) oraz precyzji (r) oznaczeń fluoru w zakresie stężeń analitu: 0,25-1,60 %. Przeprowadzone badania umożliwiły opracowanie procedury oznaczania fluoru w żużlach i pyłach stalowniczych z zastosowaniem fluorkowej elektrody jonoselektywnej.

1. Z. Luo, F. He, W. Zhang, Y. Xiao, J. Xie, R. Sun, M. Xie, *Materials Chemistry and Physics*, 242 (2020) 122531.
2. J. Pogorzałek, P. Różański, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 62 (2010) 281-285.
3. M.B. Rajković, I.D. Novaković, *Journal of Agricultural Sciences Belgrade*, 52 (2007) 155-168.

Oznaczanie zawartości pierwiastków z grupy platynowców w katalizatorach samochodowych z wykorzystaniem techniki WD XRF

Aleksandra Zassowska

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny, Gliwice

Przemysł motoryzacyjny należy do jednej z najszybciej rozwijających się gałęzi gospodarki. Na szczególną uwagę w tej dziedzinie zasługuje obszar związany z ograniczeniem emisji do środowiska szkodliwych związków powstających w wyniku spalania paliw. Sposobem na redukcję emitowanych przez samochody zanieczyszczeń jest stosowanie katalizatorów, w których metale szlachetne z grupy platynowców: platyna, pallad oraz rod pełnią funkcje katalityczne i są osadzone na ceramicznych rdzeniach [1]. Pierwiastki te umożliwiają konwersję NO_x, CO oraz węglowodorów do azotu, dwutlenku węgla i wody [1,2].

Ze względu na coraz bardziej restrykcyjne ograniczenia dotyczące emisji spalin, zapotrzebowanie na produkcję wydajnych układów katalitycznych wzrasta. Dodatkowo, stale rosnący popyt na pierwiastki z grupy platynowców prowadzi do stopniowego wyczerpania ich zasobów[3], a co za tym idzie wzrost ich ceny. Czynniki te wymuszają opracowanie nowych, bardziej efektywnych technologii aplikacji Pt, Pd oraz Rh na powierzchni katalizatorów samochodowych. Zarówno dla kontroli wydajności procesu aplikacji, jak i oceny jakości otrzymywanych powłok, konieczne jest opracowanie precyzyjnych metod oznaczania zawartości pierwiastków pełniących funkcje katalityczne.

W pracy przedstawiono metodę ilościowego oznaczania pierwiastków z grupy platynowców z wykorzystaniem techniki Fluorescencji Rentgenowskiej z Dyspersją Fali (WD XRF). Zakres badań obejmował: opracowanie metodyki przygotowania próbek analitycznych w formie prasowanych pastylek, określenie składu chemicznego katalizatorów samochodowych z wykorzystaniem metody półilościowej oraz dobór parametrów pomiarowych. Ostatecznym efektem pracy było opracowanie programu analitycznego, umożliwiającego ilościowe oznaczenie platyny, palladu i rodu w zakresie od 15 do 2600 ppm.

1 A. Moschovi, M. Giuliano, M. Kourtelesis, G. Nicol, E. Polyzou, F. Parussa, I. Yakoumis, M.F. Sgroi, *Catalysts* 11 (2021) 942.

2 K. Van Meel, A. Smekens, M. Behets, P. Kazandjian, R. Van Grieken, *Anal. Chem.* 79 (2007) 6383-6389.

3 I. Yakoumis, A. Moschovi, M. Panou, D. Pnias, J. Sustain. Metall. 6 (2020) 259-268.

Mleko i jaja jako potencjalne źródła dietetycznego narażenia na antybiotyki

Joanna Wilk, Paulina Zogornik, Sylwia Bajkacz

*Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii,
ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice*

Oporność na leki przeciwdrobnoustrojowe jest globalnym problemem w zakresie zdrowia publicznego, który dotyczy zarówno ludzi, jak i innych gatunków. Stosowanie antybiotyków zawsze niesie ryzyko rozwoju oporności bakterii, która może rozprzestrzeniać się pomiędzy zwierzętami, ludźmi i środowiskiem. Jak podkreślono w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/6, zjawisko to u zwierząt jest znacznie bardziej złożone niż u ludzi i wymaga jeszcze bardziej uważnego oraz świadomego stosowania antybiotyków. Ryzyko wytworzenia lekooporności zwiększa się, gdy farmaceutyki przeciwbakteryjne są używane nieprawidłowo, np. w subterapeutycznych dawkach, przez zbyt krótki czas lub bez nadzoru lekarza weterynarii. Pozostałości antybiotyków mogą utrzymywać się w różnych produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego, w tym w mięsie, mleku, jajach. Na ich stężenie wpływają takie czynniki jak rodzaj zastosowanego antybiotyku, dawka, metoda podawania i okres karencji przed ubojem lub zbiorem. Międzynarodowe organy regulacyjne ustalają maksymalne limity pozostałości (MLP) w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności, lecz nadal mogą wystąpić niezgodności, prowadzące do przekroczenia dopuszczalnych poziomów. Jest to niepokojące, biorąc pod uwagę dowody naukowe, wskazujące na występowanie selekcji szczepów opornych w obecności bardzo niskich stężeń substancji czynnych rzędu nawet pg/mL. Kontrolowanie ich obecności w żywności jest jednym z kluczowych elementów zapobiegania dalszemu rozwojowi tego zjawiska.

Celem badań był dobór parametrów ekstrakcji i oznaczania leków przeciwbakteryjnych stosowanych w weterynarii (cefotaksymu, klarytromycyny, tylozyny, ciprofloksacyny, enrofloksacyny, sulfametoksazolu, trimetoprim, tetracykliny, chlorotetracykliny, doksycykliny, oksytetracykliny i ampicyliny) w mleku i jajach, pochodzących ze sklepów oraz kupowanych na targach i bezpośrednio od rolników/hodowców. Dwie procedury ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w połączeniu metodą analizy ilościowej z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS) w trybie monitorowania reakcji wielokrotnych (MRM) zostały zwalidowane i wykorzystane do oznaczania wybranych analitów w produktach odzwierzęcych. Doksycyklina, enrofloksacyna i tetracyklina zostały oznaczone w próbkach rzeczywistych w stężeniach poniżej 15 ng/mL w 7 próbkach mleka i poniżej 12 ng/mL w 9 próbkach jaj. Wartości te nie przekraczały poza ustalone MLP, jednak wyniki podkreślają potrzebę monitorowania zawartości środków przeciwdrobnoustrojowych w żywności, ponieważ nawet niskie stężenia mogą sprzyjać powstawaniu antybiotykooporności.

Badania zrealizowano w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza realizowanego na Politechnice Śląskiej grant nr 32/014/SDU/10-22-86.

1 Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 2019/6 z dnia 11 grudnia 2018 r.

2 K. L. Tang, N. P. Caffrey et al., *Lancet Planet. Health.* 1(8) (2017) e316-e327.

3 Rozporządzenie Komisji (UE) nr 37/2010 z dnia 22 grudnia 2009 r.

4 E. Gullberg, S. Cao et al., *PLoS Pathog.* 7(7) (2011) 1-9.

Analiza niecelowana w określaniu stadium procesów kiszenia

Joanna Płonka, Magdalena Radwan

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

Kiszenie to jeden ze sposobów utrwalania żywności oparty na fermentacji mlekowej spowodowanej obecnością bakterii z rodziny *Lactobacillus plantarum*. Proces ten prowadzi do powstawania w produktach spożywczych szeregu metabolitów wtórnych, tworzących złożone profile metaboliczne. Śledzenie poszczególnych etapów kiszenia ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia powtarzalności procesu, a w konsekwencji wysokiej jakości produktów fermentowanych.

Kiszonki przygotowano z takich warzyw jak: ogórek gruntowy, czosnek biały oraz kapusta biała. Materiał badawczy stanowiły warzywa świeże oraz kiszonki na różnych etapach prowadzenia procesu. Fermentację prowadzono w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych w czasie trzech miesięcy.

Zastosowano procedury analityczne wykorzystujące wysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną z tandemowym spektrometrem mas (HPLC-MS/MS). Przeprowadzono analizę typu celowanego (TA) z zastosowaniem trybu MRM i niecelowanego (NTA) z zastosowaniem trybu pułapkowego EMS. W przypadku TA śledzono zmiany zawartości wybranych aminokwasów oraz amin biogennych, natomiast w przypadku NTA śledzono zmiany w profilach metabolicznych.

Uzyskane dane chromatograficzne oraz spektralne poddano opracowaniu statystycznemu z wykorzystaniem metod chemometrycznych takich jak analiza głównych składowych (PCA) oraz analiza najmniejszych kwadratów (PLS-DA). Umożliwiło to określenie charakterystycznych profili metabolicznych zależnych od etapu procesu oraz typu warzywa.

PCA umożliwiło wstępne rozgrupowanie oraz określenie rodzaju warzywa. Bazując na wynikach PCA zastosowano metodę nadzorowaną dzięki czemu stwierdzono, że profile metaboliczne na poszczególnych etapach kiszenia są zróżnicowane. Na tej podstawie można wnioskować, że dzięki odpowiedniemu zestawowi danych spektralnych możliwe jest nie tylko określenie typu warzywa ale również etapu kiszenia produktu.

Oznaczanie wybranych mikrozanieczyszczeń w ściekach i osadach ściekowych

Agnieszka Kicińska (1, 2), Natalia Siodłak (1, 2), Joanna Wilk (1), Sylwia Bajkacz (1, 3)

(1) Katedra Chemii Analitycznej, Nieorganicznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska;

(2) Studenckie Koło Naukowe Chemików, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska;

(3) Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska

Ksenobiotyki to duża i zróżnicowana grupa związków, której znaczną część stanowią farmaceutyki. Dzięki rozwojowi medycyny i farmacji są one łatwo dostępne, co skutkuje ich coraz większym zużyciem [1]. Substancje te trafiają do środowiska w formie pierwotnej lub jako metabolity. Jednym ze źródeł są oczyszczalnie ścieków, gdzie konwencjonalne metody oczyszczania nie zapewniają ich pełnego usunięcia, prowadząc do ich dalszej emisji do wód powierzchniowych, gruntowych oraz gleby. Istotnym elementem procesu oczyszczania jest osad ściekowy, który często wykorzystywany jest jako nawóz w rolnictwie. Może to jednak prowadzić do wtórnego zanieczyszczenia środowiska, ponieważ wiele mikrozanieczyszczeń charakteryzuje się wysoką zdolnością sorpcyjną i kumuluje się w osadach w znacznych stężeniach – co stanowi potencjalne zagrożenie dla ekosystemów i zdrowia ludzi [2, 3].

Powszechność tych zanieczyszczeń bezpośrednio wpływa na ich wzrastające stężenie w środowisku. W odpowiedzi na te zagrożenia Państwa Członkowskie UE podejmują działania zmierzające do lepszego gospodarowania odpadami oraz zwiększenia intensywności monitoringu zawartości m.in. substancji leczniczych i ich mieszanin w ściekach i osadach ściekowych [2].

Zgodnie z treścią nowelizacji dyrektywy dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG), oczyszczalnie będą zobowiązane do wdrożenia dodatkowego etapu oczyszczania do 2045 roku, który będzie ukierunkowany na usuwanie wybranych mikrozanieczyszczeń [4]. W celu spełnienia tych wymagań należy opracować metody analityczne, które umożliwią monitorowanie zawartości zanieczyszczeń w ściekach i osadach. Informacja o zawartości wybranych zanieczyszczeń jest konieczna w celu wprowadzenia konkretnych rozwiązań technologicznych.

