Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii



NAUKA I PRZEMYSŁ

metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości



WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii

NAUKA I PRZEMYSŁ metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości

Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego



WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ LUBLIN 2021

Recenzenci:

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Gontarz Prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski Prof. dr hab. Leszek Wachowski Dr hab. Monika Kalinowska, prof. PB Dr hab. Renata Świsłocka, prof. PB Dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski

Opracowanie redakcyjne i skład:

Dr hab. Monika Wawrzkiewicz, prof. UMCS

Wydrukowano z materiałów powierzonych przez Autorów, bez opracowania redakcyjnego wykonanego przez Wydawnictwo UMCS.

© Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021

ISBN 978-83-227-9504-0

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ 20-031 Lublin, ul. Idziego Radziszewskiego 11 tel. 81 537 53 04 www.wydawnictwo.umcs.eu e-mail: sekretariat@wydawnictwo.umcs.lublin.pl

DZIAŁ HANDLOWY tel./fax 81 537 53 02, 81 537 53 03 e-mail: wydawnictwo@umcs.eu Księgarnia internetowa: www.wydawnictwo.umcs.eu

Szanowni Państwo,

Oddajemy w Państwa rece kolejna już monografie pt. "Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", która przedstawia prowadzone przez Państwa badania naukowe pomimo bardzo trudnej sytuacji epidemiologicznej zwiazanej z wirusem Covid-19. Przedstawiona na jej łamach tematyka pozwoli na rozpowszechnienie informacji dotyczacych nurtu badań prowadzonych przez Państwa ośrodki naukowe i naukowo-badawcze równocześnie przyczyniając się do rozpowszechnienia transferu wiedzy i nowych opracowanych technologii. Bez wątpienia przynoszą one obopólne korzyści, zarówno naukowcom poprzez integracje z otoczeniem ekonomiczno-społecznym, jak i przedsiebiorcom przystosowującym się do zmieniających się warunków rynkowych. Konieczność zacieśniania zwiazków pomiedzy nauka, a przemysłem stała sie faktem. Współpraca nauki z przemysłem jest istotnym czynnikiem rozwoju zarówno ośrodków naukowych, jak i jednostek przemysłowych funkcjonujących w nowoczesnej gospodarce opartej na wiedzy. Wspólna realizacja projektów o charakterze utylitarnym, których wyniki mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle, stymuluje naukowców do ukierunkowania działań w strone najbardziej pożadanej tematyki badawczej. Przemysł natomiast, dzieki takiej współpracy, uzyskuje dostęp do najnowszej wiedzy na temat osiągnieć danej dziedziny techniki, uzupełniony o wiedzę i doświadczenie badawcze partnerów naukowych. Bez watpienia przynosi ona obopólne korzyści, ale i pociaga za soba szereg wyzwań.

Życzę owocnej lektury

Zbigniew Hubicki

SPIS TREŚCI

M. Szlachta, M. Majewska, J. Rubaj, W. Korol, G. Bielecka Walidacja oznaczania witaminy D ₃ w preparatach i premiksach paszowych metodą HPLC z detekcją spektrofotometryczną
S. Walczyński, W. Korol Badanie zawartości fosforu w roślinnych materiałach paszowych techniką s pektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS)
A. Nosal-Wiercińska, M. Martyna Wykorzystanie metod woltamperometrycznych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej do badania kinetyki i mechanizmu elektrodowego depolaryzatora w obecności tiocytozyny
D. Sieńko Badanie kinetyki elektroredukcji jonów cynku w obecności cytydyny 28
M. Adamczyk, M. Grabarczyk Monitoring śladowych stężeń jonów germanu w próbkach wodnych o skomplikowanej matrycy bogatej w materię organiczną
M. Grabarczyk, M. Adamczyk Szybkie i czułe oznaczanie zawartości tytanu w ekstraktach z liści pokrzywy zwyczajnej
J. Wasąg, M. Grabarczyk Monitoring zawartości glinu uwalnianego w wyniku korozji stopu aluminium AA2024 stosowanego w przemyśle
C. Wardak, S. Malinowski, K. Pietrzak, R. Sobkiewicz Zastosowanie nanomateriałów węglowych w konstrukcji bioczujników elektrochemicznych z enzymatyczną warstwą receptorową
J. Lenik, R. Sobkiewicz Nowa elektroda jonoselektywna do oznaczania dichlorowodorku lewocetyryzyny49
J. Nieszporek, K. Nieszporek Wpływ biotyny na proces elektroredukcji Zn(II)/Zn(0)53
M. Ochab Wykorzystanie węglowej elektrody kompozytowej zawierającej mikrocząstki złota do oznaczeń As(III) metodą anodowej woltamperometrii stripingowej

D. Gugała-Fekner Adenina w buforze octanowym o pH=3 i pH=4 - porównanie właściwości adsorpcyjnych
K. Tyszczuk-Rotko, A. Sasal, J. Kozak Zastosowanie czujników sitodrukowanych w analizie śladowej pozostałości farmaceutyków w próbkach wód
P. Środa Spektroskopowe metody monitorowania i kontroli procesów fotopolimeryzacji fotoutwardzalnych żywic polimerowych pochodzenia naturalnego
K. Wnuczek, B. Podkościelna Badania spektroskopowe polimerowych blend MMA-EGDMA
B. Podkościelna, M. Gargol, P. Podkościelny Synteza i badania spektroskopowe polimerowych kompozytów z dodatkiem celulozy mikrokrystalicznej w charakterze biowypełniacza
M. Goliszek, B. Podkościelna Synteza i badanie właściwości polimerowych hydrożeli z ligniną
P. Tobiasz, M. Borecka, H. Krawczyk Synteza rozgałęzionych pochodnych dibenzo[<i>b</i> , <i>f</i>]oksepiny85
F. Borys, P. Tobiasz, H. Krawczyk Synteza pochodnych chalkonów zawierających wiązanie azowe
M. Jankowska Monitorowanie kinetyki procesów fotopolimeryzacji fotoutwardzalnych żywic przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera92
M. Sobiesiak, P. Parzymies Spektroskopowe badania polimerów z dodatkiem taniny
M. Medykowska, M. Wiśniewska, K. Szewczuk-Karpisz, R. Panek Badanie właściwości adsorpcyjnych zeolitu NaX i jego kompozytu z węglem NaX-C w procesie usuwania jonów metali ciężkich
E. Broda, A. Biedrzycka, E. Skwarek Wpływ obecności jonów srebra na właściwości granicy faz kompozyt hydroksyapatyt/glinka biała/ roztwór elektrolitu

A. Sierakowska, N. Berdzik, B. Jasiewicz Synteza i analiza spektroskopowa nowych pochodnych kofeiny
N. Berdzik, A. Sierakowska, B. Jasiewicz Synteza i analiza spektroskopowa nowych pochodnych indolu
N. Tarczyńska, E. Krystkowiak Właściwości emisyjne kompleksów tworzonych przez związki o właściwościach donorowo-akceptorowych z rozpuszczalnikami protycznymi
G. Świderski, G. Tyniecka, R. Świsłocka, M. Kalinowska, W. Lewandowski Badania wpływu magnezu na strukturę i właściwości antyoksydacyjne hydroksypochodnych kwasu cynamonowego
M. Akimowicz, E. Juszczuk-Kubiak, R. Świsłocka, M. Matejczyk,
W. Lewandowski Związki fenolowe i pochodne – zastosowanie w terapii raka jelita grubego 126
R. Świsłocka, M. Parcheta, M. Kalinowska, G. Świderski, W. Lewandowski Spektroskopowe i teoretyczne badania wybranych związków terpenowych obecnych w olejku oregano
M. Samsonowicz, M. Kalinowska, M. Aramowicz Wykorzystanie metod spektroskopowych do oznaczania potencjału antyoksydacyjnego ekstraktów z żeń-szenia indyjskiego
M. Skrobańska, R. Jastrząb Badania potencjometryczne i spektralne w układzie 6-metylo-2-tiouracylu z jonami miedzi(II)
D. Krok, W. Tomala, J. Ortyl Badanie właściwości spektroskopowych pochodnych 2-amino-4-metylo-6-benzeno-6-heteroarylu-1,3-dikarbonitrylu - określenie ich przydatności jako fotosensybilizatory oraz zastosowanie w technologii wytwarzania modeli 3D
K. Sikora, J. Jędrzejczak, W. Kamysz Synteza czwartorzędowych soli amoniowych pochodnych lipopeptydów zawierających reszty lizyny
U. Maciołek, M. Zaremba, A.E. Kozioł Ko-kryształy kwasu mefenamowego z aminopirydyną

J. Sędkowski, M. Stankevič, A.E. Kozioł Oddziaływania międzycząsteczkowe w izostrukturalnych i polimorficznych kryształach fosfin
A. Ostasz Badania metalo-organicznych materiałów typu HKUST-1 otrzymanych metodą mechanochemiczną oraz przy użyciu ultradźwięków162
J. Sienkiewicz-Gromiuk Addukty molekularne 2-amino-4,6-dimetylopirydyny i aromatycznych kwasów monotiooctowych
D. Vlasyuk, R. Łyszczek Charakterystyka spektroskopowa szkieletów metalo-organicznych na bazie jonów Ln(III) i kwasu pirazolo-3,5-dikarboksylowego
D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Głuchowska Analiza widm TG-FT/IR gazowych produktów rozkładu termicznego 1H-3,5-pirazolodikarboksylanów wybranych lantanowców(III)
R. Łyszczek, E. Babut, H. Gluchowska, D. Vlasyuk Wykorzystanie metod sprzężonych TG/FT-IR w analizie związków kompleksowych typu MOF
A.K. Przybył, G. Dutkiewicz Analiza strukturalna koniugatów (-)-cytyzyny z aminokwasami
O.M. Demchuk, K. Szwaczko, D. Strzelecka, Z. Lipkowska, B. Mirosław, J. Lipkowski, K. M. Pietrusiewicz Zastosowanie kompleksów palladu do uzyskiwania czystych enancjomerycznie związków fosforoorganicznych
Ż. Arciszewska, D. Milea, S. Gama, B. Godlewska-Żyłkiewicz Kompleksy wybranych Ln(III) z naturalnymi kwasami fenolowymi – specjacja w roztworach wodnych
J. Gruszka, J. Malejko, B. Godlewska-Żyłkiewicz Oznaczanie nanocząstek srebra techniką SP ICP MS – kalibracja metody
J. Kończyk, I. Szymanek Ocena zdolności sorpcyjnych karbonizatów ziaren zbóż względem jonów ołowiu(II)
M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska Badanie właściwości kompozytów otrzymywanych na bazie soli alginianowych 206 8

J. Bok-Badura, A. Jakóbik-Kolon Zastosowanie spektroskopii UV-vis do oceny stabilności hybrydowych sorbentów pektyna/błękit pruski
E. Sočo Usuwanie Rodaminy B z roztworu wodnego za pomocą hydroksyapatytów otrzymanych na bazie lotnego popiołu węglowego
M. Paluch, D. Kołodyńska, P. Tyński, W. Sadurski Badanie właściwości sorpcyjnych folii biodegradowalnych na bazie skrobi termoplastycznej
K. Włoskowicz, D. Sternik, M. Wasilewska Badanie wpływu wielkości ziarna na właściwości fizykochemicze materiałów węglowych
R. Dobrowolski, R. Olchowski, P. Niścior Oznaczanie wybranych niemetali z wykorzystaniem pasm molekularnych i wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej
A. Drozd, U. Ryszko, J. Ostrowski, A. Watros Elementy walidacji oznaczania chromu i niklu w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych metodą ICP-OES
J. Dobrzyńska, A. Wysokińska Możliwości zastosowania biowęgli do usuwania jonów As(V) z wód
K. Szewczuk-Karpisz, A. Tomczyk, I. Komaniecka, A. Choma, Z. Sokołowska Akumulacja jonów miedzi(II) na powierzchni kaolinitu w obecności egzopolisacharydu bakterii <i>Sinorhizobium Meliloti</i>
G. Duro, B. Pawlak, D. Pietras-Ożga, P. Borowski, M. Barczak Mechanizm adsorpcji diklofenaku na mezoporowatych krzemionkach funkcjonalizowanych grupami pirydynowymi
E. Weidner, M. Stanisz, T. Jesionowski, F. Ciesielczyk Wpływ dodatku wanadu na właściwości fizykochemiczne układów hybrydowych ZrO ₂ /V
I. Klapiszewska, R. Piotrowska, P. Jaskulski, A. Ślosarczyk Charakterystyka fizykochemiczna kompozytów cementowych z domieszką nanotlenku cynku

P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski Materiały oparte na ligninie oraz jej pochodnych jako funkcjonalne domieszki i dodatki do kompozytów cementowych
M. Stanisz, Ł. Klapiszewski, A. Piasecki, T. Jesionowski Sferyczne mikrostruktury otrzymane z udziałem ligniny kraft i cieczy jonowych (odstęp pojedynczy, 10 pkt)
J. Matusiak, E. Grządka Wpływ dodatku fukoidyny na właściwości elektrokinetyczne suspensji Al ₂ O ₃ , TiO ₂ oraz ZnO
Z. Wiecka, D. Cieślak, G. Lota, M. Regel-Rosocka Badanie skuteczności strącania i właściwości katalitycznych cząstek palladu272
I. Ostolska Wykorzystanie pomiarów z użyciem spektrometrii promieniowania gamma do oceny bezpieczeństwa żywności
M. Kurzawa, U. Kiełkowska, M. Cichosz, S. Drużyński, P. Szczepańska Analiza zawartości wybranych składników w kakao różnego pochodzenia
U. Kiełkowska, M. Kurzawa, M. Cichosz, S. Drużyński, P. Gimel Analiza zawartości metali ciężkich w wybranych warzywach i owocach
I. Budziak-Wieczorek, A. Skrzypek, B. Paw, J. Matysiak Oznaczanie zawartości kofeiny w ekstraktach kaw z wykorzystaniem spektroskopii UV-vis
B. Paw, Ł. Cira, A. Skrzypek, J. Domańska, J. Matysiak Zastosowanie HPLC z detekcją metodą spektroskopii UV do analizy nowych pochodnych dibenzoazepiny o działaniu przeciwpadaczkowym
A. Skrzypek, A. Ciołek, R. Czeczko, P. Muszyński, J. Matysiak Spektrofotometria UV-vis w badaniach zawartości chlorofilu w ekstraktach wybranych ziół
S. Mieszawska, M.J. Fiołka, W. Sofińska-Chmiel, K. Lewtak, M. Kuśmierz, J. Wydrych
Zastosowanie spektroskopii XPS do charakterystyki stresu oksydacyjnego w komórkach <i>Candida Albicans</i> po działaniu frakcji płynu celomatycznego <i>Dendrobaena Veneta</i>

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości

M. Wawrzkiewicz, Z. Hubicki Kinetyka adsorpcji jonów wanadu(V) na anionicie poliakrylowym	9
A. Wołowicz Usuwanie jonów wanadu(V) na jonicie mocno zasadowym	4
M. Stanisz, Ł. Klapiszewski, D. Kołodyńska, T. Jesionowski Zastosowanie sferycznych cząstek wytworzonych z ligniny kraft jako potencjalnych sorbentów	0
A. Gładysz-Płaska, O. Dudarko, V. Tertyh, A. Lipke, M. Majdan Wykorzystanie modyfikowanego diatomitu do usuwania jonów uranylowych38	6
M. Macherzyński, Y. Deng, J. Górecki Wykorzystanie technik spektroskopowych w laboratoryjnych testach kontroli oczyszczania gazów procesowych	0

WALIDACJA OZNACZANIA WITAMINY D3 W PREPARATACH I PREMIKSACH PASZOWYCH METODĄ HPLC Z DETEKCJĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

M. SZLACHTA, M. MAJEWSKA, J. RUBAJ, W. KOROL, G. BIELECKA, Instytut Zootechniki - Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej, Krajowe Laboratorium Pasz, Ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy była walidacja oznaczania witaminy D_3 (cholekalcyferolu) w preparatach i premiksach paszowych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z detekcją spektrofotometryczną przy 264 nm. Parametry walidacyjne badano w zakresie deklarowanych zawartości witaminy D₃ od 400000 IU/kg (premiks paszowy) do 500000000 IU/kg (preparat witaminy D₃). Określono następujące parametry walidacyjne: granica oznaczalności LOQ 200000 IU/kg; górny zakres metody 500000000 IU/kg; powtarzalność w przypadku premiksu od 2.6% do 4.3%, średnio 3.40%; powtarzalność w przypadku preparatu od 0.40 do 0.90%, średnio 0.65%; odtwarzalność wewnatrzlaboratorvina w przypadku premiksu i preparatu odpowiednio 3,40% i 0,82%; stopień odzysku od 98,4% do 99,7%, średnio 99,0%. Niepewność rozszerzona określono metoda modelowa wg GUM na poziomie 15% (preparat) i 17%, (premiks). Niepewność rozszerzona obliczona z wzoru Horwitza wyniosła od 6,9% do 22,3%, średnio 14,6%. Uzyskane parametry walidacyjne oceniono jako zadowalające. Sprawdzona metoda HPLC może być zalecona do badań witaminy D₃ w preparatach i premiksach paszowych na potrzeby kontroli wewnętrznej prowadzonej przez producentów pasz i badań w ramach urzędowego nadzoru.

Wprowadzenie: Żywienie to jeden z najważniejszych czynników wpływajacych na stan zdrowia zwierząt. Dawka pokarmowa powinna dostarczać wszystkich niezbędnych składników odżywczych w ilościach pokrywających zapotrzebowanie zwierzat. Jedna z istotnych witamin w żywieniu zwierzat jest rozpuszczalna w tłuszczach witamina D. Witamina D występuje jako D_2 (ergokalcyferol) i D_3 (cholekalcyferol). Witamina D zwana jest często witaminą przeciwkrzywiczą, spełnia bardzo ważna role w żywieniu młodych zwierzat. Jest ona jednym z głównych regulatorów odkładania wapnia i fosforu w organizmie zwierzęcym. Na skutek niedoboru tej witaminy w paszy obserwuje sie u zwierzat zahamowanie wzrostu, osłabienie struktury kości, obniżenie poziomu fosforu nieorganicznego we krwi, zniekształcenie kości i stawów, niechęć zwierząt do wstawania, krzywicę, odwapnienie kości, łamikost, porowatość kości, cienkie skorupy jaj, spadek wylęgowości. Dlatego dawki pokarmowe zwierząt, zwłaszcza w intensywnym odchowie, są uzupełniane w postaci dodatku tej witaminy. Trzeba również pamiętać, że przy wprowadzeniu do organizmu nadmiernej ilości witaminy D występują u zwierząt objawy zatrucia. Następuje odwapnienie kości, zwiększa się poziom wapnia i fosforu we krwi i moczu. Wapń osadza się na ściankach naczyń krwionośnych, zwierzęta chudną i giną. Dlatego określono maksymalne zawartości tej witaminy w mieszankach paszowych dla poszczególnych gatunków zwierzat

[10,11]. Zapotrzebowanie na te witamine zależy od wieku, stanu fizjologicznego, systemu utrzymania i pory roku. Witamina D₃ jest produkowana na skale przemysłowa w wyniku syntezy chemicznej i w takiej postaci stosowana jest w premiksach, które z kolej dodaje sie do mieszanek paszowych. Witamina D_3 została dopuszczona bez ograniczeń czasowych jako dodatek paszowy do stosowania dla wszystkich gatunków i grup produkcyjnych zwierzat, w kategorii dodatków dietetycznych jako część grupy "Witaminy, prowitaminy i chemicznie dobrze zdefiniowane substancje o podobnym działaniu". Dodatek ten został wpisany do rejestru dodatków paszowych jako istniejący produkt zgodnie z rozporządzeniem w sprawie dodatków paszowych (WE) nr 1831/2003 [8]. Maksymalna zawartość witaminy D₃ wynosi 2000 IU/kg w mieszankach paszowych dla świń, 4000 IU/kg w mieszankach dla bydła, owiec i koniowatych, 5000 IU/kg w mieszankach dla kurcząt i indyków oraz 10000 IU/kg w preparatach mlekozastępczych dla prosiąt i cielat. Jednostka międzynarodowa (IU) witaminy D_3 odpowiada 0,025 μ g cholekalcyferolu [10,11]. Rozporzadzenie Komisji (WE) nr 152/2009 nie zawiera oficialnej metody badania witaminy D_3 w paszach [9].

Celem pracy była walidacja metody HPLC z detekcją spektrofotometryczną do oznaczania witaminy D_3 w preparatach i premiksach paszowych, zgodnie z aktualnymi wymaganiami w zakresie walidacji metod badania pasz [6].

Część eksperymentalna: Zasada metody polega na hydrolizie próbki paszy w etanolowym roztworze wodorotlenku potasu i ekstrakcji witaminy D₃ n-Rozpuszczalnik usuwano przez odparowanie, а heksanem. pozostałość rozpuszczano w etanolu i w razie konieczności rozcieńczano do wymaganego Zawartość witaminv D_3 oznaczano metoda wysokosprawnej steżenia. chromatografii cieczowej z fazą odwróconą (RP-HPLC) przy wykorzystaniu detektora DAD. Do badań odważano próbkę analityczną o masie od 2 g do 25 g próbki w zależności od zawartości witaminy D3 w paszy i umieszczono w kolbie Erlenmayera. Do kolby dodano 80 ml etanolu, 20 ml wody destylowanej, 150 mg kwasu askorbinowego. Kolbe zamykano chłodnica i umieszczano w łaźni wodnej. Ogrzewano do wrzenia i pozwolono na skraplanie się kondensatu w chłodnicy przez 5 minut. Następnie przenoszono ilościowo zmydlony roztwór do rozdzielacza przy użyciu 100 ml wody destylowanej. Spłukiwano kolbe po zmydlaniu kolejno 10 ml etanolu i 100 ml n-heksanu. Po rozdzieleniu faz przenoszono faze n-heksanu do drugiego rozdzielacza. Powtarzano ekstrakcje dwukrotnie, używajac po 50 ml n-heksanu. Połączone ekstrakty n-heksanu przemywano wodą destylowaną do odczynu obojetnego wobec fenoloftaleiny, ostrożnie mieszajac (aby zapobiec powstawaniu emulsji). W celu usunięcia pozostałości suspensji wodnej przesączono przemyty ekstrakt przez bezwodny siarczan sodu, umieszczony na sączku bibułowym, do kolby miarowej o pojemności 200 ml zawierającej około 0,2 g przeciwutleniacza BHT. Pobrano pipetą znaną objętość roztworu do kolby gruszkowej lub kolby Erlenmeyera. Odparowano rozpuszczalnik do sucha w odparowywaczu próżniowym na łaźni wodnej w temperaturze nie wyższej niż 40°C i rozpuszczano w znanej ilości etanolu. Stężenie witaminy D₃ w otrzymanym roztworze powinno zawierać się w zakresie krzywej kalibracyjnej, tj. w przedziale od 1 do 12 µg cholekalcyferolu w mililitrze etanolowego roztworu Supernatant dozowano na kolumne HPLC po przesączeniu przez filtr strzykawkowy 0,2 µm. Witamine D₃ oznaczano metodą HPLC z fazą odwróconą (Nucleosil C18, 4,6 x 250 mm, 5 µm) i detekcja spektrofotometryczna w zakresie widma, UV przy 264 nm.

Witamina D_3 jest wrażliwa na światło i utlenianie. Zaleca sie, aby wszystkie czynności były przeprowadzane bez dostępu światła (stosowanie szkła oranżowego lub szkła zabezpieczonego folia aluminiowa) i tlenu (płukanie strumieniem azotu). Zaleca sie, aby podczas zmydlania powietrze znad cieczy było zastapione azotem. W celu sprawdzenia metody badaniom poddano premiks i preparat witaminowy. Badania sprawdzające objęły następujące parametry walidacyjne: granice oznaczalności LOQ i górny zakres metody, precyzję, stopień odzysku i niepewność pomiaru. Jako wzorzec stosowano cholekalcyferol o stopniu czystości powyżej 98% (Sigma). LOQ obliczono na podstawie krzywej kalibracyjnej przyjmując najniższe stężenie równe połowie stężenia roztworu kalibracyjnego pierwszego punktu na krzywej kalibracyjnej (0,5 µg/ml). Precyzję metody określono w warunkach powtarzalności i odtwarzalności wewnatrzlaboratoryjnej na podstawie badania rozstępu pomiędzy powtórzeniami, zgodnie z Raportem Technicznym Nordtest TR 537 2008 [2]. Niepewność rozszerzona (k=2) oszacowano metoda modelowa wg GUM [1] i sprawdzono stosujac równanie Horwitza: RSD_{R} (%) = 2C^{-0.15}, gdzie C oznacza stężenie wyrażone jako niemianowany współczynnik masy [3,4]. Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej, zgodnie z aktualnymi wymaganiami w zakresie walidacji metod badawczych.

Wyniki: Parametry walidacyjne oznaczania witaminy D_3 metodą HPLC z detekcją spektrofotometryczną w premiksie i w preparacie przedstawiono w Tabeli 1.

Badany materiał	Parametr walidacji	Wartość	
	Granica oznaczalności	200000 IU/kg	
Premiks paszowy	Powtarzalność	3,40%	
(400000 IU/kg = 10 mg/kg)	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	3,40%	
	Stopień odzysku	98,4%	
Preparat paszowy (50000000 IU/kg = 12,5 g/kg)	Granica oznaczalności	200000 IU/kg	
	Powtarzalność	0,65%	
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	0,82%	
	Stopień odzysku	99,7%	

Tabela 1. Wybrane parametry walidacyjne oznaczania witaminy D₃ metodą HPLC.

Granica oznaczalności LOO metody wyniosła 200000 IU/kg. Metode sprawdzono w zakresie od 400000 IU/kg do 500000000 IU/kg deklarowanych zawartości witaminy D_3 w premiksie i preparacie. Deklarowana zawartość witaminy D_3 w preparacie równą 500000000 IU/kg przyjęto jako górny zakres metody. Powtarzalność wyniosła 3,40% w przypadku premiksu i 0,65% w przypadku preparatu, potwierdzając wysoką precyzję metody. Na podobnym poziomie kształtowała się odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna, która w przypadku premiksu i preparatu wyniosła odpowiednio 3,40% i 0,82%. Metoda HPLC charakteryzowała się wysokim stopniem odzysku, który w przypadku premiksu wyniósł 98,4% natomiast w przypadku preparatu 99,7%. Niepewność rozszerzona pomiaru obliczona metodą modelową wg GUM na podstawie budżetu niepewności wyniosła 17% w przypadku premiksu. W przypadku preparatu niepewność rozszerzona była nieco niższa i wyniosła 15%. Dla porównania niepewność rozszerzona obliczona z wzoru Horwitza wyniosła od 6.9% (preparat) do 22.6% (premiks), średnio 14,8%. Wartość ta była zbliżona do uśrednionej niepewności pomiaru obliczonej metoda modelowa (16%) (Tabela 2). Uzyskano granice

oznaczalności metody HPLC na poziomie 200000 IU/kg. Pozwala to na badanie premiksów paszowych, dodawanych zwykle w ilości 0,5% do mieszanek paszowych, praktycznie dla wszystkich gatunków zwierząt w których zawartość witaminy D_3 wynosi zwykle powyżej 200000 IU/kg. Wg Manz'a i Philipp'a, cyt. za [5], bez uprzedniej kolekcji eluatu witaminy D_3 metodą chromatografii preparatywnej nie można oznaczać tej witaminy przy zawartości w paszy poniżej 100000 IU/kg.

Tabela 2. Niepewność rozszerzona	oszacowana metodą modelową w	vg GUM i obliczona z wzoru
	Horwitza.	

Wyszczególnienie	Premiks paszowy	Preparat witaminy D ₃	
Zawartość deklarowana, IU/kg	400000 50000000		
Zawartość oznaczona, IU/kg	389793	433313200	
Zawartość oznaczona, mg/kg*	9,74	10830	
RSD_{R} (%)	11,3	3,44	
U (%) wg Horwitza [4]	22,6	6,88	
U (%) wg GUM [1]	17	15	
* w przeliczeniu na cholekalcyferol; jednostka międzynarodowa odpowiada			
$0,025 \ \mu g$ cholekalcyferolu (1 IU = $0,025 \ \mu g$)			

Wyniki przeprowadzonej walidacji potwierdzają tę tezę, przy czym uzyskane parametry precyzji (3,4%) były korzystniejsze niż podane przez cytowanych autorów. Wydaje się, że możliwe byłoby obniżenie granicy oznaczalności LOQ prezentowanej metody do 100000 IU/kg, co umożliwiłoby badanie witaminy D_3 w mieszankach paszowych uzupełniających (tzw. premiksy farmerskie) dodawanych do mieszanek paszowych w ilości 1%.

Wnioski: Określono wybrane parametry walidacyjne oznaczania witaminy D_3 metodą HPLC z detekcją spektrofotometryczną. Uzyskane parametry okazały się dostosowane do celu badań i mieściły się w zakresach dopuszczalnych tolerancji analitycznych [7]. Badanie zawartości witaminy D_3 w paszach jest istotne z uwagi na aktualne wymagania w zakresie etykietowania produktów paszowych. Sprawdzona metoda może być wykorzystana w badaniach urzędowych pasz po wdrożeniu przez laboratoria upoważnione do prowadzenia takich badań (laboratoria Zakładów Higieny Weterynaryjnej). Proponowana metoda może być wykorzystana do kontroli wewnętrznej prowadzonej przez producentów pasz w zakresie poprawności etykietowania witaminy D_3 w premiksach i preparatach paszowych i badan trwałości tej witaminy w czasie przechowywania produktów.

Literatura:

1. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) (1993) ISO Geneva; also JCMG 100 http://www.bipm.org/en/publications/guides/ gum.

^{2.} Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest TR 537, Version 3, 2008.

^{3.} W. Horwitz (Ed.), Official Methods of Analysis of AOAC International, 17th Edition. AOAC International, Gaithersburg, Maryland 2000.

^{4.} W. Horwitz, R. Albert, The Horwitz Ratio (HorRat), A useful index of method performance with respect to precision, J AOAC Intern., 89 (2006) 1095.

^{5.} H.E. Keller, Analytical Methods for Vitamins and Carotenoids in Feed. Hoffmann – La Roche & Co. AG, Basel 1988.

6. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

7. Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU Food and Feed legislation. SANCO, 2005.

8. Rozporządzenie PEiR (WE) nr 1831/2003 w sprawie dodatków paszowych - Dz. Urz. UE L 268/29 z 18.10.2003.

9. Rozporządzenie Komisji (WE) 152/2009 ustanawiające metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz - Dz. Urz. UE L 54/1 z 26.2.2009.

10. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/1492 dotyczące stosowania cholekalcyferolu jako dodatku paszowego dla zwierząt – Dz. Urz. UE L 216/19 z 22.8.2017

11. Rozporządzenie Komisji (UE) 2019/849 w odniesieniu do maksymalnej zawartości cholekalcyferolu (witaminy D3) w paszy dla łososiowatych Dz. Urz. UE L139/4 z 27.5.2019.

BADANIE ZAWARTOŚCI FOSFORU W ROŚLINNYCH MATERIAŁACH PASZOWYCH TECHNIKĄ SPEKTROMETRII ODBICIOWEJ W BLISKIEJ PODCZERWIENI (NIRS)

S. WALCZYŃSKI, W. KOROL, Instytut Zootechniki - Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej, Krajowe Laboratorium Pasz, Ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzono badania fosforu w próbkach roślinnych materiałów paszowych metoda referencyjna oraz analizatorem NIRS (InfraXact 7500 – FOSS) pracujacym w zakresie długości fali 570-1843 nm. Otrzymano charakterystyczne przebiegi widmowe, które posłużyły do opracowania kalibracji (ustalenia korelacji z wynikami standardowych metod chemicznych) za pomoca oprogramowania WinISI (Foss). Wykonano badania sprawdzające kalibracje, a wyniki poddano analizie statystycznej. Obliczono parametry walidacyjne zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 12099:2012. Zakres zawartości fosforu w próbkach zbioru kalibracvinego zawierał sie od 1.58 g/kg do 15.0 g/kg. Standardowy bład kalibracji wyniósł SEC = 0,599, a kwadrat współczynnika korelacji wielokrotnej wartości przewidywanych i odniesienia RSO - 0.967, przy obciążeniu na poziomie – 0.161. Otrzymaną kalibrację uznano za odpowiednią do stosowania w laboratorium kwadrat współczynnika korelacji wielokrotnej wartości przewidywanych i odniesienia RSO wyrażony w procentach wyniósł 97,6 %. Poddana walidacji kalibracja wymaga jednak ciągłego uzupełniania o nowe próbki w celu zwiększenia odporności.

Wprowadzenie: Zasada pomiarów w zakresie bliskiej podczerwieni (NIRS) polega na naświetleniu próbki promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie od 770 2500 nm. Pozwala określić poziom zwiazków zawierających nm do charakterystyczne grupy funkcyjne, takie jak takie jak CH-, OH-, NH- i polega na absorpcji promieniowania, które wzbudza drgania wiazań chemicznych w zwiazkach [1,2]. Drgania modyfikuja sygnał wyjściowy, przez co sygnał docierający do detektora niesie informacje o wszystkich związkach chemicznych w próbce. Ponieważ każdy typ wiązania ma inny punkt charakterystyczny, oprogramowanie urządzenia pozwala na identyfikację poszczególnych związków i ich ocene ilościowa. Oprogramowanie porównuje widmo badanej próbki z modelem matematycznym powstałym w czasie kalibracji i na tej podstawie oblicza parametry próbki. Kalibracja aparatury NIR polega na zebraniu widm próbek o parametrach określonych metodami referencyjnymi i przypisaniu im odpowiedniej wartości. Dalszy etap to wykonanie obróbki matematycznej widm w celu ustalenia korelacji widma z wprowadzonymi danymi [3-10]. Dla aparatów InfraXactTM 7500 stosowany jest program kalibracyjny WinISI optymalizujący tworzone kalibracje na bazie zebranych danych wejściowych. Umożliwia także późniejsze dodawanie danych widmowych i referencyjnych, w celu doskonalenia istniejących kalibracji i powiększania ich odporności. Ciągłe poszerzanie bazy danych zwieksza precyzje pomiarów i przyczynia się do zwiekszania zarówno

zakresu pomiarowego, jak i włączania nowych rodzajów próbek pasz [7]. Powiększająca się i ciągle uzupełniana obecna baza kalibracji aparatu NIRS pozwala na dokładną analizę w paszach takich parametrów jak: wilgotność, białko, włókno, tłuszcz, popiół, skrobia oraz energia metaboliczna pasz dla drobiu [6]. Przeprowadzone badania umożliwiły rozszerzenie zakresu pomiarowego o nowy parametr – fosfor. Jego niedobór negatywnie oddziałuje na łaknienie, wzrost zwierząt, mineralizację skorupy, a głównie intensywność metabolizmu i reprodukcję zwierząt. Nieprawidłowy stosunek Ca:P może utrudniać wchłanianie wapnia [5]. Fosfor występuje w roślinach głównie w postaci fitynianów. Absorpcja promieniowania powoduje wzbudzenie drgań wiązań fitynianów i umożliwia nowe zastosowanie zaawansowanej metody analitycznej do analizy zawartości fosforu w roślinnych materiałach paszowych. Takiej możliwości nie ma w przypadku innych makroelementów [1,2].

Celem pracy było opracowanie kalibracji umożliwiającej badanie (przewidywanie) zawartości fosforu w wybranych roślinnych materiałach paszowych.

Część eksperymentalna: W przeprowadzonych wstępnych badaniach (pierwszy etap) z wykorzystaniem różnych sposobów statystycznej obróbki danych zbioru kalibracyjnego wykorzystano 162 próbki materiałów paszowych takich jak: pszenica, pszenżyto, jęczmień, owies, żyto, pszenmix (zarodki pszenne), otręby pszenne, rzepak (nasiona), kukurydza, DDGS, makuch sojowy, śruta sojowa słonecznikowa poekstrakcvina, poekstrakcvina. śruta śruta rzepakowa poekstrakcyjna, wysłodki buraczane. Każdą próbkę skanowano w aparacie InfraXactTM 7500 pracujacym w zakresie widmowym od 570 nm do 1848 nm w dwóch powtórzeniach. Jednocześnie wykonano badania zawartości fosforu metoda spektrofotometryczna według rozporzadzenia 152/2009 [8], które posłużyły do ustalenia korelacji z widmami NIRS. Wykonano ocenę statystyczną wyników i stworzono odpowiednia kalibracje zgodnie z norma PN-EN ISO 12099 za pomoca programu WinISI firmy FOSS. Program ten wykorzystuje technikę kalibracyjną PCA, czyli metodę głównych składowych. Jest to forma kompresji danych opierajaca sie, dla zdefiniowanego zbioru próbek, wyłacznie na transformacji danych x (spektralnych) i wyznaczająca główne składowe zgodnie z zasada, że każda PC (główna składowa) wyjaśnia zawsze możliwie największą część zmienności i jest nieskorelowana z żadna inna PC. W drugim etapie właczono do istniejącej już kalibracji kolejny zbiór kalibracyjny składający się z 141 próbek materiałów paszowych. Powiększanie zbiorów kalibracyjnych sprzyja zwiększeniu jej odporności. Podobnie jak w badaniach wstępnych określono zawartość fosforu metodą spektrofotometryczną i dodatkowo wykonano analizę wilgotności metodą wagosuszarkowa. Ocena statystyczna wszystkich, ponad 300, wyników została przeprowadzona za pomocą programu WinISI.

W każdym etapie obliczano parametry statystyczne wg normy PN-EN ISO 12099:

SEP - standardowy błąd przewidywania,

SEP_(C) – standardowy błąd przewidywania skorygowany na obciążenie,

SEC – standardowy błąd kalibracji,

SECV – standardowy błąd kalibracji krzyżowej,

RMSEP – średni kwadratowy błąd przewidywania,

RSQ – kwadrat wsp. korelacji wielokrotnej wartości przewidywanych i odniesienia, BIAS – obciążenie, błąd systematyczny.

Po zakończeniu walidacji w drugim etapie aktualizacja kalibracji została zainstalowana w aparatach InfraXactTM7500 pracujących w sieci IZ-PIB. W obu przypadkach po przeprowadzeniu wstępnych analiz statystycznych i odrzuceniu próbek odstających, próbki rozdzielano na zbiór kalibracyjny i walidacyjny. Następnie przeprowadzano obróbkę statystyczną za pomocą modułu kalibracyjnego WinISI (FOSS) [9].

Wyniki: Przeprowadzono badania mające na celu sporządzania kalibracji przewidywania fosforu z wykorzystaniem różnych sposobów statystycznej obróbki danych. Przeskanowano w dwóch powtórzeniach na dużej kuwecie aparatem InfraXactTM7500 162 (I etap) i 141 (II etap) próbek materiałów paszowych. Wyniki oznaczeń fosforu całkowitego metoda referencyjna zawierały się w przedziale od 0.71 g/kg do 15.0 g/kg. Za pomoca programu WinISI (FOSS) przeprowadzono kalibracje, dopasowując przebiegi widmowe skanowanych próbek do przypisanych im wartości fosforu. Podczas prac odrzucono w I etapie 7 próbek, a w drugim etapie 15. Były to wysłodki buraczane, pszenmix, makuch sojowy, śruta sojowa, DDGS, rzepak. Wysłodki buraczane charakteryzowały sie widmem, które wyraźnie odbiegało od reszty widm w zbiorze kalibracyjnym. W przypadku pszenmixu i makuchu sojowego zbiór danych zawierał po jednej próbce, bez możliwości ich włączenia. Wymagane są kolejne analizy i dołączanie próbek do zbioru. Próbki po odrzuceniu przypadków odstających dzielono na zbiór kalibracyjny i walidacyjny. Na rys.1 przedstawiono wykres punktowy końcowego zestawu kalibracyjnego zawierającego łącznie 281 próbek. Włączenie kolejnych próbek w drugim etapie rozszerzyło stosowanie kalibracji w dolnym zakresie do 1,58 g/kg, przy zachowaniu górnej granicy na poziomie 15,0 g/kg. Jednocześnie uległ zmniejszeniu standardowy błąd kalibracji do wartości 0,599. Inne parametry uległy nieznacznemu pogorszeniu, np. RSO z 0.971 % do 0.967 %, czy BIAS z -0.078 do Powiekszanie zbioru kalibracyjnego czasami powoduje obniżenie 0.161 parametrów jakościowych. Jednak równocześnie następuje wzrost odporności kalibracji.



Rys.1. Wykres punktowy zestawu kalibracyjnego po II etapie – 281 próbek.

Kolejny etap to walidacja kalibracji przeprowadzona na zbiorze 72 próbek (rys.2). Niektóre parametry jakościowe walidacji kalibracji drugiego etapu uległy nieznacznemu obniżeniu, jak np. standardowy błąd kalibracji krzyżowej z 0,617 na 0,727, RSQ z 0,972 na 0,956. Średnia wartość globalnego h zmniejszyła się do 0,837, średnia wartość lokalnego h osiągnęła poziom 0,006. Uzyskane wartości potwierdziły wysoką jakość przeprowadzonych działań.



Rys. 2. Wykres punktowy zestawu walidacyjnego po II etapie - 72 próbki.

Opracowana kalibracja wymaga ciągłego sprawdzania poprzez walidację na niezależnych zbiorach próbek nie włączonych do głównego zbioru kalibracyjnego. Przeprowadzono taką walidację na 42 próbkach składających się w większości z kukurydzy (10), jęczmienia (11), pszenżyta (15), oraz owsa, śruty rzepakowej i drożdży paszowych (Tabela 1). Przewidziano późniejsze dołączenie tych próbek do istniejącej kalibracji. Walidacja została przeprowadzona w węższym zakresie pomiarowym niż poprzednie. Średnia wyników to 3,456 g/kg wobec 6,496 g/kg z ostatniej walidacji. Uzyskano mniejsze wartości błędów przewidywania SEP oraz SEP_(C) w porównaniu do walidacji kalibracji po drugim etapie na 281 próbkach. Nieznacznemu zmniejszeniu uległ parametr RSQ – 0,914 zachowując jednak wysoką wartość dopasowania krzywej.

Tabela 1. Parametry statystyczne opisujące walidację kalibracji na zbiorze 42 próbek.