Celem badań jest opracowanie i zwalidowanie metody oznaczania mikrozanieczyszczeń określonych w dyrektywie (amisulpryd, karbamazepina, citalopram, klarytromycyna, diklofenak, hydrochlorotiazyd, metropolol, wenlafaksyna, benzotriazol, kandesartan, irbesatran, mieszanina 4-metylobenzotriazolu i 5-metylobenzotriolu) w próbkach ścieków i osadów ściekowych. W ramach badań opracowano procedurę ekstrakcji analitów z próbek ścieków z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz z próbek osadu ściekowego z zastosowaniem ekstrakcji ciało stałe-ciecz (SLE). Wybrane mikrozanieczyszczenia oznaczano z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

1 V. Kumar, A. Sharma, P. Singh, R. Singh, “A critical assessment of technical advances in pharmaceutical removal from wastewater - A critical review,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 8 (2023) 100363.

2 M. Seleiman, A. Santanen, P. Mäkelä, “Recent advances in sludge management,” *RSC Adv.* 155 (2020) 104547.

3 L. Lamastra, N.A. Suci, M. Trevisan, “Sewage sludge for sustainable agriculture: Contaminants’ contents and potential use as fertilizer,” *Chem. Biol. Technol. Agric.* 5 (2018) 1-6.

4 Parlament Europejski, Rezolucja ustawodawcza z dnia 10 kwietnia 2024 r. w sprawie wniosku dotyczącego dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie oczyszczania ścieków, 2024.

Wpływ morfologii roślin miododajnych i ziół na właściwości przeciwutleniające ich ekstraktów

Anna Trojacka, Agata Banasik, Joanna Gibas, Marcin Machulik, Joanna Płonka

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

W technologii produkcji aktywnych opakowań do żywności istotne jest wprowadzanie związków o właściwościach przeciwutleniających. Aktualnie prowadzone są szeroko zakrojone badania dotyczące nośników tych właściwości.

W ramach niniejszej pracy określono aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z roślin z uwzględnieniem ich morfologii.

Badaniami objęto rośliny zielne: mięta pieprzowa, nagietek lekarski i podbiał pospolity (liście i kwiaty), oraz miododajne: krwawnik pospolity, nawłóć kanadyjska i rdestowiec ostrokończysty (kwiaty i liście). Materiał roślinny wysuszono, zhomogenizowano i poddano procedurze ekstrakcji typu ciało stałe - ciecz. Właściwości przeciwutleniające wyznaczono metodami CUPRAC i DPPH zastosowaniem spektrofotometrii UV/VIS.

Badania wykazały wyraźną zależność pomiędzy morfologią rośliny a właściwościami przeciwutleniającymi pozyskanego ekstraktu. Ekstrakty z liści charakteryzowały się wyższą aktywnością antyoksydacyjną niż ekstrakty z kwiatów tych samych gatunków.

Uzyskane wyniki badań wskazują na potencjalnie większe zastosowanie liści pochodzących z roślin miododajnych i ziół. Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami przeciwutleniającymi z przebadanych roślin charakteryzują się ekstrakty pozyskane z liści rdestowca ostrokończystego. Jest to szczególnie istotne z punktu widzenia dostępności i ilości surowca przewidzianego do produkcji aktywnych opakowań do żywności.

Analiza produktów tłuszczowych

Anna Korytkowska-Wałach (1), Celina Pieszko (2)

(1) Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach;

(2) Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

Tłuszcze jadalne pochodzenia roślinnego kojarzone są przez konsumenta z jasną barwą, czystym wyglądem bez osadów oraz delikatnym zapachem. Dlatego też wszystkie procesy technologiczne dążą do spełnienia tych parametrów, ponieważ w diecie przeciętnego człowieka 35-40% dostarczanej energii pochodzi z tłuszczów. Celem badań była ocena jakości olejów i margaryn dostępnych na rynku konsumenckim. Badania prowadzono pod kątem określenia LZ, LK, LJ dwoma metodami: miareczkowaniem i z wykorzystaniem ^1H NMR oraz wykonano profil kwasowy tłuszczów i oznaczono zawartość witaminy A i E. Badania obejmowały oznaczenia: 1) profilu kwasów tłuszczowych - zawartość kwasów nasyconych, mononienasyconych, wielonienasyconych (w tym kwasów omega-3); 2) zawartości di- i monoglicerydów; 3) wybranych składników nieglicerydowych (skwalenu, β -sitosterolu). Oznaczone liczby tłuszczowe: zmydlania (180-200), kwasowa (1,9-2,3) i jodowa (60-180) otrzymane z obydwu analiz, cechują się dobrą zgodnością i mieszczą się w zakresie wartości literaturowych. Zawartości witamin A i E wynosiły odpowiednio: 0,5-0,8 i 6,5-13 mg/100g produktu. Stwierdzono, że nawet miesięczny transport olejów do zakładów tłuszczowych nie pogorszy ich świeżości. W porównaniu do tradycyjnych metod miareczkowania analiza NMR wymagała zdecydowanie mniejszego nakładu pracy.

1 J. Wilska-Jeszka, Chemia żywności, WNT, 2002.

2 G. Knothe, J.A. Kenar, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004) 88-96.

3 N. Chira, C. Todașcă, A. Nicolescu, G. Păunescu, S. Roșca, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 71 (2009) 3-12.

Spektrofotometryczne oznaczanie olejku CBD

Dominika Kmieciak, Celina Pieszko

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Politechnika Śląska w Gliwicach

Olejek CBD pozyskiwany jest z rośliny potocznie nazywaną konopią siewną. Głównym składnikiem olejku jest kannabidiol, należący do grupy fitokannabinoidów. CBD posiada właściwości antyutleniające dzięki obecności grup hydroksylowych w swojej strukturze. A kannabidiol ma potencjał by być stosowany między innymi w leczeniu chorób neurologicznych, układu krążenia, nowotworach. Celem badań było sprawdzenie stabilności trzech olejków CBD metodami spektrofotometrycznymi z zastosowaniem odczynnika Folin-Ciocalteu (długości fali 762 nm) i DPPH (długości fali 517 nm). Oznaczenie wykonano zaraz po otwarciu oraz po trzech tygodniach od otwarcia: przechowywanie normalne i pozostawienie na powietrzu. Zawartość polifenoli w olejkach mieściła się w granicach 0,5-0,7 mg/ml, co stanowi 0,1-0,15% i niewiele wzrasta z upływem czasu. Na inhibicję olejków ma wpływ nieodpowiednie przechowywanie (na powietrzu). % inhibicji spadł o ok. 30% w stosunku do próbek zaraz po otwarciu. Określono również zawartość kannabidiolu w olejkach badając % inhibicji DPPH w zależności od stężenia wzorca. Stwierdzono, że zawartość głównego składnika w badanych olejkach waha się w granicach 1,2-1,5 µg/ml.

1 R. Pavlovic, G. Nenna, L. Calvi, S. Panseri, G. Borgonovo, L. Giupponi, G. Cannazza, A. Giorgi, *Molecules* 23(5) (2018) 1230-1238.

2 N. Martinez Naya, J. Kelly, G. Corna, M. Golino, A. Abbate, S. Toldo, *Molecules* 28(16) (2023) 5980-5990.

3 S. Atalay, I. Jarocka-Karpowicz, E. Skrzydlewska, *Antioxidants* 9(1) (2019) 21-28.

Detekcja reaktywnych form siarki w oparciu o silnie fluorescencyjną pochodną benzotiazolu

Marcin Szala, Radosław Podsiadły

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Rozwój metod wykrywania reaktywnych form siarki, tj. siarkowodoru czy biotiole cieszy się nieustającym zainteresowaniem ze względu na ich istotną rolę w procesach biologicznych i farmakologicznych. W ostatnich latach siarkowodor stał się ważnym endogennym związkiem sygnałowym podobnym do tlenku azotu lub tlenku węgla [1, 2]. Jest on niezbędny w wielu funkcjach fizjologicznych, tj. rozszerzenie naczyń krwionośnych, neurotransmisja, hamowanie sygnału insuliny, antyoksydacja, regulacja napięcia naczyń krwionośnych i angiogeneza [3]. Siarkowodor jest szeroko rozpowszechniony w organizmie człowieka, a jego stężenie zależy od wieku i rodzaju tkanek, np. we krwi obwodowej wynosi ok. 0,5 μM , podczas gdy w mózgu jest kilkukrotnie wyższe niż w surowicy [4]. Nieprawidłowe poziomy siarkowodoru są związane z wieloma chorobami, takimi jak nadciśnienie tętnicze, niedokrwienie, cukrzyca, uszkodzenie błony śluzowej żołądka, marskość wątroby i choroba Alzheimera [5]. Podobnie jak siarkowodor, biotiole (L-cysteina, L-homocysteina i L-glutation) są kluczowe w procesach fizjologicznych i patologicznych w układach żywych. Dlatego biotiole odgrywają kluczową rolę w metabolizmie i homeostazie komórkowej [6]. Grupa tiolowa (sulfhydrylowa) jest silnie związana z procesami antyoksydacyjnymi we wczesnych stadiach różnych chorób, np. takich jak zaburzenia neurologiczne, zaburzenia wywołane stresem i nowotwory [7]. Niski poziom L-cysteiny może powodować powolny wzrost u dzieci, uszkodzenia wątroby, osłabienie i zmiany skórne. Z kolei podwyższony poziom L-homocysteiny wiąże się z czynnikiem ryzyka choroby Alzheimera i osteoporozy [6, 7]. Biorąc pod uwagę potrzebę precyzyjnego monitorowania reaktywnych form siarki, próbniki fluorescencyjne są najczęściej stosowanym narzędziem ze względu na prostotę pomiaru, niską granicę wykrywalności i możliwość przeprowadzenia analiz ilościowych w czasie rzeczywistym w układach biologicznych. W ramach prowadzonych badań otrzymaliśmy nowy próbnik oparty o strukturę silnie fluorescencyjnej nowej pochodnej benzotiazolu z układem reaktywnym względem grupy tiolowej: układ 2,4-dinitrobenzenosulfonylowy przyłączony do 2,2'-bibenzotiazol-6-aminy [8]. Otrzymany próbnik scharakteryzowano pod kątem reaktywności względem reaktywnych form siarki.

1 K.R. Olson, *Biochim Biophys Acta BBA - Bioenerg* 1787 (2009) 856-63.

2 K.R. Olson, *Antioxidants Redox Signal* 17 (2012) 3-44.

3 L. Li, P. Rose, P.K. Moore, *Annu Rev Pharmacol Toxicol* 51 (2011) 19-87.

4 Y. Han, Q. Shang, J. Yao, Y. Ji, *Cell Death Dis* 10 (2019) 1-12.

5 H. Wang, X. Wu, S. Yang, H. Tian, Y. Liu, B. Sun, *Dyes Pigments* 160 (2019) 757-64.

6 H. Chen, Y. Tang, W. Lin, *TrAC, Trends Anal Chem* 76 (2016) 166-81.

7 K. Ulrich, U. Jakob, *Free Radic Biol Med* 140 (2019) 14-27.

8 M. Szala, J. Kolińska, A. Grzelakowska, R. Podsiadły, *Dyes Pigments* 238 (2025) 112719.

Pochodna 2(1H)-chinolonu - synteza, charakterystyka spektroskopowa oraz ocena reaktywności względem reaktywnych form siarki

Jolanta Kolińska

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Wzrost zainteresowania próbnikami fluorescencyjnymi w ostatnich latach jest uzasadniony ich kluczową rolą w dziedzinach takich jak diagnostyka medyczna, biotechnologia oraz badania biologii komórki. Dlatego przy projektowaniu nowych próbników poszukiwane są pochodne, które charakteryzują się wysokim współczynnikiem ekstynkcji molowej, wysoką wydajnością kwantową fluorescencji, dobrą rozpuszczalnością w środowisku stosowania oraz brakiem toksyczności. Ponadto ważne jest, aby posiadały emisję z zakresu światła czerwonego, ponieważ nie pokrywa się ona z fluorescencją komórek biologicznych. Z wyżej wymienionych powodów szczególnego znaczenia nabrały związki o strukturze typu D- π -A, czyli pochodne posiadające podstawniki elektronoakceptorowe i elektronodonorowe po przeciwnych stronach układu wiązań sprzężonych typu π , które charakteryzują się szczególnymi właściwościami optycznymi.

W biologii organizmów żywych istotną rolę odgrywają reaktywne formy siarki (RFS), ponieważ wpływają na różne procesy fizjologiczne i zdrowotne [1,2]. W warunkach fizjologicznych SO_2 występuje w dwóch postaciach - wodorosiarczynu (HSO_3^-) oraz siarczynu (SO_3^{2-}). Związki te wykorzystywane są jako konserwanty i przeciwutleniacze w przemyśle żywnościowym i farmaceutycznym [3,4]. Ze względu na obecność SO_2 w wielu dziedzinach naszego życia ważne jest monitorowanie jego poziomu w organizmach, dlatego poszukuje się selektywnych próbników do jego precyzyjnego pomiaru.

W niniejszej pracy otrzymano pochodną 2(1H)-chinolonu połączoną układem wiązań sprzężonych π z ugrupowaniem elektronoakceptorowym benzotiazoliniowym. Dodatkowo obecność w strukturze chinolonu podstawnika elektronodonorowego w postaci aminy lipofilowej poprawia rozpuszczalność w wodzie. Nową pochodną scharakteryzowano spektroskopowo oraz zbadano pod kątem zastosowania jej jako próbника kolorymetrycznego i fluorescencyjnego w detekcji jonu HSO_3^- względem wybranych reaktywnych form siarki. Wykonane badania są istotne ze względu na ich potencjalne zastosowanie w wykrywaniu wodorosiarczynu w produktach spożywczych.

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. Schneider, A. Türke, W. J. Fischer, P. A. Kilmartin, Food Chem. 159 (2014) 428-432.

4 A. Salurcan, M. Türkyilmaz, M. Özkan, Food Chem. 221 (2017) 412-421.

Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin w Polsce w roku 2024

Patrycja Marczevska, Joanna Rolnik, Tomasz Stobiecki, Monika Szalbot, Natalia Lemańska, Magdalena Szewczyk-Dusza, Paulina Józwiak, Anna Klein, Dominika Lalek, Joanna Sosna, Iwona Knapik, Małgorzata Mandel

Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy Oddział Sośnicowice

Państwa członkowskie Unii Europejskiej, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009, są zobowiązane do prowadzenia niezależnych ocen jakości środków ochrony roślin. W Polsce zadania te realizują Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi oraz Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN), we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin - Państwowym Instytutem Badawczym, Oddział w Sośnicowicach, w ramach projektu dotyczącego analiz jakości substancji czynnych w kontekście kontroli obrotu tymi środkami.

W 2024 roku zbadano 310 próbek środków ochrony roślin, klasyfikując je do dwóch kategorii kontroli: podstawowej i interwencyjnej. Kontrola podstawowa objęła preparaty dostępne w legalnym obrocie handlowym, natomiast kontrola interwencyjna dotyczyła produktów, wobec których zgłoszono reklamacje użytkowników, a także środków zabezpieczonych przez organy ścigania i PIORiN z podejrzeniem fałszerstwa. Próbki te poddano analizom właściwości chemicznych, fizycznych i technicznych, jak również badaniom porównawczym i identyfikacyjnym. Wyniki oceniono pod kątem zgodności z wymaganiami obowiązującymi na etapie rejestracji oraz z wytycznymi zawartymi w podręczniku FAO/WHO „Manual on the Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides”.

Realizacja tego przedsięwzięcia pozwala na systematyczne monitorowanie jakości środków ochrony roślin, stanowiąc istotny element niezależnej kontroli. Odgrywa to kluczową rolę w utrzymaniu sprawnego funkcjonowania krajowego systemu ochrony roślin oraz zapewnia dodatkowe zabezpieczenie dla zdrowia konsumentów i ochrony środowiska.

-

Metoda problemowa w nauczaniu międzynarodowym a współczesne wyzwania chemii analitycznej

Aleksandra Pollap

Dwujęzyczne Liceum Ogólnokształcące Da Vinci's International High School w Krakowie

Nauczanie zgodnie z misją International Baccalaureate (IB) Organization dąży do kształcenia dociekliwych i kompetentnych młodych ludzi, ciekawych świata i rozumiejących problemy, z którymi się mierzy. Cechy te są szczególnie pożądane u badaczy, którzy podczas wykonywania analiz czy też opracowywania nowych metod analitycznych spotykają się z wyzwaniami współczesnej chemii analitycznej, związanych m.in. z dokładnością i precyzją oraz zapewnianiem jakości. Zastosowanie metody problemowej (ang. problem-based learning) podczas nauczania w programie matury międzynarodowej Diploma Programme postawiło realny problem: „Czy wszystkie octy dostępne w sprzedaży zawierają tyle kwasu octowego, ile deklaruje producent?”. Poza zachęceniem do zastosowania wiedzy w praktyce, rozważenie pytania: „Jaki wynik można uznać za dokładny - jaka różnica między wartością deklarowaną a wyznaczoną jest akceptowalna i dlaczego?” otworzyło dyskusję na temat dokładności i precyzji pomiarów, błędów systematycznych i przypadkowych, a także norm prawnych w przemyśle spożywczym. Przeprowadzony eksperyment oparty na miareczkowaniu alkacymetrycznym z wizualną detekcją punktu końcowego pozwolił również na zastosowanie atrybutów profilu ucznia IB: dociekliwości, refleksyjności oraz rozwój umiejętności komunikacyjnych i otwartości na wykorzystanie różnych sposobów na rozwiązywanie napotkanych problemów.

1 <https://www.ibo.org/programmes/diploma-programme/>, data dostępu: 29.04.2025

Discovery of clonazepam affinity to menthol receptor using in silico methods

Jakub Baranowski, dr Bartosz Pawełczak

Zakład Farmakologii, Wydział Lekarski, Uniwersytet Opolski

Burning Mouth Syndrome (BMS) is a neuropathic disorder, characterised by various, chronic, unpleasant and painful sensations in oral cavity, burning being the most prevalent. Therapeutic options are limited, with clonazepam being one of them. It is the only benzodiazepine used in this specific neuropathy, and the only indication in which it is used topically. Patients use oral solutions of clonazepam to alleviate the symptoms. Topical use of clonazepam is anecdotally reported to have cooling effect, which led the author to hypothesis, that it may act on TRPM8 receptor, which is responsible for cooling sensation associated with menthol use. To test the hypothesis, clonazepam molecule in silico docking to TRPM8 protein was performed, in order to compare it to known TRPM8 ligand, which is icilin. Docking results show that clonazepam may bind to the receptor with similar, high affinity. This research may lead to understanding clonazepam role in BMS treatment.

- 1 S. Palchevskiy, M. Czarnocki-Cieciura, G. Vistoli, S. Gervasoni, E. Nowak, A.R. Beccari, M. Nowotny, C. Talarico, Structure of human TRPM8 channel, *Commun. Biol.* 6 (2023) 1065.
- 2 C. Zhao, Y. Xie, L. Xu (et al.), Structures of a mammalian TRPM8 in closed state, *Nat. Commun.* 13 (2022) 3113.
- 3 L. Xu, Y. Han, X. Chen, A. Aierken, H. Wen, W. Zheng, H. Wang, X. Lu, Z. Zhao, C. Ma, P. Liang, W. Yang, S. Yang, F. Yang, Molecular mechanisms underlying menthol binding and activation of TRPM8 ion channel, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3790.
4. Yin Y, Zhang F, Feng S, Butay KJ, Borgnia MJ, Im W, Lee SY. Activation mechanism of the mouse cold-sensing TRPM8 channel by cooling agonist and PIP2. *Science*. 2022 Oct 14.

**Badanie właściwości chromatograficznych i strukturalnych nowych, aktywnych
przeciwnowotworowo 3-metylo-1,6-diazafenotiazyn**

Maciej Ociepa, Małgorzata Jeleń, Beata Morak-Młodawska

- (1) *Edukacyjny program „Tutor w SUM”, Katedra i Zakład 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*

Od wielu lat w Katedrze Chemii Organicznej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach są prowadzone badania nad zmodyfikowanymi dipirydotiazynami. Pochodne te wykazują istotne aktywności przeciwnowotworowe, immunomodulujące i antyoksydacyjne [1-5]. Fakt ten zainspirował do podjęcia dalszych badań nad syntezą nowych układów dipirydotiazynowych. Wykorzystując odpowiednio dobrane substraty i prowadząc wieloetapowe reakcje opracowano metodę syntezy dotychczas nieopisanej 10H-3-metylo-1,6-diazafenotiazyny, którą przekształcono następnie na drodze chemicznych transformacji w 10-podstawione pochodne. Warto zwrócić uwagę, iż przeprowadzone reakcje biegły przez przegrupowanie Smilesa typu S-N, a proces cyklizacji Ullmanna nie był obserwowany.

W wykonywanym projekcie chromatografia cienkowarstwowa stała się użyteczną metodą śledzenia postępu prowadzonych reakcji jak i metodą pozwalającą identyfikować poszczególne nowe pochodne. Struktura wszystkich nowych związków została potwierdzona nowoczesnymi metodami spektroskopowymi 2D NMR i HR MS oraz metodami chromatograficznymi. Otrzymane związki poddano badaniom cytotoksyczności w stosunku do wybranych komórek nowotworowych jak i prawidłowych, otrzymując obiecujące wyniki.

1 B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, K. Pluta, *Life* 11 (2021) 206.

2 J. Zhan, M. Che, Z. Wenz, P.N. Okechuku, B. Morak-Młodawska, K. Pluta, M. Jeleń, A. Md Akim, K.-P. Ang, K.K. Ooi, *Drug Des. Dev. Ther.* 11 (2017) 3045-3060.

3 M. Maciążek-Jurczyk, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, W. Kopeć, A. Szkudlarek, A. Owczarzy, K. Kulig, W. Rogóż, J. Pożycka, *J. Pharmaceuticals* 14 (2021) 285.

4 A. Owczarzy, K. Kulig, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, T. Muhammetoglu, W. Rogóż, M. Maciążek-Jurczyk, *M. Molecules* 30 (2025) 315.

5 B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, P. Strzyga-Łach, M. Struga, K. Zurawska, A. Kasprzycka, W. Bagrowska, *Appl. Sci.* 14 (2024) 7263.

Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej do wyznaczenia lipofilowości chinolinowych analogów wybranych leków

Daria Klimoszek (1), Małgorzata Jeleń (2), Małgorzata Dołowy (3)

(1) Szkoła Doktorska Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu;

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

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

Flufenazyna, triflupromazyna oraz trifluoperazyna to substancje wykazujące aktywność wobec ośrodkowego układu nerwowego (OUN). Stosowane są jako leki przeciwpsychotyczne w leczeniu zaburzeń psychicznych. Ich antagonistyczny wpływ na receptory dopaminowe zlokalizowane w błonach presynaptycznych i postsynaptycznych pozwala na zastosowanie ich w leczeniu m.in. psychozy, schizofrenii, choroby dwubiegunowej, apatii oraz nerwicy [1]. Ostatnie badania nad działaniem biologicznym tych substancji ukazują ich nowe aktywności, m.in. przeciwnowotworowe wobec raka mózgu, płuc, piersi, wątroby oraz jelita grubego (flufenazyna), aktywność przeciwwirusową wobec SARS-CoV (triflupromazyna) oraz hamowanie infekcji wywołanych wirusem dengi (trifluoperazyna) [2-4].