Składnik	Średnia	SEP	SEP(C)	Nachylenie	RSQ	Śr.GH	Śr.LH
Fosfor	3,456	0,698	0,668	10,894	0,914	1,165	0,546

Wnioski: W wyniku przeprowadzonych prac opracowano kalibrację NIR na zawartość fosforu całkowitego o wysokim współczynniku RSQ, który po II etapie na 281 próbkach wyniósł 0,967. Zakres stosowania zawiera się w granicach 1,58 g/kg do 15,0 g/kg, przy obciążeniu BIAS = 0,161 i SEC = 0,599. Zaleca się sprawdzanie poprawności działania kalibracji na nowych niezależnych próbkach testowych, które następnie mogą być włączane do podstawowego zbioru kalibracyjnego. Badania powinny być kontynuowane w celu poszerzania zbioru kalibracyjnego, zarówno przez istniejące rodzaje próbek, jak również poprzez ocenę

możliwości włączania do bazy danych próbek niespecyficznych, które obecnie obiegają widmowo od reszty zbioru.

Literatura:

1. R. Aureli, Use of near infrared spectroscopy to predict phytate P, total P and crude protein of common poultry feed ingredients. XIV European Poultry Conference, Stavanger, Norway 2014.

2. R. Aureli, Poultry Science, 96 (2017) 160.

D.A. Burns, E.W. Ciurczak, Handbook of near-infrared analysis. Third edition. CRC Press. USA 2008.
 European standard PN-EN ISO 12099:2012. Pasze, ziarno zbóż i produkty przemiału - Wytyczne stosowania spektrometrii bliskiej podczerwieni.

5. D. Jamroz, Żywienie zwierząt i paszoznawstwo, PWN, Warszawa 2004.

6. M. Kolbuszewski, Hodowca Drobiu, 2 (2009) 50.

7. T. Nilsson, M.T. Mygind, WinISI basic calibration Training. Materiały szkoleniowe firmy Foss, Dania 2016.

8. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 z dnia 27.01.2009 r. zał. III P

9. M. Socjusz, Zawartość fosforu ogólnego w surowcach paszowych. Raport kalibracyjny, Foss Polska, 2016, 1.

10. P. Worsz, Zastosowanie spektroskopii bliskiej podczerwieni i klasycznej podczerwieni w analizie jakościowej i ilościowej surowców w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, Rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny- Politechnika Gdańska 2012.

WYKORZYSTANIE METOD WOLTAMPEROMETRYCZNYCH I ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO BADANIA KINETYKI I MECHANIZMU ELEKTRODOWEGO DEPOLARYZATORA W OBECNOŚCI TIOCYTOZYNY

A. NOSAL-WIERCIŃSKA, **M. MARTYNA**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Badania wykonane przy użyciu technik woltamperometrycznych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wskazały na możliwość zastosowana elektrody z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE) do studiowania procesów elektrodowych w warunkach "cap-pair". 2-tiocytozyna katalizuje wieloetapowy proces elektroredukcji jonów Bi(III). Wykazano, że w mechanizmie procesu elektrodowego biorą udział aktywne kompleksy Bi-(RS-Hg), usytuowane w warstwie adsorpcyjnej.

Wprowadzenie: Dotychczas efekt "cap-pair" był studiowany wyłącznie na kroplowych elektrodach rteciowych, zarówno ciekłych jak i stacjonarnych ze względu na doskonałą powtarzalność i odtwarzalność ich powierzchni, a także łatwość regeneracji przed kolejnym pomiarem w precyzyjnie kontrolowanym czasie [1]. Zastosowanie elektrody z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE) do studiowania procesów elektrodowych w warunkach "cap pair" to doskonała alternatywa dla kroplowej elektrody rteciowej, gdyż gwarantuje ona podobne do HMDE parametry jakościowe i użytkowe. Takie podejście dobrze wpisuje się także w aktualny nurt zielonej chemii. Potwierdzono katalityczny wpływ 2-tiocytozyny (TC) na proces elektroredukcji jonów Bi(III) w aspekcie efektu ...cap pair". Syntetyczna pochodna 2-tiocytozyny w związku z wykazana antyleukemiczna aktywnością jest stosowana jako lek w chemioterapii, głównie w białaczkach szpikowych [2]. Choroby nowotworowe sa trudne do diagnozowania i leczenia. Istnieje zatem konieczność badania mechanizmów działania leków oraz poszukiwania nowych, wysoce wydajnych i dokładnych metod oznaczania poziomu leku zawartego w organizmie. Stosowane metody elektrochemiczne takie jak: polarografia stałoprądowa DC, woltamperometria cykliczna CV i technika fali prostokatnej SWV oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancji faradajowskiej pozwoliły na wyznaczenie parametrów kinetycznych, które to wskazały na wielkość efektu katalitycznego badanego leku.

Część eksperymentalna: Badania zarówno woltamperometryczne jak i impedancyjne wykonywano z użyciem potencjostatu - galwanostatu μAutolab typu III/ GpES wersja 4.9 (EcoChemie B. V., Utrecht, Holandia) oraz programowalnego statywu elektrodowego M165D (Mtm Anko, Kraków, Polska). Stosowano klasyczny układ trójelektrodowy złożony z: elektrody roboczej, elektrody z cyklicznie odnawialnego filmu ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFE), elektrody porównawczej (chlorkosrebrowej (Ag/AgCl)) oraz elektrody pomocniczej

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości

(drutu platynowego). Do przygotowania roztworów użytych w badaniach wykorzystano następujące odczynniki cz. d. a.: Bi(NO₃)₃·5H₂O (Fluka), NaClO₄ (Fluka), HClO₄ (Fluka), 2-tiocytozynę (Fluka). Powierzchnię elektrody R-AgLAFE (rys.1) zobrazowano wykorzystując w tym celu mikroskop optyczny Nikon Eclipse MA200 z obiektywem "Nikon Lu Plan Fluor 10x/0,30A" z włączonym filtrem polaryzacyjnym "MA2-PA". Rysunek 1 jednoznacznie wskazuje, że ciekły przesycony (1% mas.) amalgamat srebra tworzy cienki film na powierzchni srebrnego podłoża (drutu) bez destrukcji jego tekstury. Widoczne niewielkie nieciągłości filmu spowodowane jego niską wytrzymałością mechaniczną, mogły się pojawić w trakcie przygotowania elektrody do zdjęć, natomiast nie zauważono ich wpływu na przebieg i powtarzalność rejestrowanych woltamperogramów.



Rys.1. Powierzchnia elektrody Hg(Ag)FE zobrazowana za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 z obiektywem "Nikon Lu Plan Fluor 10x/0,30A".

Badania mechanizmu procesu elektrodowego wiązały się z koniecznością wyznaczenia parametrów kinetycznych takich, jak: współczynniki przejścia katodowego (α), stałe szybkości procesu elektroredukcji depolaryzatora (k_s).

Wyniki: Na rys. 2 wskazano zależności otrzymane z pomiarów SWV i DC, które to pozwalają na jakościową ocenę wpływu 2-tiocytozyny na szybkość procesu elektrodowego.



Rys.2. Piki SWV elektroredukcji 1·10⁻³ mol·dm⁻³ Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ chloranach(VII) oraz w obecności wybranych stężeń 2-tiocytozyny.

Zarówno wprowadzenie tiocytozyny do roztworu 1 mol·dm⁻³ chloranu(VII) zawierającego 1·10⁻³ mol·dm⁻³ Bi(III) jak i wzrost jej stężenia do 1·10⁻³ mol·dm⁻³ powoduje wzrost prądu piku SWV elektroredukcji jonów Bi(III) i jednoczesne zmniejszenie się szerokości piku w połowie jego wysokości. Świadczy to o wzroście odwracalności elektroredukcji jonów Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ chloranach(VII) w obecności 2-tiocytozyny [3]. Potwierdzeniem opisanego wyżej wpływu 2tiocytozyny na kinetykę analizowanego procesu elektrodowego jest zmniejszenie odległości ΔE_{a-k} pomiędzy położeniem pików anodowego i katodowego na woltamperogramach CV w porównaniu do odległości ΔE_{a-k} uzyskanych dla samego Bi (rys.3) [3].



Rys.3. Cykliczne krzywe woltamperometryczne CV elektroredukcji $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jonów Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ chloranach(VII) oraz w obecności wybranych stężeń 2-tiocytozyny, szybkość polaryzacji elektrody v = 50 mV·s⁻¹.

Niewielkie zmiany $\Delta E_{a\cdot k}$ wraz ze zmianą szybkości polaryzacji wskazują, że etapem kontrolującym szybkość procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności TC jest reakcja chemiczna tworzenia się kompleksów aktywnych na powierzchni elektrody [3]. Jak wynika z literatury [4] reaktywna elektrochemicznie 2-tiocytozyna ulega reakcji elektroutleniania rtęci:

 $R-SH(sol.) + Hg \rightarrow RS-Hg(ads.) + e^{-} + H^{+}$

Mechanizm ten jest słuszny również w przypadku stosowania elektrod amalgamatowych wytwarzanych z różnych metali, które podobnie jak HMDE charakteryzują się idealnie gładką i łatwo odnawialną powierzchnią [4]. Mówiąc więc o tworzących się kompleksach aktywnych należy wskazać na kompleks typu Bi – (RS – Hg). Z widm impedancyjnych zdjętych przy potencjałach formalnych (rys.4) wynika, że wprowadzenie substancji organicznej do elektrolitu podstawowego zmniejsza wartości oporności związanej z przeniesieniem ładunku. Stanowi to kolejny dowód na przyspieszające działanie 2-tiocytozyny na proces elektroredukcji jonów Bi(III) w chloranach(VII). Wyznaczone parametry kinetyczne (współczynniki przejścia α oraz standardowe stałe szybkości k_s) w oparciu o krzywe woltamperometrii cyklicznej CV wskazały ilościowo na efekt katalityczny 2tiocytozyny oraz zmiany jego wielkości w związku z zmianą stężenia TC (Tabela 1).



Rys.4. Widma impedancyjne elektroredukcji 1·10⁻³ mol·dm⁻³ Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ chloranach(VII) (●) oraz w obecności 1·10⁻⁴ mol·dm⁻³ 2-tiocytozyny (●); 3·10⁻⁴ mol·dm⁻³ 2-tiocytozyny (●); 5·10⁻⁴ mol·dm⁻³ 2-tiocytozyny (●).

Tabela 1. Wartości: współczynników przejścia katodowego α oraz standardowych stałych szybkości k_s elektroredukcji 1·10⁻³ Bi(III) w 1 mol·dm⁻³ chloranach(VII) i w obecności wybranych stężeń 2-tiocytozyny.

$10^{3}C_{Bi(III)}+10^{5}C_{TC}$	α	$10^4 k_s [{\rm cm}\cdot{\rm s}^{-1}]$	
[mol·dm ⁻³]		CV	EIS
0,00	0,23	0,35	0,40
0,10	0,27	3,27	3,69
0,30	0,31	5,67	4,75
0,50	0,36	6,83	6,89
1,00	0,38	8,00	8,86
3,00	0,41	9,44	9,99
5,00	0,47	10,32	11,08
100	0,49	12,00	14,00

Wnioski: Uzyskane rezultaty badań mechanizmu i kinetyki efektu "cap - pair" z użyciem czujnika R-AgLAFE potwierdziły przypuszczenia, że jest on atrakcyjną alternatywa dla HMDEs. Przeprowadzone badania wskazuja na możliwość istotnego obniżenia progu detekcii zwiększenia precvzii dokładności i i woltamperometrycznych oznaczeń wielu depolaryzatorów substancji oraz organicznych w różnorodnych środowiskach.

Literatura:

- 1. G. Dalmata, Electroanalysis, 17 (2005) 789.

- C. Danhata, Electroanalysis, 17 (2003) 789.
 S. Shahrokhian, M. Amiri, J. Solid. State Electrochem., 11 (2007) 1133.
 A. Nosal-Wiercińska, Electroanalysis, 26 (2014) 1013.
 B. Josypčuk, M. Fojta, O. Yosypchuk, J. Electroanal. Chem. 694 (2013) 84.

BADANIE KINETYKI ELEKTROREDUKCJI JONÓW CYNKU W OBECNOŚCI CYTYDYNY

D. SIEŃKO, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przy zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej oraz innych metod elektrochemicznych wykazano odwracalny charakter elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w 0,5 mol/dm³ roztworze octanu sodu o pH 7,3 z dodatkiem cytydyny. Ponadto udowodniono katalizujący wpływ cytydyny na analizowany proces elektrodowy.

Wprowadzenie: Cytydyna jest naturalnym związkiem organicznym bedacym elementem budulcowym kwasów rybonukleinowego i deoksyrybonukleinowego obok innych nukleozydów takich jak adenozyna, guanozyna, urydyna i tymidyna. Należy do nukleozydów pirydyminowych. Funkcje elektrolitu podstawowego pełnił 0,5 mol/dm³ roztwór octanu sodu o pH 7,3 wybrany w celu przebadania wpływu cvtvdvnv w warunkach zbliżonych do fizjologicznych (w przestrzeni wewnatrzkomórkowej ustroju pH wynosi ok. 7, natomiast w przestrzeni zewnątrzkomórkowej 7,45). Wyznaczając parametry kinetyczne analizowanego procesu elektrodowego określono szybkość elektrowydzielania cynku na rteci w zależności od steżenia cytydyny. Uzyskane w wyniku pomiarów wyniki moga być pomocne w określeniu wpływu cytydyny na procesy biochemiczne w organizmie ludzkim.

Część eksperymentalna: Pomiary prowadzone były w termostatowanym naczynku, w trójelektrodowym układzie: pracująca elektroda rtęciowa z kontrolowaną powierzchnia kropli (CGMDE), która była używana jako kapiaca (DME) lub elektroda wiszaca (HMDE), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym KCl (elektroda odniesienia) i drut platynowy (elektroda pomocnicza). W prowadzonych badaniach wykorzystano analizator elektrochemiczny µAutolab firmy Eco Chemie (Holandia). Pomiary wykonywano w temperaturze 298 K. Elektrolitem podstawowym był 0,5 mol/dm³ CH₃COONa (producent Chempur) o pH=7,3. Role depolaryzatora pełniły jony cynku (producent Aldrich), których stężenie wynosiło 5,0^{-10⁻³} mol/dm³. Substancją zmieniającą kinetykę rozpatrywanej reakcji elektrodowej była cytydyna (producent Sigma-Aldrich).Wykorzystywane do badań roztwory przygotowano bezpośrednio przed pomiarem ze świeżo demineralizowanej, w systemie Merck Milipore, wody. Do odtleniania roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą demineralizowaną. Czas odtlenianych roztworów nie był krótszy niż 15 minut. Pomiary prowadzono wykorzystując woltamperometrie fali prostokatnej SWV, woltamperometrie cykliczną CV, polarografie stałoprądowa DC oraz elektrochemiczna spektroskopie impedancyjna EIS.

Wyniki: Uzyskane woltamperogramy SWV świadczą o wyraźnym wpływie stężenia cytydyny na elektroredukcję jonów Zn^{2+} na elektrodzie rtęciowej (rys.1).



Rys.1. Krzywe woltamperometrii fali prostokątnej dla jonów cynku w 0,5 mol/dm⁻³ CH₃COONa o pH 7,3 w nieobecności cytydyny (0) oraz z dodatkiem cytydyny o stężeniach podanych w legendzie.

Ze wzrostem stężenia cytydyny wysokości pików rosną, co wskazuje na jej katalizujący wpływ na szybkość badanego procesu elektrodowego. Taka jakościowa ocena wpływu cytydyny ma swoje uzasadnienie również w wynikach otrzymanych z krzywych CV.



Rys.2. Krzywe woltamperometrii cyklicznej dla jonów cynku w 0,5 mol/dm³ CH₃COONa o pH 7,3 w nieobecności cytydyny oraz z dodatkiem cytydyny o wybranych stężeniach podanych w legendzie.

Wyznaczone na ich podstawie zmniejszenie różnicy między wartościami potencjałów pików anodowego i katodowego, ze wzrostem stężenia cytydyny świadczy o wzroście odwracalności badanej reakcji oraz przyspieszeniu reakcji elektrodowej przez adsorbującą się na powierzchni elektrody cytydynę (Tabela 1).

Tabela 1. Wartości różnicy między potencjałami pików katodowego i anodowego ΔE uzyskanych z woltamperogramów CV, potencjałów formalnych $E^0_{\ t}$, współczynników dyfuzji D_{ox} , oraz standardowej stałej szybkości k_s elektroredukcji jonów Zn²⁺ w 0,5 mol/dm³ CH₃COONa o pH 7,3 w funkcji stężenia cytydyny.

C _{cytydyny} [mol/dm ³]	ΔE [V]	$-E_{\rm f}^0$ [V]	D _{ox} [cm ² /s]	k _s [cm/s]
0	0,071	0,9854	5,09.10-6	4,42.10-3
1,0.10-4	0,065	0,9844	5,11.10-6	5,03.10-3
5,0.10-4	0,063	0,9844	5,12.10-6	5,69.10-3
1,0.10-3	0,060	0,9837	5,32.10-6	6,49 ⁻ 10 ⁻³
5,0 ⁻¹⁰⁻³	0,059	0,9828	5,41.10-6	7,18.10-3
1,0.10-2	0,062	0,9853	5,06.10-6	6,56 ⁻ 10 ⁻³

W oparciu o woltamperogramy CV i pomiary współczynników dyfuzji jonów cynku w badanych układach metodą polarografii stałoprądowej, zostały wyznaczone wartości potencjałów formalnych chrakteryzujące elektroredukcję Zn^{2+} we wszystkich badanych układach. W roztworze octanu sodu o pH 7,3 cząsteczki cytydyny przy atomie azotu w grupie –NH₂ posiadają wolną parę elektronową. Z tego względu mogą tworzyć nietrwałe kompleksy aktywne z jonami cynku ułatwiając przeniesienie ładunku i przyspieszając proces ich redukcji na powierzchni elektrody zgodnie z "efektem cap-pair" [1]. Brak znaczących zmian wartości potencjału formalnego E^0_f ze wzrostem stężenia cytydyny świadczy o tym, że w analizowanych roztworach nie powstają trwałe kompleksy jon depolaryzatoracytydyna (Tabela 1).

Wykorzystując wartości podanych wyżej parametrów obliczono szybkości elektroredukcji jonów cynku na elektrodzie rtęciowej w obecności cytydyny. Przebadane stężenia cytydyny do wartości 1,0·10⁻² mol/dm³ potwierdzają quasiodwracalny charakter reakcji redukcji jonów cynku co pozwala na obliczenie standardowej stałej szybkości za pomocą metody opracowanej przez Nicholsona. Dla wyższych stężeń cytydyny stała reakcji redukcji stabilizuje się.

Stosujac metode impedancji faradajowskiej napiecie stałe, którym polaryzowano elektrode pracujaca modulowano zmiennym napieciem w obszarze czestotliwości 15 - 100000 Hz. Potencjał polaryzacji zmieniano co 0,01 V w zakresie 0,95 - 1,1 V. Dla każdego ze stosowanych potencjałów polaryzacji wyznaczono oporność aktywacyjną. Minimalne wartości oporności aktywacyjnej uzyskano przy potencjale -0,99 V. Analizując otrzymane widma impedancyjne widać, że dodatek cytydyny o wzrastającym stężeniu, do roztworu 0,5 mol/dm³ octanu sodu o pH 7,3 zmniejszenie wartości powoduje oporności aktywacyjnej zwiazanei z przeniesieniem ładunku podczas reakcji elektrodowej w stosunku do roztworu podstawowego bez dodatku katalizatora. Katalityczne zdolności cytydyny są wyraźnie widoczne na widmach EIS (rys.3).



Rys.3. Widma impedancyjne EIS dla elektroredukcji jonów cynku w 0,5 mol'dm³ octanie sodu o pH 7,3 bez dodatku cytydyny oraz w obecności wybranych stężeń cytydyny opisanych w legendzie.

Wnioski: Elektroredukcja jonów Zn^{2+} na kroplowej elektrodzie rtęciowej w roztworze 0,5 mol/dm³ octanu sodu o pH 7,3 jako elektrolicie podstawowym jest reakcją quasiodwracalną. Obecność cytydyny w roztworze zwiększa jej szybkość. Katalizujące działanie cytydyny rośnie ze wzrostem stężenia: do wartości 5,0 10⁻³ mol/dm³, natomiast wyższe stężenie cytydyny powoduje nieznaczne spowolnienie procesu spowodowane prawdopodobnie wzrostem lepkości roztworu. Przyspieszenie szybkości elektrowydzielania cynku na rtęci jest skutkiem adsorbowania się cytydyny na powierzchni elektrody zgodnie z "efektem cap-pair".

Literatura:

1. K. Sykut, G. Dalmata, B. Marczewska, J. Saba, Int. Lab., 1 (1987) 82.

MONITORING ŚLADOWYCH STĘŻEŃ JONÓW GERMANU W PRÓBKACH WODNYCH O SKOMPLIKOWANEJ MATRYCY BOGATEJ W MATERIĘ ORGANICZNĄ

M. ADAMCZYK, M. GRABARCZYK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Prace poświecono procedurze oznaczania śladowych steżeń jonów Ge(IV) w wodnych próbkach środowiskowych o skomplikowanej matrycy bogatej w materie organiczna. Woltamperometryczna procedura oparta jest na adsorpcyjnym nagromadzaniu germanu w postaci kompleksów z kwasem chloranilowym na otrzymywanej *in situ* błonkowej elektrodzie bizmutowej (BiFE). Ze względu na to, że próbki środowiskowe, którym dedykowana jest proponowana procedura posiadaja w swojej matrycy substancje organiczne należało skupić sie na dokładnym przebadaniu możliwych ich interferencji podczas oznaczania germanu. Celem sprawdzenia wpływu matrycy organicznej na sygnał germanu wybrano kilka zwiazków powierzchniowo czynnych (Triton X-100, dodecylosiarczan sodu (SDS), bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), Rhamnolipid) oraz substancii humusowych (kwasy humusowe (HA), kwasy fulwowe (FA), naturalna materia organiczna (NOM)), które są powszechnie obecne w wodach środowiskowych. Ingerencja powyższych substancji na woltamperometryczną odpowiedź germanu została zbadana poprzez analizę próbek syntetycznych wzbogaconych tymi organicznymi. Dodatkowo zbadano możliwość zmniejszenia substanciami negatywnego wpływu na sygnał germany tych substancji poprzez wstępne mieszanie analizowanych próbek przed pomiarem z żywicą Amberlite XAD-7.

Wprowadzenie: German stanowi ieden z najważniejszych materiałów półprzewodnikowych stosowanych obecnie w elektronice. Jest wykorzystywany do produkcji diod półprzewodnikowych, tranzystorów, termistorów oraz detektorów półprzewodnikowych. Ponadto jest używany przy produkcji luminoforów, filtrów optycznych jak również stopów specjalnych. Tak szerokie wykorzystanie tego metaloidu przekłada się na nadmierne przedostawanie się go do środowiska [1,2]. W związku z powyższym rośnie zapotrzebowanie na procedury umożliwiające oznaczanie jak najniższych steżeń germanu w próbkach pochodzenia środowiskowego. W literaturze widnieje kilka woltamperometrycznych procedur oznaczania tego pierwiastka w próbkach środowiskowych, jednak z naszych analiz wynika, że każda z nich wykazuje wysoką wrażliwość na substancje organiczne zawarte w ich matrycy. Toteż głównym celem jaki nam przysłaniał podczas opracowywania niniejszej procedury było to, aby była ona przydatna do oznaczania germanu w próbkach o wysokiej zawartości związków organicznych.

Część eksperymentalna: Do naczynka woltamperometrycznego wprowadzano roztwór badanej próbki oraz elektrolit podstawowy, tak aby końcowe stężenia niezbędnych składników roztworu były następujące: 0,1 mol L^{-1} CH₃COOH, 2,5·10⁻⁵ mol L^{-1} Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L^{-1} kwas chloranilowy. W pierwszym etapie

woltamperometrycznego pomiaru, podczas którego do elektrody pracujacej przykładano potenciał -1.0 V przez 20 s nastepowało tworzenie film bizmutu na elektrodzie z wegla szklistego. Nastepnie przy potencjale -0.35 V przez 30 s zachodziła adsorpcia kompleksów Ge(IV)-kwas chloranilowy na filmowej elektrodzie bizmutowej (BiFE). Ostatecznie w wyniku zmiany potencjału elektrody od -0.35 V do -0.8 V rejestrowano woltamperogram technika pulsowa różnicowa. Jednym z celów pracy było zmniejszenie wpływu matrycy organicznej na woltamperometryczny sygnał germanu wprowadzono wstepne mieszanie analizowanej próbki z żywica Amberlite XAD-7. W tym celu analizowany roztwór próbki. 2 mL 1 mol L¹ kwasu octowego i odpowiednią objętość wody potrójnie destylowanej wprowadzano do szklanej fiolki tak, aby całkowita objętość roztworu wynosiła 10 mL. Następnie do tak przygotowanego roztworu dodawano 0,5 g żywicy XAD-7 i całość mieszano przez 5 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. W tym czasie substancje organiczne zawarte w analizowanej próbce ulegają adsorpcji na żywicy, podczas gdy jony germanu(IV) pozostają w roztworze. W kolejnym etapie, po sedymentacji żywicy pobjerano z fiolki 5 mL roztworu i wprowadzano go do naczynka woltamperometrycznego a następnie dodawano kolejne odczynniki, aby uzyskać ich nastepujace steżenia $0.1 \text{ mol } L^{-1}$ CH₃COOH, 2.5 10^{-3} mol L⁻¹ Bi(III) i 5 10^{-4} mol L⁻¹ kwasu chloranilowego. Pomiar woltamperometryczny przeprowadzano jak opisano w poprzednim rozdziale.

Wyniki: Jako niejonowy związek powierzchniowo czynny zastosowano związek nazwie Triton X-100 bedacv eterem polimeru glikolu handlowei 0 polietylenowego (PEG) i p-tert-oktylofenolu. Jako obojętny chemicznie detergent, Triton X-100 znajduje zastosowanie w biologii molekularnej i biochemii. Pełni rolę wzmacniacza w niektórych reakcjach. Jest szeroko stosowany w produkcji tekstyliów i włókien ze wzgledu na doskonała zdolność zwilżania oraz usuwania tłuszczu i oleju z twardych powierzchni [3,4]. Wpływ Tritonu X-100 zbadano dodajac jego wzrastajace ilości do roztworu zawierajacego 5.10⁻⁸ mol L⁻¹ Ge(IV), 0,1 mol L⁻¹ CH₃COOH, 2,5·10⁻³ mol L⁻¹ Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L⁻¹ kwas chloranilowy. Po każdvm dodatku Tritonu X-100 do roztworu przeprowadzano woltamperometrycnzy pomiar. Okazało się że sygnał Ge(IV) jest bardzo wrażliwy na obecność nawet niewielkich ilości niejonowego związku powierzchniowo czynnego, gdyż 1.5 mg L^{-1} tego surfaktantu powoduje całkowity zanik piku Ge(IV). Dla porównania wstępne mieszanie próbki z żywica Amberlite XAD-7 pozwala na oznaczanie jonów germanu w obecności nawet 20 mg L⁻¹ Tritonu X-100.

Jako anionowy związek powierzchniowo czynny użyto dodecylosiarczan sodu (SDS). Związek ten wybrano ze względu jego powszechną obecność w składzie kosmetyków, produktów higieny osobistej i chemii gospodarczej [5,6]. Badania wpływu SDS prowadzono w roztworze zawierającym $5 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ge(IV), 0,1 mol L⁻¹ CH₃COOH, 2,5·10⁻³ mol L⁻¹ Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L⁻¹ kwasu chloranilowego oraz wzrastające stężenie SDS. Zastosowanie standardowej procedury pomiarowej pokazało, że 2 mg L⁻¹ surfaktantu anionowego powoduje całkowity zanik piku Ge(IV). Natomiast dodatkowe wstępne mieszanie próbki z żywicą Amberlite XAD-7 pozwala na oznaczanie jonów germanu w obecności 20 mg L⁻¹ SDS.

Kationowym związkiem powierzchniowo czynnym szeroko stosowanym w produktach do pielęgnacji włosów (szampony, odżywki, mydła) jest bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB). Dzięki jego właściwościom przeciwbakteryjnym wykorzystuje się go jako środek dezynfekujący i antyseptyczny w produktach dezynfekujących. Powszechne stosowanie a także właściwości sorpcyjne kationowych związków powierzchniowo czynnych sprawiają, że surfaktanty te przeważają w środowisku [7,8]. Wzrastające ilości CTAB dodawano do roztworu zawierającego 5·10⁻⁸ mol L⁻¹ Ge(IV), 0,1 mol L⁻¹ CH₃COOH, 2,5·10⁻³ mol L⁻¹ Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L⁻¹ kwas chloranilowy i po każdym dodatku przeprowadzano woltamperometryczny pomiar. Przy stężeniu CTAB równym 2 mg L⁻¹ nie uzyskano już sygnału Ge(IV) na woltamperogramie, podczas gdy wprowadzenie dodatkowego etapu mieszania próbki z żywicą Amberlite XAD-7 pozwala na oznaczanie Ge(IV) w obecności 20 mg L⁻¹ CTAB.

Biosurfaktantv to grupa zwiazków powierzchniowo czvnnvch. otrzymywanych w procesach biosyntezy mikrobiologicznej głównie przez bakterie i drożdze. Biosurfaktanty wykazuja wieksza stabilność w ekstremalnych temperaturach i wysokim pH oraz niska toksyczność. Sa również biodegradowalne. co daje im przewage nad ich odpowiednikami chemicznymi. Przedstawicielami biosurfaktantów sa Ramnolipidy, które dzieki szerokiemu spektrum działania i łatwości otrzymywania są coraz szerzej stosowane w przemyśle i stanowią poważne zagrożenie dla syntetycznych środków powierzchniowo czynnych [9]. Badania wpływu Ramnolipdu prowadzono w roztworze zawierającym 5.10⁻⁸ mol L⁻¹ Ge(IV), 0.1 mol L^{-1} CH₃COOH, 2.5·10⁻³ mol L^{-1} Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L^{-1} kwas chloranilowy. Zaobserwowano, że wzrost steżenia Ramnolipdu prowadzi do spadku svgnału germanu i do jego całkowitego stłumienia przy steżeniu biosurfaktantu równym 1,5 mg L⁻¹. Wstępne wymieszanie próbki z żywicą Amberlite XAD-7 pozwoliło natomiast na uzyskanie niezakłóconego sygnału germanu przy steżeniu Ramnolipidu równym 5 mg L^{-1} .

Inna grupa substancji organicznych szeroko rozpowszechnionych zarówno w wodach środowiskowych, jak i glebie i osadach są naturalne substancje organiczne zwane substancjami humusowymi. Substancje te są częścią materii organicznej, która powstaje w procesie humifikacji, w wyniku którego następuje rozkład pozostałości roślinnych i zwierzecych. Substancje te można podzielić na trzy główne grupy związków: kwasy fulwowe (rozpuszczalne w wodzie przy każdym pH), kwasy humusowe (rozpuszczalne w wodzie przy wyższym pH) i huminy (nierozpuszczalne w wodzie). Ponieważ w istotny sposób przyczyniają sie do zwiększenia żyzności gleby, a tym samym do zwiększenia produkcji biomasy, substancje humusowe wykorzystywane sa w produkcji roślinnej i dostarczane do gleby w postaci nawozów humusowych [10]. Celem zbadania wpływu substancji humusowych na sygnał germanu w badaniach wykorzystano następujące substancje: kwasy humusowe (HA), kwasy fulwowe (FA) i naturalną materię organiczną (NOM). Pomiary przeprowadzono w roztworze zawierającym $5 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Ge(IV), 0,1 mol L^{-1} CH₃COOH, 2,5·10⁻³ mol L^{-1} Bi(III) i 5·10⁻⁴ mol L^{-1} kwasu chloranilowego. Okazało się, że stosując wstępne mieszanie próbki z żywica 5 mg L^{-1} umożliwiło uzyskanie niezakłóconego sygnału germanu. Jest to bardzo duża poprawa w stosunku do sygnału otrzymanego bez mieszania próbki z żywica, gdyż wówczas HA i NOM przy steżeniu 1 mg L^{-1} redukowały go praktycznie o 90%.

a FA w całym badanym zakresie stężeń powodował całkowite tłumienie piku germanu.

Wnioski: Stosując standardowa procedure oznaczania germanu nie uzyskujemy satysfakcjonujących wyników w obecności substancji organicznych potencjalnie obecnych w matrycy próbek środowiskowych. W przypadku surfaktantów w zakresie ich stężeń od 1,5 mg L⁻¹ (dla Tritonu X-100 i Ramnolipidy) do 2 mg L⁻¹ (dla SDS i CTAB) uzyskujemy całkowity zanim sygnału germanu. Równie niezadawalające wyniki uzyskuje się w przypadku substancji humusowych, gdyż przy stężeniu HA i NOM równym 1 mg L⁻¹ obserwujemy praktycznie całkowity zanim piku Ge(IV), natomiasť obecność w badanej próbce nawet tak niskiego stężenia FA jak 0,2 mg L⁻¹ całkowicie tłumi sygnał analityczny. Wstępne mieszanie próbki z żywicą znacznie zwiększyło dopuszczalne stężenie w analizowanej próbce zarówno związków powierzchniowo czynnych jak i substancji humusowych, które nie wpływa na sygnał germanu (dla Tritonu X-100, SDS i CTAB - 20 mg L^{-1} , dla Ramnolipidu, HA, FA i NOM -5 mg L^{-1}). Udało nam się więc opracować skuteczną procedurę eliminacji interferencji matrycowych, a tym samym osiągnęliśmy zamierzony cel naszych badań podczas opracowywania procedury oznaczania Ge(IV) w wodach środowiskowych.

Literatura:

- 1. E. Rosenberg, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 8 (2009) 29.
- 2. B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandi, Materials Science in Semiconductor Processing, 9 (2006) 437.
- 3. W. Jason, J.B. Karen, M.R. Mark, Analytica Chimica Acta, 503 (2004) 241.
- 4. G. Haiyan, Chinese Journal of Practical Technology, 46 (1997) 24.
- 5. E. Montoneri, V. Boffa, P. Savarino, F. Tambone, F. Adani, L. Micheletti, C. Gianotti, R. Chiono, Waste Management, 29 (2009) 383.
- 6. I. Lavilla, N. Cabaleiro, M. Costas, I. de la Calle, C. Bendicho, Talanta, 80 (2009) 109.
- 7. K. Agrawal, G. Agnihotri, K. Shrivas, G.L. Mundhara, K.S. Patel, P. Hoffmann, Microchimica Acta, 147 (2004) 273.
- 8. R. Patel, K.S. Patel, Talanta, 48 (1999) 923.

9. K. Michocka, A. Cieszyńska, Biosurfaktanty i ich zastosowania. Substancje czynne w kształtowaniu jakości produktów i procesów, Wydawnictwo UE, Poznań 2011.

10. D. Jardin, Scientia Horticulturae, 196 (2015) 3.
SZYBKIE I CZUŁE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TYTANU W EKSTRAKTACH Z LIŚCI POKRZYWY ZWYCZAJNEJ

M. GRABARCZYK, **M. ADAMCZYK**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Pokrzywa zwyczajna to wieloletnia roślina z rodziny botanicznej Urticaceae. Oprócz różnych aktywnych biologicznie związków posiadających właściwości prozdrowotne, zawiera duże ilości tytanu, który odgrywa kluczową rolę w uprawie roślin. Niniejszy komunikat poświęcony jest zastosowaniu adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej do oznaczania zawartości tytanu w ekstraktach z liści pokrzywy zwyczajnej. Woltamperometryczna procedura oparta jest na adsorpcyjnym nagromadzaniu jonów tytanu w postaci kompleksów z kwasem chloranilowym na błonkowej elektrodzie rtęciowej o podłożu srebrowym. Przed przystąpieniem do analizy woltamperometrycznej konieczne było sporządzenie ekstraktów z pokrzywy zwyczajnej z wykorzystaniem mineralizacji ciśnieniowej wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Wyniki uzyskane podczas analizy ekstraktów z liści pokrzywy dostępnych w handlu potwierdzają zadowalającą dokładność opracowanej procedury woltamperometrycznej i jej przydatność do analizy materiału roślinnego.

Wprowadzenie: Pokrzywa, podobnie jak chwast, rośnie w pobliżu domów, polan, pastwisk oraz w zaroślach i obszarach w pobliżu jezior i rzek. Jednak w przeciwieństwie do chwastów pokrzywa jest ceniona ze względu na swoje właściwości lecznicze i kosmetyczne. Liście tej rośliny sa wykorzystywane głównie dlatego, że są źródłem łatwo przyswajalnych minerałów i witamin i można spożywać je bezpośrednio. Nadają się do wielu dań z powodzeniem zastępując zielone warzywa liściaste, takie jak szpinak, sałata, kapusta czy jarmuż. Pokrzywa posiada między innymi właściwości wzmacniające organizm, dlatego poleca się ją pić jako herbatę w okresie jesienno-zimowym, kiedy najczęściej atakują chorobotwórcze wirusy i bakterie. Bardzo czesto pokrzywe można znaleźć w składzie kosmetyków naturalnych. Pokrzywa to bogactwo kwasów organicznych takich jak kwas mrówkowy, octowy czy pantotenowy oraz nieorganicznych krzemu i protoporfirvn, garbników, fitosteroli, glikokinin [1]. Jak podaje literatura, liście pokrzywy wyróżniają się również dużą koncentracją niektórych rzadkich pierwiastków, np. tytanu. Większość roślin zawiera około 1 ppm tytanu, w przypadku pokrzywy stężenie tego pierwiastka jest kilkadziesiąt razy większe [2]. Wynika to z faktu, że pierwiastek ten ma tendencję do akumulowania się w tkankach zawierających krzemionkę. Mimo że tytan nie wpływa na funkcjonowanie organizmu ludzkiego to ingeruje on w kluczowe procesy fizjologiczne zachodzace u roślin. Pierwiastek ten wpływa na przebieg bardzo ważnych procesów fizjologicznych roślin, zwiększa zawartość chlorofilu w liściach, co bezpośrednio przekłada się na wzrost biomasy i plonu. Poprawiając przebieg procesów metabolicznych, poprawia efektywność pobierania z podłoża składników pokarmowych, głównie potasu, azotu, magnezu, wapnia i żelaza. Ponadto będąc

składnikiem substancji służących roślinom jako metabolity wtórne, odstrasza lub zatrzymuje żerowanie szkodliwych owadów. Jednak główną funkcją tytanu jest usprawnienie procesu zapylania i tworzenia organów generatywnych - nasion i owoców [3-5].

Cześć ekspervmentalna: Zawartość tytanu(IV) w suszonych liściach pokrzywy zwyczajnej udostępnionych w handlu przez trzech różnych producentów (Flos, Herbapol, Zielnik DOZ) oznaczano metoda adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej (AdSV). Mineralizacje próbek materiału roślinnego przeprowadzono za pomocą mineralizatora mikrofalowego MARS 5 CEM. Do pomiarów pH służył pHmetr CI-316 (Elmetron). Wszystkie pomiary woltamperometryczne przeprowadzono za pomoca analizatora Autolab PGSTAT 10 (Utrecht, Holandia) i pakietu oprogramowania GPES, którego producentem jest Eco Chemie, Holandia. Bufor octanowy przygotowano z kwas octowego i wodorotlenku sodu (Suprapure, Merck). Kwas azotowy(V) o steżeniu 60% (Suprapure), kwas chloranilowy i roztwór Ti(IV) o stężeniu 1 g L^{-1} zakupiono od firmy Fluka. Roztwór kwasu chloranilowego o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} przygotowywano przez rozpuszczenie 0,02 g odczynnika w 10 mL wody destylowanej i przechowywano w lodówce w temperaturze 6 °C. Wode używana do wszystkich analiz deionizowano w laboratoryjnym systemie oczyszczania (system Milli-Q; 18,2 MΩ cm; Millipore, Wielka Brytania).W celu uzyskania większej różnorodności suszone liście pokrzywy zwyczajnej zostały pozyskane od różnych producentów: "Flos", "Herbapol-Lublin" S.A. i "Zielnik DOZ". Materiały roślinne przechowywano do momentu ich użycia w papierowych torebkach w suchym i zacienionym miejscu o temperaturze pokojowej. Przed właściwa analizą woltamperometryczna konieczne było przygotowanie ekstraktów z badanych liści pokrzywy zwyczajnej. W tym celu stały materiał roślinny w postaci sproszkowanej poddano mineralizacji ciśnieniowej wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Procedura przygotowania próbek wyglądała następująco: na wadze analitycznej odważono 0,5 g suchych ziół od każdego producenta, które umieszczono w naczyniu teflonowym HP-500 Plus o objętości 100 mL. Każda odważkę ziół zalano kolejno 10 mL 60% kwasu azotowego(V) (suprapure). Tak przygotowane próbki odstawiono na 2 godziny po czym mineralizowano w temperaturze 130 °C przez 30 minut. Następnie otrzymane ekstrakty wystudzono do temperatury pokojowej. Po czym bezpośrednio przed przystąpieniem do oznaczenia Ti(IV) metoda adsorpcyjnej woltamperometrij stripingowej próbki do analizy przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 50 mL i uzupełniono do kreski wodą dejonizowaną. Do oznaczania Ti(IV) w ekstraktach zastosowano adsorpcyjna woltametryczna procedure z wykorzystaniem błonkowej elektrody rtęciowej o podłożu srebrowym Hg(Ag)FE jako elektrody pracującej. W procedurze tej jako czynnik kompleksujący jony Ti(IV) użyto kwas chloranilowy [6]. Wszystkie pomiary woltametryczne przeprowadzono za pomocą analizatora µAutolab (Utrecht, Holandia). Jako elektrodę pomocniczą zastosowano drut platynowy, natomiast elektroda chlorosrebrowa pełniła funkcję elektrody odniesienia. Roztwór badany znajdował się w klasycznym trójelektrodowym naczynku kwarcowym o pojemności 10 mL. Pomiary prowadzono w $0.1 \text{ mol } L^{-1}$ roztworze buforu octanowego o pH = 4,2, zawierającym $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ kwasu chloranilowego. Badania wykonywano z odtlenionych roztworów w temperaturze

pokojowej. Procedura woltametryczna składała się z następujących etapów: stały potencjał -0,3 V przez 30 s (adsorpcja kompleksów Ti(IV) z kwasem chloranilowym na Hg(Ag)FE); stały potencjał -0,3 V przez 5 s (czas równoważenia); zmiana potencjału elektrody Hg(Ag)FE w zakresie od -0,4 V do -0,9 V (rejestracja woltamperogramu i uzyskanie sygnału analitycznego w postaci piku wynikającego z redukcji nagromadzonych kompleksów Ti(IV)-kwas chloranilowy).W pierwszym etapie roztwór mieszany był za pomocą mieszadła magnetycznego, natomiast drugi i trzeci etap prowadzono z roztworu niemieszanego. Pomiary prowadzono przy zastosowaniu techniki pulsowo różnicowej. Na zarejestrowanym woltamperogramie pik tytanu pojawiał się przy potencjale równym -0,6 V.