Lipofilowość to istotny parametr wykorzystywany do przewidywania profilu ADMET (absorpcja, dystrybucja, metabolizm, eliminacja, toksyczność) leków oraz substancji będącymi kandydatami na nowe leki. Może być wyznaczony za pomocą m.in. metody shake-flask, chromatografii cienkowarstwowej czy wysokosprawnej chromatografii cieczowej [5].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie lipofilowości nowo zsyntezowanych chinolinowych analogów wybranych leków przeciwpsychotycznych. Parametr lipofilowości wyznaczono za pomocą chromatografii cienkowarstwowej w odwróconym układzie faz na płytkach: RP-2 F254, RP-8 F254 i RP-18 F254. Mieszaniny zawierające aceton i bufor TRIS oraz 1,4-dioksan i bufor TRIS zastosowano jako fazy ruchome. Zawartość składnika organicznego w fazach ruchomych wynosiła 50-90%. Chromatograficzny parametr lipofilowości analizowanych związków skorelowano z odpowiadającym im parametrami fizykochemicznymi, w rezultacie otrzymano równania ich zależności pozwalające na wyznaczenie chromatograficznego parametru lipofilowości w oparciu o parametry fizykochemiczne.

Podziękowania: Badania zostały zrealizowane w ramach projektu finansowanego przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach nr BNW-2-033/N/4/F.

1 M. Pałowski, *Chemia leków*. Warszawa, PZWL, 2020: 82-104.

2 D. Duarte, N. Vale, Antipsychotic drug fluphenazine against human cancer cells, *Biomolecules* 12 (2022) 1-17.

3 A. Welz, A. Breś-Targowska, Koronawirus - aktualny problem medyczny i społeczny, *Farm Pol* 76 (2020) 259-268.

4 L.E. Piccini, V. Castilla, E.B. Damonte Inhibition of dengue virus infection by trifluoperazine. *Arch. Virol.* 167 (2022) 2203-2212.

5 K. Józwiak et. al. Lipophilicity, methods of determination and its role in biological effect of chemical substances. *Wiad. Chem.* 55 (2001) 1047-1074.

Właściwości mechaniczne układów hydrożelowych insuliny o potencjalnym zastosowaniu w terapii ran przewlekłych

Wiktoria Farbaniec, Barbara Dolińska, Aneta Ostróżka-Cieślik

Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Leczenie trudno gojących się ran pozostaje poważnym wyzwaniem klinicznym. Perspektywiczną strategią terapeutyczną jest miejscowa aplikacja insuliny, która przyspiesza proliferację keratynocytów, syntezę kolagenu oraz zmniejsza stan zapalny. Celem pracy było opracowanie hydrożeli zawierających insulinę/INS, opartych na chitozanie/CS i pochodnych celulozy (metyloceluloza/MC, hydroksyetyloceluloza/HEC, hydroksypropylometyloceluloza/HPMC), oraz ocena ich właściwości reologicznych i tekstury. Pomiary reologiczne przeprowadzono za pomocą reometru rotacyjnego RM 200, wykorzystując układ płytka-płytko o średnicy 24 mm oraz kącie 0,45°. Teksturalną charakterystykę żeli określono przy użyciu analizatora TX-700, stosując sensor o średnicy 8 mm i wykonując test podwójnej kompresji. Próbkę do badań tekstury przygotowano w identycznych warunkach jak te stosowane podczas analiz reologicznych (25°C ± 0,1°C). Wszystkie badane hydrożele wykazywały nienewtonowski charakter ze zjawiskiem rozrzedzania ścinaniem, najlepiej opisany modelem Herschela-Bulkleya ($R^2 \geq 0,997$). Hydrożel CS/MC+INS cechował się najwyższą lepkością i stabilnością strukturalną. Analiza tekstury wykazała niską twardość, wysoką kohezję i dobrą adhezyjność, szczególnie dla hydrożeli CS/MC+INS. Hydrożele oparte na chitozanie i pochodnych celulozy, a zwłaszcza układ chitozan/metyloceluloza, wykazują właściwości reologiczne i mechaniczne sprzyjające aplikacji na skórę. Opracowane systemy mogą znaleźć zastosowanie jako miejscowe nośniki insuliny w leczeniu przewlekłych ran.

Projekt badawczy finansowany był przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, nr BNW-1-038/K/4/F.

A. Ostróżka-Cieślik, C. Strasser, B. Dolińska, B. Polymers 16 (2024) 2619. <https://doi.org/10.3390/polym16182619>

Inteligentne hydrożele na bazie celulozy jako matryce do transportu leków

Beata Szulc-Musioł, Michał Mżyczek

*Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jedności 8B,
41-200 Sosnowiec*

Hydrożele to trójwymiarowe sieci polimerowe zbudowane z takich samych lub różnych polimerów hydrofilowych, zawierające w swojej strukturze duże ilości wody. Posiadają cechy fizyczne podobne do żywych tkanek (wysoka zawartość wody, zwartość i niskie napięcie międzyfazowe z mediami wodnymi), co wykorzystano w biomedycynie, zwłaszcza w dostarczaniu leków. Polimery naturalne takie jak: celuloza, chitosan, albumina, żelatyna, są wrażliwe na zmiany temperatury i pH, a ich modyfikacje chemiczne i tworzenie kompozytów z innymi polimerami, pozwalają otrzymywać tzw. polimery inteligentne, reagujące na różnego typu bodźce – co może ulepszyć ich właściwości transportowe dla leków. Szeroko używanymi substancjami żelującymi w recepturze światowej (i w lekach gotowych), są przede wszystkim pochodne celulozy. Żele na bazie eterów celulozy charakteryzują się wysoką stabilnością, biokompatybilnością i przejrzystością.

Przegląd ten miał na celu zebranie i przedstawienie wiedzy naukowej na temat celulozy i jej pochodnych reagujących na bodźce, w ich zastosowania w dostarczaniu leków.

METODYKA. Przeszukano bazy danych: SCOPUS, PUBMED, Google Scholar. Przegląd publikacji przeprowadzono w oparciu o słowa kluczowe: "Cellulose" AND "Hydrogel" AND "Stimuli-responsive polymer", artykuły opublikowane, pełnotekstowe, w języku angielskim.

WYNIKI. Łącznie wzięto pod uwagę 20 publikacji, a wyniki kilku wybranych, krótko przybliżono poniżej. W leczeniu trądzika wykorzystano hydrożel reagujący na pH, wykonany z hydroksyetylocelulozy i kwasu hialuronowego, zawierający jako substancję czynną izolikwirytygeninę [1]. W przezskórnej terapii lekowej lidokainą, korzystne działanie wykazał system sporządzony z karboksymetylocelulozy i żelatyny, wykazujący przemianę sol-żel w temperaturze ciała [2]. Termoczuły hydrożel na bazie metylocelulozy i PF127, został użyty jako system dostarczania leku do przeciwnowotworowego leku docetaksel. System ten wykazywał bardziej przedłużone uwalnianie API niż wolny docetaksel [3]. Termoczuły hydrożel z metylocelulozy, żelatyny i kwasu cytrynowego, z załadowanym do niego proszkiem bioceramicznym, pełnił funkcję wstrzykiwanego substytutu kości [4].

WNIOSKI. Rozwój inteligentnych hydrożeli i ich biomedyczne zastosowania w interwencjach terapeutycznych różnych tkanek i narządów, przyciąga zainteresowanie wielu badawczy.

Przed tego typu systemami dostarczającymi lek/leki stoją jednak duże wyzwania, związane z dostosowaniem się ich do złożonych i zmiennych warunków występujących w chorych tkankach, gdzie narażone są na zmiany: pH, ciśnienia, temperatury, stężenia glukozy, a także reaktywne formy tlenu (ROS) i enzymy.

1 S.S. Kwon, B.J. Kong, S.N. Park, Eur. J. Pharm. Biopharm. 92 (2015)146-154.

2 A. Nayak, H. Babla, T. Han, D.B. Das, Drug Deliv. 23 (2016) 668-679.

3 J.K. Kim, Y.W. Won, K.S. Lim, Y.H. Kim, Pharmaceut. Res. 2 (2012) 525-534.

4 Oğuz Ö.D., Ege D.. Materials.11 (2018) 604.

Opracowanie innowacyjnej metody kalibracyjnej i jej zastosowanie w chromatograficznym oznaczaniu lewotyroksyny sodowej

Julia Rezner, Magdalena Gardynik, Sławomir Maślanka, Paweł Świt

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 44-006 Katowice, Polska

Lewotyroksyna sodowa (LT4) jest syntetyczną solą sodową L-tyroksyny, będącej lewoskrętnym izomerem tyroksyny - hormonu tarczycy, naturalnie produkowanego przez nasz organizm. LT4 znalazła zastosowanie w leczeniu chorób związanych z niedoborem tego prohormonu, którego zbyt niski poziom może prowadzić do wielu schorzeń endokrynologicznych i metabolicznych takich jak niedoczynność tarczycy czy wole guzkowe. Ze względu na wąski indeks terapeutyczny odpowiednie dobranie dawki tego leku jest istotne dla skuteczności terapii oraz uniknięcia efektów niepożądanych. W ostatnim czasie wzrosło zapotrzebowanie na ten lek w przemyśle farmaceutycznym, a tak szybki rozwój wymaga stałej kontroli jakości preparatów zawierających lewotyroksynę sodową. W związku z czym opracowanie nowych, bardziej dokładnych, precyzyjnych i odpornych na interferencje metod analitycznych jest niezbędne dla zapewnienia wysokiej jakości leków. Celem badań było opracowanie innowacyjnej koncepcji metodologicznej łączącej w sobie dwa podejścia analityczne - Zintegrowaną metodę kalibracji w wersji wzajemnych rozcieńczeń (ICM/CDM) oraz Uogólnioną metodę dodatku wzorca punktu H (GHPSAM). Tego typu podejście umożliwia nie tylko poprawę jakości wyników analitycznych, ale także eliminację efektów interferencyjnych (addytywnych, nieliniowych i multiplikatywnych) wpływających na sygnał analityczny. Efektywność opracowanej metody zweryfikowano na przykładzie oznaczania LT4 w preparatach farmaceutycznych z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją z matrycą diod (DAD). Na początku metoda została poddana optymalizacji, wychodząc od parametrów zawartych w nocie aplikacyjnej, dążąc do otrzymania odpowiednich warunków pomiarowych, a następnie zwalidowana, co pozwoliło na dobranie także odpowiednich długości fal do realizacji GHPSAM. W celu oceny skuteczności nowego podejścia (ICM/CDM-GHPSAM), metoda została najpierw przetestowana na próbkach syntetycznych o znanym stężeniu, natomiast użyteczność analityczna została potwierdzona na przykładzie badań wykonanych dla szeregu preparatów farmaceutycznych zawierających oznaczaną substancję. Ponadto, opracowano również procedurę przygotowania próbek i ekstrakcji analitu. Zarówno metoda chromatograficzna jak i podejście metodologiczne poddano krytycznej ocenie z wykorzystaniem podejścia AGREE, BAGI i modelu RGB w celu potwierdzenia efektywności analitycznej i zgodności z zieloną chemią analityczną.

Oznaczanie paracetamolu i kofeiny w preparatach farmaceutycznych ze zwiększoną dokładnością poprzez zastosowanie nowego podejścia metodologicznego

Magdalena Gardynik, Julia Rezner, Sławomir Maślanka, Paweł Świt

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

Paracetamol jest powszechnie stosowanym lekiem o działaniu przeciwbólowym i przeciwgorączkowym. W preparatach farmaceutycznych często łączony jest z kofeiną, która pełni rolę substancji pomocniczej, która wspomaga jego działanie. Kofeina przyczynia się do poprawy wchłaniania leku, co przekłada się na jego szybsze działanie, a także powoduje wydłużenie i wzmocnienie działania farmaceutyku. Dodatkowo, dzięki swoim właściwościom pobudzającym może zmniejszać uczucie zmęczenia występujące przy różnych dolegliwościach bólowych. Ze względu na szeroką dostępność preparatów farmaceutycznych zawierających paracetamol i kofeinę istnieje konieczność opracowywania metod analitycznych charakteryzujących się wysoką precyzją, dokładnością i odpornością na potencjalnie występujące efekty interferencyjne. Celem badań było zaproponowanie nowego podejścia metodologicznego, którego założeniem jest uzyskiwanie dokładniejszych wyników oznaczeń. W ramach tego zintegrowane zostały trzy metody kalibracyjne: metoda rozcieńczeń (DM), zintegrowana metoda kalibracyjna w wersji metody wzajemnych rozcieńczeń (ICM/CDM) oraz metoda dodatków wzorca punktu H (HPSAM). Tak opracowana strategia kalibracyjna umożliwia identyfikację i kompensację wszystkich trzech efektów interferencyjnych: addytywnego, multiplikatywnego oraz nieliniowego. Praktyczna użyteczność zaproponowanej metody została oceniona na przykładzie oznaczenia paracetamolu i kofeiny w wybranych preparatach farmaceutycznych, z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją z użyciem matrycy diodowej (HPLC-DAD). Opracowywanie metody rozpoczęto od etapu optymalizacji warunków pomiarowych, po czym przeprowadzono jej walidację. Zaproponowana strategia kalibracyjna DM-ICM/CDM-HPSAM została przetestowana z wykorzystaniem próbek syntetycznych o znanym stężeniu analitów, a następnie oceniona pod kątem użyteczności poprzez badania wykonane na preparatach farmaceutycznych. W końcowym etapie opracowaną metodę chromatograficzną wraz z zastosowanym podejściem metodologicznym poddano szczegółowej ocenie pod kątem zgodności z zasadami zrównoważonego rozwoju z zastosowaniem nowoczesnych narzędzi: RGB, AGREE, AGREEprep i BAGI.

Co dwa ligandy to nie jeden - synteza, właściwości strukturalne związków koordynacyjnych kobaltu(II)

Emilia Sonsala, Anna Świtlicka

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

Historia kobaltu to opowieść pełna zwrotów akcji. Ten niepozorny metal był zarówno symbolem luksusu, jak i przedmiotem ludowych przekleństw. W starożytnym Egipcie metal był wykorzystywany do produkcji niebieskiego barwnika, który dodawano do szkła w celu imitacji popularnego minerału – lazurytu [1]. Dzięki temu metal ten trafił do pałaców faraonów i zyskał opinię materiału godnego królów. Zupełnie inne spojrzenie na kobalt mieli Saksońscy górnicy w średniowieczu. Wydobywane przez nich rudy przypominały srebro, ale podczas wytopu zamiast bogactwa pojawiały się... trujące opary arsenu. Winiąc za to złe moce, nazwali kobalt „koboldem” - złośliwym duchem, który podmienia cenne kruszce na bezwartościowe metale [2]. Przez wieki kobalt był więc metalem owianym złą sławą. Sytuacja zmieniła się dopiero w XIX wieku, kiedy odkryto błękit kobaltowy - pigment o głębokim, trwałym odcieniu, który z miejsca podbił serca malarzy. To właśnie nim posługiwali się mistrzowie sztuki, nadając swoim dziełom wyjątkowy charakter. A dziś? Kobalt wraca na naukowe salony, tym razem w roli bohatera nowoczesnych technologii. Wykorzystywany jest m.in. w produkcji superwydajnych magnesów czy komponentów dla przemysłu kosmicznego. Związki koordynacyjne kobaltu(II) zajmują uwagę naukowców ze względu na fascynujące właściwości magnetyczne. Możliwość obserwacji zjawiska powolnej relaksacji w kompleksach Co(II) pozwala zakwalifikować je do grupy magnesów molekularnych typu SIM (ang. Single Ion Magnet) [3]. Obecne badania skupiają się na zaprojektowaniu, syntezie i badaniach strukturalno-magnetycznych związków kompleksowych kobaltu(II) opartych na anionie acetyloacetonianowym (acac) oraz ligandach N-donorowych. W niniejszej pracy prezentujemy różnice strukturalne i spektroskopowe pomiędzy dwoma związkami koordynacyjnymi Co(II) posiadającymi w strukturze dwa typy ligandów: monodentny 1-winyloimidazol (viim) oraz bidentny 4,7-dichlorofenantrolina (4,7-Cl₂-phen).

1 A. K. Hodgkinson, S. Röhrs, K. Müller, I. Reiche, STAR: Science & Technology of Archaeological Research 5 (2019) 36-52.

2 J. G. Małecki, Historia odkryć pierwiastków chemicznych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, (2018).

3 J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, Chem. Sci. 7 (2016) 2470-2491.

Emisja w bliskiej podczerwieni i transfery energii w materiałach zol-żelowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców

Joanna Śmiarowska (1), Natalia Pawlik (1), Bartosz Handke (2), Maciej Sitarz (2), Wojciech A. Pisarski (1)

(1) Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach;

(2) Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Obecnie obserwuje się duże zainteresowanie materiałami wykazującymi emisję w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR), które mogą znaleźć zastosowanie m.in. we wzmacniaczach optycznych. Układy podwójnie domieszkowane jonami neodymu(III) i prazeodymu(III) są szczególnie obiecujące, ze względu na możliwość uzyskania emisji w zakresie 1260 nm do 1530 nm, mieszczącej się w obrębie pasm optycznych O, E i S. Dodatkowo, podobieństwo energetyczne poszczególnych stanów wzbudzonych tych jonów, umożliwia zachodzenie transferów energii między domieszkami. Jednakże, intensywność emisji oraz wydajności transferów energii są zależne od lokalnego otoczenia jonów; z tego względu tlenkowo-fluorkowe materiały amorficzno-krystaliczne uznawane są za doskonałe matryce dla jonów lantanowców, z uwagi na niskie energie fononowe nanokryształów fluorkowych [1,2].

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano serię materiałów podwójnie domieszkowanych jonami neodymu(III) i prazeodymu(III) przy użyciu niskotemperaturowej metody zol-żel. Krystalizację nanokryształów fluorkowych podczas kontrolowanej obróbki termicznej wyjściowych amorficznych kserożeli potwierdzono przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Charakterystyka luminescencyjna otrzymanych materiałów dwufazowych została oparta na widmach wzbudzenia oraz emisji zarejestrowanych w zakresie bliskiej podczerwieni. Dodatkowo, na podstawie krzywych zaniku luminescencji oszacowano czasy życia poziomów wzbudzonych jonów neodymu(III) i prazeodymu(III). Uzyskane wyniki wskazują, że w otrzymanych materiałach dwufazowych między jonami domieszek optycznie aktywnych zachodzą transfery energii. Analizę uzupełniono o obliczenia wydajności transferów energii, zbadano także wpływ stężenia poszczególnych jonów domieszek na luminescencję zsyntezowanych materiałów. Właściwości otrzymanych układów wskazują, że mogą one potencjalnie znaleźć zastosowanie w optoelektronice.

1 X. Shen, L. Xia, Y. Zhang, J. Li, G. Yang, Y. Zhou, Opt. Express 28 (2020) 14186.

2 M. E. Cruz, J. Li, G. Gorni, A. Durán, G. C. Mather, R. Balda, J. Fernández, Y. Castro, Crystals 11 (2021) 464.

Analiza budowy pochodnych kwasu rodaninio-3-octowego za pomocą spektroskopii NMR

Agata Szłapa-Kula

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

Poszukiwanie nowych związków chemicznych o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych oraz biologicznych jest od wielu lat niezwykle ważnym celem badań naukowych. Wynika to przede wszystkim ze wzrastających wymagań stawianych związkom chemicznym wykorzystywanym między innymi w technice, farmacji i medycynie. Niezwykle interesującym przykładem tego typu są pochodne kwasu rodaninio-3-octowego [1]. Związki te wykazują wiele interesujących właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych dzięki czemu badane są w kierunku licznych zastosowań [1]. Jednym z nich są ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem (DSSC), w których pochodne kwasu rodaninio-3-octowego mogą pełnić rolę barwnika [1]. Jest to możliwe, ponieważ wspomniana grupa związków bardzo często ma charakter donorowo-akceptorowy. Pochodne kwasu rodaninio-3-octowego ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne badano także jako czujniki fluorescencyjne do selektywnej detekcji jonów oraz jako sondy fluorescencyjne do bioobrazowania [1]. Ponadto wspomniane związki mogą również być wykorzystane jako inhibitory reduktazy aldozowej [1]. Doskonałym przykładem tego typu jest preparat o nazwie Epalrestat [1]. Co więcej, pochodne kwasu rodaninio-3-octowego wykazują także aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą oraz przeciwnowotworową [1]. Jednakże, badania omawianych związków w kierunku tak licznych zastosowań poprzedzone są syntezą, oczyszczaniem oraz dokładnym potwierdzeniem budowy. W ramach niniejszej pracy zaprezentowano syntezę oraz szczegółową analizę spektroskopową NMR (^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC) dla wybranej pochodnej kwasu rodaninio-3-octowego. Umożliwiło to dokładne potwierdzenie budowy otrzymanego związku oraz wyznaczenie wybranych zależności strukturalnych.

1 A. Szłapa-Kula, S. Kula, Ł. Kazimierski, A. Biernasiuk, P. Krawczyk, Can a Small Change in the Heterocyclic Substituent Significantly Impact the Physicochemical and Biological Properties of (Z)-2-(5-Benzylidene-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetic Acid Derivatives?, W: MDPI (2024, 24, 1524), s. 2-19.

Charakterystyka strukturalna C,N-cyklometalowanego kompleksu irydu(III)

Anna Kryczka (1), Joanna Palion-Gazda (1), Barbara Machura (1), Karol Erfurt (2)

(1) Zespół Fizykochemii Związków Metali Przejściowych, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach;

(2) Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

Precyzyjna analiza składu chemicznego stanowi podstawowy element chemii analitycznej, umożliwiając identyfikację, weryfikację struktury oraz ocenę czystości badanych substancji. Jest to szczególnie istotne w przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych, gdzie nawet niewielkie różnice w budowie cząsteczki - takie jak zmiana typu ligandu, liczby koordynacyjnej czy geometrii kompleksu - mogą istotnie wpływać na ich właściwości fizykochemiczne, stabilność oraz aktywność optyczną. Złożony charakter tych układów wymaga zastosowania szeregu uzupełniających się technik, które pozwalają nie tylko na potwierdzenie obecności określonych fragmentów strukturalnych, ale również na dokładne określenie sposobu koordynacji atomu centralnego oraz interakcji między ligandami a jonem metalu. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie pełnego obrazu struktury badanego związku, co stanowi niezbędny etap w ocenie jego potencjalnych zastosowań.

Celem badań była charakterystyka strukturalna C,N-cyklometalowanego kompleksu irydu(III) otrzymanego w dwuetapowej reakcji, gdzie w pierwszym kroku otrzymywany jest dimer irydu(III) w reakcji chlorku irydu(III) z ligandem C,N-cyklometalującym - 2-(benzo[b]tiofen-2-ylo)pirydyną w mieszaninie metoksyetanol:woda, a następnie dwurdzeniowy kompleks poddawany jest reakcji z 2-naftylo-2,2':6',2"-terpirydynam w mieszaninie chloroform:metanol i wytracany z roztworu za pomocą heksafluorofosforanu(V) amonu. Strukturę związku Ir(III) potwierdzono zarówno w cieple stałym, za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej, jak i w roztworze dzięki użyciu wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HR-MS), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), oraz spektroskopii UV-Vis. Kompleks przyjmuje geometrię oktaedryczną, a jego sferę koordynacyjną wyznaczają dwa ligandy C,N-cyklometalujące koordynujące przez atom węgla i azotu z każdej cząsteczki liganda oraz ligand terpirydynowy, który koordynuje bidentnie. Uzyskane wyniki potwierdziły, że układ jest stabilny i fotostabilny w roztworze, co predysponuje go do dalszych badań fotoluminescencyjnych. Kompleks Ir(III) został zaprojektowany jako materiał luminescencyjny wykazujący emisję w zakresie światła czerwonego do zastosowań w optoelektronice.