Wyniki: Oznaczanie zawartości Ti(IV) w ekstraktach z liści pokrzywy przeprowadzono zgodnie z procedurą AdSV opisaną powyżej. Próbki były analizowane po 50-krotnym, 100-krotnym i 200-krotnym rozcieńczeniu z wykorzystaniem metody dodatku wzorca. Po zarejestrowaniu woltamperogramu tła do elektrolitu podstawowego dodawano 200, 100 lub 50 uL ekstraktu próbki badanej. Ponieważ pomiary za pomocą opracowanej procedury prowadzono w roztworze buforu octanowego o pH = 4.2, a przygotowane ekstrakty zawierały kwas azotowy(V) to aby pH roztworu znaidujacego sie w naczynku woltamperometrycznym nie zmieniało się, należało dodać również odpowiednią ilość wodorotlenku sodu. Następnie rejestrowano woltamperogramy, na których widoczny był pik o wysokości proporcjonalnej do zawartości jonów tytanu w próbce. W kolejnych etapach do roztworu dodawano kolejne porcje roztworu wzorcowego Ti(IV) o znanym stężeniu. Woltamperogramy rejestrowano po każdym dodatku Ti(IV) do roztworu badanego i na ich podstawie wyznaczono zawartość tytanu w ekstrakcie. Dla każdego stężenia tytanu pomiar woltamperometryczny powtarzano siedmiokrotnie. Względne odchylenia standardowe (RSD) dla ekstraktów Herbapol-Lublin SA, Flos i Zielnik DOZ wynosiły odpowiednio 3,5%, 3.2% i 2.2%. Wartości te świadcza o zadowalającej powtarzalności wyników oznaczania Ti(IV) za pomocą opracowanej procedury. Wyniki oznaczania Ti(IV) w próbkach pokrzywy zwyczajnej różnych producentów zaprezentowano w Tabeli 1. Na podstawie zaprezentowanych w Tabeli 1 wyników można stwierdzić, że ekstrakty z pokrzywy firmy Herbapol i Flos wykazuja podobne zawartości Ti(IV), przy czym nieco więcej Ti(IV) znajduje się w ekstrakcie firmy Flos. Jednocześnie najmniejsza zawartość Ti(IV) występuje w wyciagu z pokrzywy firmy Zielnik DOZ.

 Tabela 1. Wyniki uzyskane podczas oznaczania Ti(IV) w próbkach skrzypu polnego dostępnych w handlu.

Nazwa producenta	Zawartość Ti(IV) (µg/g pokrzywy zwyczajnej)
Herbapol	$65,0 \pm 3,5$
Flos	$69,0 \pm 3,2$
Zielnik DOZ	$56,0 \pm 2,2$

Wnioski: Udowodniono, że opracowana woltamperometryczna procedura nadaje się do oznaczania Ti(IV) w próbkach pokrzywy zwyczajnej i jest stosunkowo prosta i szybka. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że największą zawartością

tytanu charakteryzuje się pokrzywa, której producentem jest Flos, natomiast najmniej tytanu oznaczano w pokrzywie firmy Zielnik DOZ. Uzyskane wyniki potwierdzają, że pokrzywa zawiera większe stężenia tytanu w porównaniu do średniej zawartości tytanu w innych roślinach.

Literatura:

1. A. Ozarowski, Wiadomości zielarskie, 38 (1996) 2.

2. J. Emsley, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, Oxford University Press, Oxford 2001.

3. J.C. Dumon, W.H.O. Ernst, J. Plant Physiol., 133 (1988) 203.

4. I. Pais, J. Plant. Nutr, 6 (1983) 3.

- 5. P. Tlustoš, P. Cígler, M. Hrubý, S. Kužel, J. Száková, J. Balík, Plant Soil Environ., 51 (2005) 19.
- 6. M. Grabarczyk, J. Wasąg, Talanta, 139 (2015) 132.

MONITORING ZAWARTOŚCI GLINU UWALNIANEGO W WYNIKU KOROZJI STOPU ALUMINIUM AA2024 STOSOWANEGO W PRZEMYŚLE

J. WASĄG¹, M. GRABARCZYK², ¹Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Nauk Ścisłych i Nauk o Zdrowiu, Instytut Nauk Inżynieryjno-Technicznych, Katedra Inżynierii Materiałowej, Ul. Konstantynów 1H, 20-708 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy jest przedstawienie nowej, szybkiej i czułej metody oznaczania jonów Al(III) w postaci kompleksów z kupferronem, którą zastosowano do wykrywania glinu uwolnionego w wyniku ekspozycji paneli testowych ze stopu aluminium AA2024 w wodnym roztworze NaCl. Badania prowadzono techniką adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej pozwalającej uzyskać bardzo niskie granice wykrywalności, rzędu 10^{-11} M, dzięki etapowi zatężenia kompleksów Al(III)-kupferron na powierzchni elektrody pracującej. Jako elektrodę pracującą zastosowano nietoksyczną ołowiową elektrodę błonkową (PbFE). Do tworzenia błonki metalicznej na elektrodzie a następnie nagromadzania na niej kompleksów stosowano potencjał -1,2 V przez 15 s i -0,7 V przez 60 s. W pomiarach stosowano 0,1 M bufor amonowy o pH 8,15; $6 \cdot 10^{-5}$ M Pb(II); $3 \cdot 10^{-4}$ M kupferron. Uzyskano granicę wykrywalności Al(III) $3,3 \cdot 10^{-11}$ M z zakresem liniowości krzywej kalibracyjnej od $1 \cdot 10^{-10}$ do $2 \cdot 10^{-7}$ M oraz RSD równym 4,9% (n=5). Opracowana metoda wykazuje doskonałą odtwarzalność w obecności rozpuszczonego tlenu, co pozwala prowadzić pomiary bez konieczności odtleniania próbek.

Wprowadzenie: Glin jest trzecim najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej o zawartości ok. 88 g/kg. W przyrodzie nie jest spotykany w postaci wolnej ale głównie w związkach soli i tlenków na +3 stopniu utlenienia. Glin najcześciej występuje w skałach, powietrzu, wodzie i w produktach żywnościowych. Rola glinu w organizmie człowieka nie jest do końca poznana. Jego obecność jest jednakże wiązana z takimi schorzeniami jak choroba Alzheimera, Parkinsona, zespół encefalopatii czy osteodystrofia [1,2]. Do środowiska glin przenika w wyniku naturalnych procesów wietrzenia skał i minerałów ale także w wyniku działalności człowieka. Wysoka zawartość glinu w wodzie może być spowodowana handlowym wykorzystaniem soli glinu jako flokulantów w oczyszczalniach wody. Ponadto wiele zastosowań przemysłowych tego metalu, mianowicie produkcja samochodów, materiałów opakowaniowych, sprzetu elektrycznego, produkcja stopów glinu i budowlanych materiałów konstrukcyjnych powoduje bezpośrednie narażenie człowieka na kontakt z tym toksycznym metalem [3]. Jednym ze źródeł glinu w środowisku jest proces uwalniana jonów Al(III) w wyniku procesu korozji stopów aluminium powszechnie stosowanych w konstrukciach budowlanvch. w lotnictwie. przemvśle chemicznym. motoryzacyjnym, spożywczym a także przy budowie okrętów [3]. Z tego powodu konieczne jest opracowanie skutecznych metod oznaczania zawartości śladowych

steżeń glinu w środowisku. Opisana w pracy metoda została wykorzystana do monitoringu zawartości glinu uwolnionego w wyniku procesu korozji paneli testowych ze stopu aluminium AA2024. Czyste aluminium posiada znacza odporność na korozie, ulega pasywacji pokrywając sie warstwa tlenku, która zapobiega dalszemu utlenianiu. Powłoka tlenkowa jest głównym czynnikiem wpływajacym na właściwości antykorozyjne aluminium. Metal ten jest jednak stabilny przy obojętnym pH. W warunkach silnie kwaśnych lub zasadowych aluminium zwykle szybko koroduje. Dodatkowo stopy aluminium zawierające wiecej niż 0,5% Cu sa mniej odporne na korozje, nie należy ich stosować bez ochrony przeciwkorozyjnej w środowisku bogatym w chlorki (sól drogowa, woda morska) [4]. W pracy omówiona zastanie procedura adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej do detekcji zawartości glinu w próbkach syntetycznych. Techniki woltamperometryczne są powszechnie znane w literaturze jako skuteczne metody oznaczania bardzo niskich stężeń jonów metali w próbkach wodnych [5,6]. W opracowanej procedurze zastosowano jako czynnik kompleksujący kupferron, który tworzy stabilne kompleksy z wieloma pierwiastkami [5,7] oraz błonkowa elektrode ołowiowa (PbFE). Zastapienie w badaniach powszechnie stosowanych toksycznych elektrod rteciowych mniej toksyczna elektroda ołowiowa jest duża zaleta tej metody. W literaturze można odnaleźć coraz wiecej badań gdzie stosowano elektrode błonkową ołowiową [8,9] lub bizmutową (BiFE) [5,10]. W przedstawionej pracy po raz pierwszy użyto elektrodę PbFE do oznaczeń śladowych stężeń jonów glinu.

Część eksperymentalna: Badania prowadzono z wykorzystaniem analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT 10 stosując system trójelektrodowy składający się z elektrody pracującej, chlorosrebrowej elektrody odniesienia (Ag/AgCl) oraz elektrody pomocniczej, która stanowił drucik platynowy. Elektroda pracującą w tym przypadku była błonkowa elektroda ołowiowa, której główna zaleta jest możliwość uzyskania wysokiej czułości oznaczeń porównywalnej a nawet przewyższajacej czułość uzyskana za pomoca toksycznych elektrod rteciowych. Jako elektrolit podstawowy stosowano środowisko alkaliczne buforu amonowego o wybranym eksperymentalnie pH 8,15. Steżenie ołowiu dodawanego do roztworu w celu utworzenia in situ na powierzchni elektrody błonki ołowiu, dobrano na poziomie 6 10⁻⁵ M, gdyż przy takiej ilości uzyskiwano najwyższe sygnały od jonów Al(III). Proces odświeżania powierzchni elektrody pracujacej po każdym pomiarze prowadzony był elektrochemicznie poprzez zmianę potencjału po rejestracji krzywej woltamperometrycznej w następujący sposób: -1,6 V przez 15 s i +0,3 V przez 15 s. Przy potencjale -1,6 V pozostałości z poprzedniego pomiaru na powierzchni elektrody były redukowane do stanu metalicznego, a następnie utleniane przy potencjale +0,3 V. Eksperyment wykazał, że sposób czyszczenia powierzchni elektrody pracującej zapewniał stabilny sygnał glinu i nie zaobserwowano żadnego spadku ani wzrostu wysokości piku podczas następujących po sobie pomiarach. Kupferron dodawany był do roztworu badanego w ilości 3.10⁻⁴ M, przy takim steżeniu piki glinu były najwyższe. Optymalizacje parametrów analitycznych prowadzono stosując stałe stężenie glinu w roztworze równe 5 10⁻⁸ M. Wszystkie składniki wprowadzano do naczynka woltamperometrycznego i uzupełniano wodą destylowana do objetości 10 mL. Nastepnie prowadzono właściwy pomiar woltamperometryczny stosując potencjału nagromadzania -1,2 V przez 15 s i -0,7 V przez 60 s. W pierwszym etapie na powierzchni elektrody tworzona była błonka ołowiu, a następnie przy potencjale -0,7 V nagromadzano na niej kompleksy Al(III)kupferron. Pomiar prowadzono z roztworu mieszanego za pomoca mieszadła magnetycznego. Po etapie nagromadzania mieszanie było zatrzymywane i po upływie 5 s rejestrowano woltamperogramy przy zmianie potencjału od -0.65 V do -0.95 V. Intensywność uzyskiwanych na woltamperogramach sygnałów była wprost proporcjonalna do zawartości jonów Al(III) w roztworze. Granica wykrywalności glinu uzyskana za pomocą wyżej opisanej procedury woltamperometrycznej wyniosła $3.3 \cdot 10^{-11}$ M. Krzywa kalibracyjna była liniowa w zakresie od $1 \cdot 10^{-10}$ do 2.10⁻⁷ M z RSD wynoszącym 4.9 % (n=5). Procedurę zastosowano do badań zawartości glinu w próbkach syntetycznych. Badania miały na celu określenie ilości glinu uwolnionego do roztworu w wyniku procesu korozji stopu aluminium AA2024. W tym celu panele testowe poddano ekspozycji w roztworach wodnych o różnym stężeniu NaCl 0,5%, 1%, 3%, 5%. Taka metodyka badań miała na celu odtworzenie środowiska zasolonego, co jest znanym w literaturze sposobem prowadzenie badań korozyjnych [11,12]. Z przygotowanych roztworów pobierano próbki po określonych czasach kontaktu roztworu z panelami testowymi, a mianowicie po 1, 4, 8, 12, 24, 48, 72 godzinach. W celu wykonania pomiaru woltamperometrycznego do naczynka o objętości 10 mL wprowadzano 5 mL badanego roztworu i uzupełniano go o pozostałe składniki tak aby w naczynku znajdowało się 6.10⁻⁵ M Pb(II), 3.10⁻⁴ M kupferronu i 0,1 M buforu amonowego o pH 8,15. Następnie prowadzono analizy według opracowanej procedury pomiarowej.

Wyniki: Udowodniono, że metoda nadaje się do oznaczania glinu uwolnionego do roztworów w wyniku procesu korozji. Po przeprowadzeniu badań próbek syntetycznych zawierających różne stężenia NaCl otrzymano odpowiednie sygnały pochodzące od glinu, co pozwoliło na obliczenie jego zawartości w roztworze po różnych czasach ekspozycji paneli ze stopu aluminium AA2024.

Czas	0,5% NaCl	1% NaCl	3% NaCl	5% NaCl		
[h]	Oznaczone stężenie Al(III) [nM]					
1	-	-	-	-		
4	-	0,69	0,16	-		
8	0,83	1,43	0,87	0,92		
12	1,42	2,11	1,69	1,72		
24	2,93	3,91	4,03	5,05		
48	5,99	8,00	9,05	10,97		
72	7,92	12,43	15,32	18,25		

Tabela 1. Zawartość Al(III) w próbkach o stężeniu NaCl 0,5%, 1%, 3%, 5% po różnych czasachekspozycji paneli testowych ze stopu aluminium AA2024 w roztworach badanych.

Pomiary prowadzono według procedury opisanej w części eksperymentalnej pracy. W celu obliczenia stężenia jonów Al(III) w próbkach stosowano metodę dodatku wzorca, czyli po wykonaniu pomiaru do roztworu dodawano znane stężenie Al(III). W ten sposób udowodniono także poprawność opisanej procedury pomiarowej. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 1. Przebadano roztwory o stężeniu NaCl 0,5%, 1%, 3%, 5% po różnych czasach kontaktu roztworu ze stopem aluminium AA2024 (1, 4, 8, 12, 24, 48 i 72 godziny). Z przedstawionych wyników widać, że ilość oznaczonego w roztworze glinu wzrasta w miarę dłuższego czasu kontaktu roztworu ze stopem i jest najwyższa dla roztworu 5% NaCl, najniższa jest natomiast dla roztworu zawierającego 0,5% NaCl.

Wnioski: Glin jako pierwiastek powszechnie wykorzystywany w przemyśle i przy produkcji stopów stosowanych w budownictwie może przenikać do środowiska na skutek jego uwalniania w wyniku procesu korozji. Metoda woltamperometrii stripingowej może być wykorzystana do detekcji stężenia glinu, który w ten sposób został wprowadzony do środowiska. Jest to ważnym aspektem analizy środowiskowej, ponieważ glin jako pierwiastek toksyczny może negatywnie wpływać na organizmy żywe przedostając się w sposób niekontrolowany do środowiska. Udowodniono, że opisana w tej pracy procedura pozwala na wykrycie obecności glinu na poziomie nM w próbkach syntetycznych odtwarzających środowisko zasolone. Według wiedzy autorów nikt wcześniej nie stosował metody woltamperometrii stripingowej do badania próbek po procesie korozji. Dodatkową zaletą metody jest szybkość, niski koszt, wysoka czułość detekcji (granica wykrywalności 3,3·10⁻¹¹ M) oraz zastosowanie jako elektrody pracującej PbFE, co jest nowością wśród woltamperometrycznych oznaczeń glinu.

Literatura:

1. D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, New York 2005.

2. Toxicological Profile for Aluminum, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008).

3. A. Abbaspour, M. Refahi, A. Khalafi-Nezhad, M.N.S. Rad, S. Behrouz, Anal. Chim. Acta, 662 (2010) 76.

4. https://metale.pl/wiedza/aluminium/korozja

5. J. Kopeć, S. Wójcik, M. Jakubowska, Electroanalysis, 32 (2020) 1107.

- 6. J. Wasag, M. Grabarczyk, Anal. Method, 8 (2016) 3605.
- 7. L. Qiong, W. Lirong, X. Danli, L. Guanghan, Food Chem., 97 (2006) 176.

8. M. Korolczuk, K. Tyszczuk, M. Grabarczyk, Talanta, 72 (2007) 957.

9. A. Bobrowski, A. Królicka, M. Putek, J. Zarębski, N. Antonatos, A. Economou, Electroanalysis, 25 (2013) 2298.

10. J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, Y. Lin, O.A. Sadik, Talanta, 69 (2006) 914.

11. R.T. Loto, M. Fajobi, L. Oluwole, C.A. Loto, Cogent Eng., 7 (2020) 1712155.

12. B. Surowska, M. Ostapiuk, P. Jakubczak, M. Droździel, Materials, 12 (2019) 2365.

ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW WĘGLOWYCH W KONSTRUKCJI BIOCZUJNIKÓW ELEKTROCHEMICZNYCH Z ENZYMATYCZNĄ WARSTWĄ RECEPTOROWĄ

C. WARDAK¹, S. MALINOWSKI², K. PIETRZAK¹, R. SOBKIEWICZ¹, ¹ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Geotechniki, Ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem nanomateriałów weglowych w konstrukcji bioczujników elektrochemicznych z bioaktywna warstwa lakazy. Nanomateriały (wielościenne nanorurki weglowe, nonowłókna weglowe) stosowano jako warstwy pośrednie pomiędzy elektroda podłożowa, a enzymatyczna warstwa aktvwna. Enzvm nanoszono na zmodyfikowane podłoże stosując innowacyjna technike polimeryzacji plazmowej. W toku badań wyznaczono warunki pomiaru elektrochemicznego (skład, steżenie i pH elektrolitu podstawowego, czas odpowiedzi czujnika) oraz zbadano wpływ interferentów. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie warstwy pośredniej nanomateriału weglowego wydatnie zwiększa sygnał analityczny wszystkich badanych bioczujników, przy czym efekt ten jest większy dla bioczujników otrzymanych na bazie nanorurek weglowych. Dla czujników o najlepszych parametrach uzyskano ponad 23-krotne zwiększenie sygnału w przypadku rutyny oraz ponad 16-krotne w przypadku dopaminy. Opracowane bioczujniki z sukcesem zastosowano do oznaczania rutyny i dopaminy w preparatach farmaceutycznych.

Wprowadzenie: Sensory elektrochemiczne stanowia znacząca grupe urządzeń analitycznych, które mogą być używane do bezpośredniego oznaczania wielu różnych analitów w próbkach medycznych, środowiskowych i przemysłowych. W porównaniu do innych technik analitycznych, czujniki elektrochemiczne maja istotne zalety, takie jak małe rozmiary, łatwość obsługi, krótki czas analizy, zwykle mniej oraz niski koszt aparatury. Wśród czujników kilka minut lub elektrochemicznych szczególne miejsce zajmują bioczujniki ze względu na ich wysoką selektywność. Istotnym problemem w otrzymywaniu bioczujników enzymatycznych jest efektywne unieruchomienie warstwy bioaktywnej na powierzchni elektrody wyprowadzającej. Tradycyjne "mokre" metody immobilizacji enzymów są kosztowne i czasochłonne. W ostatnich latach wprowadziliśmy innowacyjna technikę otrzymywania enzymatycznych warstw receptorowych [1-3]. Technika ta, nazywana SPP (Soft Plasma Polymerization) wykorzystuje zachodzaca wewnątrz wyładowania plazmowego reakcję polimeryzacji biologicznie aktywnego prekursora i sieciowania go na stałym podłożu. Zastosowanie wyładowania koronowego o niskiej gęstości energii w temperaturze pokojowej prowadzi do polimeryzacji i sieciowania prekursora biologicznego głównie przez zewnętrzne wiazania występujące w jego cząsteczce, co pozwala na zachowanie pierwotnej

aktywności biologicznej prekursora [4,5]. Stosując technikę SPP opracowano bioczujniki do oznaczania związków fenolowych tj. rutyna, dopamina, katechol, hydrochinon i rezorcyna. W ostatnich latach poprawiono wydajność analityczną czujników i bioczujników elektrochemicznych dzięki zastosowaniu do ich konstrukcji różnych nanomateriałów tj. wielościenne nanorurki węglowe [6,7], zredukowany tlenek grafenu [8], mezoporowata krzemionka modyfikowana nanocząstkami złota [9] i inne. W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące możliwości poprawy parametrów analitycznych bioczujników elektrochemicznych z receptorową warstwą lakazy otrzymaną techniką SPP poprzez zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych i nanowłókien węglowych. Badania przeprowadzono dla bioczujników do oznaczania rutyny i dopaminy.

Część eksperymentalna: Badane bioczujniki wykonywano na bazie elektrody z węgla szklistego (GCE). Na odpowiednio przygotowane podłoże nakładano warstwe pośrednia nanomateriału nakrapiając 50 µL zawiesiny 1 mg/mLodpowiednio wielościennych nanorurek weglowych (MWCNT) lub nanowłókien (NF) w tetrahydrofuranie. Po odparowaniu rozpuszczalnika osadzano warstwe enzymu lakaza stosujac technike Soft Plasma Polymerization (SPP). Optymalne parametry nanoszenia warstwy enzymatycznej były następujące: szybkość wprowadzania r-ru enzymu 200 µL/min, napięcie wyładowania koronowego 3 kV, szybkość przepływu gazu plazmotwórczego 10 L/min, czas osadzania warstwy enzymu 30 s [1,2,10]. Pomiary elektrochemiczne parametrów analitycznych uzyskanych bioczujników prowadzono za pomoca analizatora elektrochemicznego µAutolab (Utrecht, Holandia) oraz EA-9 (MTM-ANKO, Kraków) stosując technikę impulsowa różnicowa. Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym, gdzie badany bioczujnik stanowił elektrodę pracującą. Jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę Ag|AgCl, zaś jako elektrodę pomocniczą drut platynowy. W pomiarach wykorzystywano naczynko elektrochemiczne o objętości 10 mL stosujac roztwory robocze rutyny i dopaminy o steżeniu 1 mmol/L. Jako elektrolit podstawowy stosowano bufory octanowe, fosforanowe oraz amonowe o steżeniu 0,1 mol/L w zakresie pH 3,5-8,5. Zoptymalizowane bioczujniki zastosowano do oznaczania rutyny i dopaminy w preparatach farmaceutycznych.

Wyniki: Badania rozpoczęto od sprawdzenia w jakim stopniu wprowadzenie warstwy pośredniej nanomateriału wpływa na wielkość sygnału rejestrowanego dla badanych analitów. W przypadku obu nanomateriałów uzyskano znaczący wzrost sygnału w porównaniu do bioczujnika nie zawierającego warstwy pośredniej, przy czym efekt ten jest większy dla bioczujników zawierających nanorurki węglowe. Wzmocnienie sygnału analitycznego ilustruje rysunek 1, na którym przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane dla badanych bioczujników w roztworze zawierającym 0,5 µmol/L rutyny oraz 5 µmol/L dopaminy.



Rys.1. Woltammegrogramy zarejestrowane dla bioczujnika z warstwa pośrednią z MWCNT oraz dla bioczujnika bez warstwy pośredniej w roztworze 0,5 µmol/L rutyny (a) oraz 5 µmol/L dopaminy (b).

W celu określenia optymalnego środowiska pomiarów zbadano wielkość generowanego sygnału w zależności od pH. Stwierdzono, że optymalne pH do oznaczania dopaminy wynosi 8,5 (0,01 mol/L bufor amonowy) zaś do oznaczania rutyny 5,0 (0,1 mol/L bufor octanowy). Czas odpowiedzi jest ważnym czynnikiem wpływającym na całkowity czas wykonania analizy. Aby wyznaczyć czas odpowiedzi badanych bioczujników rejestrowano sygnały w czasie 5 minut w 1-minutowych odstępach. Stwierdzono, że w przypadku obu związków maksymalna odpowiedź zarejestrowano już po 60 sekundach od zadozowania analitu do naczynka, a uzyskany sygnał był stabilny w czasie. Najważniejsze parametry opisujące pracę bioczujników to liniowy zakres odpowiedzi oraz czułość. Parametry te określono rejestrując woltamperogramy dla badanych czujników w zoptymalizowanych warunkach w roztworach zawierających wzrastające steżenia rutyny oraz dopaminy. Na podstawie zarejestrowanych sygnałów wyznaczono krzywe kalibracyjne dla rutyny i dopaminy. Dla porównania wyznaczono też odpowiedź bioczujników wykonanych na niemodyfikowanej elektrodzie GCE. Porównanie parametrów zebrano w Tabeli 1. Przeprowadzone pomiary wykazały, że bioczujniki otrzymane technika Soft Plasma Polymerization z zastosowaniem warstwy pośredniej z nanomateriałów weglowych charakteryzują się znacznie wieksza czułościa, a w przypadku rutyny również szerszym zakresem pomiarowym w porównaniu do czujników bez nanomateriału. Zbadano też wpływ interferentów tj. kwas glutarowy, laktoza, glukoza, glicyna, mannitol, sacharoza, skrobia, NaCl, kwas askorbinowy i mocznik na sygnał rutyny i dopaminy. W tym celu zarejestrowano woltamperogramy dla czystych roztworów analitu oraz dla roztworów zawierających dodatkowo takie same i pięciokrotnie wyższe stężenie interferenta. Spośród badanych związków żaden nie spowodował zmiany sygnału

większej niż 5%. Przydatność analityczną otrzymanych bioczujników zbadano analizując zawartość rutyny oraz dopaminy w preparatach farmaceutycznych. Badania metodą dodatku wzorca przeprowadzono w optymalnych warunkach pomiarowych. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 2. Oznaczona zawartość substancji aktywnej jest zgodna z danymi producenta. Wartości odzysku dla preparatów zawierających rutynę wynosiły od 98,6% to 100,4%, zaś dla preparatu zwierającego dopaminę 98%. Uzyskane wyniki wskazują, że skomplikowana matryca zarówno tabletek jak i roztworu do iniekcji nie ma wpływu na generowane sygnały dla rutyny i dopaminy.

Analit	Czujnik	Zakres liniowości [µmol/L]	Czułość [µA/(µmol/L)]
	GCE/enzym	0,1-0,7 0,7-1,3	5,9 2,5
Rutyna	GCE/NF/enzym	0,05-0,3 0,3-2,0	66,8 18,3
	GCE/MWCNT/enzym	0,03-0,2 0,2-3,0	137,3 41,3
	GCE/enzym	0,1-10 10-50	3,8 1,3
Dopamina	GCE/NF/enzym	0,1-10	16,8
	GCE/MWCNT/enzym	0,1-6,0	22,3

 Tabela 1. Porównanie parametrów bioczujników z enzymatyczną warstwą lakazy naniesioną na niemodyfikowaną i modyfikowaną elektrodę z węgła szklistego.

 Tabela 2. Wyniki oznaczania rutyny i dopaminy w preparatach farmaceutycznych za pomocą opracowanych czujników (n=3).

Oznaczany związek	Preparat	Deklarowana zawartość [mg] ^a	Oznaczona zawartość [mg] ^a	Odzysk [%]	
	Scorbolamid	5,00	4,98±0,08	99,60	
Rutyna	Rutinoscorbin	25,00	25,10±0,11	100,40	
	RutinovitC	40,00	39,44±0,58	98,60	
Dopamina	R-r do infuzji	10,0	9,8±0,19	98,00	
^a zawartość dotyczy jednej tabletki dla preparatów rutyny oraz 1 ml dla preparatu zawierającego dopaminę.					

Wnioski: Uzyskane wyniki wykazują, że zastosowanie nanomateriałów węglowych, a zwłaszcza nanorurek węglowych poprawia parametry analityczne (zakres dynamiczny i czułość) biosensorów enzymatycznych z warstwą receptorową otrzymaną nowatorską techniką SPP. Opracowane bioczujniki można z powodzeniem stosować do oznaczania rutyny i dopaminy w rzeczywistych próbkach, ponieważ złożona matryca preparatów farmaceutycznych nie wpływa na sygnał analityczny generowany przez biosensor.

Literatura:

1. S. Malinowski, C. Wardak, J. Jaroszyńska-Wolińska, P.A.F. Herbert, R. Panek, Sensors, 18 (2018) 4086.

2. C. Wardak, B. Paczosa-Bator, S. Malinowski, Materials Science and Engineering C, 116 (2020) 111199.

3. S. Malinowski, C. Wardak, J. Jaroszyńska-Wolińska, P. A. F. Herbert, K. Pietrzak, Journal of Water Process Engineering, 34 (2020) 101150.

4. Z. P.A.F. Herbert, L. O'Neill, J. Jaroszyńska-Wolińska, Chemistry of Materials, 21 (2009) 4401.

5. S. Malinowski, P.A.F. Herbert, J. Rogalski, J. Jaroszyńska-Wolińska, Polymers, 10 (2018) 532-551

6. X. Xu, X. Chen, S. Qu, S. Dong, Electroanalysis, 16 (2004) 684.

7. C. Wardak, Sensors Actuators, B Chem., 209 (2015) 131.

8. J.Fu, H. Qiao, D. Li, L. Luo, K. Chen, Q. Wei, Sensors, 14 (2014) 3543.

9. J.Yum W. Du, F. Zhao, B. Zeng, Electrochimica Acta, 54 (2009) 984.

10. S. Malinowski, C. Wardak, K. Pietrzak, IEEE Sensors Journal, 20 (2020) 8423.

NOWA ELEKTRODA JONOSELEKTYWNA DO OZNACZANIA DICHLOROWODORKU LEWOCETYRYZYNY

J. LENIK, R. SOBKIEWICZ, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem prowadzonych badań była konstrukcja elektrod o klasycznej budowie z elektrodą wyprowadzającą Ag/AgCl, czułych na jony dichlorowodorku lewocetyryzyny (CET). Warstwę membranową stanowił plastyfikowany polichlorek winylu, jako substancję aktywną zastosowano wymieniacz jonowy tetrakis-(4-chlorofenylo)boranu potasu (KTpCPB). Elektrody przed pomiarami były kondycjonowane w roztworze CET o stężeniu 10⁻² M. Między pomiarami elektrody przechowywano w roztworze o tym samym stężeniu. Wyznaczono podstawowe parametry analityczne elektrod: nachylenie krzywej odpowiedzi, granicę wykrywalności, potencjał standardowy, selektywność. Wartości otrzymanych parametrów, pozwoliły na oznaczenie substancji aktywnej dichlorowodorku lewocetyryzyny w preparacie farmaceutycznym Contrahist z dobrą dokładnością.

Wprowadzenie: W obszarze zainteresowań chemii leków mieszcza się problemy związane z chemiczną oceną jakości substancji leczniczych w aspekcie przydatności do sporządzania leków i potrzeb farmakoterapii. Zakres badań chemicznych oceniających jakość i przydatność substancji obejmuje m. in. określenie zawartości substancii czynnej w badanvm preparacie farmaceutvcznvm. badania tożsamości i czystości leków. Kontrola jakości ma dominujaca role w przemyśle farmaceutycznym. Przeprowadza się ja we wszystkich fazach procesu produkcyjnego – od substancji wejściowych, po badania gotowego produktu przed wprowadzeniem go do obrotu jak również w czasie jego dystrybucji. Kontrola procentowej zawartości substancji czynnej w badanym preparacie ma istotne znaczenie w całościowej ocenie jakości leku. Zawartość procentowa składnika czynnego z dopuszczalnymi odchyleniami określaja normy przemysłowe i farmakopealne [1]. W ostatnich latach szeroko stosowana grupa leków sa leki przeciwhistaminowe. Stanowią one niejednorodną grupę związków wpływających na zahamowanie reakcji spowodowanej przez biogenna amine - histamine. Histamina w organizmie jest odpowiedzialna za reakcje zapalne i wywoływanie odpowiedzi alergicznej po kontakcie organizmu z alergenem. Leki te hamuja prawie wszystkie reakcje organizmu na działanie histaminy [2], są stosowane w alergicznym nieżycie nosa, pokrzywkach, obrzękach o podłożu alergicznym, w zapaleniu spojówek, w chorobie lokomocyjnej oraz wykazują działanie nasenne, przeciwlękowe. W związku z licznymi efektami ubocznymi m. in. upośledzenie sprawności psychofizycznej wprowadzono tzw. Ш generacje leków przeciwhistaminowych. W skład tej grupy wchodzą m. in Feksofenadyna, Lewocetyryzyna oraz Desloratadyna. Leki te są metabolitami lub bardziej aktywnymi formami substancji leczniczych zaliczanych do drugiej generacji. Ponadto substancje te wykazuja dużo mniejsze mniejsze działania niepożadane, ze

względu na mały stopień przenikania do ośrodkowego układu nerwowego, nie działają uspokajająco i nie powodują uczucia senności. Lewocetyryzyna hamuje receptory H1 histaminy, tzn. w czasie reakcji alergicznej organizmu nie dopuszcza w efekcie końcowym do powstanie bąbli, obrzęków i zmian skórnych tj. pokrzywki, wysypki. Ze względu na właściwości zmniejszające przepuszczalność naczyń błon śluzowanych m.in. nosa, stosowana jest jako lek na przewlekły i sezonowy nieżyt nosa, a także na alergiczne zapalenie spojówek czy przewlekłej pokrzywki idiopatycznej. Spośród dostępnych na polskim rynku preparatów farmaceutycznych zawierających dichlorowodorek cetyryzyny należy wymienić: m. in. Alergimed, Zenaro, Cezera, Contrahist, Nossin, Contrahist Allergy, Lecetax, Levocedo, Xyzal, Lirra , Votrezin, Zyx. Pod względem chemicznym lewocetyryzyna jest odmianą enancjomeryczną cetyryzyny, stereoizomerem lewoskrętnym L (rys.1).



Rys.1. Lewocetyryzyna.

W związku z występowaniem oraz pojawianiem się na rynku nowych preparatów farmaceutycznych stale rośnie potrzeba opracowywania nowych, dokładnych i selektywnych metod badania jakości a w tym oznaczania substancji aktywnych (API). Wśród metod dostępnych w literaturze dużą popularność zyskują elektrody jonoselektywne. Koszty wytwarzania czujników potencjometrycznych oraz koszty analizy są znacznie niższe w porównaniu do wielu innych technik analitycznych. Ponadto czujniki te w analizie farmaceutycznej charakteryzują się wieloma innymi cechami takimi jak selektywność na dany lek, dobra powtarzalność, stabilność, odpowiednia dokładność i precyzja pomiaru. Są łatwe w przygotowaniu, w obsłudze, wykazują kompatybilność z analizowaną próbką. Celem pracy było opracowanie i wyznaczenie parametrów analitycznych klasycznych elektrod jonoselektywnych do oznaczania dichlorowodorku lewocetyryzyny (CET).

Część eksperymentalna: Skonstruowano trzy rodzaje elektrod (po dwa czujniki każdego rodzaju) w zależności od rodzaju użytego w membranie plastyfikatora. Membrany elektrod zostały przygotowane przez rozpuszczenie 32% wag. PVC i 3% wag. substancji aktywnej tetrakis-(4-chlorofenylo)boranu potasu (KTpCPB) w 65% wag. platyfikatora: sebacynianu bis(2-etyloheksylu) (DOS) - elektroda 1, ftalanu diizobutylu(DIBP) - elektroda 2, eteru 2-nitrofenylowooktylowego (NPOE) - elektroda 3, przy pomocy ultradźwięków. Otrzymaną mieszaninę rozpuszczono w czterohydrofuranie (THF) (1ml THF na 0,1 g mieszaniny) i wylewano do szklanego pierścienia o średnicy 34 mm na płytce szklanej. Następnie odparowywano THF (12 godz.) pod przykryciem i następnego dnia membrany suszono w temperaturze 40 °C w czasie ok. 30 minut. Wycięte membrany o średnicy 5 mm montowano w teflonowe czujniki (typ IS 561, Philips). Elektrodę wyprowadzającą stanowiła elektroda Ag/AgCl umieszczona w roztworze elektrolitu wewnętrznego o składzie 5·10⁻⁴ M CET w 10⁻¹ M roztworze NaCl. Po wykonaniu

elektrod, kondycjonowano je przez dobę w 10^{-2} M roztworze jonu głównego, a bezpośrednio przed pomiarem w roztworze jonu głównego o stężeniu 10^{-3} M przez okres 15 min. Między kolejnymi pomiarami elektrody były przechowywane w roztworze jonu głównego o stężeniu 10^{-2} M. Pomiary siły elektromotorycznej układu jonoselektywna elektroda cetyryzynowa – elektroda odniesienia (Orion 90-02) wykonywano w temperaturze 23 ± 1 °C, przy pomocy 16-kanałowego systemu zbierania danych (Lawson Labs. Inc. USA) sprzężonego z komputerem. Roztwory były mieszane w czasie pomiarów mieszadłem magnetycznym.

Wyniki: W celu określenia podstawowych parametrów analitycznych wyznaczono krzywe kalibracyjne elektrod cetyryzynowych CET 1, CET 2, CET 3 w roztworze dichlorowodorku cetyryzyny w zakresie stężeń ($10^{-6} - 10^{-2}$ M) w buforze fosforanowym przy pH = 2,0. Przykładowe uzyskane odpowiedzi dla wybranych trzech czujników zostały przedstawione na rys.2.



Rys.2. Krzywe kalibracyjne elektrod cetyryzynowych uzyskane w roztworze buforowym (pH=2,0) jonu głównego.

Pomiary kalibracji przeprowadzone zostały czterokrotnie, wyznaczono podstawowe parametry tj.: zakres prostoliniowości, nachylenie charakterystyki, granicę wykrywalności. Wyniki pomiarów zostały zebrane w Tabeli 1.

Parametry analityczne n=4	Elektrody				
	1 (DOS)	2 (DIBP)	3 (NPOE)		
Czułość, S [mV/dekadę)	56,8	55,9	61,2		
Zakres prostoliniowości [M]	10 ⁻² - 10 ⁻⁵	10 ⁻² - 10 ⁻⁵	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$		
Granica wykrywalności, LOD [M]	3,6.10-6	3,6.10-6	1,7.10-5		
\mathbb{R}^2	0,9981	0,9977	0,9875		
$E^0 [mV]$	285,7	305,2	288,6		
Współczynniki selektywności		Log K			
Na ⁺	-1,85	-1,88	-1,68		
\mathbf{K}^+	-2,17	-2,17	-2,22		
$\mathrm{NH_4}^+$	-2,15	-2,17	-2,31		
Ca ²⁺	-1,65	-1,79	-1,95		
Kwas glutaminowy	-2,94	-2,01	-2,43		
Kwas asparaginowy	-2,67	-1,89	-2,30		

Tabela 1. Parametry analityczne wyznaczone z krzywych kalibracyjnych dla elektrod cetyryzynowych.

W celu wyznaczenia współczynników selektywności (logK) metodą roztworów rozdzielonych (SSM) wyznaczono krzywe kalibracyjne elektrod w roztworach jonów głównego oraz jonów interferujących w zakresie stężeń 10^{-3} - 10^{-5} M. Jako interferenty zastosowano sole chlorkowe jonów: Ca²⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, oraz związki organiczne takie jak: histydyna, kwas glutaminowy, kwas asparaginowy, laktoza. Obliczone wartości współczynników selektywności dla elektrod na jon główny - kation cetyryzyny względem innych jonów podano w Tabeli 1. Dla pozostałych związków interferujących o charakterze obojętnym z uzyskanych krzywych kalibracyjnych można wnioskować, że substancje te nie wpływają znacząco na potencjał elektrod. Skonstruowane elektrody zostały wstępnie użyte do oznaczenia dichlorowodorku lewocetyryzyny w preparacie farmaceutycznym Contrahist (Adamed, tabletki powlekane, 5,0 mg) metodą dodatku wzorca. Oznaczono zawartość API zawartej w 1 tabletce co odpowiadało stężeniu 1,08·10⁻⁵ M. Dla elektrody 1 uzyskano średnią (n=5) zawartość API wynoszącą 4,9 ±0,4 mg, błąd względny wyniósł 2,4%.

Wnioski: W pracy wyznaczono podstawowe parametry analityczne elektrod czułych na dichlorowodorek lewocetyryzyny różniące się składem polimerowej membrany. Elektrody z membraną plastyfikowaną DOS oraz DIBP wykazują podobny współczynnik nachylenia ok. 56 mV/dekadę w zakresie prostoliniowości 10^{-2} - 10^{-5} M. Uzyskane parametry oraz dobra selektywność względem wybranych jonów pozwoliły na zastosowanie opracowywanej elektrody do oznaczenia CET w preparacie farmaceutycznym. Uzyskana dokładność oznaczenia jest typowa dla dokładności metod analitycznych z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych.

Literatura:

1. A. Zejca, M. Gorczyca, Chemia leków, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2009.

2. W. Janiec, Histamina i leki przeciwhistaminowe, Kompendium farmakologii, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2017.

WPŁYW BIOTYNY NA PROCES ELEKTROREDUKCJI Zn(II)/Zn(0)

J. NIESZPOREK¹, K. NIESZPOREK², Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, ¹Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Wykazano, że w roztworze buforu octanowego o pH=6,0 biotyna adsorbuje się na powierzchni elektrody rtęciowej. Jej adsorpcja skutkuje przyspieszaniem elektroredukcji jonów Zn(II) w zakresie stężeń witaminy $c_{biot} < 5,0.10^{-3}$ M. Świadczy o tym fakt, że ze wzrostem stężenia biotyny następuje wzrost prądów pików SWV, spadek odległości między pikami anodowym i katodowym na woltamperogramach CV oraz zmniejszenie wartości oporności reakcji elektrodowej wyznaczonej z widm EIS. Za katalityczne zdolności witaminy B₇ odpowiada kompleks aktywny biotyna-jony cynku tworzący się na powierzchni rtęci. Ułatwia on wymianę elektronów podczas procesu elektrodowego. W zakresie wyższych stężeń biotyny ($c_{biot} \ge 5,0.10^{-3}$ M) obserwowana jest odmienna tendencja zmian rozważanych parametrów dowodząca inhibitującego działania witaminy.

Wprowadzenie: Biotyna (wit. B₇) jest jedną z witam z grupy B rozpuszczalnych w wodzie (rys.1). Jako koenzym bierze udział w wielu złożonych procesach jak np. tworzeniu glukozy, cyklu Krebsa czy syntezie kwasów tłuszczowych. Ponadto razem z witaminą K reguluje krzepnięcie krwi. Biotyna jest wytwarzana przez mikroflorę jelitową. Jej niedobór może być spowodowany częstym spożywaniem surowych jaj zawierających awidynę. Ta z kolei charakteryzuje się wysokim powinowactwem do biotyny i uniemożliwia jej wchłanianie. Kompleks awidyna biotyna jest jednym z najsilniejszych, niekowalencyjnych oddziałvwań występujących w przyrodzie i dlatego był i jest przedmiotem wielu badań związanych z analizą biotyny. Niestety dostępne sa nieliczne badania elektrochemiczne biotyny w jej wolnej postaci. Odnosza sie one jednak do roztworów niewodnych [1,2]. Brak jest zarówno danych literaturowych na temat zdolności adsorpcyjnych biotyny na elektrodzie rtęciowej jak również jej aktywności elektrochemicznej w roztworach wodnych. Przedstawione poniżej wyniki podejmują problem wpływu witaminy B₇ na kinetykę elektrowydzielania cynku na elektrodzie rtęciowej w roztworze buforu octanowego.



Rys.1. Wzór strukturalny biotyny.

Przyspieszający charakter biotyny w kinetyce elektroredukcji jonów cynku może być wytłumaczony efektem "cap - pair" [3]. Polega on na tym, że na powierzchni rtęci powstaje kompleks aktywny pomiędzy zaadsorbowaną na niej biotyną i jonami depolaryzatora ułatwiający wymianę ładunku podczas reakcji elektrodowej. Warunkami tworzenia takiego kompleksu są: substancja organiczna nie może być aktywna polarograficznie w potencjałowym obszarze redukcji depolaryzatora (biotyna nie wykazuje sygnałów na woltamperogramach SWV, CV i DC w zakresie potencjałów elektroredukcji jonów cynku); substancja organiczna musi zawierać atomy siarki lub azotu dysponujące wolnymi parami elektronowymi, zdolnymi do tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami depolaryzatora; w zakresie potencjałów redukcji depolaryzatora substancja organiczna musi być labilnie związana z powierzchnią elektrody.

Cześć ekspervmentalna: Pomiary prowadzono przy użyciu analizatora uAutolab Fra2 firmy Eco Chemie, w trójelektrodowym układzie z KER jako elektroda pracujaca, elektroda chlorosrebrowa z nasvconym NaCl jako elektroda odniesjenia oraz spirala platvnowa jako elektroda pomocnicza. Badania prowadzono w temperaturze 25^oC. Elektrode rteciowa CGMDE firmy MTM Kraków stosowano jako kapiaca (DME) lub wiszącą (HMDE). W badaniach wykorzystano woltamperometrię fali prostokątnej (SWV), woltamperometrie cykliczna CV. polarografie DC oraz elektrochemiczna spektroskopie impedancyjna EIS. Do przygotowania roztworów użytych w badaniach wykorzystano odczynniki cz.d.a.: biotyne firmy Sigma, $Zn(NO_3)_2$, kwas octowy i octan sodu firmy Fluka. W pomiarach rolę depolaryzatora pełniły jony Zn(II) o stężeniu 5,010⁻³ M. a funkcje elektrolitu podstawowego bufor octanowy o pH=6,0. Jako katalizator analizowanego procesu elektrodowego zastosowano biotynę o stężeniach: 5,010⁻⁶, 1,010⁻⁵, 5,010⁻⁵, 1010^{-4} , 5,010⁻⁴, 1,010⁻³; 5,010⁻³, 1,010⁻² M. Wszystkie roztwory przygotowywane były bezpośrednio przed pomiarem z wody oczyszczonej w systemie Merck Milipore i odtleniane azotem przez 20 minut.

Wyniki: Z przedstawionych na rys.2 krzywych pojemności różniczkowej wynika, że dla niższych stężeń biotyny ($c_{biol} < 5,0.10^{-3}$ M) w zakresie potencjałów od 0 V do ok. -1,0 V oraz od 0 V do ok. -1,3V, gdy $c_{\text{biol}} \ge 5,0.10^{-3}$ M występuje spadek pojemności różniczkowej w porównaniu z pojemnościa różniczkowa elektrolitu podstawowego. Efekt ten nasila sie wraz ze wzrostem steżenia witaminy. Potwierdza to adsorpcje biotyny na rteci w omawianym zakresie potencjałów. Gdy elektroda przyjmuje bardziej ujemny potencjał, krzywe pojemności różniczkowej przyjmuja wieksze wartości w porównaniu do tych dla samego buforu octanowego. Jest to obszar desorpcji biotyny. Zakres potencjałów ok. -1.0 V odpowiadający redukcji Zn(II)/Zn(0) uznany jest za okno potencjałowe labilnej adsorpcji biotyny na rteci. W ten sposób spełniony jest trzeci warunek efektu ...cap - pair". Ocena charakteru wpływu substancji powierzchniowo czynnej na proces elektrodowy możliwa jest na podstawie zmian wysokości pików SWV, odległości pomiędzy pikami anodowym i katodowym $\Delta E = E_a - E_k$ na woltamperogramach CV oraz zmian aktywacyjnej R_a związanej z reakcją elektrodową, wartości oporności wyznaczonych na podstawie widm impedancyjnych.



pojemności różniczkowej granicy faz Hg/bufor octanowy o pH=6,0 zarejestrowane przy częstotliwości 800 Hz.



Rys.3. Woltamperogramy SWV elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6,0 bez dodatku biotyny (°) oraz w obecności jej różnych ilości.

Ze wzrostem stężenia biotyny w zakresie $c_{bio} < 5,0\,10^{-3}$ M rosną wysokości pików SWV (rys.3, Tabela 1), maleje różnica ΔE na woltamperogramach CV (rys.4, Tabela 1) i wartości $R_{a(min)}$ wyznaczone z widm EIS (rys.5, Tabela 1). Zachowanie takie spowodowane obecnością biotyny dowodzi jej katalitycznego wpływu na kinetykę elektrowydzielania cynku na rtęci. Zastosowanie wyższych stężeń biotyny skutkuje zmianą omówionych wyżej tendencji i świadczy o spowalnianiu reakcji elektrodowej.



Rys.4. Woltamperogramy CV elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6,0 bez dodatku biotyny (°) oraz w obecności jej różnych ilości.



Rys.5. Przykładowe widma EIS elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6,0 bez dodatku biotyny (°) oraz w obecności jej różnych ilości. Na ich podstawie, wyznaczono wartości R_{a(min)} zamieszczone w Tabeli 1.

c (biotyny) [M]	$I_{p}\left(SWV\right)\left[\mu A\right]$	ΔE [mV]	$R_{a(min)}\left[\Omega^{\cdot}cm^{2}\right]$
0	-23,31	72	5,33
5.10-6	-24,79	67	5,08
1.10-5	-25,34	66	4,82
5.10-5	-30,14	58	2,93
1.10-4	-32,48	55	2,54
5.10-4	-33,49	54	2,10
1.10-3	-31,36	56	1,38
5.10-3	-23,98	71	5,81
1.10-2	-20,06	83	7,95

Tabela 1. Wartości: prądów pików SWV, $\Delta E = E_a - E_k$ wyznaczone z woltamperogramów CV orazminimalnej oporności aktywacyjnej $R_{a(min)}$ wyznaczone z widm impedanycjnych EIS dla elektroredukcji
Zn(II) w buforze octanowym o pH=6,0 oraz w obecności biotyny.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że witamina B₇ działa korzystnie na kinetykę elektroredukcji jonów Zn(II) w zakresie jej niższych stosowanych stężeń ($c_{biot} < 5,0.10^{-3}$ M). Ponieważ biotyna spełnia wszystkie trzy warunki reguły "cap-pair" można wnioskować, że jej katalityczne zdolności wynikają z tworzenia na powierzchni elektrody kompleksu aktywnego pomiędzy jonami depolaryzatora, a cząsteczką biotyny ułatwiającego zajście reakcji elektrodowej. W zakresie najwyższych stosowanych stężeń biotyny $c_{biot} \ge 5,0.10^{-3}$ M działa ona inhibitująco na analizowany proces elektrodowy. Ten inhibitujący wpływ wynika zapewne z blokowania powierzchni elektrody zaadsorbowanymi cząsteczkami witaminy.

Literatura:

^{1.} S.J.L. Lauw, R. Ganguly, R.D. Webster, Electrochim. Acta, 114 (2013) 514.

^{2.} A. Buzid, G.P. McGlacken, J.D. Glennon, J.H.T. Luong, ACS Omega, 3 (2018) 7776.

^{3.} K. Sykut, J. Saba, B. Marczewska, G. Dalmata, J. Electroanal. Chem., 178 (1984) 295.

WYKORZYSTANIE WĘGLOWEJ ELEKTRODY KOMPOZYTOWEJ ZAWIERAJĄCEJ MIKROCZĄSTKI ZŁOTA DO OZNACZEŃ ARSENU(III) METODĄ ANODOWEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

M. OCHAB, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki oznaczeń jonów As(III) metodą anodowej woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem elektrody kompozytowej. Elektroda pracująca była wykonana z sadzy węglowej domieszkowanej mikrocząstkami złota. W celu oznaczenia As(III) dokonano optymalizacji szeregu parametrów jak: skład elektrolitu podstawowego warunki nagromadzania i stripingu. Dokonano oceny wpływu interferentów na sygnał As(III) oraz wykreślono krzywą kalibracyjną.

Wprowadzenie: Arsen jest pierwiastkiem o stosunkowo dużym rozpowszechnieniu w skorupie ziemskiej (2,5 mg/kg). W środowisku pierwiastek ten występuje zarówno w formie nieorganicznej, jak również w formie związków organicznych. W przypadku form specjacyjnych arsenu, widoczna jest zmiana ich toksyczności w zależności od rodzaju połączeń (organiczne/nieorganiczne) oraz wartościowości pierwiastka: związki nieorganiczne na ogół charakteryzują się większą toksvcznością w porównaniu do połączeń organicznych, natomiast arsen trójwartościowy jest bardziej toksyczny od arsenu pięciowartościowego. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ustaliła dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej na poziomie 10 µg L⁻¹. Spożywanie przez dłuższy czas wody zanieczyszczonej zwiazkami arsenu powoduje szereg poważnych schorzeń: arsenoza, niedokrwistość, neuropatia, hiperkeratoza jak również nowotwory [1]. Z uwagi na to, że w wodach naturalnych arsen występuje głównie w formie bardziej toksycznych związków nieorganicznych (As(III) i As(V)), konieczne jest ciągłe rozwijanie metod analitycznych umożliwiających oznaczenie zarówno arsenu całkowitego, jak również poszczególnych jego form. Śladowe zawartości nieorganicznych form arsenu można oznaczyć różnymi metodami analitycznymi jak np. AFS [2] czy HG-AAS [3]. W przypadku metod elektrochemicznych najczulszą metodą do oznaczania zarówno śladowych stężeń arsenu jak też do oznaczania poszczególnych jego form, jest metoda woltamperometrii stripingowej (SV). Metoda ta, oprócz możliwości oznaczania śladowych stężeń zwiazków, charakteryzuje się krótkim czasem analizy, relatywnie niskim kosztem stosowanej aparatury pomiarowej czy możliwością wykonywania pomiarów w terenie. Ważnym zagadnieniem w przypadku metod stripingowych jest dobór odpowiedniej elektrody pracującej. Wybór odpowiedniego materiału elektrodowego a także forma elektrody determinuje szereg parametrów granica wykrywalności, powtarzalność wyników analitycznych jak: czv selektywność. Ważnym aspektem jest stosowanie elektrod jak najbardziej przyjaznych środowisku. W prezentowanej pracy przedstawiono zastosowanie kompozytowej elektrody weglowej domieszkowanej mikrocząstkami złota do

oznaczenia śladowych stężeń As(III) metodą anodowej woltamperometrii stripingowej.

Część eksperymentalna: Pomiary woltamperometryczne prowadzono przy użyciu analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT 128N firmy Eco Chemie w klasycznym naczynku pomiarowym o objętości 10 mL. Układ trójelektrodowy składał się z elektrody chlorosrebrowej napełnionej nasyconym NaCl (elektroda odniesienia), platynowej (przeciwelektroda) oraz elektrody kompozytowej (elektroda pracujaca). Roztwór podczas etapu nagromadzania analitu mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Wszystkie pomiary prowadzono z roztworu nieodtlenionego. Elektroda pracująca była wykonana w następujący sposób: mieszaninę zawierającą sadzę węglową (18,8% w/w) i żywicę epoksydową (81,2% w/w) mieszano w moździerzu agatowym, następnie do otrzymanej masy dodano mikrocząstki złota o średnicy w zakresie od 0.5 do 0.8 um w ilości 68% w stosunku do masy mieszaniny sadza-żywica. Po dokładnym wymieszaniu składników uzyskana masa kompozytowa została umieszczona w środku kapilary szklanej o średnicy 0,47 mm. Kapilara wypełniona materiałem kompozytowym została umieszczona w piecu przez 2 dni w temperaturze 110°C. Uzyskana w ten sposób kapilara została umieszczona w obudowie Teflonowei, a kontakt pomiedzy elektrodą a drutem miedzianym zapewnił pył grafitowy. Zdjęcie powierzchni uzyskanej elektrody kompozytowej przedstawiono na rys.1. Przed pomiarami danego dnia elektroda była polerowana przy użyciu papieru ściernego o ziarnistości 2500.



Rys.1. Zdjęcie powierzchni kompozytowej elektrody pracującej.

Badany roztwór o objętości 10 mL roztworu zawierał 0,1 mol L⁻¹ bufor octanowy (pH 4,2), 30 μ mol L⁻¹ Na₂EDTA oraz określone stężenie As(III). Pomiar prowadzono w następujący sposób: 1) nagromadzanie jonów As(III) w wyniku ich redukcji na powierzchni elektrody przy potencjale -0,75 V przez 180 s z roztworu mieszanego; 2) po odczekaniu 5 s zarejestrowano woltamperogram techniką fali prostokątnej (SW) zmieniając potencjał elektrody od -0,75 do 0,3 V. Częstotliwość,

amplituda i krok potencjału wynosiły odpowiednio: 200 Hz, 25 mV i 5 mV. Po każdym pomiarze polaryzowano elektrodę przez 10 s potencjałem 0,3 V w celu oczyszczenia powierzchni elektrody przed kolejnym pomiarem.

Wyniki: Wstępne pomiary uzyskane na elektrodzie kompozytowej zawierającej sadzę węglową i mikrocząstki złota wykazały że sygnał As(III) uzyskany na elektrodzie kompozytowej charakteryzuje się niską wartością tła (20-krotnie mniejsza wartość w stosunku do błonkowej elektrody złotej naniesionej na węgiel szklisty) zaś sama elektroda charakteryzuje się długo stabilnością czasową. Na rys.2 przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane dla tła (a, c) oraz roztworu zawierającego 30 nmol L⁻¹ As(III) (b, d) na elektrodzie kompozytowej (a, b) oraz błonkowej elektrodzie złotej (c, d).





Rys.2. Woltamperogramy uzyskane na: elektrodzie kompozytowej (a,b); błonkowej elektrodzie złotej (c,d) z roztworu zawierającego: 0 (a,c) oraz 30 nmol L⁻¹ As(III) (b,d). Potencjał i czas nagromadzania: -0,75 V, 180 s.

Rys.3.Wpływ stężenia Na₂EDTA na sygnał 50 nmol L⁻¹ As(III). Potencjał i czas nagromadzania: -0,8 V, 180s. Słupki błędu reprezentują odchylenie standardowe (n = 3).

Z uwagi że wstępne wyniki oznaczania As(III) na elektrodzie kompozytowej były bardzo obiecujące, dokonano optymalizacji szeregu parametrów. Pierwszym parametrem był dobór odpowiedniego elektrolitu podstawowego. Jako elektrolit został wytypowany bufor octanowy, gdyż został on z powodzeniem zastosowany w pracy [4]. Najwyższą wartość sygnału uzyskano dla 0,1 mol L⁻¹ buforu octanowego o pH 4,2. W celu zwiększenia selektywności oznaczeń As(III) wykorzystano dodatek czynnika kompleksującego Na₂EDTA do badanego roztworu. Głównymi interferentami podczas oznaczania As(III) metoda ASV sa jony Cu(II) i Pb(II) co zmniejsza nam wpływ tych jonów na sygnał As(III). Na rys.3 przedstawiono wpływ stężenia Na₂EDTA na sygnał As(III). Dokonano również parametrów nagromadzania As(III): potencjału optymalizacji czasu nagromadzania. W zoptymalizowanych warunkach, przy czasie nagromadzania 180 s uzyskano liniowy przebieg krzywej kalibracyjnej As(III) w zakresie stężeń od 2,5 do 100 nmol L⁻¹ przy współczynniku korelacji R² równym 0,9995. Na rys.4 przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej As(III). Granica wykrywalności dla czasu nagromadzania 180 s została

oszacowana na 1,2 nmol L⁻¹. Wpływ jonów obcych badano dla roztworu zawierającego 50 nmol L⁻¹ As(III). Wyniki badań pokazały, że na sygnał As(III) nie wpływa: 200-krotny nadmiar Co(II), 100-krotny namiar Zn(II), Mn(II), Fe(III), Cr(III) oraz 5-krotny nadmiar Pb(II), Hg(II) i Cu(II).

Opracowana procedura została zastosowana do oznaczenia As(III) w próbce wody naturalnej, pobranej z rzeki Bystrzyca. Z uwagi, że zawartość As(III) w próbce wody była poniżej granicy wykrywalności, zbadano odzysk arsenu z próbki wody, dodając do niej wzrastające stężenia wzorca As(III) o stężeniach: 5, 10, 20 i 50 nmol L^{-1} . Uzyskano odzysk As(III) w zakresie od 98 do 107% (RSD 4,3%). Na rys.5 przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas badania odzysku As(III) w próbce wody rzecznej.



Rys.4. Woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej As(III): zakres stężeń od 0 do 100 nmol L⁻¹. Potencjał i czas nagromadzania: -0,75 V, 180 s.



Rys.5. Woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania stężenia As(III) w wodzie rzecznej: (a) tło; (b) jak a) + 5 nmol L⁻¹; (c) jak a) + 10 nmol L⁻¹; (d) jak a) + 20 nmol L⁻¹; (e) jak a) + 50 nmol L⁻¹. Potencjał i czas nagromadzania: -0,75 V, 180 s.

Wnioski: Elektroda kompozytowa bazujaca na sadzy weglowej domieszkowanej mikrocząstkami złota może być z powodzeniem wykorzystana do oznaczania śladowych steżeń As(III) w próbkach naturalnych metoda anodowej woltamperometrii stripingowej. Opracowana procedura umożliwia oznaczanie As(III) w zakresie stężeń od 2,5 do 100 nmol L⁻¹ przy czasie nagromadzania 180 s. Proponowana procedura jest prosta, czuła i pozwala na oznaczanie As(III) w próbkach wód naturalnych bez skomplikowanego jej przygotowania przed oznaczeniem. Prostota wykonania i konstrukcja elektrody oraz użycie do jej przygotowania nietoksycznych materiałów, powoduje że przedstawiona procedura jest wygodna w zastosowaniu i przyjazna dla środowiska.

Literatura:

- 1. Z.G. Liu, X.J. Huang, TrAC Trends Anal. Chem., 60 (2014) 25.
- 2. Y. Cai, TrAC Trends Anal. Chem., 19 (2000) 62.
- 3. N. Zhang, N. Fu, Z.T. Fang, Y.H. Feng, L. Ke, Food Chem., 124 (2011) 1185.
- 4. M. Korolczuk, M. Ochab, I. Rutyna, Talanta, 144 (2015) 517.

ADENINA W BUFORZE OCTANOWYM O pH=3 i pH=4 -PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH

D. GUGALA-FEKNER, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Badania nad kinetyką procesów elektrochemicznych oraz nad mechanizmami opisującymi te zjawiska, obecnie są intensywnie prowadzone. Maja one na celu dostarczenie jak najwięcej informacji dotyczących natury elektrycznej warstwy podwójnej powstającej w wyniku adsorpcji molekuł na granicy faz metal-roztwór elektrolitu oraz jej wpływu na szybkość procesów elektrodowych. Najwięcej informacji o strukturze warstwy podwójnej i o adsorpcji na granicy faz metal-roztwór elektrolitu dają pomiary pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, potencjału ładunku zerowego oraz napięcia powierzchniowego przy tym potencjale. Pomiary pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, potencjału ładunku zerowego oraz napięcia powierzchniowego przy tym potencjale, pozwoliły na zbadanie właściwości adsorpcyjnych adeniny na powierzchni rtęci, z elektrolitu podstawowego – buforu octanowego o pH=3 i pH=4. Stwierdzono silniejszą adsorpcję w buforze o pH=3 w porównaniu z pH=4.

Wprowadzenie: Ze względu na chęć tworzenia układu bardzo zbliżonego do modelowego, podlegającego różnym zależnościom termodynamicznym, do badań wybrano kapiącą elektrodę rtęciową, która charakteryzuje się idealną polaryzowalnością w szerokim zakresie potencjałów oraz odtwarzalnością pomiaru. Brak danych literaturowych, dotyczących zachowania się adeniny w roztworach o pH=3 i 4, skłania do podjęcia badań dotyczących adsorpcji tego związku. Ponieważ użyta do badań adenina wykazuje właściwości zasadowe, dlatego elektrolitem podstawowym musi być roztwór buforowy. Wybranym buforem jest bufor octanowy, który dosyć słabo adsorbuje się na rtęci.

Część eksperymentalna: Do przeprowadzenia badań wykorzystano analizator elektrochemiczny Autolab firmy Eco Chemie B.V. pracujący z oprogramowaniem GPES (rys.1). Układ pomiarowy stanowiły trzy elektrody: kapiąca elektroda rtęciowa (KER) o powierzchni kropli 0.009028 cm² (elektroda pracująca), na której zachodzą procesy będące podstawą pomiaru, elektroda chlorosrebrowa (elektroda porównawcza) wypełniona nasyconym roztworem NaCl oraz spirala platynowa (jako elektroda pomocnicza). Wykorzystywane do badań roztwory przygotowano ze świeżo redestylowanej wody oraz odczynników firmy Fluka. Roztwory przygotowywane były bezpośrednio przed pomiarem. Pomiary wykonywano w termostatowanym naczynku w temperaturze 298 K. Do odtleniania roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą redestylowaną. Stosowana rtęć była dwukrotnie destylowana. Do badań wykorzystano roztwory adeniny w zakresie stężeń od 5·10⁻⁵M do 2·10⁻³M.



Rys.1. Analizator Autolab (Eco Chemie).

Do wyznaczenia potencjału ładunku zerowego, E_z , zastosowano układ: strumieniowa elektroda rtęciowa-elektroda porównawcza. Elektrodę strumieniową stanowiła kapilara wyciągnięta z rurki szklanej, której dolna część miała długość ok. 1 cm i średnicę 0,08-0,09 mm. Koniec kapilary był postrzępiony, dzięki czemu rtęć wypływała wieloma strumieniami. Stosowana rtęć nie może zawierać nawet śladowych ilości zanieczyszczeń, a używane roztwory muszą być odtleniane co najmniej przez 20 minut. Wykonanie pomiarów w takich warunkach gwarantuje uzyskanie wiarygodnych wyników. Wartość napięcia powierzchniowego, γ_z , przy potencjale ładunku zerowego wyznaczono metodą największego ciśnienia wewnątrz kropli z wykorzystaniem metody Schiffrina.

Wyniki: Adsorpcję na granicy faz metal/roztwór opisują następujące parametry: adsorpcji, stała oddziaływania oraz nadmiar powierzchniowy energia odzwierciedlający steżenie powierzchniowe adsorbatu. Wartości tych parametrów można obliczyć stosując dane eksperymentalne uzyskane kilkoma metodami. Do najczęściej stosowanych oraz dających najwiecej informacji o strukturze podwójnej warstwy elektrycznej oraz o adsorpcji na granicy faz metal/roztwór elektrolitu należą pomiary: pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, potencjału ładunku zerowego oraz napięcia powierzchniowego przy tym potencjale. Dane uzyskane z pomiarów pojemności różniczkowej pozwalają na jakościowe poznanie stanu powierzchni elektrody. Z przebiegu krzywych pojemności różniczkowej można wnioskować o obecności adsorbujących się cząsteczek lub jonów. W przypadku buforu octanowego o pH=3 wprowadzenie adeniny do roztworu powoduje różne zmiany pojemności różniczkowej w funkcji jej stężenia i potencjału elektrody. Charakter zmian przebiegu krzywych C=f(E) roztworów adeniny w stosunku do krzywej elektrolitu podstawowego wskazuje na odmienne efekty w dwóch obszarach potencjałów E>-0,65 V oraz E<-0,65 V, w zakresie mniej ujemnych potencjałów obserwowane jest podwyższenie wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w obecności adeniny, natomiast dla obszaru potencjałów E<-0.65V występuje obniżenie krzywej C=f(E) dla roztworów adeniny. W przebiegu krzywych pojemności różniczkowej dla roztworów o pH=4 można wyróżnić trzy obszary potencjałów: -0,2 V<E<-0,65 V oraz -0,65 V<E<-1,0 V oraz -1.0 V<E<-1.2 V. W pierwszym obszarze następuje stopniowe obniżenie pojemności różniczkowej wraz ze wzrostem stężenia adeniny. Przy potencjale ok.-0.65V krzywe pojemności

różniczkowej przecinaja sie. W drugim obszarze potencjałów, pojemność różniczkowa w obecności wiekszych steżeń adeniny na ogół jest wyższa od tej uzyskanej dla roztworu podstawowego. Dla mniejszych steżeń adeniny pojemność różniczkowa jest niższa, przy potenciale bardziej ujemnym niż -1.0 V dla wszystkich stężeń adeniny obserwuje się obniżenie pojemności różniczkowej w stosunku do elektrolitu podstawowego. Może to być konsekwencja zmian we wzajemnych oddziaływaniach, głownie elektrostatycznych, miedzy zaadsorbowanymi molekułami. Podwyższenie pojemności różniczkowej przez adenine może być rezultatem chemicznego oddziaływania pierścienia aromatycznego adeniny z powierzchnią elektrody rteciowei. W Tabeli 1 przedstawiono wartości potencjału ładunku zerowego, E_z , oraz napięcia powierzchniowego, γ_z , mierzonego przy E_z dla badanego układu. Wprowadzenie adeniny do elektrolitu podstawowego o pH=3 powoduje przesunięcie E_z w kierunku potencjałów mniej ujemnych, natomiast w buforze octanowym o pH=4 w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Takie zmiany wartości potencjału ładunku zerowego E_z ze wzrostem stężenia adeniny w buforze octanowym o pH=4 sugerują, że dipolowa cząsteczka adeniny adsorbuje się na powierzchni rtęci ujemnym biegunem czyli pierścieniem aromatycznym. W buforze o pH=3 czasteczka adeniny jest silniej sprotonowana i adsorbuje się biegunem dodatnim do elektrody rtęciowej. Wartości γ_z w nieobecności substancji organicznej rosną ze wzrostem pH elektrolitu podstawowego. W każdym z rozpatrywanych układów wprowadzenie wyższego stężenia adeniny obniża wartości γ_z . Zmiany wartości E_z i γ_z w funkcji stężenia adeniny są podobne w obydwu stosownych buforach.

C [M]	-Ez	-E _z [V]		√·m ⁻¹]
	pH=3	pH=4	pH=3	pH=4
0	0,376	0,387	453	460
5,0 ·10 ⁻⁵	0,395	0,397	465	469
1,0 .10-4	0,393	0,399	465	465
3,0 ·10 ⁻⁴	0,387	0,395	455	458
5,0 ·10 ⁻⁴	0,384	0,396	456	458
8,0 ·10 ⁻⁴	0,379	0,400	451	453
9,0 ·10 ⁻⁴	0,378	0,401	449	452
$1,0.10^{-3}$	0,377	0,405	448	449
$2,0.10^{-3}$	0,374	0,408	445	446

Tabela 1. Zależność	potencjału ładunku zerowego .	E_z względem Ag/AgCl i γ	mierzone przy Ez układów
dla bi	1 for octanowy pH=3 i pH=4 +	adenina; E (V), γ_{z} /mN·n	⁻¹ przy E _z .

W celu uzyskania pełniejszego obrazu adsorpcji badanej substancji przeanalizowano wartości steżeń powierzchniowych adeniny wyrażone za pomoca wzglednych nadmiarów powierzchniowych. Przebieg zmian wartości względnych nadmiarów powierzchniowych Γ' dla każdego z badanych układów jest inny. Najprawdopodobniej spowodowane jest to tym, że w buforze octanowym o pH=3 cząsteczka adeniny adsorbuje się do powierzchni elektrody rtęciowej biegunem dodatnim. Wzrost nadmiarów powierzchniowych adeniny w kierunku potencjałów bardziej ujemnych wskazuje na elektrostatyczne oddziaływanie sprotonowanej

cząsteczki adeniny z coraz to bardziej ujemnie naładowaną powierzchnią elektrody rtęciowej.

W roztworze buforowym o pH=4 dipolowa czasteczka adeniny adsorbuje się na powierzchni rteci biegunem ujemnym. Lekko "dzwonowaty" kształt zależności $\Gamma'=f(E)$ w roztworze buforowym o pH=4 wskazuje na fizyczny charakter adsorpcji adeniny na elektrodzie rteciowej. Wartości parametru -A_F (Tabela 2) w obydwu buforach wskazują na oddziaływanie odpychające między zaadsorbowanymi cząsteczkami adeniny, przy czym w buforze o pH=3 to oddziaływanie jest coraz słabsze w kierunku potencjałów bardziej ujemnych natomiast w buforze o pH=4 oddziaływanie odpychające bardzo wyraźnie nasila się w kierunku potencjałów bardziei uiemnvch. Zmianv w odpychającym oddziałvwaniu miedzy zaadsorbowanymi czasteczkami adeniny w niewielkim stopniu wpływaja na zmiane energii adsorpcji. Wartości energii adsorpcji w obu buforach są porównywalne, z ta tylko różnica, że w buforze o pH=3 rosną (w sensie bezwzględnym) w kierunku potencjałów bardziej ujemnych co potwierdza elektrostatyczne oddziaływanie sprotonowanej cząsteczki adeniny z powierzchnia elektrody. W buforze octanowym o pH=4 wartości te w niewielkim stopniu zależa od potencjału.

	pH=3				pH	I=4		
-E	ΔG^o_F	-A _F	ΔG_V^o	В	$\Delta G_{\scriptscriptstyle F}^o$	-A _F	ΔG_V^o	В
0,10	31,56	4,70	109,20	2,52	31,04	1,75	108,60	1,08
0,30	32,45	4,80	110,20	2,52	33,04	2,10	111,10	1,30
0,50	33,49	4,90	110,70	2,52	32,80	2,47	110,60	1,43
0,70	33,56	4,60	111,00	2,38	32,80	3,00	110,20	1,55
0,90	34,21	3,70	112,30	2,12	32,65	4,13	109,40	1,91
0,11	35,42	3,50	113,70	2,06	30,37	4,13	107,40	1,77

Tabela 2. Stałe izoterm Frumkina (F) i virialnej (V) dla układu: bufor octanowy pH=3 i pH=4 + adenina; E (V), - ΔG^{o} (kJ·mol⁻¹), B (nm²/molekuła).

Wnioski: Przedstawione dane eksperymentalne dotyczące adsorpcji adeniny na elektrodzie rtęciowej przy różnych stężeniach, pozwalają na rozszerzenie wiedzy o właściwościach mieszanej warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez badaną substancję organiczną i składniki elektrolitu podstawowego. Porównanie przebiegu krzywych pojemności różniczkowej uzyskanych w funkcji stężenia adeniny wskazuje na różnice we właściwościach adsorpcyjnych adeniny pomiędzy buforem octanowym o pH=3, a buforem octanowym pH=4. Przesunięcie wartości potencjału ładunku zerowego E_z we wzrostem stężenia adeniny w buforze o pH=4 w kierunku potencjałów bardziej ujemnych świadczy o braku oddziaływania elektronów π pierścienia aromatycznego adeniny z powierzchnia elektrody rtęciowej. W przypadku buforu o pH=3 kierunek zmian wartości E_z zależy od stężenia adeniny. Przebieg zależności względnych nadmiarów powierzchniowych w funkcji potencjału wskazuje na fizyczny charakter adsorpcji adeniny w buforze o pH=4. natomiast w buforze o pH=3 występuje elektrostatyczne oddziaływanie zadsorbowanych cząsteczek adeniny z powierzchnia elektrody.

ZASTOSOWANIE CZUJNIKÓW SITODRUKOWANYCH W ANALIZIE ŚLADOWEJ POZOSTAŁOŚCI FARMACEUTYKÓW W PRÓBKACH WÓD

K. TYSZCZUK-ROTKO, A. SASAL, J. KOZAK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie - Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Substancje czynne preparatów farmaceutycznych stanowia bardzo szeroką grupę związków aktywnych biologicznie, które po wprowadzeniu do organizmu żywego wykazuja działanie terapeutyczne. Wzrost spożycia preparatów farmaceutycznych przekłada się bezpośrednio na wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, w tym ekosystemów wodnych, substancjami leczniczymi i produktami ich rozkładu. W literaturze znajduje sie wiele prac poświeconych metodom oznaczania pozostałości leków w próbkach wód, jednak prace te głównie koncentrują się na metodach laboratoryjnych, często charakteryzujących się wysokim kosztem aparatury oraz samego pomiaru. Z wykorzystaniem odpowiednich narzędzi można również prowadzić ciagła i szybka kontrole, zarówno jakościowa, jak i ilościowa wód w terenie (analiza polowa). Taki rodzaj analizy umożliwia miedzy innymi wczesne wykrywanie awaryjnych skażeń wody, może być wstępną analizą do późniejszych, bardziej szczegółowych badań. Niniejsza praca przedstawia przeglad literaturowy dotyczący nowvch narzedzi (woltamperometrycznych procedur z wykorzystaniem czujników sitodrukowanych), które mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie w analizie polowej.

Wprowadzenie: Postep nauki doprowadził do lawinowego wzrostu liczby sprzedawanych i spożywanych przez społeczeństwo leków i suplementów diety. Najpopularniejszą grupę stanowią niesteroidowe leki przeciwzapalne, do których zaliczane sa substancje o działaniu przeciwzapalnym, przeciwbólowym i przeciwgorączkowym. Wzrost spożycia preparatów farmaceutycznych przekłada się bezpośrednio na wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, w tym ekosystemów wodnych, substancjami leczniczymi i produktami ich rozkładu. Śladowe ilości farmaceutyków wykryto w próbkach oczyszczonych ścieków, wód powierzchniowych i gruntowych. Stwierdzono, że najpowszechniej występującymi lekami w środowisku sa leki z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, paracetamol, antybiotyki, leki regulujące gospodarkę lipidową, środki hormonalne, β-blokery i leki psychotropowe [1]. Preparaty farmaceutyczne mogą przedostawać się do środowiska jako odpady z zakładów przemysłowych, szpitali i ośrodków zdrowia. Jednak największa ilość zanieczyszczeń powstaje w wyniku spożywania leków przez ludzi i zwierzęta. Znaczna ilość substancji farmakologicznie czynnych produkowana jest na potrzeby weterynarii. Ponadto źródłem zanieczyszczenia jest praktycznie każde gospodarstwo domowe. Spożyte preparaty farmaceutyczne ulegają w organizmie biotransformacji i są wydalane z organizmu w formie niezmienionej lub jako metabolity. Wszystkie te substancje trafiają do oczyszczalni ścieków. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków są niewystarczające do usuwania 100% pozostałości preparatów farmaceutycznych ze ścieków, co sprawia,

że komunalne oczyszczalnie stanowia poważne źródło przedostawania sie leków i ich metabolitów do środowiska. Ponadto, przeterminowane i niewykorzystane preparaty farmaceutyczne często sa wyrzucane bez odpowiedniej utylizacji, trafiaja na składowisko odpadów, gdzie zalegając, moga przedostać się do wód powierzchniowych. Podobna sytuacja występuje w przypadku stosowania leków w hodowli zwierzat i rolnictwie. Obecność preparatów farmaceutycznych w środowisku stanowi poważny problem, dlatego ich poziom powinien być stale monitorowany. W literaturze znajduje się wiele prac poświęconych metodom oznaczania pozostałości leków w próbkach wód, jednak prace te głównie koncentrują się na metodach laboratoryjnych, często charakteryzujących się wysokim kosztem aparatury oraz samego pomiaru. Zwykle są to metody chromatograficzne, w przypadku których należy również często mówić o czasochłonnym etapie przygotowania próbki do analizy oraz dużym zużyciu odczynników chemicznych [2]. Z wykorzystaniem odpowiednich narzędzi można również prowadzić ciagła i szybka kontrole, zarówno jakościowa, jak i ilościowa wód w terenie (analiza polowa). Taki rodzaj analizy umożliwia między innymi wczesne wykrywanie awaryjnych skażeń wody, może być wstępną analizą do późniejszych bardziej szczegółowych badań. Niniejsza praca przedstawia przeglad literaturowy dotyczacy nowych narzedzi (woltamperometrycznych procedur oznaczania pozostałości farmaceutyków z wykorzystaniem czuiników sitodrukowanych), które mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie w analizie polowej.

pracy podsumowano publikacje naukowe dotyczące wolta-Wyniki: W mperometrycznych procedur oznaczania kofeiny, paracetamolu i diklofenaku z wykorzystaniem czujników sitodrukowanych w próbkach wód [3-6]. Kofeina (CA, 1,3,7-trimetylo-1H-puryno-2,6(3H,7H)-dion, rys.1A) jest organicznym związkiem z grupy alkaloidów purynowych, naturalnie występującym w kawie, herbacie, liściach ostrokrzewu paragwajskiego, nasionach guarany, ziarnach kakaowca i orzeszkach coli. Kofeina wzmacnia działanie wielu substancji leczniczych, m. in.: paracetamolu, ibuprofenu, kwasu acetylosalicylowego, etenzamidu czy kodeiny, dlatego jest powszechnie stosowana jako składnik leków przeciwbólowych. Pomaga w leczeniu astmy, przekrwienia błony śluzowej nosa, bóli głowy, migreny, łagodzi napięcie oraz zwiększa produkcję dopaminy [7-9]. Paracetamol (PA, acetaminofen, N-(4-hydroksyfenylo)etanoamid, rys.1B) to hydroksylowa pochodna acetanilidu. Paracetamol nie wykazuje właściwości przeciwzapalnych i nie zapobiega krzepnieciu krwi, natomiast działa przeciwbólowo i przeciwgoraczkowo. Ponadto, paracetamol charakteryzuje się niskim ryzykiem pojawienia się działań niepożądanych i nie uszkadza błony śluzowej żołądka [10-12]. Diklofenak (DF, kwas o-N-(2,6-dichlorofenylo)aminofenylooctowy, rys.1C) należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), jest pochodną kwasu aminofenylooctowego o silnym działaniu przeciwzapalnym, przeciwbólowym i przeciwgorączkowym. Działanie leku powoduje hamowanie cyklooksygenaz odpowiedzialnych za synteze prostaglandyn prozapalnych. indukowanych. stosowany jako lek przeciwbólowy Diklofenak iest i przeciwzapalny w reumatoidalnym zapaleniu stawów i innych chorobach układowych tkanki łacznej, ataku dny moczanowej, chorobie zwyrodnieniowej stawów oraz w zapobieganiu i leczeniu bólu pooperacyjnego i nerwobólów. Diklofenak nie jest zalecany dla dzieci poniżej 12 roku życia oraz osób cierpiących na wrzody żołądka i dwunastnicy, astmę aspirynową, zaburzenia czynności wątroby, niewydolność nerek i porfirię [13].



Rys.1. Wzory strukturalne: A) kofeiny, B) paracetamolu, C) diklofenaku [14].

W pracach [3-6] opisano zoptymalizowane woltamperometryczne procedury oznaczania kofeiny na sitodrukowanych czujnikach weglowych modyfikowanych błonka bizmutu (BiF/SPCE), paracetamolu na sitodrukowanych czujnikach weglowych modvfikowanvch nanowłóknami weglowymi (SPCE/CNFs). diklofenaku sitodrukowanych czuinikach weglowych modyfikowanych na wielościennymi nanorurkami weglowymi funkcjonalizowanymi grupami karboksylowymi (SPCE/MWCNTs-COOH) oraz jednoczesnego oznaczania sitodrukowanych czujnikach paracetamolu i diklofenaku na weglowych modyfikowanych wielościennymi nanorurkami weglowymi funkcjonalizowanymi (SPCE/MWCNTs-COOH). grupami karboksylowymi Oznaczenia woltamperometryczne prowadzono z zastosowaniem woltamperometrii pulsoworóżnicowej, pulsowo-różnicowej adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej (DPAdSV) lub DPAdSV z nagromadzaniem impulsami potencjałowymi. W Tabeli 1 zestawiono parametry analityczne opracowanych woltamperometrycznych procedur oznaczania kofeiny, paracetamolu i diklofenaku z wykorzystaniem czujników sitodrukowanych. Jak można zauważyć, najniższą granicę wykrywalności i oznaczalności uzyskano dla diklofenaku na SPCE/MWCNTs-COOH, rzedu 10⁻¹¹ mol L^{-1} .