Podziękowania: Działania badawcze wsparte ze środków przyznanych w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Walidacja oświetlacza kryminalistycznego wykorzystywanego w ujawnianiu śladów krwawych

Natalia Królica (1), Alicja Menżyk (1, 2), Aleksandra Michalska (2), Grzegorz Zadora (1, 2)

(1) Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach;

(2) Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Skuteczne ujawnianie niewidocznych śladów krwawych może mieć fundamentalne znaczenie dla śledztwa. Powszechnie stosowane metody ujawniania krwi, takie jak test luminolowy, charakteryzują się jednak pewnymi ograniczeniami. Przede wszystkim, prowadzą do zniekształcenia oryginalnego obrazu śladów krwawych - uniemożliwiając analizę mechanizmu ich powstania. Alternatywą dla luminolu może być zastosowanie oświetlaczy kryminalistycznych wykorzystujących bliską podczerwień, które umożliwiają nieinwazyjną wizualizację śladów krwi na ciemnych podłożach [1].

Aby ocenić skuteczność tej metody, przeprowadzono walidację oświetlacza kryminalistycznego Crime-lite ML PRO produkcji Foster&Freeman [2] działającego w zakresie bliskiej podczerwieni. W tym celu ustalono granice wykrywalności poprzez naniesienie rozcieńczeń krwi w stosunkach od 1:1 do 1:100 (krew:woda) na różne podłoża tekstylne. Każdy materiał testowano w dwóch wariantach: pierwszy - z bezpośrednio naniesionymi rozcieńczeniami krwi, oraz drugi - poddany ośmiokrotnemu praniu. By zweryfikować selektywność metody, naniesiono również próbki substancji, które mogły potencjalnie pochłaniać promieniowanie podczerwone lub dawać fałszywie pozytywne wyniki w reakcji z luminolem. Dodatkowo sprawdzono możliwość ustalenia mechanizmu powstania śladu. W tym celu, na analizowane podłoża nanoszono trzy różne rodzaje śladów krwawych: skapnięcia, ślady transferowe oraz rozpryskowe. Badania powtarzano przez miesiąc w tygodniowych odstępach.

Bliska podczerwień stanowi skuteczną i nieinwazyjną metodę ujawniania śladów krwawych na ciemnych podłożach. Efektywność ujawniania krwi ww. metodą jest jednak uzależniona od właściwości podłoża – obecności substancji barwiących (odsetek wyników fałszywie negatywnych wyniósł 8,3%). Granica wykrywalności wskazuje, że w większości przypadków możliwe jest wykrycie śladów krwi o rozcieńczeniu w stosunku 1:20, a odsetek odpowiedzi fałszywie pozytywnych wynosi 9,5%. Pomimo tych ograniczeń, metoda wykazuje istotną przewagę nad testem luminolowym, tj. umożliwia rozróżnienie śladów rozpryskowych, kontaktowych oraz skapnięć. Ponadto, wiek śladu nie wpływa na jego detekcję, co sugeruje, że technika ta może być wykorzystywana w praktyce kryminalistycznej przez co najmniej miesiąc od czasu powstania śladu. Badania te będą kontynuowane przez rok, aby dokładniej określić wpływ czasu na wizualizację krwi.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Studenckiego Grantu Badawczego Europejskiego Miasta Nauki Katowice 2024 oraz przeprowadzone przy wsparciu Instytutu Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie.

1 N. Marin, J. Buszka, *Alternate Light Source Imaging: Forensic Photography Techniques*, Routledge, 2013

2 <https://fosterfreeman.com/crime-lite-ml-pro/> (dostęp z dnia: 24.03.2025)

Czy spektroskopia NMR może pomóc w potwierdzeniu budowy pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu?

Sławomir Kula

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

Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące fenantro[9,10-d]imidazolu i jego pochodnych zostało opublikowane w 1882 roku [1]. Kolejne artykuły pojawiły się w pierwszej połowie XX wieku [1]. Opisywały one głównie syntezę oraz analizę nowych związków chemicznych. W kolejnych latach fenantro[9,10-d]imidazol i jego pochodne cieszyły się umiarkowanym zainteresowaniem [1]. Większość publikowanych doniesień dotyczyła syntezy [1], wstępnych badań właściwości fizykochemicznych [1] lub aktywności biologicznej [1]. Jednakże wraz z początkiem XXI wieku zainteresowanie pochodnymi fenantro[9,10-d]imidazolu dynamicznie wzrosło. W dużej mierze wynikało to z potrzeby poszukiwania nowych związków chemicznych o określonych właściwościach determinujących możliwości ich zastosowania. Co ciekawe, wiele z pochodnych fenantro[9,10-d]imidazolu wykazuje szereg interesujących właściwości fizykochemicznych [1]. Związki tego typu charakteryzują się doskonałą stabilnością termiczną [1], rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach organicznych [1], dobrymi właściwościami wtrysku i transportu elektronów [1] oraz bardzo atrakcyjnymi właściwościami optycznymi [1]. Dzięki temu pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu badane są pod kątem zastosowania w nowoczesnych urządzeniach emitujących światło lub konwertujących energię słoneczną [1]. Należą do nich organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) [1], ogniwa elektrochemiczne emitujące światło (LEC) [1] oraz ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem (DSSC) [1]. Z pośród wymienionych urządzeń największym zainteresowaniem cieszą się badania dotyczące OLED. W ich przypadku pochodne fenantro[9,10-d]imidazolu badane są jako emitery światła niebieskiego [1]. W ramach niniejszej pracy wybraną pochodną fenantro[9,10-d]imidazolu poddano szczegółowej analizie spektroskopowej NMR. Spośród szerokiej gamy eksperymentów NMR do interpretacji wybrano takie widma jak ^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC. Umożliwiły one potwierdzenie budowy otrzymanego związku oraz wyznaczenie wybranych zależności strukturalnych.

1 S. Kula, P. Krawczyk, M. Filapek, A. M. Maroń, Influence of N-donor substituents on physicochemical properties of phenanthro[9,10-d]imidazole derivatives, *Journal of Luminescence*, 233 (2021) 117910, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117910>

Spektroskopia NMR jako narzędzie do analizy budowy pochodnych acetylenu

Paweł Kalarus, Sławomir Kula, Michał Filapek

Zespół badawczy Elektrosynteza, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Projektowanie związków organicznych o dobrze zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych stanowi duże wyzwanie. Zwłaszcza, że struktury nowych pochodnych charakteryzują się coraz większym stopniem skomplikowania. Dlatego, aby móc możliwie szybko ocenić budowę otrzymanego związku oraz wstępnie określić poziom jego zanieczyszczeń, wykorzystuje się metody spektroskopowe magnetycznego rezonansu jądowego (NMR). Niezwykle interesującymi w kontekście właściwości fizykochemicznych i ich zastosowań są pochodne acetylenu zawierające podstawniki tiofenowe (1-3). Polimery przewodzące, oparte na strukturze wspomnianych związków, charakteryzują się m.in. bardzo dobrą przewodnością (1-3), dostosowywaniem barwy w zależności od przyłożonego zewnętrznego napięcia (elektrochromizm) (1-2), a także wysoką stabilnością (2-3). Dzięki tym cechom mogą one znaleźć zastosowania, m.in. w ogniwach fotowoltaicznych (3), wyświetlaczach elektrochromowych (1-2), organicznych diodach emitujących światło (OLED) (3), czy inteligentnych oknach (3). Jednak, aby móc prowadzić badania właściwości fizykochemicznych, należy oczyścić otrzymane pochodne oraz potwierdzić ich strukturę.

Celem przeprowadzonych badań była synteza, oczyszczanie oraz potwierdzenie budowy pochodnych acetylenu z motywami tiofenowymi. Związki zostały otrzymane na drodze dwuetapowej syntezy. Pierwszy etap obejmował: otrzymanie odpowiednich etynylo pochodnych na drodze trójetapowej syntezy polegającej na jodowaniu (reakcji z n-butylolem, a następnie z jodem cząsteczkowym), sprzęganiu Sonogashiry z trimetylosililoacetylenem, a finalnie na odbezpieczaniu grupy trimetylosililowej. Drugi etap to reakcja sprzęgania Sonogashiry otrzymanej etynylo pochodnej z odpowiednią jodopochodną. Otrzymane związki oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej. Strukturę zsyntezowanych pochodnych potwierdzono metodami spektroskopowymi NMR - ^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC. Pozwoliło to na potwierdzenie budowy rozważanych związków oraz wyznaczenie podstawowych zależności strukturalnych.

Podziękowania:

Niniejsza praca została dofinansowana w ramach Konkursu nr 17 - środki na działalność naukową doktorantów Szkoły Doktorskiej - edycja luty-marzec 2025.

1 T. Nicolini, B. A. Frontana-Urbe, A. Kuhn, G. Salinas, ChemElectroChem 10 (2023) e202300346.

2 S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, S. Kula, A. Słodek, Ł. Skórka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, Synth. Met. 165 (2013) 7-16.

3 S. Kula, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Gancarz, M. Filapek, Synth. Met. 247 (2019) 202-211.

Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń w Katowicach na podstawie składu chemicznego frakcji PM_{2,5}. Wstępne badania obejmujące okres październik-grudzień 2024

Michał Kula, Ivana Stanimirova

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

Zanieczyszczenie powietrza jest jedną z głównych przyczyn przedwczesnej śmiertelności na świecie, a szczególną rolę odgrywają cząstki o średnicy do 2,5 mikrometra (PM_{2,5}) [1]. W Polsce 6,4% przedwczesnych zgonów rocznie wynika z jakości powietrza, przy czym największe obciążenie dotyczy południowych województw (śląskiego, mazowieckiego, małopolskiego) [2].

Katowice, jako aglomeracja o dużym natężeniu ruchu i uprzemysłowieniu, są szczególnie narażone na przekroczenia norm PM_{2,5}. Średnie stężenie w trzymiesięcznym okresie próbkowania wyniosło 28,1 µg/m³, przy czym najwyższa wartość, wynosząca 68,9 µg/m³, została odnotowana 26 grudnia 2024 roku - znacznie przekraczając rekomendowany przez WHO dopuszczalny poziom graniczny 5 µg/m³ [3].

Celem badań była identyfikacja źródeł zanieczyszczeń, stosując model receptorowy oparty na składzie chemicznym aerozolu atmosferycznego w Katowicach w początkowym okresie sezonu grzewczego (październik-grudzień 2024). W tym celu zostały pobrane 24-godzinne próbki zawieszonego pyłu na filtry teflonowe (PTFE) i kwarcowe, aby określić pięć frakcji węgla organicznego (OC1-OC4 i OP) oraz trzy frakcje węgla elementarnego (EC1-EC3) za pomocą analizy termiczno-optycznej. Do próbek pobranych na filtry teflonowe zastosowano rentgenowską spektroskopię fluorescencyjną w celu oznaczenia 16 pierwiastków (Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ba, Pb) oraz chromatografię jonową do oznaczenia kationów (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺) i anionów (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, kwasu metanosulfonowego). Ilościowe oznaczenia wykonano, stosując zoptymalizowane i zwalidowane metody.

Wyniki analiz pokazują, że oprócz wtórnego siarczanu i azotanu, inne źródła zanieczyszczeń są związane z transportem (pojazdy benzynowe albo z silnikami Diesla), spalaniem biomasy i pyłem ulicznym. Zaproponowana metodologia pozwoliła oszacować wkłady stężeń każdego źródła do składu frakcji PM_{2,5} i ustalić lokalne źródła emisji zanieczyszczeń, biorąc pod uwagę siłę i kierunek wiatru.