Analit (elektroda)	Zakres liniowy [mol L ⁻¹]	Współczynnik korelacji	Granica wykrywalności [mol L ⁻¹]	Lit.	
CA (BiF/SPCE)	$1,0.10^{-7} - 2,0.10^{-5}$	0,9927	2,8.10-8	[3]	
PA (SPCE/CNFs)	$2,0.10^{-9} - 5,0.10^{-8} 1,0.10^{-7} - 2,0.10^{-7}$	0,9991 0,9994	5,4.10-10	[4]	
DF (SPCE/MWCNTs- COOH)	$1,0.10^{-10} - 1,0.10^{-8}$	0,9999	2,8.10-11	[5]	
PA i DF (SPCE/MWCNTs-COOH)	$5,0.10^{-9} - 5,0.10^{-6} 1,0.10^{-10} - 2,0.10^{-8}$	0,9971 0,9989	1,3·10 ⁻⁹ 1,2·10 ⁻¹¹	[6]	
Granica wykrywalności: LOD = 3 SD _a /b; Granica oznaczalności: LOQ = 10 SD _a /b; SD _a – odchylenie standardowe z a (n = 3); a – wyraz wolny; b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej (n = 3).					

 Tabela 1. Parametry analityczne opracowanych procedur oznaczania kofeiny, paracetamolu i diklofenaku z wykorzystaniem czujników sitodrukowanych [3-6].

Możliwości aplikacyjne otrzymanych czujników sitodrukowanych modyfikowanych błonką bizmutu lub nanomateriałami węglowymi sprawdzono podczas oznaczania kofeiny, paracetamolu i diklofenaku w próbkach wód i oczyszczonych ścieków. Z powodzeniem oznaczono diklofenak w próbkach wody rzecznej [5] oraz jednocześnie diklofenak i paracetamol w próbkach oczyszczonych ścieków [6]. Warto zauważyć, że są to pierwsze doniesienia o zastosowaniu technik woltamperometrycznych i czujników sitodrukowanych w oznaczeniach rzeczywistych stężeń paracetamolu i diklofenaku w próbkach naturalnych [5-6].

Wnioski: Opracowane procedury woltamperometryczne [3-6] charakteryzują się szerokimi zakresami liniowymi krzywych kalibracyjnych oraz niskimi granicami wykrywalności. Należy podkreślić, że w procedurach tych po raz pierwszy zaprezentowano możliwość zastosowania czujników sitodrukowanych do oznaczania diklofenaku [5] oraz jednoczesnego oznaczania paracetamolu i diklofenaku [6]. Ponadto, próbki przed pomiarem nie były w żaden sposób przygotowywane, co stwarza możliwość zastosowania zaproponowanych czujników i procedur w analizie polowej.

Literatura:

- 1. A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, Anal. Bioanal. Chem., 387 (2007) 1225.
- 2. A. Szymonik, J. Lach, Inż. Ochr. Środ., 15(2012) 249.
- 3. K. Tyszczuk-Rotko, A. Szwagierek, J. Electrochem. Soc., 164 (2017) B342.
- 4. A. Sasal, K. Tyszczuk-Rotko, M. Chojecki, T. Korona, A. Nosal-Wiercińska, Electroanalysis, 32 (2020) 1618.
- 5. A. Sasal, K. Tyszczuk-Rotko, M. Wójciak, I. Sowa, Materials, 13 (2020) 781.
- 6. A. Sasal, K. Tyszczuk-Rotko, M. Wójciak, I. Sowa, M. Kuryło, Materials, 13 (2020) 3091.
- 7. V.K. Gupta, A.K. Jain, S.K. Shoora, Electrochim. Acta, 93 (2013) 248.
- 8. Y. Yardim, E. Keskin, Z. Senturk, Talanta, 116 (2013) 1010.
- 9. W.Y.H. Khoo, M. Pumera, A. Bonanni, Anal. Chim. Acta, 804 (2013) 92.
- 10. S.B. Tanuja, B.E. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, J. Electroanal. Chem., 798 (2017) 17.
- 11. S. Sharma, S.K. Khanna, J. Singh, S. P. Satsangee, Orient. J. Chem., 31 (2015) 201.
- 12. C. Fernandez, Z. Heger, R. Kizek, T. Ramakrishnappa, A. Boruń, N. H. Faisal, Internat. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 7440.
- 13. B. Mekassa, P. G. L. Baker, B. S. Chandravanshi, M. Tessema, J. Solid State Electrochem., 22 (2018) 3607.
- 14. A. Sasal, Rozprawa doktorska, UMCS, Lublin 2020.

SPEKTROSKOPOWE METODY MONITOROWANIA I KONTROLI PROCESÓW FOTOPOLIMERYZACJI FOTOUTWARDZALNYCH ŻYWIC POLIMEROWYCH POCHODZENIA NATURALNEGO

P. ŚRODA, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań monitorowania i kontroli procesów fotopolimeryzacji kationowej fotoutwardzalnych żywic polimerowych przy zastosowaniu dwóch metod spektroskopowych - real-time FT-IR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) oraz FPT (Fluorescence Probe Technology). W badaniach jako monomerów pochodzenia naturalnego zastosowano tlenek limonenu oraz tlenek α -pinenu. Pochodna kumaryny pełniła funkcję sondy fluorescencyjnej w metodzie FPT oraz rolę fotosensybilizatora w dwuskładnikowym układzie inicjującym proces fotopolimeryzacji. Przy wykorzystaniu metody real-time FT-IR monitorowano konwersję grup funkcyjnych badanych monomerów.

Wprowadzenie: Reakcje fotopolimeryzacji charakteryzują się zwykle dużą szybkością, w związku z tym w celu monitorowania tych reakcji wymagane są równie szybkie i dokładne metody pomiarowe. Warunki te spełniaja z powodzeniem metoda FPT (z ang. Fluorescence Probe Technology) polegająca na pomiarze zmian właściwości fluorescencyjnych sondy w miarę zmian właściwości środowiska. Metoda FPT umożliwia zbieranie i przetwarzanie danych w sposób umożliwiający monitorowanie nawet bardzo szybkich procesów fotopolimeryzacji. Możliwe jest to za sprawą użytej do pomiarów sondy fluorescencyjnej, której szybkość jest rzędu nanosekund. Technika ta pozwala określić kinetykę reakcji, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera, która dzięki pomiarze drgań charakterystycznych dla danej grupy funkcyjnej, pozwala określić konwersję monomeru w trakcie trwania procesu fotopolimeryzacji.

Część eksperymentalna:W badaniach zastosowano monomery pochodzenia
naturalnego tlenek limonenu oraz tlenek α -pinenu, których struktury przedstawiono
w Tabeli 1. Jako monomer pochodzenia petrochemicznego zastosowano monomer
epoksydowyCADE
(3,4-epoksycykloheksanokarboksylan-3,4-
epoksycykloheksylometylu).

H ₃ C O H ₃ C CH ₂	H ₃ C CH ₃ CH ₃ C	
tlenek limonenu	tlenek α-pinenu	CADE

Kompozycje do badań metodą real time FT-IR oraz FPT przygotowano w fiolkach z ciemnego oranżowego szkła w zaciemnionym pomieszczeniu. W skład każdej kompozycji fotoutwardzalnej wchodziło 1% wag. fotoinicjatora w postaci związku o nazwie handlowej Speedcure[®] 938 (produkcja Lambson) oraz 0,25% sondy fluorescencyjnej Coumarin 1 – pochodnej kumaryny pełniącej także rolę fotosensybilizatora (produkcji Sigma Aldrich). W Tabeli 2 zestawiono skład masowy monomerów w poszczególnych kompozycjach.

Tabela 2. Skład masowy składników kompozycji do badań monitorowania fotopolimeryzacji metodami
FT-IR oraz FPT.

Numer próbki		1.	2.	3.	4.	5.
Rodzaj monomeru	CADE [g]	1,006	0,513	-	0,593	-
	tlenek limonenu [g]	-	0,495	0,990	-	-
	tlenek α-pinenu [g]	-	-	-	0,505	1,009

W celu monitorowania procesów fotopolimeryzacji metodą FT-IR kroplę przygotowanej kompozycji nakładano na pastylke wykonana z fluorku baru o średnicy $\phi = 25 \pm 0.2$ mm x 5 ± 0.1 mm. Do badań zastosowano spektrofotometr FTIR – i10 NICOLETTM produkcji Thermo Scientific zaopatrzony w przystawkę horyzontalna. Pomiary wykonywano zachowujac takie same grubości nałożonej warstwy kompozycji wynoszące odpowiednio 25 µm w czasie do 700 sekund. Do procesu fotopolimeryzacji zastosowano diodę UV-LED emitującą światło o długości fali λ_{max} = 365 nm (190 mW/cm²) oraz λ_{max} = 405 nm (870 mW/cm²). Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego. Dzięki połaczeniu rejestracji widma w podczerwieni poszczególnych kompozycji w czasie, przy równoczesnym naświetlaniu próbki zadanym źródłem światła, możliwa była obserwacja reakcji fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Zmiana intensywności piku przy odpowiednich liczbach falowych (dla monomeru epoksydowego CADE przy 790 cm⁻¹ oraz dla monomerów pochodzenia naturalnego: tlenku limonenu przy liczbie falowej 842 cm⁻¹, a dla tlenku α -pinenu 840 cm⁻¹) wskazuje na efektywny przebieg procesu fotopolimeryzacji. Konwersję grup funkcyjnych obliczono z następującego wzoru:

$$K = (1 - (A/A_0)) \cdot 100\%$$

gdzie: K – konwersja, A – wartość pola powierzchni pasma monitorowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji w funkcji czasu, A_0 – początkowa wartość powierzchni pasma przy monitorowanej liczbie falowej.

Do badań kinetyki fotopolimeryzacji przygotowanych kompozycji technologią FPT sposób przygotowania próbki cienkowarstwowej polegał na naniesieniu kropli kompozycji pomiędzy szkiełka mikroskopowe rozdzielone przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. Pomiary wykonywano w termostatowanej komorze, wyposażonej w odpowiednią głowicę pomiarową, gdzie utrzymywana była stała temperatura 25 °C. Próbki naświetlano diodą UV-LED emitującą światło o długości fali $\lambda_{max} = 340$ nm (53 mW/cm²) przez 700 sekund. Dokładna budowa komory pomiarowej została opisana w publikacji [1].

Wyniki: Wyniki pomiarów kinetyki fotopolimeryzacji kationowej metodą real time FT-IR przedstawiają wykresy 1-4. Pierwsze dwa rysunki (rys.1-2) przedstawiają konwersję tlenku limonenu oraz tlenku α -pinenu w kompozycjach numer 2, 3, 4 oraz 5 przy naświetlaniu światłem o długości fali odpowiednio 365 nm oraz 405 nm. Z kolei na rys.3-4 zaprezentowano konwersję monomeru CADE w badanych kompozycjach. W Tabeli 3 zestawiono wartości konwersji grup epoksydowych dla badanych kompozycji.



Rys.1. Profile kinetyczne przedstawiające konwersję monomerów pochodzenia naturalnego przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



Rys.3. Profile kinetyczne przedstawiające konwersję monomeru CADE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



Rys.5. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji nr 1 przed i po procesie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem $\lambda_{max} = 365$ nm.



Rys.2. Profile kinetyczne przedstawiające konwersję monomerów pochodzenia naturalnego przy naświetlaniu światłem o długości fali 405 nm.



Rys.4. Profile kinetyczne przedstawiające konwersję monomeru CADE przy naświetlaniu światłem o długości fali 405 nm.

Tabela 3. Wartości konwersji grup epoksydowych [%] dla badanych kompozycji metodą real time FT-IR.

Nr próbki	Mo nat	nomer uralny	Monomer CADE		
	365 nm	405 nm	365 nm	405 nm	
1.	-	-	35,81	33,19	
2.	52,86	60,25	34,13	49,19	
3.	31,78	37,32	-	-	
4.	92,46	94,20	20,58	5,79	
5.	93,16	94,73	-	-	
Do monitorowania procesów fotopolimeryzacji, przy wykorzystaniu metody FPT, zastosowano jako parametr postępu procesu polimeryzacji stosunek intensywności fluorescencji (R). Parametr R był zdefiniowany jako stosunek intensywności fluorescencji przy mniejszej długości fali (λ_1) do intensywności przy większej długości fali (λ_2), zlokalizowanych po obu stronach maksimum widma w środku liniowego odcinka widma fluorescencji.





Rys.6. Intensywność widma emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji kompozycji nr 1 przy naświetlaniu światłem o długości fali 340 nm.

Rys.7. Zależność parametru R od czasu dla badanych kompozycji przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 340 nm.

Tabela 4. Szczegółowe dane spektroskopowe w trakcie procesu fotopolimeryzacji kompozycji przy naświetlaniu światłem o długości fali równej 340 nm – analiza próbek cienkowarstwowych.

Nr kompozycji	λ _{max bef} przed polim. [nm]	$I_{\max bef} \\ dla \\ \lambda_{\max bef} \\ [j.w.]$	λ _{max aft} po polim. [nm]	I _{max aft} dla λ _{max aft} [j.w.]	ΔI_max [j.w.]	ΔI_max [%]	$ \Delta\lambda_{max} $ [nm]
1.	425	61809	422	6283	55526	90	3
2.	426	53966	423	4685	49281	91	3

Wnioski: Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość stosowania metod real time FT-IR oraz FPT do monitorowania i kontroli procesów fotopolimeryzacji fotoutwardzalnych żywic polimerowych na bazie monomerów tlenku limonenu, tlenku α -pinenu oraz CADE. Monomery pochodzenia naturalnego z powodzeniem mogą zastępować monomery pochodzenia petrochemicznego, co jest szczególnie pożądane w celu ochrony środowiska. Zastosowane metody badawcze są niezwykle ważne podczas produkcji tworzyw polimerowych w celu zapewnienia odpowiedniego przebiegu reakcji do otrzymania produktu o pożądanych właściwościach oraz wysokiej jakości.

Niniejsze prace były finansowane przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach projektu TEAM TECH numer umowy POIR.04.04.00-00-204B/16-00 - TEAM TECH/2016-2/15.

Literatura:

1. I. Kamińska-Borek, J. Ortyl, R. Popielarz, Polymer Testing, 55 (2016) 310.

BADANIA SPEKTROSKOPOWE POLIMEROWYCH BLEND MMA-EGDMA

K. WNUCZEK, B. PODKOŚCIELNA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, Ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono syntezę i badania właściwości blend polimerowych. Otrzymano 4 nowe materiały metodą polimeryzacji z użyciem inicjatora UV. Zastosowano metakrylan metylu (MMA) jako aktywny rozpuszczalnik, a monomerem sieciującym był dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA). W charakterze modyfikatora zastosowano dostępny handlowo poliwęglan (PC). Szczegółowo omówiono wpływ różnych ilości PC na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów. Struktury chemiczne kopolimerów potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni z osłabionym całkowitym odbiciem z transformacją Fouriera (ATR/FT-IR).

Wprowadzenie: Blendy polimerowe należa do klasy materiałów, w których co najmniej dwa polimery/monomery (lub polimer i monomer) są mieszane razem, aby utworzyć makroskopowo jednorodny materiał. Podstawowym celem produkcji takich materiałów jest otrzymanie produktu o korzystniejszych właściwościach chemicznych i fizycznych niż związki wchodzące w skład mieszanki [1-2]. Blendy opracowane sa w celu poprawy zdolności przetwórczych, wiekszej udarności, większej odporności na odkształcenia w podwyższonej temperaturze czy odporności na czynniki fizykochemiczne [3]. Blendy znalazły zastosowanie w życiu codziennym (kołpaki samochodowe), przemyśle (opakowania żywności) jak i w zaawansowanych technologiach (elementy elektrotechniczne). Przygotowanie blend jest generalnie stosunkowo proste. Najpowszechniejszym sposobem jest mieszanie stałych polimerów powyżej granicy plastyczności. Ze względu na specyfikę prowadzonego procesu mieszanie tworzyw sztucznych można prowadzić metodami ciągłymi i okresowymi. W niektórych przypadkach stosuje się wytłaczarki. Końcowy materiał polimerowy można modyfikować przez dodanie niewielkich ilości innych składników, aby uzyskać pożadane właściwości [4-5]. Poliweglany to klasa polimerów termoplastycznych, które są formalnie estrami kwasu weglowego. Maja wiele zalet, takich jak twardość, ciagliwość, sztywność, przezroczystość, wytrzymałość i doskonałe właściwości mechaniczne. Materiały te są amorficzne i polarne. Poliweglany znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle samochodowym, budownictwie, elektronice i przygotowywaniu sprzetu medycznego ze względu na ich specyficzne właściwości mechaniczne, termiczne i optyczne [6-7]. Obszar zastosowań poliwęglanów obejmuje również produkcję artykułów gospodarstwa domowego (płyty CD, oświetlenie) [8]. Opracowanie nowego rodzaju materiałów polimerowych i ich charakterystyka pozwala na poszerzenie zakresu zastosowań poliweglanów w różnych dziedzinach gospodarki. W pracy scharakteryzowano nowe materiały EGDMA+MMA+PC w postaci blend. Jako aktywny rozpuszczalnik zastosowano metakrylan metylu (MMA), który charakteryzuje się niską toksycznością i jest odpowiedni do monomerów o wysokiej

lepkości. Materiały polimerowe otrzymano metodą fotopolimeryzacji, która ma wiele zalet: niską temperaturę procesu, dużą szybkość przeprowadzania i niski koszt.

Część eksperymentalna: Przygotowano roztwór poliwęglanu poprzez dodatek odpowiedniej ilości PC do CH₂Cl₂ (dichlorku metanu) następnie całość mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej do rozpuszczenia się PC. Następnie do odważonego monomeru (EGDMA) dodano odpowiednią ilość aktywnego rozpuszczalnika (MMA) w stosunku wagowym 7:3. Monomery mieszano w zlewce w temperaturze pokojowej do uzyskania jednorodnego roztworu. Kolejnym krokiem było dodanie roztworu poliwęglanu do monomerów. Całość wstawiono do suszarki w celu odparowania rozpuszczalnika (przez 20 minut w 30 °C). Na koniec do próbki dodano obliczoną ilość inicjatora UV (2% w/w). Zawartość zlewki wlano do szklanych form o wymiarach 10 mm x 8 mm x 2 mm i polimeryzowano pod lampą UV przez 40 minut. Ilości dodawanych substancji podano w Tabeli 1, a wzory związków przedstawiono na rys.1. Po wyjęciu z pod lampy UV próbki ogrzewano w temperaturze 80 °C przez 30 minut. Tak przygotowane blendy poddano testom fizyko-chemicznym.

	EGDMA+MMA	EGDMA+ MMA+1%PC	EGDMA+ MMA+5%PC	EGDMA+ MMA+10%PC
MMA [g]	3	3	3	3
EGDMA [g]	7	7	7	7
PC [wt. %]	0	1	5	10
$CH_2Cl_2 [cm^3]$	0	1	2	4
Iniciator [g]	0.200	0.202	0.210	0.220

Tabela 1. Ilości składników użytych do syntez blend EGDMA+MMA.



Rys.1. Wzory strukturalne użytych związków (A) metakrylan metylu, (B) dimetakrylan glikolu etylowego, (C) inicjator 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenon, (D) PC handlowy.

Wyniki: Na rysunku 2 pokazano widma wszystkich otrzymanych blend. Na widmie kopolimeru EGDMA+MMA obserwujemy sygnały charakterystyczne dla alifatycznej budowy monomerów: 2950 (rozciągające C-H grupy CH₃), 1723 (rozciągające C=O grupy estrowej), 1310 (C-H alifat.), 1143 (C-O) (Tabela 2). Analiza widm potwierdza prawidłową syntezę blend. Wraz ze wzrostem ilości poliwęglanu w blendzie intensywność sygnałów wzrosła. Największy wzrost

intensywności sygnałów można zaobserwować dla drgań pochodzących od struktury aromatycznej w okolicach 1400 cm⁻¹ i 800 cm⁻¹. Na rysunku 3 zaprezentowano zdjęcia z mikroskopu sił atomowych. Analizując zdjęcia można stwierdzić że powierzchnia blend różni się od siebie. Kopolimer EGDMA+MMA+5%PC charakteryzuje się homogeniczną powierzchnią, zaś kopolimer EGDMA+MMA+10%PC ma chropowatą, nierówną powierzchnię.



Rys.2. Widma ATR/FT-IR otrzymanych blend.

Blenda	C–H aliph. [cm ⁻¹]	C–H arom. [cm ⁻¹]	C=O [cm ⁻¹]	C-C [cm ⁻¹]
EGDMA+MMA	2950 1310 1143	1450 811	1723	1242 723
EGDMA+MMA+1%PC	2962 1308 1143	1449 949 812	1722	1241 751
EGDMA+MMA+5%PC	2968 1308 1142	1449 812	1721	1259 751
EGDMA+MMA+10%PC	2961 1305 1145	1449 950	1723	1241 752



Rys.3. Zdjęcia AFM (z ang. atomic force microscope) otrzymanych blend (A) EGDMA+MMA, (B) EGDMA+MMA+1%PC, (C) EGDMA+MMA+5%PC, (D) EGDMA+MMA+10%PC.

Wnioski: Podczas fotopolimeryzacji UV z powodzeniem uzyskano nowe blendy na bazie metakrylanu metylu i dimetakrylanu glikolu etylenowego z dodatkiem handlowego poliwęglanu. Dane z analizy ATR/FT-IR potwierdziły obecność poliwęglanu w materiałach. Wraz ze wzrostem ilości wypełniacza w blendach intensywność sygnałów na widmie rosła. Zaproponowane blendy są ciekawym materiałem o obniżonej toksyczności w porównaniu do tworzyw otrzymanych z zastosowaniem aromatycznych monomerów.

Literatura:

1. L. Botta, M.C. Mistretta, S. Palermo, M. Fragala, F. Pappalardo, J. Polym. Environ., 23 (2015) 478.

2. G.R. Strobl, Polymer Mixtures In The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior, Springer-Verlag, New York 1996.

3. C. Vasile, A.K. Kulshereshtha, G.G. Bumbu, Terminology In Handbook of Polymer Blends and Composites, Shawbury, England 2003.

4. S. Bertin, J. Robin, Polymer, 38 (2002) 2255.

- 5. C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, Prog. Polymer Sci., 23 (1998) 707.
- 6. S. Hammani, N. Moulai-Mostefa, L. Benyahia, J.F. Tassin, J. Polym. Res., 19 (2012) 994.
- 7. J.E. Biles, T.P. McNeal, T.H. Begley, H.C. Hollifield, J. Agric. Food Chem., 45 (1997) 3541.
- 8. H.C. Simoneau, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 53 (2013) 386.

SYNTEZA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE POLIMEROWYCH KOMPOZYTÓW Z DODATKIEM CELULOZY MIKROKRYSTALICZNEJ W CHARAKTERZE BIOWYPEŁNIACZA

B. PODKOŚCIELNA¹, **M. GARGOL¹**, **P. PODKOŚCIELNY²**, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, Ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Pl. Marii Curie - Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem badań była synteza nowych biokompozytów opartych na polimerowej matrycy zawierającej diepoksyakrylan bisfenolu A oraz rozcieńczalnik aktywny (metakrylan metylu, lub metakrylan 2-hydroksyetylu). Jako ekologiczny wypełniacz zastosowano celulozę mikrokrystaliczną (CMC) w ilości 50% wag. Próbki kompozytów otrzymano w szklanych formach o jednakowych wymiarach korzystając z techniki polimeryzacji bloku fotoinicjowanej promieniami UV. Próbki kompozytów poddano analizie spektroskopowej ATR/FT-IR oraz badaniu odporności termicznej z użyciem metody DSC. Ponadto porównano twardość otrzymanych próbek z dodatkiem celulozy oraz wyjściowych polimerów w celu określenia wpływu zawartości celulozy na ich wartość.

Wprowadzenie: Zdecydowana większość tworzyw sztucznych produkowana jest z polimerów bedacych produktami przeróbki ropy naftowej. Co za tym idzie, ilość tych materiałów w otoczeniu, pomimo wdrażania recyklingu materiałów polimerowych, wciąż jest ogromna. Takie tworzywa wyjątkowo długo ulegają rozkładowi w środowisku naturalnym, dlatego też zagadnienia związane z *zielona* chemią są niezmiernie aktualne. Chcąc zmniejszyć ilość odpadów projektuje się takie materiały, których degradacja dzięki obecności odpowiednich dodatków, bedzie szybsza. Do tego celu używa sie m.in. wypełniaczy ekologicznych, które pozyskiwane są z roślin [1]. Do grona takich wypełniaczy należy celuloza, czyli naturalny polimer o budowie łańcuchowej, stanowiacy podstawe budulcowa roślin (rys.1). Najwiecej celulozy (do 98%) zawieraja włókna bawełny i lnu. Od stuleci służyła jako materiał konstrukcyjny, głównie w postaci drewna i włókien, takich jak bawełna lub len, lub do produkcji papieru i tektury. Prócz tego, celuloza jest materiałem wyjściowym do produkcji sztucznych nici i folii [2]. Produkty polimerowe otrzymane z dodatkiem celulozy charakteryzują się mniejszą toksycznością oraz łatwiejszą zdolnością do późniejszego recyklingu, przez co doskonale wpisują się w potrzeby rynku bezpiecznych tworzyw polimerowych [3].



Rys.1. Geometria ułożenia pierścieni heterocyklicznych w makrocząsteczce celulozy.

Cześć eksperymentalna: Do syntezy kompozytów wykorzystano nastepujące odczynniki: diakrylan glicerolu bisfenolu A (BPA.DA) jako główny monomer, metakrylan metylu (MMA) lub metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA) jako drugi monomer oraz celuloza mikrokrystaliczna (CMC) jako ekologiczny wypełniacz. Jako fotoiniciator zastosowano 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenon (Irgacure[®] 651). Do czterech zlewek odważono diakrylan glicerolu bisfenolu A (BPA.DA). Do dwóch z nich dodano metakrylan metylu (MMA) lub HEMA w ten sposób, że stosunek wagowy BPA.DA do MMA (lub HEMA) wyniósł 7:3. Po wymieszaniu, do każdej kompozycji dodano fotoinicjator (Irgacure[®] 651) w ilości 2% masy próbki. Nastepnie dwie mieszaniny (jedna zawierająca MMA a druga HEMA) zostały uzupełnione odpowiednimi ilościami mikrokrystalicznej celulozy (CMC) tak, że otrzymano kompozycje o zawartości wypełniacza: 0 i 50% wag. Próbki przeniesiono do szklanych prostokatnych form zabezpieczonych smarem antyadhezyjnym, a następnie w celu usunięcia pęcherzyków powietrza, umieszczono na kilka minut w suszarce elektrycznej (55 °C). Proces utwardzania kompozytów prowadzono przy użyciu lampy UV przez 20 minut. Ilości komponentów wykorzystanych do otrzymania poszczególnych próbek zebrano w Tabeli 1.

Nr	BPA.DA	MMA HEMA Irgacure® 651 Wypełniacz					
próbki			(g)			(% wag.)	
1	7,998	3,727	-	0,228	-	0	
2	8,265	3,542	-	0,236	5,903	50	
3	7,983	-	3,421	0,228	-	0	
4	7,947	-	3,406	0,227	5,679	50	

Tabela 1. Skład ilościowy kompozytów polimerowych.

Wyniki: Zdjęcia próbek zostały wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego Morphology Malvern (rys.2), natomiast analizę spektroskopową przeprowadzono na spektrofotometrze FTIR Tensor 27 (Bruker). Badania DSC wykonano na skaningowym kalorymetrze różnicowym 204 F1 Phoenix (Netzsch). Przy pomocy twardościomierza Shore'a (Zwick) dokonano pomiarów twardości próbek.



Rys.2. Zdjęcia fragmentów struktury kopolimerów i kompozytów celulozowych w pięciokrotnym powiększeniu.



Rys.3. Widma ATR/FT-IR kompozytów celulozowo - polimerowych.

Na widmach ATR/FT-IR (rys.3) widoczne są drgania, dla grup -OH w zakresie: 3485 cm⁻¹ - 3391 cm⁻¹. Sygnały charakterystyczne dla pierścienia aromatycznego odnotowano w zakresie: 1661cm⁻¹ - 1607 cm⁻¹oraz 829 - 729 cm⁻¹. Zaobserwowano drgania rozciągające i deformacyjne grupy -CH₃ (2960 cm⁻¹) oraz -CH₂. (2874 cm⁻¹ i ~1422 cm⁻¹). Sygnały dla grup C=O są dobrze widoczne w zakresie od 1728 cm⁻¹ do 1722 cm⁻¹.



Rys.4. Krzywe DSC kompozytów polimerowych.

Na wszystkich krzywych DSC badanych próbek widzimy efekty endotermiczne świadczące o rozkładzie (rys.4). Jeden endotermiczny sygnał w temperaturze 409,5 °C świadczy o jednoetapowym rozkładzie kopolimeru zawierającego MMA. Próbka kopolimeru zawierającego HEMA rozkłada się dwuetapowo, o czym świadczą dwa sygnały endotermiczne (385,9 i 429,8 °C). Na krzywej DSC dla kompozytu MMA z celulozą widoczne są dwa endotermiczne sygnały: 329,7 °C (związany z rozkładem pierścieni glukozowych w celulozie) oraz 409,7 °C (powiązany z degradacją części aromatycznych makrocząsteczek). Dla ostatniej próbki widoczne są trzy sygnały endotermiczne: 330,4 °C (rozkład celulozy), 383,3 °C (rozkład alifatycznych części HEMA) oraz 428,8 °C (degradacja pierścieni aromatycznych żywicy BPA.DA).

Nr	Twardość próbki (°Sh) w skali D							
próbki	I pomiar	II pomiar	III pomiar	IV pomiar	V pomiar	Wartość średnia		
1	84	84	84	84	84	84		
2	82	81	80	82	81	81,2		
3	84	83	84	84	83	83,7		
4	81	82	80	81	79	80,1		

Tabela 3. Twardość próbek w skali Shore'a.

Analiza wyników twardości (Tabela 3) pozwala na stwierdzenie, że próbki z MMA wykazują większą twardość niż te z dodatkiem HEMA. Poza tym, obecność celulozy w próbce wpływa na poprawę twardości. Kompozyty po modyfikacji celulozą są twardsze od wyjściowych kopolimerów.

Wnioski: Prezentowane wyniki badań potwierdzają korzyści płynące z zastosowania celulozy mikrokrystalicznej do otrzymywania kompozytów polimerowych. W pracy porównano właściwości termiczne oraz twardość próbek kompozytów z dodatkiem celulozy oraz wyjściowych polimerów. Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują, że kompozyty zawierające 50% wag. odznaczają się lepszymi parametrami w porównaniu do matryc polimerowych opartych na czystej żywicy epoksyakrylowej oraz wybranym akrylanie.

Literatura:

1. S.S. Sarkawi, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, European Polymer Journal, 54 (2014) 118.

2. J.F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach, Tom 2, PWN, Warszawa 2017.

3. A. Chabros, B. Gawdzik, B. Podkościelna, M. Goliszek, P. Pączkowski, Materials, 13 (2020) 62.

SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POLIMEROWYCH HYDROŻELI Z LIGNINĄ

M. GOLISZEK¹, B. PODKOŚCIELNA², ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, Ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy była synteza polimerowych hydrożeli z ligniną w formie mikrosfer oraz ocena ich właściwości. Przed procesem polimeryzacji lignina została zmodyfikowana za pomocą chlorku metakryloilu (L-M). Następnie przeprowadzono polimeryzację suspensyjną, gdzie w roli pozostałych monomerów użyto diwinylobenzenu (DVB) oraz metakrylanu 2-hydroxyetylu (HEMA). Do celów porównawczych przeprowadzono również syntezę hydrożeli, do struktury których nie wprowadzono ligniny. Obecność odpowiednich grupy funkcyjnych na powierzchni otrzymanych materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia w podczerwieni (ATR/FT-IR). Przeprowadzono badania pęcznienia polimerowych hydrożeli z zastosowaniem typowych rozpuszczalników organicznych oraz wody destylowanej. Potwierdzono, iż dodatek ligniny znacząco zwiększa zdolność otrzymanych materiałów do pęcznienia, szczególnie w przypadku użycia acetonu oraz wody destylowanej.

Wprowadzenie: Obserwowane w ostatnich latach znaczące zintensyfikowanie prac badawczych dotyczących polimerów biodegradowalnych nierozerwalnie wiaże się ze stopniowym wyczerpywaniem się złóż ropy naftowej oraz problemami związanymi z zagospodarowaniem zużytych tworzyw sztucznych nieulegających biodegradacji. Coraz szerzej poszukuje się nie tylko nowych polimerów biodegradowalnych, ale również alternatywnych źródeł, które pozwola na jednocześnie otrzymywanie przyjaznych środowisku. а funkcionalnvch biomateriałów. W ostatnim czasie uwaga naukowców skupiła się na odpadowej biomasie lignocelulozowej, która stanowi wielkotonażowy i uciażliwy odpad przemysłu celulozowo-papierniczego. Jednym ze składników wyżej wspomnianej biomasy jest lignina. Z chemicznego punktu widzenia jest to usieciowany biopolimer fenolowy, posiadający w swojej strukturze szereg różnorodnych grup funkcyjnych, tj. grupy hydroksylowe, karbonylowe, metoksylowe, tiolowe i inne. Jest to materiał tani, szeroko dostępny, podlegający procesom biodegradacji oraz wykazujący ogromny potencjał w syntezie biomateriałów polimerowych ze względu na swoją unikalną budowę chemiczną. Jedną z możliwości efektywnego zagospodarowania ligniny jest wprowadzenie biopolimeru do strukturv polimerowych hydrożeli [1-3]. Hydrożele dzięki swoim doskonałym hydrofilowym właściwościom, dużej tendencji do pęcznienia i wysokiej kompatybilności są szeroko stosowane w biomedycynie jako materiały antybakteryjne, biosensory w inżynierii tkankowej, ale również jako sorbenty do usuwania jonów metali ciężkich. Hydrożele zbudowane są z łańcuchów polimerowych, mających postać zwiniętych kłębków w stanie suchym. Po zwilżeniu, grupy funkcyjne obecne w łańcuchach ulegają solwatacji i dysocjują. Powoduje to rozluźnienie kłębka polimeru, dzięki czemu ma on możliwość wchłaniania płynów. Pożądanymi właściwościami hydrożeli są m.in. zdolność do chłonięcia rozpuszczalników (w szczególności wody) w sposób odwracalny, duża pojemność absorpcyjna, odporność chemiczna i termiczna, elastyczność, dobra wytrzymałość mechaniczna oraz brak toksyczności [4-7]. Polimerowe hydrożele z ligniną stanowią obiecująca alternatywę dla syntetycznych tworzyw sztucznych, przyczyniają się do lepszego wykorzystania potencjału ligniny, jak również jej efektywnego zagospodarowania jako substancji odpadowej przemysłu papierniczego [8-11].

Część eksperymentalna: W pierwszym etapie przeprowadzona została modyfikacja ligniny z zastosowaniem chlorku metakryloilu [4]. Następnie, wykonano polimeryzację suspensyjną z użyciem HEMA i DVB w roli pozostałych monomerów. W roli inicjatora użyty został α, α^2 -azoizo-bis-butyronitryl (AIBN). Zastosowano stałą ilość ligniny: (1,2 g, 10 wt. %) oraz różne stosunki wagowe HEMA:DVB (80:20, 85:15, 90:10) [11]. Analizę ATR/FT-IR wykonano przy użyciu spektrofotometru TGA-IR TENSOR 27 (Bruker). Przeprowadzono badania pęcznienia polimerowych hydrożeli z zastosowaniem typowych rozpuszczalników organicznych (acetonu, metanolu, acetonitrylu, dichlorometanu) oraz wody destylowanej. Współczynnik pęcznienia obliczono według wzoru:

$$B = \frac{V_s - V_d}{V_d} \times 100\%$$

gdzie: Vs to objętość hydrożelu po spęcznieniu, Vd to objętość suchego materiału.

Wyniki: Schemat procesu polimeryzacji przedstawiono na rys.1. Chemiczna modyfikacja ligniny, celem której było wprowadzenie do struktury biopolimeru nienasyconych wiązań podwójnych, pozwoliła na wbudowanie się ligniny do tworzącej się sieci polimerowej.



Rys.1. Schemat procesu polimeryzacji.

Widma ATR/FT-IR hydrożeli zaprezentowane zostały rys.2 Na widmach obserwujemy sygnały pochodzące od drgań rozciągających grupy -OH przy długości fali: 3400 cm⁻¹; drgań rozciągających C-H: 2905 cm⁻¹, drgań rozciągających oraz pozapłaszczyznowych zginających grupy C=O: 1720 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹, drgań rozciągających C-O-C: 1200-100 cm⁻¹ oraz pozapłaszczyznowych drgań

deformacyjnych C-H_{aromat.}: 830 cm⁻¹. Intensywność pasm pochodzących od grup hydroksylowych oraz karbonylowych zwiększa się wraz ze wzrostem udziału HEMA w materiale.



Rys.2. Widma ATR/FT-IR hydrożeli z ligniną.

Przeprowadzono badania pęcznienia dla otrzymanych hydrożeli. Stwierdzono, iż materiały te wykazują najwyższe powinowactwo do acetonu oraz metanolu, a najwyższe współczynniki pęcznienia odnotowano dla materiałów, do struktury których wprowadzono L-M. Na rys.3 przedstawiono wartości współczynników pęcznienia hydrożeli dla wody destylowanej w czasie. Najwyższe wartości współczynników pęcznienia odnotowano dla materiałów z najniższą zawartością czynnika sieciującego (HEMA:DVB 90:10+L-M). Wynosi on ok. 120%. Wydłużony czas kontaktu skutkował podwojeniem współczynników pęcznienia hydrożeli.



Rys.3. Badanie pęcznienia w czasie hydrożeli z ligniną.

Wnioski: Zastosowanie polimeryzacji suspensyjnej pozwoliło na otrzymanie polimerowych hydrożeli w formie mikrosfer opartych na HEMA i DVB z dodatkiem ligniny zmodyfikowanej przy użyciu chlorku metakryloilu (L-M). Obecność odpowiednich grup funkcyjnych oraz wiązań (tj. –OH, C=O, C-O-C, C-H, C-H_{aromat}) na powierzchni materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (ATR/FT-IR). Wykazano również zdolność pęcznienia hydrożeli z zastosowaniem typowych rozpuszczalników organicznych oraz wody destylowanej. Otrzymane hydrożele, do struktury których wprowadzono biopolimer, stanowią obiecującą alternatywę dla tworzyw sztucznych oraz przyczyniają się do lepszego i bardziej efektywnego zagospodarowania ligniny jako produktu odpadowego.

Literatura:

1. E.M. Ahmed, Journal of Advance Research, 6 (2015) 105.

2. T.M. Budnyak, J. Piątek, I.V. Pylypchuk, M. Klimpel, O. Sevastyanova, M.E. Lindström, V.M. Gun'ko, A. Slabon, ACS Omega, 5 (2020) 10847.

3. F. Ciesielczyk, P. Bartczak, Ł. Klapiszewski, Journal of Hazardous Materials, 328 (2017) 150.

4. B. Podkościelna, M. Goliszek, O. Sevastyanova, Pure and Applied Chemistry, 89 (2017) 161.

5. V.K. Thakur, M.K. Thakur, P. Raghavan, M.R. Kessler, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2 (2014) 1072.

6. Y. Meng, J. Lu, Y. Cheng, Q. Li, H. Wang, International Journal of Biological Macromolecules, 135 (2019) 1006.

7. B. Podkościelna, A. Bartnicki, B. Gawdzik B., eXPRESS Polymer Letters, 6 (2012) 759.

8. R. Verma, P. Dwivedi, P., Recent Research in Science and Technology, 5 (2013) 98.

9. J. Wang, C. Chen, Biotechnology Advances, 27 (2009) 195.

10. J. Wang, W. Wu, European Polymer Journal, 41 (2005) 1143.

11. M. Goliszek, D. Kołodyńska, I.V. Pylypchuk, O. Sevastyanova, B. Podkościelna, Industrial Crops and Products, 164 (2021) 113354.

SYNTEZA ROZGAŁĘZIONYCH POCHODNYCH DIBENZO[*b*,*f*]OKSEPINY

P. TOBIASZ, M. BORECKA, H. KRAWCZYK, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

Abstrakt: W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań otrzymywania bloków budulcowych, które mogą mieć zastosowanie w syntezie przełączników molekularnych. Otrzymane związki charakteryzują się tym, że zawierają w swojej strukturze szkielet dibenzo[b,f]oksepiny.

Wprowadzenie: Azobenzeny są cząsteczkami organicznymi, które tworzą dwa pierścienie aromatyczne połączone wiązaniem azowym -N=N-. W ostatnich latach fotochromowe właściwości azobenzenów cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na izomeryzację wiązań azowych, która łatwo zachodzi w obecności światła (rys.1) [1].



Rys.1. Proces fotoizomeryzacji azobenzenu.

Pochodne azobenzenu wykorzystywane są także do otrzymywania nanomateriałów, inteligentnych polimerów, pojemników molekularnych, czujników i przełączników molekularnych. Przełącznik molekularny jest to cząsteczka, którą można "przełączać" pomiędzy jej trwałymi stanami termodynamicznymi. Przełączanie to następuje w wyniku zmiany parametrów takich jak np.: pH, promieniowanie elektromagnetyczne, temperatura czy przyłożone napięcie. W podstawowym podziale przełaczników molekularnych wyróżnia się: fotochromowe przełaczniki przełaczniki molekularne molekularne oraz typu gospodarz-gość [2]. Dibenzo[b,f]oksepiny są ważnym rusztowaniem w chemii medycznej. Jest to interesująca klasa związków ze względu na ich silne właściwości biologiczne, w wyniku czego wykazują działania takie jak: przeciwpsychotyczne [3,4], antydepresyjne przeciwnadciśnieniowe przeciwzapalne [5], [6], [7] oraz owadobójcze [8]. Niektóre pochodne nawet mogą regulować ciśnienie krwi i homeostazę elektrolitów w organizmie człowieka [6,9]. Związki azowe ze względu na swoją zdolność do procesu izomeryzacji fotochemicznej lub termicznej mogą być wykorzystywane jako przełaczniki molekularne. Wprowadzenie dibenzo[b,f]oksepiny do szkieletu związku azowego pozwala między innymi na otrzymanie fotoregulowanych struktur molekularnych typu gospodarz-gość [10]. Mikrotubule to dynamiczne polimery, które odgrywaja kluczowa role w wielu

funkcjach komórkowych. Nadają kształt komórce pełniąc funkcję cytoszkieletu, a także mogą powodować jego zmianę. Odgrywają ważną rolę w mitozie, co stwarza cel rozwojowi przeciwnowotworowych leków. Zakłócenia rozwoju mitotycznego wrzeciona w dzielących się komórkach, komórkach w fazie cyklu M oraz apoptozie może być spowodowane przez czynniki uszkadzające mikrotubule, które prowadzą do uszkodzenia dynamiki ruchu mikrotubul np. w komórkach nowotworowych. W związku z tym poszukiwane są związki, inhibitory, które można "włączać i wyłączać" *in vivo* za pomocą światła widzialnego, aby optycznie kontrolować dynamikę mikrotubul [11]. Związki z wiązaniem azowym to klasa układów przełączalnych, które odwracalnie izomeryzują z izomeru E do izomeru Z po napromieniowaniu światłem UV lub światłem widzialnym, dlatego mogą znaleźć zastosowanie jako inhibitory dynamiki mikrotubul [12]. Struktura 6-metoksy-3-nitrodibenzo[b,f]oksepiny jest przedstawiona na rys.2. Jest to główny substrat, który został użyty do syntez.



Rys.2. Struktura 6-metoksy-3-nitrodibenzo[*b*,*f*]oksepiny.

Część eksperymentalna: Do okrągłodennej kolby o pojemności 100 ml, w której został umieszczony element mieszający, dodano 100 mg (0,37 mmol) 6-metoksy-3nitrodibenzo[*b,f*]oksepiny oraz 36 mg (0,18 mmol) 2,4-dinitrobenzaldehydu (lub innego aldehydu). Substancje rozpuszczono w 30 ml chloroformu po czym rozpoczęto mieszanie, a następnie przez 15 minut układ przepłukiwano argonem. Do roztworu dodano około 0,3 ml BF₃·Et₂O – katalizatora reakcji. Reakcję prowadzono przez 2 tygodnie w temperaturze pokojowej. Za pomocą analizy plamek na płytkach do chromatografii cienkowarstwowej badano postęp reakcji. Jako eluent zastosowano chlorek metylenu. Po reakcji do mieszaniny dolano około 15 ml metanolu i mieszano przez 10 minut. Następnie wykonano ekstrakcję z chlorkiem metylenu i wodą. Połączone fazy organiczne wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Odsączono środek suszący, a przesącz zatężono na wyparce. Oczyszczono powstały osad na kolumnie chromatograficznej, w układzie chlorek metylenu:heksan w stosunku 1:1. Jako eluent zastosowano chlorek metylenu.

Wyniki: W poniższej syntezie (rys.3) reakcji ulega pierścień aromatyczny z wytworzeniem dimeru 6-metoksy-3-nitrodibenzo[b, f]oksepiny.



Rys.3. Reakcja 6-metoksy-3-nitrodibenzo[*b*,*f*]oksepiny z 2,4-dinitrobenzaldehydem.

Poniżej przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR otrzymanego związku wraz z przypisaniem sygnałów (rys.4-5), które wykonano za pomocą spektrometru Varian UNITY o polu 11,7 T.



Rys.4. Widmo ¹H NMR otrzymanego związku.



Rys.5. Widmo ¹³C NMR otrzymanego związku.

Wnioski: Przeprowadzono syntezy, w których otrzymano dimery pochodnych dibenzo[b_if]oksepiny podstawionych różnymi aldehydami. Aldehydy podczas reakcji w podwyższonej temperaturze ulegają reakcjom ubocznym, dlatego reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. Stworzenie układów zawierających wiązanie azowe w połączeniu z pierścieniem dibenzo[b_if]oksepinowym może przyczynić do otrzymania nowych przełączników molekularnych - nowych leków o szerokim spektrum działania i może także o lepszych właściwościach farmakodynamicznych i farmakokinetycznych.

Projekt został sfinansowany ze środków z grantu NChem1 z programu (IDUB) oraz ze środków budżetowych na naukę w latach 2019-2023, jako projekt badawczy w ramach programu "Diamentowy Grant" oraz z wsparcia finansowego z projektu IDUB (program Stypendium Plus).

Literatura:

1. E. Merino, M. Ribagorda, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 8 (2012) 1071.

2. A.E. Kaifer, Journal of the American Chemical Society, 123 (2001) 12747.

3. J. Fernández, J. M. Alonso, J.I. Andrés, J.M. Cid, A. Diaz, L. Iturrino, P. Gil, A. Megens, V.K. Sipido, A.A. Trabanco, Journal of Medicinal Chemistry, 48 (2005) 1709.

4. A.A. Trabanco, J.M. Alonso, J.M. Cid, L.M. Font, A. Megens, II Farm., 60 (2005) 241.

5. H.H. Ong, J.A. Profitt, V.B. Anderson, T.C. Spaulding, J.C. Wilker, H.M.Geyer, H. Kruse, Journal of Medicinal Chemistry, 23 (1980) 494.

6. R. Kiyama, T. Honma, K. Hayashi, M. Ogawa, M. Hara, M. Fujimoto, T. Fujishita, Journal of Medicinal Chemistry, 38 (1995) 2728.

7. Y. Nagai, A. Irie, H. Nakamura, K. Hino, H. Uno, H. Nishimura, Journal of Medicinal Chemistry, 25 (1982) 1065.

8. T. Roeder, J.A. Nathanson, Neurochemical Research, 18 (1993) 921.

9. Y.L. Choi, H.S. Lim, H.J. Lim, J.-N. Heo, Organic Letters, 14 (2012) 5102.

10. Z. Li, J. Liang, W. Xue, G. Liu, S.H. Liu, J. Yin, Supramolecular Chemistry, 26 (2013) 54.

11. M. Borowiak, W. Nahaboo, M. Reynders, K. Nekolla, P. Jalinot, J. Hasserodt, O. Thorn-Seshold, Cell, 162 (2015) 403.

12. C. Chen, J. Zhao, M. Gao, X. Meng, A. Fan, Z. Wang, Y. Zhao, Biomaterials Science, 6 (2018) 511.

SYNTEZA POCHODNYCH CHALKONÓW ZAWIERAJĄCYCH WIĄZANIE AZOWE

F. BORYS^{1,2}, P. TOBIASZ¹, H. KRAWCZYK¹, ¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, ²Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcelego Nenckiego PAN, Pracownia Cytoszkieletu i Biologii Rzęsek, Ul. Ludwika Pasteura 3, 02-093 Warszawa.

Abstrakt: W przedstawianej pracy omówiono wyniki badań nad syntezą pochodnych chalkonów zawierających wiązanie azowe. Otrzymane związki mogą pełnić rolę przełączników molekularnych dzięki obecności w ich strukturze wiązania azowego, które może w zależności od warunków występować w formie izomeru (Z) lub (E).

Wprowadzenie: Chalkon to proste ugrupowanie chemiczne 1,2-diarylo-2-propen-1onu obecne w wielu naturalnie występujących związkach organicznych. Słowo "chalkon" pochodzi od greckiego słowa "*chalcos*", co znaczy "brązowy" i wywodzi się od koloru chalkonów najczęściej występujących w naturze [1]. Chalkony, jak również ich syntetyczne analogi odznaczają się szerokim zakresem działań biologicznych [2]. Kilka związków zawierających strukturę chalkonu zostało zatwierdzonych do stosowania klinicznego[1,3]. Mimo to cały czas poszukuje się związków o lepszym profilu farmakodynamicznym i farmakokinetycznym. W prezentowanej pracy przedstawiono syntezę pochodnych chalkonów zawierających wiązanie azowe w swej strukturze, co stwarza potencjalne możliwości zastosowania ich jako przełączników fotochromowych [4].

Część eksperymentalna: W kolbie okragłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający umieszczono 1,13g (10 mmol) 2,6-difluoroaniliny, a następnie dodano 25 ml dichlorometanu. Do tak przygotowanego roztworu wkroplono mieszaninę 12,3 (20 mmol)g mononadsiarczan potasu – Oxone® i 25 ml wody. Następnie energicznie mieszano otrzymany dwufazowy roztwór do momentu, aż analiza cienkowarstwowa chromatografia cieczową wykazywała obecności nie 2,6-difluoroaniliny w mieszaninie (faza ruchoma – heksan:octan etylu 9:1). Po tym czasie oddzielono faze organiczna od wodnej, a następnie faze wodną ekstrahowano dichlorometanem $(2 \times 10 \text{ ml})$. Połączone frakcje organiczne przemyto nasyconym roztworem wodoroweglanu sodu, wodą oraz nasyconym roztworem chlorku sodu, a następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Po odsączeniu środka suszącego rozpuszczalnik usunięto na wyparce obrotowej. Surową mieszaninę poreakcyjną rozpuszczono w lodowatym kwasie octowym (50 ml) i dodano 1,9 g (11 mmol) 3-aminoacetofenonu. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie kwas octowy odparowano na wyparce obrotowej, a pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przemyto nasyconym roztworem wodoroweglanu sodu, woda oraz nasyconym roztworem chlorku sodu, a następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Odsączono środek suszący, a przesącz zatężono na wyparce. Produkt **3** oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (faza ruchoma – heksan:octan etylu 7:3) z wydajnością 51%. W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml umieszczono 45 mg (0,17 mmol) chalkon **3** oraz 33 mg (0,17 mmol) 3,4,5-trimetoksybenzaldehydu i dodano 10 ml metanolu (rys.1). Następnie mieszaninę schłodzono do 0 °C za pomocą łaźni woda/lód i wkroplono 0,4 ml 6 M roztworu wodorotlenku sodu. Reakcje mieszano w tej temperaturze przez 3 godziny, a następnie przeniesiono ją do lodówki i zostawiono do następnego dnia. Pom tym czasie odsączono kryształy surowego produktu i przemyto zimną wodą oraz metanolem. Krystalizacja surowego produktu z metanolu zaowocowała wyodrębnieniem czystego chalkonu **4** zawierającego wiązanie azowe z wydajnością 65%.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono syntezę opisującą otrzymanie chalkonu 4 zawierającego w swojej strukturze wiązanie azowe. W tym celu w pierwszym etapie utleniono 2,6-difluoroanilinę 1 do odpowiedniej nitrozowej 1a za pomocą łagodnego utleniacza nieorganicznego jakim jest mononadsiarczan potasu (Oxone®). Tak otrzymaną pochodną poddano reakcji Millsa z 3-aminoacetofenonem 2 w wyniku czego otrzymano związek azowy 3.



Rys.1. Schemat syntezy chalkonu 4.



Rys.2. Widmo ¹H NMR otrzymanego związku 3.

W następczej reakcji kondensacji aldolowej 3,4,5-trimetoksybenzaldehydu oraz związku 3 uzyskano chalkon 4 zawierający w swej strukturze ugrupowanie azowe. Widma ¹H NMR związków 3 oraz 4 zostały zaprezentowane odpowiednio na rys.2 oraz rys.3.



Rys.3. Widmo ¹H NMR otrzymanego chalkonu 4.

Wnioski: W opisanej powyżej syntezie możliwe jest uzyskanie szeregu chalkonów z łącznikiem *azo*- stilbenowym. Pochodne, które otrzymano, różniły się położeniem fluoru w pierścieniu aromatycznym. Są to związki nowe o nieznanych właściwościach. Zostaną zbadane pod kątem zastosowania jako przełączniki molekularne.

Projekt został sfinansowany ze środków z grantu NChem1 z programu (IDUB) oraz ze środków budżetowych na naukę w latach 2019-2023, jako projekt badawczy w ramach programu "Diamentowy Grant".

Projekt realizowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura:

- 1. N.K. Sahu, S.S. Balbhadra, J. Choudhary, D.V. Kohli, Curr. Med. Chem., 19 (2012) 209.
- 2. G.D. Carlo, N. Mascolo, A.A. Izzo, F. Capasso, Life Sci., 65 (1999) 337.
- 3. D.I. Batovska, I.T. Todorova, Curr. Clin. Pharmacol., 5 (2010) 1.
- 4. W.A. Velema, W. Szymanski, B.L. Feringa, J. Am. Chem. Soc., 6 (2014) 2178.

MONITOROWANIE KINETYKI PROCESÓW FOTOPOLIMERYZACJI FOTOUTWARDZALNYCH ŻYWIC PRZY ZASTOSOWANIU SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA

M. JANKOWSKA, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości spektroskopowych pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu oraz ich przydatności do roli fotosensybilizatorów, a tym samym do roli dwuskładnikowych fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej przy zastosowaniu źródeł światła z zakresu UV/Vis. Przeprowadzone badania miały na celu określenie przydatności opracowanych systemów dwuskładnikowych do inicjowania fotopolimeryzacji kationowej. Do monitorowania kinetyki reakcji fotopolimeryzacji zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (*real-time* FT-IR), metoda ta pozwoliła na wyznaczenie stopnia konwersji grup funkcyjnych monomeru w funkcji czasu.

Wprowadzenie: Nowoczesne technologie stosowane do produkcji polimerowych materiałów powłokowych są oparte na procesach inicjowanych fotochemicznie. Procesy fotopolimeryzacji, ze względu na szereg zalet, jakie posiadają, są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Główną zaletą procesu fotopolimervzacji jest jej szybkość, co daje jej przewagę nad innymi metodami stosowanymi do produkcji ochronnych powłok polimerowych na różnych powierzchniach. Proces utwardzania powłoki trwa nawet do kilku sekund. Jest to również metoda przyjazna dla środowiska, ponieważ proces odbywa się bez emisji lotnych rozpuszczalników do atmosfery. Procesy polimeryzacji inicjowane promieniowaniem ultrafioletowym znajdują zastosowanie głównie w przemyśle powłokowym. Stosowane są do produkcji bezrozpuszczalnikowych farb i lakierów, które znajduja zastosowanie w przemyśle meblarskim, a także w przemyśle samochodowym. W stomatologii proces fotopolimeryzacji jest używany do wypełnień stomatologicznych. W medvcvnie fotopolimervzacie produkcii wykorzystuje się do tworzenia hydrożeli polimerowych, które przyśpieszają gojenie się ran. Procesy fotopolimeryzacji znalazły również zastosowanie w projektowaniu i formowaniu modeli trójwymiarowych przy wykorzystaniu druku 3D metoda stereolitografii (SLA - Stereolithography Apparatus), techniką DLP (Direct Light Processing), a także szybko rozwijającą się metodą PolyJet (multi-materiałowa oraz multi-kolorowa technologia wytwarzania przyrostowego przy wykorzystaniu światła). Druk 3D oparty na fotopolimeryzacji znajduje wiele obiecujących zastosowań w produktach konsumenckich, a także w inżynierii biomedycznej między innymi do implantacji, obrazowania, hodowli tkankowej oraz dostarczania leków. Procesy polimeryzacji inicjowane światłem odgrywaja niezmiernie ważna rolę w przemyśle elektronicznym, a także poligraficznym. Stosowane są również do produkcji materiałów adhezyjnych służących do łączenia różnych elementów [1,2].

Cześć eksperymentalna: Do badań fotopolimeryzacji kationowej wykorzystano 3.4-epoksycykloheksanokarboksylan 3.4-epoksvcvkloheksvlometvlu monomer zastosowano heksafluorofosforan (CADE). Jako iniciator bis-4-tbutylofenyloiodoniowy (SpeedCure[®] 938), a do roli fotosensybilizatorów użyto pochodne stilbenu: MJ16, MJ17 oraz MJ18. Do badań procesów fotopolimeryzacji metoda real-time FT-IR zastosowano spektrometr i10 NICOLETTM produkcji ThermoScientific zaopatrzony w przystawkę horyzontalną. Jako źródło światła zastosowano diodę UV-LED emitującą światło prostopadle do powierzchni próbki o długości fali λ_{max} =365 nm (M365L2 Thorlabs) oraz diodę Vis-LED emitującą promieniowanie o długości fali λ_{max} =405 nm (M405L3 Thorlabs) i λ_{max} =420 nm (M420L3 Thorlabs). Otrzymane dane były zapisywane w programie OMNIC, który jest przeznaczony do obróbki widm FT-IR. Dane rejestrowano w zaciemnionym pomieszczeniu. Sporządzono roztwór badanej pochodnej stilbenu o stężeniu 1,0·10⁻³ mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji oraz fotoinicjatora o stężeniu 1% mas. w monomerze. Tak przygotowane kompozycje umieszczono na mieszadle magnetycznym i przechowywano w fiolkach wykonanych z ciemnego szkła oranżowego. W celu monitorowania procesu fotopolimeryzacji monomeru epoksydowego, krople sporządzonej kompozycji nakładano na pastylke wykonana z fluorku baru za pomoca pipety szklanej. Nastepnie pastylke umieszczano na przystawce horyzontalnej spektrometru. Pomiary wykonywano zachowując zbliżone grubości nałożonej warstwy kompozycji. Po 10 sekundach od uruchomienia oprogramowania OMNIC rejestrującego widmo IR, włączano diodę. Wszystkie kompozycje badano w pomieszczeniu o ograniczonym dostępie światła dziennego.

Wyniki: W celu poznania właściwości spektroskopowych badanych pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu wykonano pomiary absorbancji, a także fluorescencji w acetonitrylu. Analiza spektroskopowa wykazała, że wszystkie badane pochodne stilbenu absorbują promieniowanie w zakresie widzialnym sięgającym do około 450 nm (Tabela 1). Charakterystyka spektroskopowa badanych pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu została przedstawiona na poniższych rys.1-2.

Akronim	\mathcal{E}_{max}	$\lambda_{max\text{-}ab}$	$\lambda_{ m max-fl}$	I_{max-fl} λ_{320nm}	I_{max-fl} λ_{365nm}	Przesunięcie Stokes'a [cm ⁻¹]
MJ16	18877	367	514	1000	880	7793
MJ17	19037	377	546	920	650	8210
MJ18	18204	381	553	820	560	8164
$\lambda_{\text{max-ab}}$ – długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji dla pasma długofalowego [nm] $\lambda_{\text{max-fl}}$ – długość fali odpowiadająca maksimum intensywności fluorescencji [nm] ε_{max} – molowy współczynnik ekstynkcji przy $\lambda_{\text{max-ab}}$ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹] I _{max-fl} – intensywność fluorescencji $\lambda_{\text{max-fl}}$ [j.wzg.] czas integracji wynosił 2000 ms						

 Tabela 1. Charakterystyka spektroskopowa pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu.



Rys.1. Widma absorbcji pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu.



Rys.2. Intensywność fluorescencji pochodnych 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu przy wzbudzeniu długością fali równą 365 nm i czasie integracji 2000 ms.

kinetyke reakcji fotopolimeryzacji sporzadzonych Kolejno monitorowano kompozycji (rvs.3). Sprawdzono przydatność pochodnych 1.2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu do roli fotosensybilizatorów soli oniowych do inicjowania procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego. W trakcie trwania procesu pierścień epoksydowy, który jest obecny w monomerze epoksydowym CADE, ulega rozpadowi, co można zauważyć na widmie FT-IR. Zmniejszająca się intensywność pasma zlokalizowanego przy liczbie falowej równej 790 cm⁻¹ świadczy o zaniku ugrupowań epoksydowych w trakcie procesu. Zanik ugrupowań epoksydowych jest powiązany z powstawaniem wiązań eterowych, co potwierdza wzrost intensywności pasma przy liczbie falowej równej 1080 cm⁻¹. Zmiany intensywności pasm na widmie FT-IR w trakcie pomiaru zostały przedstawione na rys.4.



Rys.3. Profile kinetyczne uzyskane podczas przebiegu fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego CADE dla układów dwuskładnikowych w trakcie naświetlania diodą UV-LED emitującą promieniowanie o długości fali równej 365 nm.



Rys.4. Zmiany widma FT-IR dla kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE w czasie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu diodą UV-LED 365 nm przy użyciu inicjatora systemu inicjującego SpeedCure[®] 938 + MJ16.

Tabela 2. Otrzymane stopnie konwersji monomeru epoksydowego CADE w trakcie przebiegu fotopolimeryzacji kationowej przy zastosowaniu źródeł światła z zakresu UV-Vis.

Akron im	$\varepsilon \lambda_{365 nm}$	Konwersja przy 365nm [%]	$\varepsilon \lambda_{405 \mathrm{nm}}$	Konwersja przy 405nm [%]	$\epsilon\lambda_{420nm}$	Konwersja przy 420nm [%]	
MJ16	18812	69	6497	65	1600	33	
MJ17	18315	67	10599	65	3757	55	
MJ18	17514	63	12020	56	4880	55	
ϵ – molowy współczynnik ekstynkcji przy długości fali wynoszącej kolejno 365nm, 405nm, 420nm $[dm^3mol^{-1}cm^{-1}]$							

Wnioski: Wszystkie badane pochodne 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu absorbują promieniowanie w zakresie widzialnym sięgającym nawet do 450 nm. Wszystkie pochodne 1,2,3,4,5-pentafluoro-6-[(E)-styrylo]benzenu mogą efektywnie inicjować proces fotopolimeryzacji kationowej monomeru epoksydowego przy zastosowaniu źródeł światła z zakresu ultrafioletowego i widzialnego emitującego promieniowanie o długości fali równej λ =365 nm, λ =405 nm oraz λ =420 nm.

Niniejsze badania były realizowane z projektu "Molecular design, synthesis and application of photoinitiator-catalysts (PICs) for photopolymerization reactions" nr umowy TEAM TECH/2016-2/15 w ramach programu TEAM -TECH Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Literatura:

1. R. Schwalm, UV coatings: basics, recent developments and new applications, Elsevier, Amsterdam, 2007.

2. S. Chatani, Ch.J. Kloxin, Ch.N. Bowman, Polym. Chem., 5 (2010) 2187.

SPEKTROSKOPOWE BADANIA POLIMERÓW Z DODATKIEM TANINY

M. SOBIESIAK, P. PARZYMIES, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Taniny to grupa naturalnych polifenolowych związków organicznych, do której należy przedstawiciel galotanin - kwas taninowy. Związek ten posiada interesujące właściwości chemiczne, uwarunkowane obecnością aktywnych grup hydroksylowych. W niniejszej pracy zaprezentowana została synteza polimerów porowatych z dodatkiem kwasu taninowego i jego glicydylowej pochodnej. Przebieg zarówno reakcji modyfikacji taniny, jak i syntezy polimerów był kontrolowany z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. Uzyskane materiały polimerowe charakteryzowały się dobrymi właściwościami hydrofilowymi i wysoką zdolnością absorpcji wody.

Wprowadzenie: Taniny to grupa naturalnych polifenolowych zwiazków organicznych pochodzenia roślinnego o szerokim spektrum zastosowań medvcvnie. przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, W spożywczym i garbarskim. Liczne zastosowania tanin wynikają z ich biologicznej aktywności, która polega na działaniu przeciwzapalnym i bakteriobójczym, poprzez nieodwracalne wiązanie się z substancjami białkowymi z wytworzeniem związków nierozpuszczalnych w wodzie. Taniny obecne w żywności, m.in. w herbacie, ziołach owocach i winie, nadają im charakterystyczny kolor i cierpki smak [1]. Kwas taninowy to związek będący estrem glukozy i pięciu dimerów kwasu galusowego (rys.1). W jego cząsteczce są obecne aktywne grupy fenolowe, które łatwo ulegają reakcjom kondensacji i addycji.



Charakterystyczna struktura chemiczna, reaktywność i właściwości fizyczne takie jak np. rozpuszczalność wodzie i organicznych rozpuw szczalnikach polarnych, stwarzaja ogromne możliwości zastosowania taniny syntezie polimerów m.in. jako w składnika półsyntetycznych żywic i blend polimerowych [2], dodatku do powłok lakierniczych [3], czy do otrzymywania hvdrożeli sorbentów i o właściwościach chelatujących metale cieżkie [4].

Rys.1. Wzór kwasu taninowego (T).

Część eksperymentalna: Porowate materiały polimerowe zostały zsyntezowane metodą suspensyjną w dwóch układach badawczych. W pierwszym, polimeryzacji poddano mieszaninę składników: niemodyfikowaną taninę (T), metakrylan

glicydylu (GMA) i diwinylobenzen (DVB). W drugim układzie tanina najpierw została chemicznie związana z metakrylanem glicydylu (T-GMA), a następnie uzyskany produkt poddano kopolimeryzacji z diwinylobenzenem. Skład mieszaniny reakcyjnej z uwzględnieniem ilości rozpuszczalników porotwórczych i inicjatora polimeryzacji przedstawia Tabela 1. Proces polimeryzacji prowadzono w 80°C przez 20 godzin. Otrzymane materiały polimerowe oczyszczono poprzez przemywanie gorącą wodą destylowaną, a następnie metanolem w aparacie Soxhleta i wysuszono.

Materiał polimerowy	T [g]	GMA [ml]	T-GMA [ml]	DVB [g]	AIBN [g]	Toluen [ml]	Alkohol benzylowy [ml]
T-GMA-DVB-t	1,25	5	-	5,5	0,150	15	-
T-GMA-DVB-bz	1,25	5	-	5,5	0,150	-	15
(T-GMA)ż-DVB	-	-	2,5	8,25	0,150	10	11,1
(T-GMA)cz-DVB	-	-	5	5,5	0,150	3	12

Tabela 1. Charakterystyka układów reakcyjnych.

Reakcja modyfikacji taniny przebiegała samorzutnie w temperaturze pokojowej. Jednak w zależności od mechanizmu przebiegu otwarcia pierścienia epoksydowego, który determinuje sposób przyłączenia GMA do grup hydroksylowych taniny, uzyskane zostały dwa produkty, które różniły się od siebie barwą. Jeden produkt był żółty ((T-GMA)ż), a drugi ceglasto czerwony ((T-GMA)cz). W celu kontrolowania przebiegu prowadzonych reakcji i scharakteryzowania budowy chemicznej związków, poddano analizie spektroskopowej w podczerwieni materiały uzyskane zarówno na etapie modyfikacji za pomocą GMA, jak i finalne produkty. polimeryzacji Widma wykonane techniką ATR/FT-IR rejestrowano w zakresie od 4000 do 600 cm⁻¹, z rozdzielczością 4 cm⁻¹ po 32 skany dla każdej próbki. Widma wykonano za pomocą spektrofotometru FTIR TENSOR 27 (Bruker, Niemcy), wyposażonego w kryształ diamentowy.

Wyniki: Rdzeń kwasu taninowego stanowi pentagalusan glukozy, do którego wiazaniem m-depsydowym zostało dołaczonych kolejnych pieć czasteczek kwasu galusowego. Ponieważ dimer kwasu galusowego (m-digalusan) jest elementem strukturalnym powtarzającym się w tej cząsteczce aż pięciokrotnie, jego drania charakterystyczne są najsilniej zaznaczonymi pasmami na widmie ATR/FT-IR (rys.2). Można je przypisać kolejno drganiom grup hydroksylowych (3356, 1447, 1310, 1180, 1080, 1021 cm⁻¹) i estrowych (1703, 1312, 1180 cm⁻¹), a także drganiom pierścieni aromatycznych fenoli (1600-1400, 952, 870, 755 cm⁻¹). Sygnały pochodzace od pierścienia glukozowego maja bardzo słaba intensywność [5-7]. W wyniku addycji metakrylanu glicydylu do kwasu taninowego na spektrogramach ATR/FT-IR pochodnych T-GMA uwidoczniły się pasma charakterystyczne pochodzące od GMA. Należą do nich pasma w zakresie 2980-2850 cm⁻¹ pochodzące od grup metylowych i metylenowych, a także pasma przy 1633 i 1316 cm⁻¹ zwiazane z obecnościa wiazania podwójnego i pasma charakterystyczne estrów alifatycznych obserwowane przy 1717, 1295 i 1155 cm⁻¹. Jednak najistotniejszym dowodem pozytywnego przebiegu reakcji przyłączenia jest brak pasm pochodzących od wiązań epoksydowych (GMA), które biorąc udział w reakcji uległy konwersji do dwóch nowych wiązań, a mianowicie eterowego i hydroksylowego (pierwszo- i drugorzędowe alkohole). Obecność nowopowstałych wiązań potwierdzają pasma obserwowane odpowiednio przy 1450, 1108 i 1377, 1113, 1035 cm⁻¹.



Rys.2. Spektrogramy ATR/FT-IR taniny (T) i jej glicydylowych pochodnych o barwie żółtej - (T-GMA)ż i czerwonej - (T-GMA)cz.

Rysunek 3 przedstawia spektrogramy ATR/FT-IR materiałów polimerowych. We wszystkich przypadkach najintensywniejszym pasmem jest to, pochodzące od grupy karbonvlowei wiązań estrowych $(1720 \text{ cm}^{-1}).$ Pasma pochodzace od diwinylobenzenu użytego w charakterze odczynnika sieciujacego sa widoczne w dwóch zakresach 3100-2850 i 900-650 cm⁻¹ i wynikają przede wszystkim z drań pierścieni aromatycznych. Największe zróżnicowanie widm dotyczy zakresu 1600-900 cm⁻¹, co ma bezpośredni zwiazek ze sposobem prowadzenia reakcji polimeryzacji. Polimery T-GMA-DVB powstały poprzez polireakcję mieszaniny substratów z dodatkiem rozpuszczalnika porotwórczego toluenu (t) lub alkoholu benzylowego (bz). Na spektrogramie T-GMA-DVB-t widoczne są pasma charakterystyczne dla GMA (1433, 1370, 1254 cm⁻¹) i grup hydroksylowych alkoholi i fenoli (1321, 1092, 1020 cm⁻¹) co świadczy o tym, że tylko część grup fenolowych kwasu taninowego przereagowała z metakrylanem glicydylu, reszta zaś pozostała w stanie wolnym. Nieco inaczej wygląda widmo T-GMA-DVB-bz, na którym znaczna intensywność posiadają pasma 1201, 1106 i 1054 cm⁻¹. Ich obecność może świadczyć o tym, iż reakcja pomiedzy GMA i tanina zaszła z większą efektywnością. Przyczyna tego zjawiska jest znacznie lepsza rozpuszczalność kwasu taninowego w alkoholu benzylowym niż w toluenie, co ułatwiło kontakt pomiędzy reagentami. Kopolimery (T-GMA)ż-DVB i (T-GMA)cz-DVB, otrzymane poprzez reakcję diwinylobenzenu i taniny uprzednio zmodyfikowanej metakrylanem glicydylu posiadaja widma bardzo zbliżone to tego, jakie uzyskano dla T-GMA-DVB-bz, co potwierdza podobieństwo chemiczne tych

materiałów. Charakterystyczne pasma estrowe położone ok. 1185 i 1110 cm⁻¹ są obserwowane zarówno dla (T-GMA)ż-DVB, jak i (T-GMA)cz-DVB. Pewne różnice widoczne na widmach wynikają z różnic pomiędzy związkami wyjściowymi, co jest konsekwencją odmiennego przebiegu reakcji na etapie modyfikacji.



Rys.3. Spektrogramy ATR/FT-IR zsyntezowanych materiałów polimerowych.

Wnioski: Przeprowadzone badania dowiodły, że tanina może być stosowana w syntezie polimerów sieciowanych diwinylobenzenem zarówno w stanie wolnym, oraz jako składnik modyfikowany chemicznie GMA. W przypadku użycia w syntezie taniny niemodyfikowanej istotny był rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Miał on bowiem wpływ na przebieg reakcji polimeryzacji. Modyfikacja taniny przy użyciu metakrylanu glicydylu w zależności od mechanizmu otwarcia pierścienia epoksydowego, pozwoliła uzyskać dwa różne produkty. Otrzymane materiały polimerowe charakteryzowały się dobrymi właściwościami hydrofilowymi i znacznie wyższą zdolnością absorpcji wody niż czysty polimer GMA-DVB.

Literatura:

1. M. Soto-Hernandez, M. Palma-Tenango, M.R. Gracia-Mateos, Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications, InTech, Croatia, Rijeka 2017.

2. E.T.N. Bisanda, W.O. Ogola, J.V. Tesha, Cement and Concrete Composites, 25 (2003) 593.

3. M. Fei, R. Qiu, W. Liu, J Qiu. Polymers, 11 (2019) 1815.

4. J. Torres, S. Olivares, D. De La Rosa, L. Lima, F. Martínez, C.S Munita, D.I.T. Favaro, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 240 (1999) 361.

7. M.A. Pantoja-Castro. H. Gonzales-Rodriguez, Revista Latinoamericana de Química, 39 (2011) 107.

^{5.} T.Wahyono, D.A. Astuti, I. Komang Gede Wiryawan, I. Sugoro, A. Jayanegara, IOP Conference Series: Materials, 546 (2019) 042045.

^{6.} A. Ricci, K.J. Olejar, G.P. Parpinello, P.A. Kilmartin, A. Versari, Applied Spectroscopy Reviews, 50 (2015) 407.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH ZEOLITU NaX I JEGO KOMPOZYTU Z WĘGLEM NaX-C W PROCESIE USUWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH

M. MEDYKOWSKA¹, M. WIŚNIEWSKA¹, K. SZEWCZUK-KARPISZ², R. PANEK³, ¹ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie, Zakład Fizykochemii Materiałów Porowatych, Ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, ³Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Geotechniki, Ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie wpływu struktury zeolitu syntetycznego Na-X i jego kompozytu z węglem NaX-C na mechanizm adsorpcji jonów metali ciężkich, mianowicie Pb(II) i Zn(II). Oba ciała stałe uzyskano z popiołów lotnych, które stanowią produkt spalania węgla w elektrociepłowniach i są jednocześnie szkodliwym odpadem dla środowiska naturalnego. Przeprowadzono pomiary zarówno wielkości jak i kinetyki adsorpcji w pojedynczych oraz mieszanych układach obu adsorbatów. Zbadano również możliwości regeneracji zastosowanych ciał stałych przy użyciu dwóch czynników desorbujących. Wykazano, że wielkość i mechanizm adsorpcji/desorpcji jonów metali ciężkich uzależnione są od struktury wewnętrznej oraz charakteru powierzchni materiałów zeolitowych.

Wprowadzenie: W wyniku szybkiego rozwoju przemysłu na świecie, znacznie wzrósł poziom zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi. Ze względu na poziom zagrożenia metale ciężkie podzielono na te, które wykazują: bardzo wysoki (Pb, Cd, Zn, Hg, Cu), wysoki (Fe, Mo, Mn), średni (Co, Ni) i niski (Zr, Sr) stopnień potencjalnego zagrożenia. Toksyczność metali cieżkich wynika z ich zdolności do akumulacji w tkankach np. szpiku kostnym, kościach, nerkach i upośledzenia ich funkcji. Przejawia się to zahamowaniem produkcji enzymów (ich silne powinowactwo do atomów siarki m.in. występujących w cząsteczkach białek zaburza funkcjonowanie protein np. enzymów odpowiedzialnych za kontrole procesów metabolicznych), uszkodzeniami układu nerwowego, zaburzeniami snu, anemią oraz powstaniem zmian nowotworowych, m.in. w płucach, wątrobie, czy nerkach. Metale ciężkie mogą dostawać się do organizmu przez skórę, drogi oddechowe oraz układ pokarmowy. Toksyczne działanie metali ciężkich zależy od postaci chemicznej metalu, odporności danego organizmu, czasu ekspozycji, a także ilości wprowadzanego pierwiastka [1,2]. Niektóre z pierwiastków zaliczanych do metali ciężkich pomimo toksycznych właściwości w dużych stężeniach, pełnią ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych i są zaliczane do mikroelementów (m.in. cynk, miedź, chrom, nikiel i żelazo). Metale ciężkie są przyczyną poważnych zagrożeń środowiskowych, ponieważ nawet ich małe stężenia skutkują kumulacją w organizmach żywych. Dlatego też wysoce zasadne jest usuwanie tych pierwiastków ze ekosystemów naturalnych, takich jak woda, gleba, czy powietrze. Procesy separacji metali cieżkich z wody obejmuja głównie:

stracanie chemiczne, koagulacje, wymiane jonowa, procesy membranowe, adsorpcje oraz infiltracie. Szczególnie intensywnie rozwija się w ostatnich latach trend oczyszczania ścieków przy zastosowaniu zjawiska adsorpcji [3], która jest procesem polegającym na wiazaniu adsorbatów (usuwanych zanieczyszczeń) na powierzchni porowatego adsorbentu (np. wegla aktywnego, zeolitu, minerału glebowego). Skuteczność i przydatność adsorbentu zależy od: pojemności adsorpcyjnej, chemicznej natury powierzchni, rozmiaru porów i ich rozkładu, wielkości powierzchni właściwej oraz uziarnienia. Ostatnio dużą popularnością cieszą się materiały kompozytowe, które z powodzeniem moga być wykorzystanie w procesach usuwania jonów metali ciężkich [4]. Definicja kompozytu wskazuje, że jest to materiał zawierający co najmniej dwa komponenty (fazy) o różnych właściwościach, dobrane w ten sposób, aby produkt finalny posiadał lepsze właściwości niż komponenty same w sobie lub niż wskazywałoby na to ich zsumowanie. W związku z powyższym głównym celem przeprowadzonych badań było wykazanie przydatności zeolitu syntetycznego NaX i jego innowacyjnego kompozytu z weglem NaX-C w procesach usuwania jonów Pb(II) i Zn(II) z roztworów wodnych. Warto podkreślić, że przeprowadzono również pomiary w mieszanych układach obu adsorbatów, co stanowi ważny element nowości naukowei.

Część eksperymentalna: Kompozyt zeolitowo-węglowy (NaX-C) oraz wyjściowy zeolit (NaX) powstały w wyniku hydrotermalnej reakcji wodnego roztworu wodorotlenku sodu oraz wysokowęglowego popiołu lotnego (HCFA – z ang. high carbon fly ash). Materiałem wyjściowym był popiół lotny z Elektrociepłowni Janikowo powstały w wyniku konwencjonalnego spalania węgla kamiennego. W jego składzie chemicznym dominował krzem (30%), glin (13,5%), niespalony węgiel (30%), żelazo (8,6%) oraz nieznaczne ilości wapnia, potasu, siarki, magnezu, tytanu i sodu. Analizę morfologiczną w mikroobszarze badanych materiałów przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Quanta 250 FEG firmy FEI wyposażonym w przystawkę EDS firmy EDAX (rys.1). Badania prowadzono na próbkach napylonych przewodzącą warstwą węgla przy napięciu przyspieszającym 15 keV.



Rys.1. Morfologia powierzchni (SEM) uzyskana dla (a) popiołu lotnego HCFA, (b) kompozytu NaX-C oraz (c) zeolitu NaX.

Pomiar parametrów teksturalnych przeprowadzono na aparacie ASAP firmy Corporation Micromeritics Instrument przv zastosowaniu metody niskotemperaturowych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu 77K (-194.85°C) w zakresie ciśnień wzglednych p/p₀ zawierajacych sie w przedziale od 1.5·10⁻⁷ do 0.99. Uzyskane powierzchnie właściwe popiołu HCFA, kompozytu NaX-C oraz zeolitu NaX wynosza odpowiednio: 46, 272 i 728 m²/g, natomiast średnie rozmiary porów przyjmują wartości: 5,7; 2,6 oraz 1,7 nm. Stężenie jonów Pb(II) oraz Zn(II) w roztworach wodnych elektrolitu podstawowego (NaCl o steżeniu 0,001 mol/dm³) po procesie adsorpcji oznaczano ilościowo za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego z plazmą sprzeżoną indukcyjnie (ICP-OES, model iCAP 7400 Duo, Thermo Scientific). Jako gaz generujący plazmę (nateżenie przepływu 12 dm³/min) i układ nebulizacji (nateżenie przepływu 0,5 dm³/min) zastosowano argon (99,9999%, AirLiquid, Polska). Krzywa kalibracyjna sporządzono przy użyciu sześciu roztworów roboczych przygotowanych przez rozcieńczenie wielopierwiastkowego roztworu wzorcowego (1 g/dm³) woda dejonizowaną zakwaszoną 65% HNO₃ (0,5 cm³ 65% HNO₃ na 50 cm³ roztworu roboczego). Do detekcji Pb wybrano długość fali 220,353 nm, natomiast dla Zn -213.86 nm. Pomiary wielkości adsorpcji przeprowadzono przy zastosowaniu metody statycznej przy pH=5 (brak zjawiska wytrącania wodorotlenków metali) w temperaturze 25 °C przy zastosowaniu naważki NaX-C oraz NaX wynoszącej 0.003 g (na 10 cm³ roztworu). Izotermy adsorpcji jonów Pb(II) i Zn(II) wykonano w zakresie stężeń 10-200 mg/dm³, natomiast pomiary kinetyki adsorpcji (w czasie 3 h) oraz wielkości adsorpcji w mieszanych układach adsorbatów przeprowadzono przy stężeniu 100 mg/dm³. Wyjściowe roztwory jonów metali ciężkich o stężeniach 1000 ppm przygotowano używając ich soli w formie azotanów (POCh, Gliwice).

Wyniki: Pomiary kinetyki adsorpcji wykazały, że równowaga adsorpcyjna ustala się po ok. 10 minutach w przypadku układów zawierających jony cynku i po ok. 60 minutach dla układów zawierających jony ołowiu. Trend ten jest również zachowany w sytuacji gdy adsorpcja poszczególnych jonów metali ciężkich zachodzi z roztworu mieszanych adsorbatów (Zn(II)+Pb(II)). Szybsze ustalanie się równowagi w przypadku kationów cynku wynika prawdopodobnie z mniejszych ich rozmiarów (w porównaniu do kationów ołowiu), co gwarantuje ich większą mobilność, również w obszarze wewnętrznej powierzchni ciał stałych w ich strukturze porowatej.