1 Health Effects Institute, Michael Brauer, 2020. State of Global Air. Special Report.

2 Air Quality Management in Poland, Final Report No: AUS0000585, January 2019.

3 World Health Organization, 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide.

**Badanie zdolności adsorpcyjnych tlenku grafenu modyfikowanego
5-amino-8-izopropyl-2-metylochinoliną**

Weronika Kłosok, Katarzyna Sygut, Barbara Feist

Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

W ramach przeprowadzonych badań oceniono zdolności sorpcyjne nowo otrzymanego adsorbentu, powstałego poprzez chemiczną modyfikację tlenku grafenu za pomocą 5-amino-8-izopropyl-2-metylochinoliną. Celem pracy było określenie najkorzystniejszych warunków umożliwiających efektywną adsorpcję wybranych jonów metali ciężkich na tym zmodyfikowanym materiale. Otrzymany nanoadsorbent został wykorzystany w technice dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (DSPE), w połączeniu z analizą metodą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Wyniki eksperymentów wykazały, że zmodyfikowany tlenek grafenu skutecznie adsorbuje jony metali takich jak arsen(V), żelazo(III), chrom(III) oraz ołów(II). W celu zoptymalizowania procesu sorpcji, przeanalizowano wpływ kluczowych parametrów, takich jak pH roztworu, czas mieszania oraz objętość próbki. Dodatkowo zbadano wpływ obecności jonów współistniejących na skuteczność adsorpcji. Dla warunków uznanych za optymalne przeprowadzono walidację opracowanej metody analitycznej, określając m.in. granicę wykrywalności oraz precyzję pomiarów. Zdolności sorpcyjne opracowanego materiału względem jonów As(V) wyznaczono, korzystając z modeli izoterm sorpcji Langmuira i Freundlicha, co pozwoliło na ilościową ocenę efektywności adsorbentu.

Nowe adsorbenty na bazie mezoporowatych węgli do selektywnego oznaczania selenu w żywności i wodzie metodą EDXRF

Marcin Musielak (1), Madhav P. Chavhan (2), Rafał Sitko (1)

(1) Zespół badawczy Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Polska;

(2) Faculty of Science, University of Ostrava, Czech Republic

Selen jest pierwiastkiem śladowym o istotnym znaczeniu biologicznym, którego zawartość w żywności i wodzie powinna być ściśle monitorowana ze względu na wąski zakres pomiędzy niedoborem a toksycznością. W prezentowanej pracy opracowano nową procedurę analityczną umożliwiającą selektywną adsorpcję i oznaczanie selenu, opartą na wykorzystaniu mezoporowatych węgli impregnowanych tetrakis(3-merkaptopropionianem) pentaerytrytolu. Proces zateżania prowadzono metodą dyspersyjnej ekstrakcją do mikro-fazy stałej, a oznaczenie wykonano przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF).

Przeprowadzone badania wykazały, że dobrane warunki ekstrakcji, w tym wartość pH, czas kontaktu otrzymanych materiałów węglowych z roztworem oraz objętość próbki, są optymalne i zapewniają wysoką skuteczność adsorpcji selenu. Analiza izoterm adsorpcji (Langmuira i Freundlicha) oraz wyznaczona dzięki nim wysoka pojemność adsorpcyjna potwierdziły odpowiednią zdolność opracowanych adsorbentów do chemisorpcji selenu. Adsorbenty wykazały również bardzo dobrą selektywność w obecności jonów współistniejących, w dużym nadmiarze, typowych dla matryc środowiskowych i spożywczych.

Zastosowana procedura charakteryzuje się znakomitą liniowością, wysokim współczynnikiem wzbogacenia oraz bardzo dobrą precyzją i dokładnością, co potwierdzono na podstawie oznaczeń próbek certyfikowanych materiałów odniesienia żywności i wód. Drastyczne skrócenie czasu przygotowania próbki oraz ograniczenie kosztów płynące z zastosowania techniki EDXRF stanowi doskonałą alternatywę dla powszechnie stosowanych analiz żywności oraz wód pod kątem oznaczania niskich zawartości selenu w złożonych matrycach.

1 M. Musielak, E. Musielak, R. Sitko, Food Chem. 439 (2024) 138156.

Czy spektroskopia NMR może być przydatnym narzędziem w analizie budowy pochodnych antracenu?

Agnieszka Krawiec, Sławomir Kula, Michał Filapek

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

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zawierające w swojej strukturze grupę formylową stanowią obecnie atrakcyjną grupę związków. W głównej mierze wynika to z faktu, że aldehydy tego typu są wykorzystywane jako popularne bloki budulcowe do syntezy ogromnej ilości związków chemicznych o zróżnicowanej strukturze. Grupa formylowa z powodzeniem ulega licznym reakcjom chemicznym, często w łagodnych warunkach. Z kolei, podstawnik w postaci wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego bardzo często korzystnie wpływa na poprawę właściwości fizykochemicznych finalnej cząsteczki, w zależności od stawianych oczekiwań. Przykładem popularnego wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego cieszącego się w literaturze zainteresowaniem jest antracen. W jego przypadku grupa formylowa najczęściej znajduje się w pozycji 9. Jednakże, w ostatnich latach w literaturze pojawiły się doniesienia, że niezwykle korzystną pozycją dla grupy aldehydowej w antracenie jest pozycja 2. Synteza tego związku napotyka trudności, gdyż uprzywilejowana pozycja 9 ogranicza skuteczność wielu reakcji, które w innych przypadkach prowadzą do formylowania w pozycji 2. Interesującym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie procedury formylowania polegającej na reakcji 2-bromoantracenu z n-butylolem, a następnie z dimetloformamidem [1]. W związku z powyższym nadrzędnym celem niniejszej pracy było opracowanie wydajnej metody syntezy pochodnej antracenu zawierającej grupę formylową w pozycji 2. Wspomniana pochodna została oczyszczona za pomocą ekstrakcji oraz chromatografii kolumnowej. Finalnie, budowa rozważanego aldehydu została potwierdzona metodami spektroskopowymi NMR. Do tego celu wykorzystano takie eksperymenty jak ^1H , ^{13}C , COSY, HMQC, HMBC. Umożliwiło to jednoznaczne określenie budowy omawianego związku, jak również potwierdzenie grupy formylowej w pozycji 2.

1 D. Gobel, N. Clamor, E. Lork, B. J. Nachtsheim, Aerobic C(sp²)-H Hydroxylations of 2-Aryloxazolines: Fast Access to Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)-Based Luminophores, *Org. Lett.* 21 (2019) 5373-5377.

**Zaawansowane materiały porowate w analityce środowiskowej: oznaczanie Hg(II)
w wodach i owocach morza techniką TXRF**

Nikoła Tataruch, Marcin Musielak

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad opracowaniem skutecznej metody oznaczania śladowych ilości jonów rtęci(II) w próbkach środowiskowych i biologicznych (wody naturalne i owoce morza) z wykorzystaniem techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) po uprzednim zateżeniu analitu na impregnowanym węglu mezoporowatym (IWM). Otrzymany adsorbent został zaimpregnowany 4-amino-5-(4-pirydył)-4H-1,2,4-triazol-3-iolem, zapewniając wysoką selektywność wobec jonów Hg(II). Proces ekstrakcji oparto na dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE), która pozwoliła na efektywne zatrzymanie jonów rtęci nawet w obecności dużego nadmiaru innych jonów współistniejących [1].

Badania przeprowadzono w szerokim zakresie pH, przy czym optymalne warunki sorpcji uzyskano dla pH 1-1,5. Parametry adsorpcji takie jak masa adsorbentu, objętość próbki oraz czas adsorpcji rtęci zostały zoptymalizowane z uwzględnieniem późniejszej analizy próbek techniką TXRF. Zastosowanie IWM jako selektywnego adsorbentu umożliwiło osiągnięcie granicy wykrywalności na poziomie kilku pg mL⁻¹. Analiza ilościowa została przeprowadzona zarówno metodą wzorca wewnętrznego, jak i przy użyciu krzywej wzorcowej.

Walidacja metody została przeprowadzona na próbkach wód wzbogaconych o jony Hg(II) oraz certyfikowanych materiałach odniesienia. Dokładność oznaczeń rtęci mieściła się na poziomie powyżej 90 %, co potwierdza precyzję zaproponowanej procedury i możliwość jej potencjalnego zastosowania w analizie próbek rzeczywistych. Uzyskane wyniki wskazują, że zaprojektowany układ może stanowić skuteczne narzędzie w rutynowej analizie próbek środowiskowych i żywnościowych, szczególnie w kontekście monitoringu skażeń metalami ciężkimi w ekosystemach wodnych.

1 M. Musielak, M. Serda, R. Sitko, Food Chem. 390 (2022) 133136.

Śladowe ilości ołowiu i miedzi w wodzie i żywności - badania z zastosowaniem technik fluorescencji rentgenowskiej

Grzegorz Kostrzewiński, Marcin Musielak

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi, takimi jak ołów i miedź, budzi poważne obawy ze względu na ich toksyczność, trwałość w środowisku oraz zdolność do bioakumulacji w organizmach żywych. Obecność tych pierwiastków w wodzie i żywności, nawet w śladowych stężeniach, może stanowić zagrożenie dla zdrowia publicznego. Ich skuteczne oznaczanie wymaga metod charakteryzujących się zarówno wysoką czułością, jak i niskim progiem wykrywalności, a także uprzedniego zateżenia analitów z rozcieńczonych matryc.

W niniejszej pracy zaproponowano kompleksowe podejście do oznaczania Cu(II) i Pb(II) w próbkach wody i żywności, łączące nowoczesny materiał adsorpcyjny z technikami analitycznymi opartymi na rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF). Do zateżenia wykorzystano hydrofilowy mezoporowaty węgiel modyfikowany hiperrozgałęzionym polimerem PEG zawierającym grupy hydroksylowe, który charakteryzuje się wysokim powinowactwem do jonów metali ciężkich, dobrą stabilnością chemiczną oraz efektywnością działania w środowisku wodnym. Materiał ten został zoptymalizowany pod kątem parametrów adsorpcyjnych, takich jak pH, czas adsorpcji, objętość próbki i masa sorbentu oraz wpływ siły jonowej i obecność jonów współistniejących na efektywność sorpcji.

Wykorzystując otrzymane wyniki opracowano procedurę zateżenia opartą na dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej [1]. Do oznaczania metali zastosowano rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF) oraz rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). Obie metody umożliwiają szybką analizę niewielkich objętości próbki przy zachowaniu wysokiej selektywności i czułości pomiarowej. Dokładność opracowanej procedury została zweryfikowana na podstawie analiz certyfikowanych materiałów odniesienia dla wody i żywności, uzyskując wyniki zgodne z wartościami certyfikowanymi.

Otrzymane rezultaty potwierdzają skuteczność połączenia zoptymalizowanej procedury zateżenia z technikami XRF w analizie śladowych ilości metali ciężkich. Metoda ta posiada duży potencjał aplikacyjny w zakresie rutynowego monitoringu jakości wody i żywności oraz w badaniach środowiskowych.

1 M. Musielak, M. Serda, M. Malecka, A. Gagor, D. Dreszer, M. Szubka, R. Sitko, Sep. Purif. 362 (2025) 131957.

Ocena wpływu rodzaju dodatku substancji słodzącej oraz metody przygotowania naparu na zawartość związków polifenolowych w gotowej kombuchy oraz w macierzy mikrobiologicznej SCOBY

Joanna Piura, dr Joanna Orzeł

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Kombucha to fermentowany napój na bazie słodzonej herbaty, tradycyjnie czarnej lub zielonej, wytwarzany przy użyciu SCOBY - symbiotycznej kultury bakterii i drożdży (ang. Symbiotic Culture of Bacteria and Yeasts) [1]. Napój ten zyskuje coraz większą popularność ze względu na swoje właściwości prozdrowotne oraz orzeźwiający smak, zbliżony do cydru. Kombucha jest bogatym źródłem składników bioaktywnych, takich jak polifenole i kwas glukuronowy [2]. Na zawartość cennych związków chemicznych w tym napoju wpływają różne czynniki, takie jak rodzaj dodanej substancji słodzącej, czy sposób przygotowania naparu.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju dodatku substancji słodzącej oraz metody przygotowania naparu na zawartość związków polifenolowych zarówno w gotowej kombuchy, jak i w macierzy mikrobiologicznej SCOBY.