Rys.2. Wielkość adsorpcji jonów Pb(II) i Zn(II) z roztworów pojedynczych i mieszanych adsorbatów (o stężeniu wyjściowym 100 mg/dm³) na powierzchni NaX oraz NaX-C w pH=5.

Na rys.2 zaprezentowano uzyskane wielkości adsorpcji jonów Pb(II) i Zn(II) z roztworów pojedynczych i mieszanych adsorbatów na powierzchniach obu badanych materiałów. Właściwości adsorpcyjne tych glinokrzemianów wynikaja z ich specyficznej budowy. Sa one złożone z tetraedrów SiO₄ oraz AlO₄, tworzacych trójwymiarowe kanały, wypełnione m.in. tzw. wodą zeolitowa. Zastąpienie kationu Si^{4+} przez kation Al^{3+} powoduje powstanie ładunku ujemnego, który jest kompensowany poprzez wiazanie dodatnio naładowanych kationów, zarówno jednojak i dwuwartościowych: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ i Mg²⁺ [5,6]. Należy wspomnieć, że punkt ładunku zerowego (pzc) zeolitu NaX przypada przy pH ok. 9, natomiast kompozytu NaX-C - przy pH ok. 8,5. Zatem w pH=5 powierzchnie ciał stałych są obdarzone ładunkiem dodatnim, co nie sprzyja adsorpcji kationów metali cieżkich pod wzgledem elektrostatycznym. Niemniej jednak proces ten jest obserwowany i zachodzi bardziej efektywnie w przypadku jonów Zn(II). Mechanizmami odpowiedzialnymi za wiązanie badanych jonów metali ciężkich jest chemisorpcja oraz wymiana kationów dwuwartościowych obecnych w strukturze materiałów zeolitowych (np. Ca, Mg, Sr) na jony cynku i ołowiu. W mieszanym układzie adsorbatów, największe różnice zaobserwowano w przypadku adsorpcji Pb(II) na powierzchni kompozytu NaX-C. Wielkość adsorpcji tego jonu zmalała ponad dwukrotnie w stosunku do NaX-C/Pb(II). Ponadto badania desorpcyine wskazały na to, że cynk jest silniej adsorbowany na powierzchni obu ciał stałych. W przypadku jonów ołowiu procent ich desorpcji osiagał wartości na poziomie niemal 80% (przy zastosowaniu HCl), podczas gdy desorpcja jonów cynku nie przekraczała kilku procent (niezależnie od czynnika desorbującego oraz rodzaju powierzchni).

Wnioski: Typ struktury porowatej oraz charakter powierzchni badanych materiałów zeolitowych decyduje o ich właściwościach adsorpcyjnych w stosunku do obu jonów metali ciężkich (Pb(II) i Zn(II)), zarówno w pojedynczych, jak i mieszanych układach adsorbatów. Mechanizm ich wiązania opiera się głównie na chemisorpcji i wymianie jonowej. Wykazano, że kationy cynku mają większe powinowactwo do powierzchni obu materiałów, co przejawia się nie tylko większą ilością zaadsorbowaną jonów Zn(II), a także ich silniejszym wiązaniem z powierzchnią (niewielka desorpcja). Wynika to ze znacznie mniejszych rozmiarów kationów cynku (w porównaniu do kationów ołowiu), co gwarantuje ich większą mobilność w obrębie struktury porowatej ciała stałego i efektywniejszy proces wiązania.

Prace zostały zrealizowane w ramach projektu Lider finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, nr umowy LIDER/19/0072/L-9/NCBR/2018.

Literatura:

1. C.H. Walker, S.P. Hopkin, R.M. Sibly, D.B. Peakall, Podstawy ekotoksykologii, PWN, Warszawa 2002.

2. W. Wójcik, H.T. Odum, Ł. Szilder, Ołów i cynk w środowisku oraz rola mokradeł w ich usuwaniu, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2004.

3. M. Wiśniewska, K. Szewczuk-Karpisz, Environmental Science and Pollution Research, 20 (2013) 3657.

4. T. Gumuła, S. Błażewicz, Inżynieria Biomateriałów, 7 (2004) 34.

5. M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, Characterization and Design of Zeolite Catalysts, 1 (2010) 1.

6. S. Bhatia, Zeolite Composition And Structure, Zeolite Catalysts: Principles and Applications, 2 (1989)7.

WPŁYW OBECNOŚCI JONÓW SREBRA NA WŁAŚCIWOŚCI GRANICY FAZ KOMPOZYT HYDROKSYAPATYT/GLINKA BIAŁA/ROZTWÓR ELEKTROLITU

E. BRODA, A. BIEDRZYCKA, E. SKWAREK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Kompozyt glinki białej z hydroksyapatytem (HAP) wytworzono przy użyciu białej glinki, jako matrycy i wytrąceniu na nim hydroksyapatytu. Wytrącanie HAP na cząstkach gliny zmienia warunki tworzenia HAP w porównaniu z tworzeniem samego HAP. Różnica ta wpływa na właściwości elektrochemiczne materiałów. Wyznaczono wartości pHpzc i pH_{IEP} charakterystyczne dla podwójnej warstwy elektrycznej (edl) dla wszystkich badanych układów, określono wpływ obecności jonów srebra na gęstość ładunku powierzchniowego badanych próbek.

Wprowadzenie: W miare rozwoju techniki chirurgicznej i wiedzy medycznej stale rośnie ilość innowacyjnych metod leczenia, a co za tym idzie zapotrzebowanie na syntetyczne materiały, które mogłyby zastępować np. kości. Syntetyczne materiały nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia, które mogą nieść ze sobą alloprzeszczepy. Dlatego właśnie naukowcy stale je udoskonalają i badają. Jednym z takich materiałów jest hydroksyapatyt (HAP). Jego właściwości badane sa od lat siedemdziesiątych XX-ego wieku, głównie koncentrując się na zastosowaniu w środowisku kostnym, ale także jego biokompatybilności z organizmem ludzkim. Wykazuje on wiele pożadanych właściwości, których nie można przypisać żadnemu innemu materiałowi. Tworzenie nowych materiałów, jakimi są kompozyty hydroksyapatytu z glinami może być ciekawym rozwiązaniem do zastosowań w medycynie i kosmetyce. Mechaniczne właściwości ceramiki hydroksyaptytu można poprawić przez wprowadzenie silnych środków wzmacniających. Trwają badania nad różnymi środkami wzmacniającymi w celu poprawy właściwości mechanicznych hydroksyapatytu. Wśród nich jest glinka biała. Glinka biała jest inaczej nazywana glinka chińska, porcelanowa lub kaolinowa. Nazwa kaolin pochodzi od góry położonej w Chinach, która nazywa się Gaoling, gdzie surowiec ten był wydobywany. Kaolin jest to miękki, lekki minerał o ziemistym zapachu. Jest on bogaty w krzem oraz glin. Głównym składnikiem tej glinki jest kaolinit, który powstaje w wyniku wietrzenia skał osadowych. Oprócz niego glinka kaolinowa może zawierać kwarc i mikę, a rzadziej także hematyt, boksyt, cyrkon. Kaolinit jest przykładem materiału ilastego. Ma on barwę białą lub biało-szarą. Jednak nawet niewielkie ilości żelaza mogą powodować żółte, różowe lub pomarańczowe zabarwienie. Charakteryzuje się też niską zdolnością wymiany kationów. Jego wzór sumaryczny jest następujący: Al₂Si₂O₅(OH)₄. Cechuje się takim składem chemicznym: 46,54% SiO₂, 39,50% Al₂O₃ oraz 13,96% H₂O. Skład ten jest stały i wynika z ogólnego wzoru $A_{14}[(OH)_8|Si_4O_{10}]$. Główny składnik glinki chińskiej ma mase cząsteczkowa 258,071 g/mol. W przeprowadzonych badaniach stracano hydroksvapatyt na próbkach gliny, uzyskano kompozyt oraz zbadano jego wybrane

właściwości elektrochemiczne oraz wpływ na nie obecności jonów Ag. Nowością w pracy jest otrzymany kompozyt oraz badanie struktury podwójnej warstwy jak utworzy się na granicy faz kompozyt/roztwór elektrolitu.

Część eksperymentalna: Syntezę kompozytu hydroksyapatytu z glinką białą prowadzono z wykorzystaniem następujących odczynników: K₂HPO₄ zakupionego w firmie Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice o stopniu czystości cz.d.a. i (CH₃COO)₂Ca wyprodukowanego przez firmę Riedel – de Haen Sigma Aldrich. oraz glinki białej otrzymanej z Instytutu Chemii Powierzchni w Kijowie. Nastepnie przygotowano zestaw, który składał się z kolby trójszyjnej, mieszadła mechanicznego, łaźni wodnej oraz wkraplaczy. Kolbę, która zawierała wodę podwójnie destylowana i odmierzona odpowiednio ilość glinki białej zanurzono w łaźni wodnej podgrzanej do temperatury 100°C. We wkraplaczach umieszczono po 150 cm³ wcześniej przygotowanych roztworów soli i wkraplano je w ciągu 30 minut. Kolejnym etapem syntezy było gotowanie mieszaniny reakcyjnej przez godzine przy zachowaniu stałej temperatury i energicznego mieszania. Wykorzystując zestaw do miareczkowania potencjometrycznego przeprowadzono miareczkowania potencjometryczne na granicy faz kompozyt/NaNO₃, HAP/NaNO₃ i glinka biała/NaNO₃ w elektrolitach o mocy jonowej 0.1: 0.01: 0.001 mol/dm³, jak również podczas obecności jonów Ag o różnym stężeniu. Pomiar potencjału (wykonano za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS90 firmy Malvern. Podczas pomiarów potencjału ζ stosowano następujące roztwory: 0,1 mol/dm³, 0,01 mol/dm³, 0,001 mol/dm³ roztwór NaNO₃ jak również różne stężenie jonów Ag. Pomiary pH do wyznaczenia potencjału dzeta prowadzono pehametrem PHM Beckman, używając elektrody kombinowanej. W celu zdyspergowania układu próbkę poddawano działaniu ultradźwięków przy pomocy Sonicator XL2020 firmy Misonix.

Wyniki: Wpływ obecności jonów Ag na gęstość ładunku powierzchniowego w układach hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu, oraz kompozytu wyznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego. Metoda ta pozwala określić kwasowo-zasadowe właściwości grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni badanego ciała stałego, a jej niewątpliwą zaletą jest możliwość prostego i dość dokładnego ustalenia stężenia (a właściwie aktywności) jonów potencjałotwórczych H⁺ i OH⁻. Zachowanie elektrokinetyczne cząstek w wodnych zawiesinach jest niezwykle ważne przy określaniu ich stabilności i zachowania reologicznego. Potencjał dzeta odgrywa ważną rolę w określaniu stabilności glin i ich kompozytów w roztworach wodnych, które zwykle są podatne na agregację. Stabilność i właściwości reologiczne zawiesin glin i ich kompozytów są ważne w produkcji zaawansowanych technologicznie kosmetyków np. kremów i maseczek.

Próbka	pH_{pzc}	pH_{IEP}
HAP	7,9	<4
Biała glinka	7,30	<2
Glinka biała/HAP	8,95	<2

Tabela 1. Parametry pHpzc i pHIEP

W Tabeli 1 widzimy, że wartość pH_{pzc} zwiększa się dla kompozytu w stosunku do hydroksyapatytu i glinki białej ze względu na wpływ HAP na cząstki gliny. Ważnymi parametrami charakteryzującymi elektryczną podwójną warstwę (edl) jest pH_{pzc} . Ten ostatni to punkt, w którym stężenie dodatnio naładowanych grup powierzchniowych jest równe stężeniu ujemnie naładowanych grup. Stan układu koloidalnego, w której ilości dodatnich i ujemnych ładunków w rozproszonej warstwie edl są sobie równe, nazywa się punktem izoelektrycznym (pH_{IEP}). Zatem ładunek warstwy rozproszonej edl wynosi zero. Miareczkowanie potencjometryczne jest najczęściej stosowaną metodą określania punktu zerowego ładunku pH_{pzc} w roztworach adsorbent/elektrolit. Z uwagi na fakt, że stężenie jonów tworzących potencjał (H ⁺ i OH⁻) zależy od pH roztworu, dlatego punkt pH_{IEP} odpowiada dokładnie określonej wartości pH. pH_{IEP} wszystkich badanych proszków, tj. białej glinki, białej glinki/kompozytów HAP, wynosi poniżej pH<2, a dla HAP<4, wynika do z dominującej ilości grup ujemnie naładowanych.



Rys.1. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH dla układu hydroksyapatyt/NaNO₃ z różnym stężeniem jonów srebra.

Rys.2. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH dla układu glinka biała/hydroksyapatyt/NaNO₃ z różnym stężeniem jonów srebra.

Na rys.1 przedstawiono wpływ obecności jonów srebra na gęstość ładunku powierzchniowego w funkcji pH na granicy faz HAP/Ag/NaNO₃. Jak widać wzrost stężenia jonów srebra powoduje w zakresie pH>6 spadek gęstość powierzchniowej ładunku związany z uwalnianiem jonów wodorowych z powierzchni HAP. Na rys.2 przedstawiono wpływ obecności jonów srebra na gęstość ładunku powierzchniowego w funkcji pH na granicy faz glinka biała/HAP/Ag/NaNO₃. Jak widać wzrost stężenia jonów srebra powoduje zmianę gęstość powierzchniowej ładunku, szczególnie za punktem pH_{pzc}=8,95 związany z uwalnianiem jonów z powierzchni składników kompozytu. Na rys.3-5 widzimy wpływ obecności różnego stężenia jonów srebra w trzech różnych suspensjach: HAP/NaNO₃, glinka biała/NaNO₃ i kompozyt glinka biała-hydroksyapatyt/NaNO₃ na potencjał dzeta. W dwóch pierwszych układach obecność jonów srebra powoduje podwyższenie potencjału dzeta w raz z jego stężeniem. Dla kompozytu widzimy zależność odwrotną, jednakże bezwzględna jego wartość zwiększ się i taki układ koloidalny jest coraz bardziej stabilny.



Rys.3. Zależność potencjału dzeta w zależności od pH dla układu HAP/NaNO₃ oraz różnego stężenia jonów srebra.



Rys.4. Zależność potencjału dzeta w zależności od pH dla układu glina biała/NaNO₃ oraz różnego stężenia jonów srebra.


Rys.5. Zależność potencjału dzeta w zależności od pH dla układu glina biała/HAP/NaNO₃ przy różnym stężeniu jonów srebra.

Wnioski: Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań nad kompozytami hydroksyapatytu z glinką białą można podsumować następująco: otrzymano próbkę hydroksyapatytu w wyniku reakcji (CH₃COO)₂Ca z K₂HPO₄; określono charakterystyczne dla podwójnej warstwy punkty pH_{PZC} i pH_{IEP}; jony srebra maja wpływ na parametry edl. W oparciu o wyniki poszczególnych analiz stwierdzono, że w większości przypadków kompozyty mają pośrednie właściwości między hydroksyapatytem, a glinką białą wziętą do syntez.

SYNTEZA I ANALIZA SPEKTROSKOPOWA NOWYCH POCHODNYCH KOFEINY

A. SIERAKOWSKA, N. BERDZIK, B. JASIEWICZ, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Produktów Bioaktywnych, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: W wyniku reakcji diaminowych pochodnych kofeiny (1,2aminoetylenoaminokofeiny, 1,3-aminopropylenoaminokofeiny, 1,4aminobutylenoaminokofeiny) z bezwodnikami kwasowymi (bezwodnik octowy, ftalowy, maleinowy i bursztynowy) otrzymano dwanaście nowych pochodnych purynowych. Otrzymane produkty reakcji zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych (EI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR i IR).

Wprowadzenie: Kofeina (1.3,7-trimetyloksantyna; 3,7-dihydro-1,3,7-trimetylo-1Hpurvno-2.6-dion: $C_8H_{10}N_4O_2$) jest głównym przedstawicielem alkaloidów purynowych znajdujący się w wielu surowcach roślinnych. Jej obecność stwierdzono w ponad 60 gatunkach roślin, przede wszystkim ziarnach kawy, liściach herbaty (teina) czy w nasion guarany (guaranina). Ze wzgledu na gorzki smak. w naturze kofeina spełnia głównie role pestycydu [1]. Kofeina jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych środków psychoaktywnych z grupy stymulantów. Oddziałuje na ośrodkowy układ nerwowy (OUN) oraz przyspiesza metabolizm organizmu [2]. Alkaloid ten składa się z dwóch skondensowanych pierścieni: imidazolu i pirymidyny. Z łatwością przekracza barierę krew-mózg. Ze względu na podobieństwo strukturalne do adenozyny, kofeina jest naturalnym antagonistą receptorów adenozynowych. W dawkach rzędu nM jest ona inhibitorem receptorów typu A_1 i A_{2A} , tym samym zwiększa aktywność centralnego układu nerwowego [3]. W przypadku inhibicji receptora A₁ przez kofeinę, następuje wzrost stężenia takich neuroprzekaźników jak - dopaminy czy noradrenaliny, natomiast w przypadku inhibicji receptora A_{2A} następuje zwiększenie aktywności dopaminy [4]. Ponadto, omawiany związek jest inhibitorem enzymu monoaminooksydazy (MAO), który katalizuje reakcje deaminowania istotnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu monoamin alifatycznych, jak i aromatycznych. MAO typu A jest odpowiedzialna za katabolizm takich amin jak dopamina czy serotonina, natomiast MAO typu B – fenyloetyloaminy czy benzyloaminy [5]. Kofeina znana jest również ze swoich właściwości antyoksydacyjnych. Jest w stanie zneutralizować działanie rodnika hydroksylowego, tlenu singletowego czy też rodników nadtlenkowych, które są odpowiedzialne za katabolizm wielu istotnych dla organizmu związków. Wydajność działania kofeiny jako antyoksydanta porównuje się do skuteczności działania glutationu (najbardziej efektywny przeciutleniacz). Posiada ona także zdecydowanie wyższy potencjał antyoksydacyjny niż kwas askorbinowy [6]. Dzięki powyższym właściwościom pochodne kofeiny okazują się być selektywnymi i odwracalnym inhibitorami receptorów adenozynowych A₁ i A2A oraz enzymu MAO-B jak i posiadają lepszą aktywność antyoksydacyjną, przez co stanowią grupę potencjalnych leków przy leczeniu takich chorób jak m. in. choroba Alzheimera czy Parkinsona. Celem pracy była modyfikacja wcześniej otrzymanych przez nas diaminowych pochodnych kofeiny: 1,2-aminoetylenoaminokofeiny,

1,3-aminoprotylenoaminokofeiny oraz 1,4-aminobutylenoaminokofeiny w reakcji z bezwodnikami: octowym, ftalowym, bursztynowym oraz maleinowym (rys.1). Diaminowe pochodne kofeiny zostały wcześniej otrzymane w wyniku reakcji substytucji nukleofilowej 8-bromokofeiny, i odpowiedniej diaminy [7].



Rys.1. Schemat reakcji diaminowych pochodnych kofeiny z bezwodnikami kwasowymi.

Cześć ekspervmentalna: Temperature topnienia otrzymanych zwiazków zmierzono za pomoca aparatu firmy Büchi SMP-20. Widma ¹H NMR i ¹³C NMR zostały zarejestrowane na aparacie Varian Gemini 300/400 o rozdzielczości 300 i 75 MHz przy zastosowaniu tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnetrznego. Pomiary zostały wykonywane w DMSO-d₆. Przesunięcia chemiczne zostały przedstawione jako δ (parts per milion). Widma masowe EI-MS zostały zarejestrowane na spektrometrze masowym Bruker 320MS/450GC. Widma FT-IR zostały zarejestrowane za pomocą aparatu Thermo Scientific Nicolet iS5 Spectrometer (metoda prasowania substancji w pastylce z KBr). Przebieg syntezy pochodnych kofeiny przebiegał następująco: w kolbie jednoszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszczono pochodne kofeiny 1-3 (1 mmol) w 10 mL kwasu octowego, a następnie dodano odpowiednie bezwodniki kwasowe (1 mmol). Czas trwania reakcji był uzależniony od użytych substratów (Tabela 1). Przebieg reakcji kontrolowano za pomoca chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Po zakończeniu reakcji całość ekstrahowano chlorkiem metylenu (3 x 30 mL). Otrzymane ekstrakty suszono nad bezwodnym Na₂SO₄ otrzymując produkty w postaci proszków. Surowe produkty krystalizowano z chlorku metylenu otrzymując czyste związki w postaci ciał stałych.

Numer związku	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Temperatura topnienia [°C]
4	1	73	220
5	10	58	180
6	15	60	210
7	1	44	200
8	10	71	270
9	10	84	130
10	1	83	160
11	15	93	150
12	10	74	160
13	1	83	160
14	1	27	200
15	15	30	200

 Tabela 1. Warunki syntezy nowych pochodnych kofeiny wraz z wydajnościami oraz temperaturami topnienia.

Wyniki: Wszystkie otrzymane pochodne kofeiny zostały scharakteryzowane spektroskopowo (EI MS, ¹H NMR, ¹³C NMR i IR). W widmach EI MS wszystkich omawianych pochodnych kofeiny 4-15 obecne są sygnały pochodzące od jonów molekularnych, przy czym dla związków 4, 8, 9 i 15 ich intensywność względna wynosi 100%.



Rys.2. Widmo ¹H NMR związku 14.

W każdym z widm ¹H NMR związków 4-15 obserwuje się sygnały w postaci singletów pochodzące od protonów grup metylowych znajdujących się przy atomie azotu w przedziale 3,32-3,56 ppm (rys.2). Protony znajdujące się przy atomach węgla sąsiadujących z atomami azotu występują w przedziale 3,00-4,02 ppm. Sygnały od pozostałych protonów znajdujących się w łańcuchu alkilowym występują w postaci multipletów przy wartościach ~2,66 ppm. Sygnały protonów obecnych przy wiązaniu nienasyconym w pochodnych 4-6 obserwujemy przy 7,02 ppm oraz 8,07 ppm, natomiast w przypadku związków 7–9 (bezwodnik

bursztynowy) protony te daja sygnał przy ~3.64 ppm. Sygnały pochodzace od pierścienia aromatycznego w zwiazkach 10-12 obserwujemy w przedziale 7.73-8.07 ppm. W widmach ¹H NMR zwiazków 13-15 występuje sygnał przy wartościach 1.79 ppm potwierdzający obecność protonów grupy acetylowej bezwodnika octowego. W widmach ¹³C NMR wszystkich związków obecne sa sygnały pochodzace od atomów wegli karbonylowych znajdujących się w laktamie (w przypadku bezwodnika maleinowego, bursztynowego oraz ftalowego) i grupie acetylowej (w przypadku bezwodnik octowego) w przedziale 164,80-177,72 ppm. W przypadku bezwodnika maleinowego, sygnały atomów wegla przy wiazaniu podwójnym obserwuje się przy 134,41 ppm oraz 129,52 ppm, a wartości przesunieć chemicznych atomów węgla bezwodnika bursztynowego wynosza odpowiednio 37,87 i 35,95 ppm. W widmie ¹³C NMR pochodnych kofeiny zawierających bezwodnik ftalowy obserwuje się sygnały atomów wegla pierścienia aromatycznego w przedziale 122,99–134,49 ppm. Wartości przesunięć chemicznych atomów wegla grupy acetylowej (pochodzace od bezwodnika octowego) wynosza 22,89 ppm (rys.3).



Rys.3. Widmo ¹³C NMR związku 7 oraz 10.

W widmie FT-IR pochodnych kofeiny zawierających bezwodnik maleinowy (4–6) występujące pasmo absorpcji przy ok. 1615 cm⁻¹ pochodzi od wiązania podwójnego. W widmie FT-IR pochodnych kofeiny z bezwodnikiem ftalowym 10–12 obserwuje się pasmo absorpcji przy ok. 2950 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym pierścienia aromatycznego.

Wnioski: W wyniku reakcji trzech diaminowych pochodnych kofeiny z bezwodnikami kwasowymi otrzymano 12 nowych pochodnych kofeiny. Zostały one scharakteryzowane za pomocą analizy widm EI-MS, ¹H i ¹³C NMR, FT-IR. Z powyższych reakcji wynika, że diaminowe pochodne kofeiny można z powodzeniem modyfikować za pomocą innych związków chemicznych.

Literatura:

- 1. K. W. Andrews Schweitzer, C. Zhaom, Anal. Bio. Chem., 398 (2007) 231.
- 2. S. R. Da Silva, Caffeine. Reproductive and Developmental Toxicology, Academic Press 2011.
- 3. J. Listos, D. Malec, S. Fidecka, Pharmacol. Rep., 58 (2006) 648.
- 4. G.Tanda, S.R. Goldberg, Pharmacol. Biochem. Behav., 66 (2000) 47.
- 5. K. Krishnan, Monoamine oxidase inhibitors, w: A. Schatzberg, Ch. Nemeroff (red.), Textbook of psychopharmacology, American Psychiatric Press, Washington 1998.

T.P. Devasagayam, J.P. Kamat, H. Mohan, P.C. Kesavan, Biochim. Biophys Acta, 1282 (1996) 533.
 B. Jasiewicz, A. Sierakowska, W. Jankowski, M. Hoffmann, W. Piorońska, A. Górnicka, A. Bielawska, K. Bielawski, L. Mrówczyńska, Free Radical Research, 56 (2018) 724.

SYNTEZA I ANALIZA SPEKTROSKOPOWA NOWYCH POCHODNYCH INDOLU

N. BERDZIK, A. SIERAKOWSKA, B. JASIEWICZ, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Produktów Bioaktywnych, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy była synteza nowych pochodnych indolu z wykorzystaniem reakcji chemii klik. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano nowe pochodne zawierające w swojej strukturze pierścień triazolowy. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą metod spektralnych (FT-IR, EI-MS, NMR).

Wprowadzenie: Indol (rys.1) jest heterocyklicznym związkiem organicznym. Związek ten i jego pochodne wykazują różnorodną aktywność biologiczną. Działają przeciwzapalnie, antyoksydacyjnie i przeciwnowotworowo. Bicykliczny układ indolu zawarty jest w strukturze wielu związków pochodzenia roślinnego (kwas lizergowy, strychnina) oraz zwierzęcego (tryptofan, serotonina) [1-3]. Dużą grupę związków zawierających układ indolu stanowią alkaloidy. Ważnym przedstawicielem grupy alkaloidów indolowych jest gramina (rys.1), amina trzeciorzędowa występująca głównie w owsie zwyczajnym, liściach klonu srebrzystego oraz w trzcinie cukrowej.



Rys.1. Struktura cząsteczek indolu (po lewej) i graminy (po prawej).

Wykazuje ona działanie przeciwporostowe, antykorozyjne, przeciwwirusowe, przeciwzapalne. Szerokie spektrum aktywności biologicznej charakteryzujące związki indolu daje możliwość zastosowania ich w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Poprzez ich odpowiednie modyfikacje możemy otrzymać nowe pochodne o ciekawej budowie i właściwościach [2-5]. Chemia klik, nazywana inaczej 1,3-dipolarną cykloaddycją Huisgena, jest bardzo efektywną i szybką metodą syntezy związków chemicznych zawierających układ 1,2,3-triazolu [6]. Substratami tej reakcji sa azydek i terminalny alkin, natomiast rolę katalizatora pełnią jony Cu(I) (ang.: $CuAAC-Cu^{l}$ -catalyzed azide-alkyne najczęściej cycloaddition). Duże zainteresowanie chemia klik wynika z łagodnych warunków, w jakich prowadzona jest reakcja, ale przede wszystkim z budowy i właściwości jej produktów [3,4,7-11]. Powstający w reakcji układ triazolu jest odporny na degradację metaboliczną. Substancje, których cząsteczki zawierają pierścień triazolowy stosowane są jako środki przeciwgruźlicze, przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe i antybakteryjne [11]. Zastosowanie chemii klik w przeprowadzonych syntezach pozwoliło uzyskać związki chemiczne o potencjalnej aktywności biologicznej.

Część eksperymentalna: Jako substratów do reakcji klik użyto pochodnych graminy, ftalimidu oraz ksylenów. Cząsteczkę graminy zmodyfikowano tak, by zawierała terminalne wiązanie potrójne, drugim z substratów były *N*-alkilowe azydki ftalimidu lub diazydki izomerów *orto-,meta- i para-* ksylenu. Schemat syntezy przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Schemat syntezy uzyskanych pochodnych.

W pierwszym etapie pracy otrzymano serie *N*-alkilobromków ftalimidu. W tym celu ftalimid poddano reakcjom z dibromoalkanami o różnych długościach łańcucha weglowego, Z bromopochodnych ftalimidu uzyskano odpowiednie azydki (2a-2d). Drugą grupę azydków stanowiły diazydki ksylenów (6a-6c), które uzyskano w reakcji odpowiednich izomerów dibromoksylenu (5a-5c) z azydkiem sodu. Kolejnym etapem reakcji było otrzymanie z graminy (3) N-acetylo-3acetoksymetyloindolu, przekształcono który nastepnie 3-propargiloksymetyloindol (4). Pochodne ftalimidu w oraz pochodna 4 wykorzystano w reakcji klik. Substraty mieszano w układzie chlorek metylenu/woda w temperaturze pokojowej przez 7 dni. Jako katalizatora użyto CuSO₄·5H₂O oraz askorbinianu sodu, którego celem było zredukowanie jonów Cu(II) do Cu(I). Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano eterem dietylowym. Fazę organiczną przemyto wodą oraz nasyconym roztworem NaCl, po czym wysuszono nad bezwodnym Na₂SO₄ i odparowano na wyparce próżniowej. Otrzymane produkty reakcji miały postać żółtych olejów.

Wyniki: Struktury zsyntetyzowanych pochodnych potwierdzono na podstawie analizy widm FT-IR, EI-MS oraz NMR. W widmach FT-IR otrzymanych związków zaobserwowano wyraźne, ostre pasma absorpcji z maksimum przy ok. 3050 cm⁻¹ odpowiadające drganiom wiązania C-H grupy winylowej obecnej w pierścieniu triazolowym. Obserwowalne są również pasma przy ok. 3200 cm⁻¹ pochodzące od drgań wiązania N-H pierścienia heterocyklicznego cząsteczki graminy, pasma z maksimum przy ok. 1700 cm⁻¹ wskazujące na obecność wiązań C=O grup

karbonylowych cząsteczki ftalimidu (związki 7a-7d) oraz pasmo przy ok 3000 cm⁻¹ charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych. Na rys.3 przedstawiono przykładowe widma FT-IR (w zakresie długości fal 1000-3500 cm⁻¹) azydku ftalimidu (a) oraz pochodnej otrzymanej w reakcji klik (b).



Rys. 3. Fragmenty przykładowych widm IR. Od lewej: a) widmo FT- IR azydku *N*-pentyloftalimidu (2b), b) widmo FT-IR pochodnej 7b.



Rys.4. Widmo ¹H NMR (A) oraz widmo ¹³C NMR (B) pochodnej 7a.

W widmach EI-MS wszystkich nowych pochodnych widoczne są sygnały jonów molekularnych. W widmach ¹H NMR obserwujemy sygnał przy ok. 10-11 ppm

odpowiadający protonowi grupy aminowej cząsteczki graminy. Charakterystyczny dla protonu pierścienia 1,2,3-triazolowego jest sygnał przy ok. 8 ppm. Sygnały w zakresie 7-8 ppm odpowiadają protonom pierścieni aromatycznych cząsteczek graminy i ftalimidu oraz pochodnych ksylenu. Protony związane z atomami węgla ugrupowania eterowego dają sygnały powyżej 4 ppm. Sygnały pojawiające się przy niższych wartościach przesunięcia chemicznego należą do protonów łańcucha alkilowego. Na widmach ¹³C NMR widoczne są sygnały przy ok. 168 ppm wskazujące na obecność karbonylowych atomów węgla cząsteczki ftalimidu. Sygnał przy ok. 160 ppm jest charakterystyczny dla niepodstawionego atomu węgla w pierścieniu 1,2,3-triazolowym. Pierścienie aromatyczne dają sygnały w zakresie 120-135 ppm. Atomy węgla połączone mostkiem tlenowym dają dwa sygnały przy około 60 ppm. Przy niższych wartościach przesunięcia chemicznego występują sygnały charakterystyczne dla atomów węgla łańcucha alkilowego. Przykładowe widma ¹H NMR i ¹³C NMR przedstawione na rys.4.

Wnioski: Przy wykorzystaniu chemii klik w stosunkowo krótkim czasie i pod wpływem łagodnych warunków reakcji, otrzymano nowe pochodne graminy zawierające w swojej strukturze pierścień triazolowy. Obecność w strukturze cząsteczek różnych ugrupowań może nadawać im różnorodne właściwości. Analiza spektroskopowa pomogła nie tylko w identyfikacji produktów reakcji klik, ale także potwierdzić strukturę związków otrzymywanych w poprzednich etapach pracy.

Literatura:

1. A. Ahmad, W.A Sakr, K. Wahidur Rahman, Current Drug Targets, 11 (2010) 652.

2. M. Turek, E. Łodyga-Chruścińska, Zeszyty Naukowe, Technologia i Chemia Spożywcza, 72 (2008) 73.

3. W. Kozanecka-Okupnik, A. Sierakowska, N. Berdzik, I. Kowalczyk, L. Mrówczyńska, B. Jasiewicz, Natural Product Research, 38 (2020) 1.

4. W. Kozanecka-Okupinik, Synteza, analiza spektroskopowa oraz ocena aktywności biologicznej nowych pochodnych graminy, Rozprawa doktorska, Wydział Chemii UAM, Poznań 2017.

5. T.P. Singh, O.M. Singh, Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 18 (2017) 9.

6. H. Li, R. Aneja, I. Chaiken, Molecules, 18 (2013) 9797.

7. H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Angewandte Chemie - International Edition, 40 (2001) 2004.

8. L. Liang, D. Astruc, Coordination Chemistry Reviews, 255 (2011) 2933.

9. M. S. Singh, S. Chowdhury, S. Koley, Tetrahedron, 72 (2016) 5257.

10. K. Ladomenou, V. Nikolaou, G. Charalambidis, A.G. Coutsolelos, Coordination Chemistry Reviews, 306(P1) (2016) 1.

11. C.H. Zhou, Y. Wang, Current Medicinal Chemistry, 19 (2012) 239.

WŁAŚCIWOŚCI EMISYJNE KOMPLEKSÓW TWORZONYCH PRZEZ ZWIĄZKI O WŁAŚCIWOŚCIACH DONOROWO-AKCEPTOROWYCH Z ROZPUSZCZALNIKAMI PROTYCZNYMI

N. TARCZYŃSKA, E. KRYSTKOWIAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Spektroskopii i Magnetyzmu, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Prowadzone były spektralne badania emisyjne kompleksów 2-amino-7nitrofluorenu (ANF) z 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanolem (HFIP) w 1-chloro-nbutanie. Wyznaczone zostało widmo fluorescencji kompleksu tworzonego przez wiązanie wodorowe pomiędzy atomem tlenu grupy nitrowej cząsteczki ANF i grupą hydroksylową cząsteczki HFIP.

Wprowadzenie: Tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami badanego związku i cząsteczkami rozpuszczalnika prowadzi czesto do powstawania zarówno w stanie podstawowym jak i stanach elektronowo wzbudzonych mniej lub bardziej złożonych kompleksów, których właściwości spektralne, absorpcyjne i emisyjne, moga różnić sie znaczaco od właściwości cząsteczek związku. Obserwowane eksperymentalnie zmiany położenia i kształtu widm absorpcji i/lub emisji są efektem wypadkowym dla wszystkich istniejących w roztworze indywiduów i tworzonych wiązań wodorowych. Dlatego w przypadku cząsteczek o właściwościach donorowo-akceptorowych, posiadających grupy funkcyjne będące donorami atomów wodoru, jak również grupy będące akceptorami atomów wodoru, trudno jest określić, które z wiązań wodorowych zmieniają w sposób znaczący swą energię w wyniku przejść między stanem podstawowym S₀ i stanem elektronowo wzbudzonym S_1 oraz jak wpływa to na zmiany w widmach. Wyznaczenie energii poszczególnych wiązań wodorowych w stanie S₀ możliwe jest jedynie za pomocą obliczeń teoretycznych [1,2]. 2-Amino-7-nitrofluoren jest zwiazkiem o właściwościach donorowo-akceptorowych, którego czasteczki maja w strukturze grupę donorową – aminową i grupę akceptorową – nitrową. Stosowany jest jako sonda w badaniach solwatochromowych. Podobnie jak inne związki o właściwościach donorowo-akceptorowych, ANF tworzy z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych kompleksy poprzez wiązania wodorowe dwóch typów, A i B [3, 4].



Rys.1. Kompleksy tworzone poprzez wiązania wodorowe typu A i B między cząsteczką ANF i cząsteczką rozpuszczalnika protycznego.

Spektralne badania absorpcyjne ANF w roztworze 1-chloro-n-butanu z dodatkiem 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanolu (HFIP) pokazały, że w zakresie małych stężeń (0,019-0,19 mol·dm⁻³) HFIP są to wyłącznie kompleksy z pojedynczymi cząsteczkami HFIP, tworzone poprzez wiązanie wodorowe typu A lub typu B (rys.1). Wyznaczone zostały widma absorpcji w zakresie długofalowego pasma $S_0 \rightarrow S_1$ tych kompleksów. Na podstawie różnicy położenia maksimów pasm wyznaczonych dla kompleksów ANF-HFIP(A) i ANF-HFIP(B) oraz długofalowego pasma w widmie absorpcji cząsteczek ANF w 1-chloro-n-butanie stwierdzono, że wiązanie wodorowe typu A ulega znacznemu osłabieniu w stanie wzbudzonym S_1 , natomiast wiązanie wodorowe typu B ulega znacznemu wzmocnieniu w tym stanie, w porównaniu do stanu podstawowego S_0 [5]. Celem badań jest określenie właściwości emisyjnymi ANF.

Część eksperymentalna: 2-amino-7-nitrofluoren (ANF) (Aldrich, 99%) oraz 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanol (HFIP) (Merck, spektr. >99,7%) zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania, 1-chloro-n-butan (POCH, HPLC 99,8%) został osuszony sitami molekularnymi (A3). Widma absorpcji zostały zarejestrowane na spektrofotometrze Jasco V-650, a widma fluorescencji na spektrofluorymetrze Jobin Yvon-Spex Fluorolog 3-22. Widma fluorescencji zostały skorygowane na czułość układu detekcji. Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej, dla roztworów ANF o stężeniu 9·10⁻⁵ mol·dm⁻³ w 1-chloro-n-butanie.

Wyniki: Spektralne badania emisyjne prowadzone były dla roztworów ANF w 1-chloro-n-butanie bez dodatku oraz z dodatkiem różnych stężeń (c=0,019–0,19 mol·dm⁻³) HFIP. 1-Chloro-n-butan jest rozpuszczalnikiem oddziałującym z badanym związkiem wyłącznie niespecyficznie. HFIP, rozpuszczalnik protyczny, tworzy z cząsteczką ANF wiązania wodorowe typu donorowego (α =1,96, β =0; α , β – parametry kwasowości i zasadowości Kamleta-Tafta).



Rys.2. Długofalowe pasmo w widmach absorpcji ANF oraz kompleksów ANF–HFIP(A) i ANF-HFIP(B) w 1-chloro-n-butanie (widma unormowane).

Podobnie jak dla widm absorpcji [5], należy oczekiwać, że mierzone widma fluorescencii ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem HFIP sa sumarycznymi widmami fluorescencji czasteczek ANF i kompleksów ANF tworzonych z HFIP. W przypadku widm fluorescencji, odpowiedni wybór długości fali promieniowania wzbudzającego (λ_{wzb}) z zakresu, w którym absorbuje tylko jedno z indywiduów, tzn. czasteczki ANF, kompleksy ANF-HFIP(A) lub kompleksy ANF-HFIP(B), a przynajmniej udział jednego z indywiduów w absorpcji jest zdecydowanie większy od pozostałych, może pozwolić na obserwację fluorescencji wyłącznie określonego indywiduum. Jeśli to niemożliwe to przynajmniej względnie największy udział emisji jednego z indywiduów w emisji obserwowanej. Ponadto należy uwzględnić wartość molowego współczynnika absorpcji indywiduów istniejących przy długości fali wzbudzenia, a zarazem aby obserwowana emisja była wystarczająco intensywna (rys.2). W celu określenia właściwości emisyjnych kompleksu ANF-HFIP(A) widma fluorescencji dla roztworów ANF w 1-chloro-nbutanie z dodatkiem HFIP zostały zmierzone dla λ_{wzh} =388 nm, odpowiadajacej maksimum długofalowego pasma absorpcji cząsteczek ANF, oraz dla λ_{wzh} =340 nm i 320 nm, odpowiadających odpowiednio maksimum długofalowego pasma absorpcji dla kompleksów ANF-HFIP(A) i długości fali, dla której udział absorbancji tego kompleksu w porównaniu z udziałem absorbancji ANF w eksperymentalnym widmie absorpcji jest największy. Znaczące hipsochromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma w widmie absorpcji kompleksu ANF-HFIP(A) w odniesieniu do widma czasteczek ANF sugeruje, że widmo fluorescencji tego kompleksu powinno być również przesuniete w strone krótkofalowa w porównaniu z widmem ANF. W widmach fluorescencji zarejestrowanych dla roztworów z dodatkiem HFIP dla λ_{wzh} =340 i 320 nm nie obserwuje się żadnych zmian w kształcie widma od strony krótkofalowej w porównaniu z odpowiednimi widmami zarejestrowanymi dla λ_{wzb} =388 nm, co sugeruje brak emisji kompleksu ANF-HFIP(A). Osłabienie wiązań wodorowych typu A w stanie S_1 musi być tak duże, że kompleksy ANF–HFIP(A) ulegaja bardzo szybkiemu rozpadowi i dlatego nie jest obserwowana ich emisja.



Rys.3. Unormowane widma fluorescencji ANF i kompleksu ANF-HFIP(B) w 1-chloro-n-butanie.