W badaniach wykorzystano napary zielonej herbaty, które przygotowano trzema metodami parzenia: tradycyjną, pod zwiększonym ciśnieniem oraz typu „cold brew”. Następnie sporządzono dwie serie próbek: jedną z dodatkiem cukru oraz drugą z dodatkiem miodu. Po dwutygodniowym okresie fermentacji oznaczono całkowitą zawartość polifenoli w napojach oraz w ekstraktach z biomasy SCOBY za pomocą metody Folina-Ciocalteu. Otrzymane wyniki wskazały, że zarówno rodzaj użytej substancji słodzącej, jak i metoda przygotowania naparu mają istotny wpływ na końcową zawartość związków polifenolowych w kombuchy oraz biomasie SCOBY.

1 M. Popielarczyk, M. Czarnowska-Kujawska, B. Paszczyk, M. Starowicz, The chemical, antioxidant and sensory properties of kombucha soy beverage. *Zywnosc Nauka Technologia Jakosc*, 31 (2024) 115-128

2 J.M. Leal, L.V. Suárez, R. Jayabalan, J.H. Oros, A. Escalante-Aburto, A review on health benefits of kombucha nutritional compounds and metabolites. *CYTA - J Food*. 16 (2018) 390-399.

Trawienie enzymatyczne jako alternatywa dla mineralizacji w przygotowaniu próbek ryżu do analizy TXRF

Paweł Zając, Marcin Musielak, Rafał Sitko

Zespół Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Współczesna analiza pierwiastkowa żywności wymaga precyzyjnego przygotowania próbek, które pozwoli na skuteczne uwolnienie analitów przy minimalnej utracie materiału. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest mineralizacja, jednak jej liczne wady - w tym czasochłonność, stosowanie agresywnych reagentów, możliwość strat lotnych pierwiastków oraz potrzeba specjalistycznej aparatury - skłaniają do poszukiwania alternatywnych rozwiązań. Celem niniejszej pracy było opracowanie metody trawienia enzymatycznego jako łagodnej i skutecznej alternatywy dla mineralizacji w przygotowaniu próbek ryżu do analizy pierwiastkowej z użyciem techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) [1].

W badaniu wykorzystano cztery enzymy: proteazę, amylazę, pepsynę oraz celulazę, analizując ich efektywność w kontekście uwalniania pierwiastków z matrycy ryżu. Próbki analizowano zarówno w postaci zawiesin, jak i po odwirowaniu - jako próbki eluowane, zawierające wyłącznie pierwiastki efektywnie uwolnione do roztworu. W celu optymalizacji procedury wprowadzono szereg modyfikacji, m.in. dodatek surfaktantu (Triton X-100), zakwaszenie roztworu dla stabilizacji wzorca wewnętrznego (itru), stosunek masy enzym/próbka, homogenizację ultradźwiękową i jej parametry oraz mieszanie próbek przy użyciu Vortexa. Dodatkowo, skuteczność opracowanej metody weryfikowano przy użyciu certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) ryżu.

Spośród testowanych enzymów najlepsze rezultaty, zarówno pod względem ilości uwolnionych pierwiastków, jak i powtarzalności wyników, uzyskano dla amylazy. Uzyskane wartości były zgodne z danymi CRM, co potwierdza wysoką dokładność i precyzję opracowanej metody. Trawienie enzymatyczne z użyciem amylazy, w połączeniu z techniką TXRF, stanowi zatem skuteczną, bezpieczną i mniej inwazyjną alternatywę dla tradycyjnej mineralizacji w analizie pierwiastkowej produktów żywnościowych, takich jak ryż.

1. R. S. Assis et al., *Microchem J.* 199 (2024) 11005

Wpływ modyfikatorów fluorkowych i tlenkowych na budowę wewnętrzną i właściwości optyczne szkieł fosforanowych

Karolina Dej (1), Marta Kuwik (1), Maciej Sitarz (2), Wojciech A. Pisarski (1)

(1) Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach; (2) Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Szkieł fosforanowe znane są z literatury jako interesujący materiał do zastosowań optycznych przede wszystkim ze względu na możliwość domieszkowania ich wyższym stężeniem jonów lantanowców, w porównaniu do innych układów szklistych, przy jednoczesnym zachowaniu amorficznej struktury. Z drugiej strony, wysoka higroskopijność tlenku fosforu(V) oraz stosunkowo wysoka energia fononowa matrycy fosforanowej może przyczyniać się do wygaszania luminescencji jonów Ln^{3+} . W celu poprawy właściwości optycznych szkieł fosforanowych, do matrycy można wprowadzić odpowiednie modyfikatory tlenkowe lub fluorkowe [1,2]. Dla układów zawierających ten modyfikator fluorkowy zaobserwowano wzrost intensywności luminescencji oraz wydłużenie czas zaniku luminescencji jonów Er^{3+} w szkle fosforanowym w porównaniu z innymi badanymi materiałami [3]. Obecność modyfikatorów tlenkowych przyczynia się także do zmiany lokalnej struktury szkieł fosforanowych poprzez depolimeryzację więzby szkła i przekształcanie jednostek Q^3 w jednostki Q^0 . Skrócenie łańcuchów fosforanowych zwiększa możliwość niekontrolowanej krystalizacji prowadząc do powstawania faz krystalicznych w amorficznej matrycy szklistej [2].

Celem prezentowanych badań była synteza oraz analiza budowy wewnętrznej a także właściwości optycznych szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami Eu^{3+} zawierających w składzie modyfikatory fluorkowe (LaF_3 , GdF_3 , YF_3) oraz tlenkowe (BaO). Rejestracja dyfraktogramów XRD umożliwiła potwierdzenie amorficzności otrzymanych transparentnych próbek oraz scharakteryzowanie układów semi-krystalicznych. Na podstawie zarejestrowanych widm wzbudzenia oraz emisji określono maksymalną energię fononową a także wyznaczono współczynnik R/O. Wyznaczenie czasu zaniku luminescencji jonów europu z poziomu 5D0 potwierdziło wpływ zmiany składu chemicznego szkieł fosforanowych na właściwości optyczne badanych układów.

1 M. Kuwik, J. Pisarska, W. A. Pisarski, *Materials* 13 (2020) 4746.

2 J. Rocherullé, M. Cai, P. Bénard-Rocherullé, R. Lebullenger, L. Calvez, J. Trolès, D. Le Coq, X-H Zhang, J. Massera, L. Petit, *JNCS* 551 (2021) 120431.

3 K. Linganna, R. Narro-García, P. Manasa, H. Desirena, E. De la Rosa, C.K. Jayasankar, *RE* 36 (2018) 58-63.

Ekstrakcja żelaza metalicznego z odpadów po redukcji wodorem – rola warunków wymiany jonowej

Aleksandra Latacz, Piotr Knapik

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny ul. Karola Miarki 12-14, 44-100 Gliwice

Oznaczanie żelaza metalicznego jest jednym z elementów monitorowania wydajności procesu redukcji żelaza wodorem w materiałach odpadowych. Pozwala to określić ilość żelaza powstałego w wyniku reakcji redukcji tlenków żelaza obecnych w materiałach odpadowych. Dzięki temu można ocenić, jak skutecznie przebiega proces, ile tlenków żelaza zostało zredukowanych do postaci metalicznej oraz czy zastosowane warunki technologiczne umożliwiają osiągnięcie założonej efektywności produkcji żelaza. Ponadto, oznaczenie żelaza metalicznego umożliwia kontrolę jakości produktu końcowego i pozwala na bieżąco korygować parametry procesu, co jest szczególnie ważne w przypadku przetwarzania materiałów odpadowych o zmiennym składzie.

Badania skoncentrowano na zastosowaniu techniki atomowej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnej (ICP-OES) w analizie próbek po redukcji jonami Cu^{2+} [1].

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania żelaza metalicznego w obecności form niezredukowanych w procesie ekstrakcji bazującym na wymianie jonowej. Zakres prac obejmował badanie wpływu parametrów reakcji wymiany jonowej na wydajność ekstrakcji żelaza metalicznego z próbek odpadów żelazonośnych zredukowanych wodorem. Wymiana jonowa bazowała na reakcji żelaza metalicznego obecnego w próbkach z jonami Cu^{2+} i przekształceniu w formę Fe^{2+} , która następnie jest oznaczana techniką ICP-OES [2]. Zbadano m.in. zależność wydajności ekstrakcji od czasu jej trwania, wpływ procesu gotowania oraz intensywności mieszania, a także stabilność przygotowanych roztworów. Dodatkowo zbadano możliwość występowania interferencji chemicznych oraz oceniono powtarzalność reakcji wymiany jonowej w wielokrotnych cyklach ekstrakcyjnych. Eksperymenty wykazały, że zastosowana metoda pozwala na skuteczną ekstrakcję żelaza metalicznego na potrzeby ilościowego oznaczania techniką ICP-OES.

1 P. Knapik, A. Latacz, M. Kubecki, *Materials and Welding Science Technologies*, 68 (1) (2024) 15-21.

2 Xu Z., Hwang J., Greenlund R., Hauang X., Luo J., Anscheutz S, *Journal of Minerals & Materials*, 2 (2003) 65-70.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jako narzędzie w analizie strukturalnej nowych pochodnych 5-izochinolinosulfonamidu

Piotr Banaczyk (1), Krzysztof Marciniec (2)

(1) Program edukacyjny "Tutor w SUM", (2) Katedra i Zakład Chemii Organicznej SUM"

Związki zawierające szkielet izochinoliny (lub jej w różnym stopniu zredukowanej formy) tworzą znaczącą grupę alkaloidów. W związku z tym pochodne izochinoliny od wielu lat są przedmiotem zainteresowania licznych grup badawczych. Wykazano wiele kierunków działań pochodnych izochinoliny, które można zastosować w farmakoterapii. Stwierdzono działanie przeciwnadciśnieniowe, przeciwutleniające, przeciwbólowe, przeciwgorączkowe, przeciwzapalne pochodnych izochinoliny (w tym izochinolinosulfonamidów). Również dowiedziono, że posiadają właściwości przeciwpsychotyczne oraz przeciwdepresyjne. Z kolei układ 1,2,3-triazolu nie występując naturalnie w przyrodzie, jednak ze względu na duży zakres swojej aktywności biologicznej jego pochodne również wykorzystywane są w medycynie [1, 2]

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i synteza wybranej hybrydy 5-izochinolinosulfonamidu zawierających układ triazolu. W tym celu uzyskano N-propargilową pochodną 5-izochinolinosulfonamidu, a następnie układ 1,2,3-triazolu „dobudowano” do niej przy użyciu protokołu cykloaddycji azydku-alkinu katalizowanego jonami miedzi(I) (CuAAC). W reakcji cyklo-addycji azydków do alkinów powstają regioizomeryczne 1,4- i 1,5-dwupodstawione triazole. Gdy jako katalizator zastosowano jony miedzi(I), oczekiwano otrzymania jedynie 1,4-dwupodstawionych regioizomerów [3]. Aby potwierdzić strukturę nowo otrzymanego związku, zastosowano techniki ^1H , ^{13}C , HSQC i HMBC jądrowego rezonansu magnetycznego. W widmach protonowego rezonansu jądrowego różnice w przesunięciach chemicznych sygnałów protonu znajdującego się w pierścieniu 1,4- i 1,5-triazolu nie pozwalają na wyraźne rozróżnienie tych regioizomerów. Natomiast w widmach ^{13}C NMR zauważalne są znaczące różnice w przesunięciach chemicznych pików rezonansowych atomów węgla. Dlatego też technika ta odgrywa szczególnie ważną rolę w analizie strukturalnej dipodstawionych 1,2,3-triazoli.

- 1 P. Zajdel, K. Marciniec, A. Maślankiewicz et. al. Eur J Med Chem. 60 (212) 42-50.
- 2 S.G. Agalave, S.R. Maujan, V.S. Pore, Chem. Asian J. 6 (2011) 2696-2718.
- 3 X. Creary, A. Anderson, C. Brophy et. al. J. Org. Chem. 77 (2012) 8756–8761.