W celu określenia właściwości emisyjnych kompleksu ANF-HFIP(B) widma fluorescencji dla roztworów ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem HFIP zostały zmierzone dla λ_{wzb} =480 nm, 500 nm i 520 nm, czyli długościach fali, dla których udział absorbancji kompleksu ANF-HFIP(B) w porównaniu z udziałem absorbancji ANF w widmie absorpcji jest największy. Widma porównane zostały do zmierzonych dla λ_{wzb} =388 nm, odpowiadającej maksimum długofalowego pasma absorpcji dla cząsteczek ANF w 1-chloro-n-butanie. Widma fluorescencji zmierzone dla λ_{wzb} =480, 500 oraz 520 nm wraz ze zmianą zawartości HFIP w roztworze zmieniaja zarówno swój kształt i położenie maksimum, jak i intensywność. Dla każdej λ_{wzb} ze wzrostem zawartości HFIP w roztworze zmniejsza się intensywność pasma fluorescencii ANF z maksimum przy długości fali 545 nm i wybudowuje sie zwiekszające intensywność bardziej długofalowe pasmo fluorescencji, z maksimum przy długości fali 615 nm. Wraz ze wzrostem λ_{wzb} pasmo długofalowe pojawia się przy mniejszych zawartościach HFIP w roztworze. Wyniki te pokazują, że kompleks ANF-HFIP(B), zgodnie z oczekiwaniami, emituje promieniowanie w zakresie bardziej długofalowym niż ANF. Stosując metodykę odejmowania udziału fluorescencji ANF w widmie eksperymentalnym, podobna jak w przypadku widm absorpcii [5], wyznaczone zostało widmo fluorescencii kompleksu ANF-HFIP(B) (rys.3). Przesunięcie maksimum pasma o 2000 cm⁻¹ w stronę długofalowa w porównaniu z widmem fluorescencii czasteczek ANF w 1-chloro-n-butanie jest spowodowane zwiększeniem energii wiązań wodorowych typu B w stanie S1. Dla pewności, że w badanych roztworach ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem i bez dodatku HFIP nie znajduja sie zanieczyszczenia emitujace a obserwowana fluorescencja pochodzi wyłacznie od wzbudzonych czasteczek ANF i kompleksów ANF-HFIP(B) wykonane zostały pomiary widm wzbudzenia emisii.

Wnioski: Wyniki badań spektralnych, absorpcyjnych i emisyjnych, dla układu ANF w 1-chloro-n-butanie, rozpuszczalniku oddziałującym niespecyficznie, z dodatkiem tworzącego wiązania wodorowe HFIP pozwoliły stwierdzić, że wyłącznie na podstawie badań eksperymentalnych, można pokazać tworzenie różnego typu międzycząsteczkowych kompleksów przez wiązania wodorowe związek badany – rozpuszczalnik. Co więcej, możliwe jest wyznaczenie widm absorpcji i emisji dla tych kompleksów.

Literatura:

1. K.-L. Han, G.-J. Zhao (eds.), Hydrogen bonding and transfer in the excited state, Wiley, Chippenham 2011.

2. E. Krystkowiak, Effect of solute-solvent hydrogen-bonding on spectral and photophysical properties of aromatic pprobes, w: Hydrogen-Bonding Research in Photochemistry, Photobiology, and Optoelectronic Materials, World Scientific, New Jersey 2018.

3. V. Karunakaran, T. Senyushkina, G. Saroja, J. Liebscher, N.P. Ernsting, J. Phys. Chem. A, 111 (2007) 10944.

4. V. Karunakaran, M. Pfaffe, I. Ioffe, T. Senyushkina, S.A. Kovalenko, R. Mahrwald, V. Fartzdinov, H. Sklenar, N.P. Ernsting, J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 4294.

5. E. Krystkowiak, N. Tarczyńska, A. Maciejewski, Właściwości absorpcyjne kompleksów tworzonych przez związki o właściwościach donorowo-akceptorowych z rozpuszczalnikami protycznymi, w: Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2020.

BADANIA WPŁYWU MAGNEZU NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE HYDROKSYPOCHODNYCH KWASU CYNAMONOWEGO

G. ŚWIDERSKI, G. TYNIECKA, R. ŚWISŁOCKA, M. KALINOWSKA, W.LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu magnezu na zmianę aktywności antyoksydacyjnej ligandów pochodnych kwasu cynamonowego. Zbadane zostały sole kwasu p-kumarowego (4-hydroksycynamonowego), kawowego (3,4-dihydroksycynamonowego) oraz 3,4,5-trihydroksycynamonowego. Przeprowadzono również analizę widm spektroskopowych (IR i Ramana) badanych związków.

Wprowadzenie: Kwas cynamonowy, a także jego hydroksypochodne najcześciej powstaja z fenyloalaniny i tyrozyny w wyniku reakcji deaminacji. Kwasy fenolowe są wtórnymi metabolitami roślinnymi, które występują w postaci związanej między innymi jako składniki lignin i tanin hydrolizujących, oraz w postaci estrów i glikozydów [1,2]. Kwasy fenolowe mają istotny wpływ na funkcjonowanie roślin. Najczęściej występujące pochodne kwasu cynamonowego to kwas kawowy, kwas ferulowy, kwas p-kumarowy i kwas synapinowy. Kwasy fenolowe często są nazywane nutraceutykami, czyli substancjami wzbogacającymi o działaniu prozdrowotnym [3]. Najważniejszą właściwością kwasów fenolowych jest działanie antyoksydacyjne. Jest ono związane ze zdolnościa kwasów do oddawania protonu i tworzenia stabilnego i mało reaktywnego rodnika fenoksylowego [4]. Działanie przeciwutleniające generalnie polega na hamowaniu powstawania reaktywnych form tlenu (ROS, z ang. reactive oxygen species) lub azotu (RNS, z ang. reactive nitrogen species), neutralizacji wolnych rodników, chelatowaniu jonów metali o charakterze prooksydacyjnym i obniżaniu aktywności enzymów, katalizujących reakcje utleniania. Dzieki takiemu działaniu kwasy fenolowe sa zaliczane do związków chemoprewencyinych, czyli takich, które zapobiegają powstawaniu nowotworów [5]. Aktywność przeciwutleniająca kwasów fenolowych jest ściśle związana z ich budowa chemiczna. Zależy ona od ilości grup hydroksylowych w czasteczce, od tego czy te grupy są zestryfikowane czy też nie, a także od obecności innych grup i ich położenia. Im więcej jest grup hydroksylowych, tym wieksze właściwości antyutleniające posiadają związki fenolowe [2]. Pochodne kwasu cynamonowego są bardziej efektywnymi przeciwutleniaczami niż pochodne kwasu benzoesowego [6]. Oprócz właściwości antyoksydacyjnych kwasy fenolowe pełnią w organizmie również inne ważne funkcje. Maja działanie przeciwzapalne, one przeciwgorączkowe, przeciwreumatyczne, przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, antyhepatostatyczne, żółciotwórcze, żółciopędne i inne [5]. Kompleksowanie kwasów fenolowych metalami lub tworzenie soli może wpływać na wzrost lub zmniejszenie ich aktywności antyoksydacyjnej. W ramach pracy zbadano aktywność antyoksydacyjna soli magnezu z kwasami: p-kumarowym, kawowym oraz 3,4,5trihydrioksycynamonowym. Kwasy te różnią się ilością grup hydroksylowych podstawionych przy pierścieniu aromatycznym kwasu cynamonowego (rys.1).



Rys.1. Wzory strukturalne kwasu cynamonowego (a), p-kumarowego (b), kawowego (c) i 3,4,5trihydroksycynamonowego (d).

Cześć eksperymentalna: Synteza soli magnezowej kwasów: Przygotowano roztwory soli sodowych kwasów: p-kumarowego, kawowego oraz 3.4.5trihydroksycynamonowego. Naważki krystalicznych kwasów w ilości około 0,05 g rozpuszczano w roztworze wodorotlenku sodu o steżeniu 0,1 mol/dm³ w ilości stechiometrycznej 1:1. Proces rozpuszczana wspomagano ultradźwiękami w łaźni ultradźwiekowej. Następnie do roztworów dodawano powoli stechiometryczna objętość wodnego roztworu MgCl₂ o stężeniu 0,01 mol/dm³ (stosunek metalu do ligandu 1:2). Naczynia reakcyjne umieszczano w wytrząsarce z inkubatorem i inkubowano przez 1 godzine w temperaturze 30°C. Tak powstała mieszanine odstawiono na 2-3 dni do stracenia osadów. Osady odsaczano na saczkach filtracyjnych i przemywano mieszaniną wody destylowanej z etanolem (1:1) celem usuniecia nadmiaru chlorków. Osady zebrano z saczka filtracyjnego i suszono w temperaturze pokojowej przez kilka dni, a następnie przechowywano w eksykatorze. W pracy przeprowadzono analize struktury badanych kwasów i ich soli z magnezem przy użyciu metod spektroskopowych (spektroskopii w podczerwieni FTIR i Ramana). Widma w podczerwieni rejestrowano metoda transmisyjng z zastosowaniem matrycy KBr. Pomiar widma wykonywano w zakresie liczb falowych 4000- 400 cm⁻¹ za pomocą spektrofotometru podczerwieni Alfa firmy Bruker. Widma Ramana rejestrowano na spektrofotometrze FT-Raman MultiRam firmy BRUKER. Aktywność antyoksydacyjna soli magnezowych kwasów hydroksycynamonowych określono metoda spektrofotometryczną w reakcji z rodnikiem DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) [7]. Wyznaczono stężenia roztworów każdej z soli dla których następuje wygaszania 50% rodnika (parametr IC50). Zbadano również zdolność analizowanych związków do redukcji jonów Fe³⁺ (metoda FRAP) [8]. Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze Spektrofotometr Nanocolor® UV/VIS II firmy MACHEREY-NAGEL.

Wyniki: Zarejestrowano widma FTIR badanych kwasów i soli magnezowych oraz widma Ramana soli kwasu p-kumarowego (rys.2). Zaobserwowano, że na widmach soli magnezowych zanikały charakterystyczne pasma pochodzące od drgań grupy karbonylowej (C=O), które obecne były na widmach kwasów.



Rys.2. Widmo w podczerwieni FTIR kwasu p-kumarowego (a) i soli magnezowej (b) oraz widmo Ramana kwasu p-kumarowego (c) i soli magnezowej (d) zarejestrowane w zakresie 3400-600 cm⁻¹.

Na widmach soli pojawiły się pasma związane z drganiem anionu karboksylanowego, tj. pasma rozciągające asymetryczne drgań anionu karboksylanowego oznaczane jako $v_{as}COO^{-}$ i pasma rozciągające symetryczne $v_{s}COO^{-}$.

 Tabela 1. Wartości liczb falowych oraz intensywności pasm rozciągających grupy karbonylowej

 w widmach kwasów hydroksycynamonowych oraz pasm anionu karboksylanowego w widmach

 kompleksów tych kwasów z magnezem.

Kwas	p-kum	arynian	Kv	was	Kawian	Kv	was	3,4,5-trihyd	lroksycyn.
p-kumar.	N	/lg	kaw	/owy	Mg	3,4,5-trihy	droksycyn.	М	g
R	IR	R	IR	R	IR	IR	R	IR	
1671s	-	-	1644s	1641m	-	1623m	1615vs	-	vc=o
-	1635s	1636s	-	-	1558vs	-	-	1569vs	vascoo
-	1534s	1528w	-	-	1406s	-	-	1405s	v _{sCOO}

Intensywność pików: vs- bardzo mocne, s- mocne, m- średnie; v-drgania rozciągające, s-symetryczne, asasymetryczne

Wartości liczb falowych dla tych pasm przedstawiono w Tabeli 1. Zaobserwowano również zmiany (przesunięcia pasm) pochodzących od drgań układu aromatycznego. Większość z tych pasm zanika w widmach soli lub wartości ich liczb falowych zmniejszają się co świadczy o zaburzaniu układu π -elektronowego ligandu. Wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych w ligandzie zmniejsza się liczba pasm w widmach kompleksów. Pojawiają się szerokie pasma pochodzącymi od drgań układu aromatycznego.

Największą aktywność antyutleniającą wobec rodnika DPPH wykazuje 3,4,5trihydroksycynamonian magnezu (IC₅₀=5,62 µmol/dm³). Najmniejszą aktywnością antyutleniającą wobec rodnika DPPH wykazuje p-kumarynian magnezu (IC₅₀=75,34 µmol/dm³) (rys.3). 3,4,5-trihydroksycynamonian magnezu przy stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ wykazuje największą zdolność do redukowania jonów żelaza Fe³⁺, która wynosi 96,559 µmol/dm³. Najmniejszą zdolność do redukowania jonów żelaza Fe³⁺ przy stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ wykazuje p-kumarynian magnezu – 22,56 µmol/dm³ (rys.3).



Rys.3. Aktywność antyoksydacyjna soli magnezowych kwasu p-kumarowego, kawowego i 3,4,5trihydroksycynamonowego wyznaczona jako inhibicja rodnika DPPH (IC₅₀), oraz zdolność redukcji jonów żelaza Fe(III) w teście FRAP.

Wnioski: Badania właściwości antyoksydacyjnych metodą DPPH wykazały, że magnez wpływa na wzrost właściwości przeciwutleniających niektórych z badanych kwasów. Największą aktywność antyutleniającą wobec rodnika DPPH ma kompleks kwasu 3,4,5-trihydroksycynamonowego z magnezem natomiast najmniejszą aktywnością antyutleniającą wobec rodnika DPPH wykazuje p-kumarynian magnezu. Największą zdolność do redukowania jonów żelaza Fe³⁺ wykazuje kompleks kwasu 3,4,5-trihydroksycynamonowego z magnezem, natomiast najmniejszą p-kumarynian magnezu. Podsumowując, wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych w związku aktywność mierzona metodami DPPH i FRAP wzrasta.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2018/29/B/NZ9/01997.

Literatura:

- 1. R.J. Robbins, J. Agric. Food Chem., 51 (2003) 2866.
- 2. U. Gawlik-Dziki, Żywność. Nauka. Technologia Jakość, 4 (2004) 29.
- 3. C. Pieszko, A. Orzoł, Bromat. Chem. Toksykol., 2 (2012) 159.
- 4. A. Parus, Postępy Fitoterapii, 1 (2013) 48.
- 5. P. Mróz, K. Wilczek, M. Żak, M. Zielińska-Pisklak, Biul. Wydz. Farm. WUM, 6 (2012) 40.
- 6. H. Zieliński, B. Achremowicz, M. Przygodzka, Żywność. Nauka. Technologia Jakość, 1 (2012) 5.
- 7. A. Wilczyńska, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 42 (2009) 870.
- 8. M. Cybul, R. Nowak, Herba Polonica, 54 (2008) 68.

ZWIĄZKI FENOLOWE I POCHODNE – ZASTOSOWANIE W TERAPII RAKA JELITA GRUBEGO

M. AKIMOWICZ¹, E. JUSZCZUK-KUBIAK¹, R. ŚWISŁOCKA², M.MATEJCZYK², W. LEWANDOWSKI³, ¹Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno – Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego – Państwowy Instytut Badawczy, Pracownia Biotechnologii i Inżynierii Molekularnej, Zakład Mikrobiologii, Ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, ²Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok, ³Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno – Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego – Państwowy Instytut Badawczy, Ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa.

Abstrakt: W ciągu ostatnich kilku lat obserwowany wzrost zachorowań na raka jelita grubego skłania naukowców do poszukiwania substancji skutecznych w walce z tą chorobą. Badania potwierdzają, że związki fenolowe naturalnie występujące w produktach roślinnych posiadają właściwości antynowotworowe istotnie skorelowane z aktywnością antyoksydacyjną, którą można zwiększyć poprzez kompleksowanie polifenoli z metalami. Celem niniejszego przeglądu jest omówienie roli związków polifenolowych jako bioaktywnych składników obecnych w żywności oraz ich pochodnych, w tym związków kompleksowych w prewencji raka jelita grubego.

Wprowadzenie: Rak jelita grubego stanowi trzeci najczęściej występujący na świecie nowotwór złośliwy u mężczyzn, a drugi u kobiet [1,2]. Jest czwartą najczęstszą nowotworową przyczyną zgonu na świecie. Rocznie powoduje około 600 000 zgonów. Jest odpowiedzialny za 8% zgonów z powodu nowotworów na świecie [2]. Każdego roku diagnozuje się ponad milion nowych przypadków. Nowotwór ten jest wieloczynnikowa choroba przewlekła spowodowana połaczeniem predvspozvcii genetycznych i czvnników środowiskowych. tj. zwłaszcza stylem życia, w tym dietą [1,3]. Według Światowego Instytutu Badań nad Rakiem (World Cancer Research Fund) spożywanie żywności przetworzonej, np. wędzonej, marynowanej, konserwowanej związkami chemicznymi oraz czerwonego mięsa zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia raka jelita grubego [3]. Badania przeprowadzone w ostatnich latach wskazuja, że dieta bogata w związki bioaktywne, takie jak związki fenolowe istotnie zmniejsza ryzyko zachorowania na nowotwory, udar mózgu, chorobę Alzheimera, schorzenia sercowo-naczyniowe oraz cukrzycę [4,5]. Polifenole są związkami chemicznymi, których obecność potwierdzono w owocach, zielonej herbacie, warzywach, a także w produktach winiarskich [2,3]. Średnie dzienne spożycie związków fenolowych wynosi około 1 grama [5]. Wyniki badań zarówno in vitro, jak i in vivo potwierdzają korzystne działanie polifenoli jako bioaktywnych składników diety, wykazujących właściwości antyoksydacyjne, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i cytotoksyczne. Antynowotworowe działanie związków fenolowych polega na hamującym procesie inicjącji, progresji i rozprzestrzenia się nowotworu poprzez regulację odpowiednich szlaków sygnałowych. Badania dowodza, że właściwości

przeciwnowotworowe związków fenolowych sa silnie powiązane z ich aktywnościa antyoksydacyjna [7]. Określenie właściwości przeciwutleniajacych produktów pochodzenia roślinnego oparte jest na wykorzystaniu metod spektrofotometrycznych, tj. FRAP, CUPRAC, ABTS, DPPH, FRC czy DMPD, które pozwalają w sposób szybki, czuły i relatywnie tani ilościowo oznaczyć antyoksydanty w żywności [8]. Doniesienia literaturowe wskazuja, że działanie przeciwutleniajace zwiazków fenolowych można zwiekszyć poprzez ich kompleksowanie z metalami. Takie związki kompleksowe mogą charakteryzować sie jeszcze wyższa aktywnościa przeciwnowotworowa niż same ligandy. Obecnie istnieje kilka metaloorganicznych środków przeciwrakowych zawierających metale, takie jak Pt(II), Pt(IV), Au(I), Au(III), Ru(II), Ru(III) oraz Ti(IV), które są testowane w badaniach klinicznych [9].

Celem pracy jest podsumowanie dotychczasowej wiedzy na temat właściwości przeciwnowotworowych polifenoli jako bioaktywnych składników diety oraz ich pochodnych, w tym zwiazków kompleksowych. Mechanizm działania przeciwnowotworowego zwiazków fenolowych obejmuje procesy zwiazane z redukcją stresu oksydacyjnego, indukcją enzymów metabolizmu ksenobiotyków oraz modulacja odpowiednich szlaków sygnałowych zwiazanych z NF-kB (ang. nuclear factor kappa-light-chain-enhancer of activated B cells), STAT (ang. signal transduction and activators of transcription proteins), PI3-K (ang. phosphatidylinositol 3-kinase) oraz COX (ang. cyclooxygenase) [3, 4]. Ponadto, polifenole jako bioaktywne składniki diety regulują ekspresję genów poprzez epigenetyczne mechanizmy na poziomie modyfikacji chromatyny, metylacji DNA oraz ekspresji microRNA [3]. Badania Chiang i in. [10] wykazały, że pochodne kwasu kawowego, tj. ester fenetylowy i fenylpropylowy hamowały progresję raka jelita grubego poprzez modulację szlaków sygnałowych PI3-K/Akt, AMPK oraz mTOR, w tym supresję cykliny D1 oraz białek PCNA (ang. proliferating cell nuclear antigen), uczestniczących w replikacji DNA. Ponadto istotny wpływ pochodnych kwasu kawowego zanotowano w komórkach myszy z indukowanym nowotworem na redukcje metaloproteinaz MMP-9 skorelowanych z degradacja składników macierzy zewnątrzkomórkowej ECM (ang. extracellular matrix) i ekspresje syntazy kwasu tłuszczowego FASN (ang. fatty acid synthase) zaangażowanej w progresje raka jelita grubego [10]. Z badań Murady i in. [1] wynika, że kwasy 5-kawoilochinowy w stężeniach od 2,5 do 80 µM po 96 godzinach inkubacji oraz kawowy w steżeniach od 1,25 do 20 µM po 48 godzinach inkubacji powodowały obniżenie żywotności komórek ludzkiej linii gruczolakoraka okrężnicy (HT-29) o 26% w sposób niezależny od stężenia. Oba związki zatrzymywały cykl komórkowy w fazie G0/G1, zmniejszyły populację komórek w fazie G2/M i promowały śmierć komórek nowotworowych na drodze apoptozy [1]. Jaganathan [11] wykazał, że zastosowanie kwasu kawowego powodowało zwiększenie poziomu reaktywnych form tlenu (RFT lub ROS, ang. reactive oxygen species) w komórkach HCT 15, obniżenie potencjału błony mitochondrialnej, aktywację białka p53, bedacego supresorem nowotworowym, nadekspresję białka Bax oraz obniżenie ekspresji białka Bcl-2, prowadząc ostatecznie do apoptozy komórek [11]. Ponadto kwasy 3,4-, 3,5- oraz 4,5-di-O-kawoilochinowe (1000 µM) obniżyły proliferację komórek linii DLD-1 odpowiednio o 20, 30 i 40% po 72 h inkubacji, a w przypadku kwasu 3,4.5-tri-O-kwaoilochinowego 80% redukcja proliferacji komórek nowotworowych była obserwowana w steżeniu 500 µM [12]. Działanie kwasów kawoilochinowych polega na zwiększeniu stosunku Bax:Bcl-2 i aktywacji szlaku apoptozy poprzez indukcje kaspazy-8 oraz kaspazy-3 w komórkach HT-29 [13]. Zaobserwowano, że kwas galusowy, kwas 3-Ometylogalusowy oraz 2,3,4-trihydroksybenzaldehyd (THBA) zmniejszają żywotność komórek gruczolakoraka jelita grubego (Caco-2). Zwiazki te po 72 godzinach inkubacji zahamowały cykl komórkowy w fazie G0/G1 oraz czynniki transkrypcyjne promujące proliferację i hamujące apoptozę, takie jak: NF-kB, STAT-1, AP-1 (ang. activator protein 1) oraz OCT-1 (ang. octamer 1). Dodatkowo kwas galusowy redukował poziom cykliny D1. Badane zwiazki aktywowały kaspazę-3 w Caco-2. Kwas galusowy i 3-O-metylogalusowy spowodowały fragmentacje DNA i kondensacje chromatyny. Ferester i in. [14] zaproponowali, że potencjalnym mechanizmem działania tych związków jest generowanie RFT, prowadzacych do apoptozy komórek. Badacze udowodnili też, że opisywane zwiazki nie były cytotoksyczne wobec komórek zdrowych [14]. Sylimaryna hamuje transdukcję sygnału Wnt (obejmujący szereg białek zaangażowanych m.in. w kancerogeneze) w komórkach raka jelita grubego zmniejszając ekspresję hydrokateniny i czynnika transkrypcyjnego TCF4 (ang. *T-cell factor-4*), powodujac zahamowanie proliferacji i apoptozy komórek. Ponadto, resweratrol, kurkumina i EGCG (galusan epigallokatechiny) wykazują działanie antyproliferacyjne, proapoptotyczne oraz hamuja angiogenezę. istotnie hamował EGCG metylotransferaze DNA (DNMT) w komórkach HT-29, natomiast resweratrol indukował ekspresje miR-663 jako supresora wzrostu guza poprzez hamowanie szlaku sygnałowego TGF-β, PTEN, PDC4 i Dicer-1 [3]. Z danych literaturowych wynika, że niektóre związki kompleksowe metali tj. Pt, As, Ru, Rh, Au, V, Mn, Co, Gd, Cu czy Mo działają przeciwnowotworowo poprzez zwiększanie poziomu RFT w komórkach. Zauważono, że związek kompleksowy kurkuminy i manganu hamował proliferację komórek linii HT-29, a wartość IC₅₀ dla kompleksu była niższa niż dla samego ligandu [9]. Naso i in. [15] wykazali, że związek kompleksowy [VO(lut)(H₂O)₂]Na·3H₂O(VOlut), oksydowanadu(IV) z luteoliną istotnie redukował żywotność komórek nowotworowych linii CT26 (IC₅₀=0,9 µM) w porównaniu do luteoliny (IC₅₀=77.9 μ M). W badaniach na myszach zaobserwowano, że kompleks [VO(lut)(H₂O)₂]Na 3H₂O(VOlut) transportowany we krwi przez albuminę był pozytywnie korelowany z zahamowaniem przerzutów nowotworu do komórek wątroby. Ponadto, luteolina, jak i jej zwiazek kompleksowy z oksydowanadem(IV) wykazała silniejsze działanie w leczeniu raka jelita grubego w porównaniu do irinotekanu oraz oksaliplatyny (IC_{50} >100 µM) [15].

Wnioski: Prawidłowa dieta oparta na spożywaniu odpowiedniej ilości owoców i warzyw bogatych w polifenole minimalizuje narażenie na szkodliwe substancje oraz aktywację prokarcynogenów. Dlatego też, związki fenolowe ze względu na niską toksyczność i powszechność w roślinnych produktach spożywczych są badane w kierunku ich zastosowania w terapii raka jelita grubego. Obiecujący kierunek badań dotyczy wykorzystania aktywności przeciwnowotworowej kompleksów metali ze związkami naturalnymi w celu zwiększenia skuteczności leczenia pacjentów z zaawansowanym rakiem jelita grubego. Uzasadniona jest więc

kontynuacja dalszych badań zarówno *in vivo* i *in vitro* w kierunku bezpieczeństwa zastosowania kompleksów metali w leczeniu chorób nowotworowych [15].

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2018/29/B/NZ9/01997

Literatura:

1. L.D. Murad, N.C. Soares, C. Brand, M.C. Monteiro, A.J. Teodoro, Nutrition and Cancer, 67 (2015) 532.

2. Krajowy Rejestr Nowotworów, http://onkologia.org.pl/nowotwory-zlosliwe-jelita-grubego-c18-21/, data dostępu: 11.03.2021.

3. S. Ding, S. Xu, J. Fang, H. Jiang, Frontiers in Immunology, 11 (2020) 1.

4. L.S. Rosa, N.J.A. Silva, N.C.P. Soares, M.C. Monteiro, A.J. Teodoro, Journal of Nutrition & Food Sciences, 6 (2016) 1.

5. M.S. Swallah, H. Fu, H. Sun, R. Affoh, H. Yu, Journal of Food Quality, 2020 (2020) 1.

6. S.K. Nicholson, G.A. Tucker, J.M. Brameld, Proceedings of the Nutrition Society, 67 (2008) 42.

7. S. Perveen, A.M. Al-Taweel, Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications, IntechOpen, Croatia 2017.

8. D. Cozzolino, Antioxidants, 4 (2015) 482.

9. A. Shakeri, Y. Panahi, T.P. Johnston, A. Sahebkar, BioFactors, 45 (2019) 304.

10. E.-P.I. Chiang, S.-Y. Tsai, Y.H. Kuo, M.-H. Pai, H.-L. Chiu, R.L. Rodriguez, F.-Y. Tang, Plos One, 9 (2014) 1.

11. S.K. Jaganathan, The Scientific World Journal, 2012 (2012) 372345.

12. R. Kurata, M. Adachi, O. Yamakawa, M. Yoshimoto, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (2007) 185.

13. S. Puangpraphant, M.A. Berhow, K. Vermillion, G. Potts, E. Gonzalez de Mejia, Molecular Nutrition & Food Research, 55 (2011) 1509.

14. S.C. Forester, Y.Y. Choy, A.L. Waterhouse, P.I. Oteiza, Molecular Carcinogenesis, 53 (2014) 432.

15. L.G. Naso, I. Badiola, J.M. Clavijo, M. Valcarcel, C. Salado, E.G. Ferrer, P.A.M. Williams, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 24 (2016) 6004.

SPEKTROSKOPOWE I TEORETYCZNE BADANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW TERPENOWYCH OBECNYCH W OLEJKU OREGANO

R. ŚWISŁOCKA, M. PARCHETA, M. KALINOWSKA, G. ŚWIDERSKI, W.LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Ul. Wiejska 54E, 15-351, Białystok.

Abstrakt: Oregano jest wykorzystywane jako przyprawa, do produkcji ekstraktów i olejku eterycznego. Suszone ziele, wyciągi oraz olejek zawierają duże ilości składników aktywnych. Olejek jest bogaty w fenole, głównie karwakrol i tymol. Ponadto w olejku w większej ilości występuje octan tymolu oraz p-cymen i γ-terpinen. W pracy określono właściwości fizykochemiczne terpinenu, cymenu i cymenenu – związków zawartych w olejkach otrzymanych z oregano. Zastosowano spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), absorpcyjną spektroskopię elektronową (UV/Vis) oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Wprowadzenie: Oregano (Origanum vulgare) inaczej nazywane lebiodka pospolita lub dzikim majerankiem jest gatunkiem rośliny wieloletniej należacym do rodziny jasnotowatych. Stosowane jest jako przyprawa, do produkcji ekstraktów i olejku eterycznego. Oregano i jego ekstrakty znalazły zastosowanie w leczeniu wielu schorzeń, dotyczących głównie układu oddechowego i trawiennego. Działają odkażajaco, wykrztuśnie i żółciopędnie. Stosowane są również do poprawienia trawienia, płukania jamy ustnej i gardła, do inhalacji i kapieli leczniczych. Suszone ziele, wyciągi oraz olejek zawierają duże ilości składników aktywnych. Olejek jest bogaty w fenole, głównie karwakrol i tymol, których ilość może sięgać 60% ogólnej ilości związków [1]. Ponadto w olejku w większej ilości występuje octan tymolu oraz p-cymen i γ-terpinen. Olejek zawiera również seskwiterpeny, katechine, kwasy fenolowe (p-hydrobenzoesowy, wanilinowy, kawowy, kumarowy, ferulowy, galusowy, rozmarynowy, chlorogenowy) oraz flawonoidy (apigenina, luteolina, kwercetyna, kemferol, eriodykcjol, narvngenina) [2-6]. Olejki eteryczne oraz ekstrakty (wodne lub alkoholowe) uzyskane z oregano, ze wzgledu na zawarte w nich kwasy fenolowe, olejki eteryczneh oraz flawonoidy, wykazują wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojowa. Nedorostova i współpr. [7] przebadali 27 różnych olejków eterycznych i stwierdzili, że olejek z Origanum vulgare L. można zaliczyć, zaraz po olejku z Armoracia rusticana (chrzan pospolity) i Allium sativum (czosnek pospolity), do grupy najbardziej aktywnych w stosunku do drobnoustrojów. Oregano działa na szerokie spektrum bakterii oraz pleśni, między innymi na Escherichia coli, Enterobacter, Bacillus, Listeria monocytogenes, Staphylococcus aureus, Candida, Fusarium, Aspergillus, Rhizopus i Penicillium [8]. że za przeciwdrobnoustrojowe właściwości badanych olejków Ustalono. odpowiedzialne były takie związki jak: karwakrol, γ -terpinen i p-cymen, które występują w oregano w dużej ilości. Celem pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych (eksperymentalnie i teoretycznie) trzech związków z grupy terpinenów tj: γ-terpinenu, p-cymenu i p-cymenenu (rys.1). W badaniach zastosowano następujące metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), absorpcyjną spektroskopię elektronową (UV/Vis) oraz obliczenia kwantowomechaniczne. Do obliczeń używano programu Gaussian 09.



Rys.1. Wzory związków terpenowych.

Praca jest częścią szerszego tematu, którego celem jest analiza zależności między strukturą molekularną i rozkładem ładunku elektronowego a aktywnością biologiczną wybranych związków.

Cześć eksperymentalna: Widma FT-IR zwiazków terpenowych zarejestrowano stosujac spektrofotometr z transformacja Fouriera Cary 630 firmy Agilent Technologies. Do rejestracji widm zastosowano metodę osłabionego całkowitego wewnetrznego odbicia ATR. Widma zarejestrowano w zakresie liczb falowych 4000-400 cm⁻¹ w skali transmitancji stosujac rozdzielczość 4 cm⁻¹. Widma UV-Vis roztworów alkoholowych zarejestrowano w zakresje długości fal 190–400 nm z rozdzielczościa 1 nm na spektrofotometrze DR 5000 HACH-LANGE. Obliczenia optymalizacji oraz wybranych parametrów czasteczek i widm teoretycznych przeprowadzono metoda DFT z funkcjonałem hvbrvdowvm **B3LYP** z zastosowaniem bazy 6-311++(d,p) przy wykorzystaniu programu Gaussian 09.

Wyniki: Przeprowadzono badania dotyczące interpretacji widm eksperymentalnych FT-IR γ-terpinenu, p-cymenu i p-cymenenu. A także szeregu właściwości na bazie obliczeń teoretycznych. Stosowanie programów modelowania molekularnego pozwala przewidzieć właściwości fizykochemiczne cząsteczek. Zastosowana w obliczeniach metoda obliczeniowa DFT oparta jest na teorii funkcjonałów gęstości elektronowej uwzględniającej energię korelacji elektronów. Uzyskane dane spektroskopowe oraz obliczenia kwantowe dobrze charakteryzują strukturę molekularna oraz rozkład ładunku elektronowego badanych czasteczek. Zarejestrowane widma γ -terpinenu, p-cymenu i p-cymenenu przedstawiono na rys.2. W widmach wszystkich związków obecne są pasma pochodzące od drgań grupy matylowej. Sa to pasma pochodzace od drgań rozciagających asymetrycznych leżące przy: 2960 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹ i 2946 cm⁻¹ oraz symetrycznych przy: 2929, 2925 i 2919 cm⁻¹ odpowiednio dla terpinenu, cymenu i cymenenu. Pasma pochodzące od drgań deformacyjnych nożycowych (δ) leża przy: 1466, 1515 i 1515 cm⁻¹ oraz przy: 1428, 1418 i 1406 cm⁻¹. Ponadto w widmie terpinenu i cymenenu obecna są pasma pochodzące od grupy metylenowej. Są to pasma leżące przy: 2872 i 3087 cm⁻¹ od drgań rozciagających asymetrycznych oraz 2818 cm⁻¹ i 2973 cm⁻¹ od drgań symetrycznych rozciągających. W widmie terpinenu najbardziej intensywne pasma pochodzą od drgań wahadłowych - ρ (deformacyjnych w płaszczyźnie) leżące przy 947 i 782 cm⁻¹. W widmach cymenu i cymenenu obecnych jest szereg pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego. Do najbardziej intensywnych pasm należą pasma od drgań: nr 1 i 5. Ponadto zaobserwowano zmiany intensywności pasm układu aromatycznego i ich przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych w widmie p-cymenu (np. pasma 1, 3, 7a, 8a, 8b, 12,18b). Numery drgań pierścienia aromatycznego odpowiadają numeracji użytej przez Varsányi'ego [9].



Rys.2. Widma IR_{ATR} γ -terpinenu (a), p-cymenu (b) i p-cymeneu (c) zarejestrowane w zakresie liczb falowych 4000-400 cm⁻¹.

Związki te słabo rozpuszczają się w wodzie, dlatego też wykonano widma roztworów alkoholowych. Widma UV-Vis terpenów wykonano w roztworach metanolowych. Terpinen posiada wyraźny jeden sygnał, maksimum absorpcji w występuje przy 207 nm. W widmie cymenu występują dwa maksima absorbcji leżące przy 252 i 210 nm. W widmie cymenenu występują dwa pasma leżące odpowiednio przy 247 i 204 nm. W ramach przeprowadzonych obliczeń zoptymalizowano geometrię cząsteczek terpinenów, określono długości wiązań, wielkości kątów, energię i moment dipolowy (Tabela 1). Podano długości wiązań i wielkości kątów tylko w pierścieniu. Jak wynika z danych zamieszczonych w Tabeli 1 wszystkie związki mają zbliżone wartości energii. natomiast moment dipolowy największy ma p-cymenon.

Cząsteczka	γ-terpinen	p-cymen	p-cymenon			
Moment dipolowy [De]	0,0533	0,0517	0,2814			
Energia a.u.	-390,79	-389,61	-388,94			
Długości wiązań						
C1-C2	1,5134	1,3965	1,3959			
C2-C3	1,5030	1,3953	1,3952			
C3-C4	1,3343	1,3961	1,3963			
C4-C5	1,5082	1,4004	1,4006			
C5-C6	1,5043	1,3911	1,3910			
C6-C1	1,3354	1,4012	1,4003			
ΔCC	0,1791	0,0101	0,0096			
Wielkości kątów						
C1-C2-C3	114,58	121,39	121,17			
C2-C3-C4	124,51	121,12	121,11			
C3-C4-C5	121,08	117,58	117,69			
C4-C5-C6	114,44	121,26	121,22			
C5-C6-C1	124,69	121,22	121,04			
C6-C1-C2	120,69	117,43	117,77			
ACCC	10.25	3.96	3.53			

 Tabela 1. Energia i momenty dipolowe, wybrane długości wiązań i wielkości kątów obliczone dla cząsteczek terpinenu, cymenu i cymenenu.

Numeracja według rys.3.



Rys.3. Numeracja atomów.

W związkach aromatycznych długości wiązań i wielkości kątów są wyrównane (dla p-cymenonu i p-cymenu różnica między najdłuższym a najkrótszym wiązaniem i największym a najmniejszym kątem wynoszą odpowiednio: $\Delta CC=0,0096$ i 0,0101; $\Delta CCC=3,53$ i 3,96) podczas gdy dla γ -terpinenu (który jest pochodną cykloheksadienu) wielkości te są zdecydowanie większe i wynoszą odpowiednio $\Delta CC=1,1791$ i $\Delta CCC=10,25$. Dla p-cymenu i p-cymenenu na podstawie długości wiązań w pierścieniu aromatycznym obliczono wartość indeksu aromatyczności HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity). Indeks ten oparty jest na kryterium geometrycznym, które mówi, że w związkach aromatycznych długości wiązań ulegają uśrednieniu i przyjmują wartości leżące pomiędzy tymi charakterystycznymi dla wiązań pojedynczych i podwójnych danego typu wiązania. Indeks HOMA dla cząsteczek p-cymenu i p-cymenenu wynoszą odpowiednio: 0,9773 i 0,9784.

Wnioski: Korzystając ze spektroskopii UV/Vis łatwo zidentyfikować związki zawierające sprzeżony układ wiązań wielokrotnych, w tym związki aromatyczne. W czasteczkach zwiazków o sprzeżonym układzie wiazań C=C obserwujemy przejście zwiazane z przeniesieniem elektronu z orbitalu HOMO typu π na orbital LUMO typu π *. W widmie niearomatycznego terpinenu występuje jedno maksimum absorpcji przy 207 nm. W widmach związków aromatycznych występuja po dwa pasma. Podstawniki alkilowe znajdujące się w pierścieniu spowodowały nieznaczne przesunięcie tzw. pasma absorpcji benzenowej (dla benzenu 256 nm) w strone krótszych długości fali. Przesuniecie hipsochromowe świadczy o zaburzeniu układu elektronowego. Przeprowadzono szczegółowa analize widm FT-IR p-cymenu i p-cymenenu, zaobserwowano zmiany intensywności pasm układu aromatycznego i w wiekszości ich przesuniecie w kierunku niższych liczb falowych w widmie p-cymenu. Zwiazane jest to z mnjejsza stabilizacja rozkładu ładunku elektronicznego w cząsteczkach tego związku. Obliczony indeks aromatyczności, który w sposób liczbowy określaja aromatyczność (stabilność rozkładu ładunku elektronowego) jest tego potwierdzeniem.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2018/29/B/NZ9/01997

Literatura:

1. R. Basset, World Poultry, 16 (2000) 31.

2. I.P. Gerothanassi, V. Exarcho, V. Lagouri, A. Troganis, M. Tsimidou, D. Buskou, J. Agric. Food Chem., 46 (1998) 4185.

3. U. Justesen, P. Knuthsen, Food Chem., 73(2001) 245.

4. V. Exarhou, M. Godejohann, T.A. van Beek, Anal. Chem., 75 (2003) 6288.

5. D.H. Shah, J.W. Seol, S.Y. Park, K.S. Ryn, J.T. Kwon, M.R. Cho, J.H. Park, C.H. Kang, J.S. Chae, J. Appl. Poultry Sci., 14 (2005) 455.

6. M. Kivilompolo, V. Oburka, T. Hyotylainen, Anal. Bioanal. Chem., 338 (2007) 881.

7. L. Nedorostova. P. Kloucek. L. Kokoska. M. Stolcova. J. Pulkrabek, Food Cont., 20 (2009) 157.

8. F. Şahin, M. Güllüce, D. Daferera, A. Sökmen, M. Sökmen, M. Polissiou, G. Agar, H. Özer, Food Cont., 15 (2004) 549.

9. G. Varsányi, Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Akadémia Kiadó, Budapest 1973.

WYKORZYSTANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO OZNACZANIA POTENCJAŁU ANTYOKSYDACYJNEGO EKSTRAKTÓW Z ŻEŃ-SZENIA INDYJSKIEGO

M. SAMSONOWICZ, M. KALINOWSKA, M. ARAMOWICZ, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Przeprowadzono ekstrakcję korzenia ashwagandhy czyli żeń-szenia indyjskiego, stosując ekstrakcję prostą oraz wspomaganą ultradźwiękami. W celu oceny aktywności antyoksydacyjnej otrzymanych ekstraktów wykorzystano spektroskopowe metody z rodnikiem DPPH⁺, kationorodnikiem ABTS⁺⁺ oraz testy FRAP (ang. *ferric reducing antioxidant power*) i CUPRAC (ang. *cupric reducing antioxidant power*). Ponadto określono zawartość wybranych związków fenolowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC-DAD. Wyniki badań wskazują na duży potencjał antyoksydacyjny ekstraktu z korzenia ashwagandhy oraz szerokie możliwości aplikacyjne w przemyśle farmaceutycznym, biotechnologicznym czy spożywczym.

Wprowadzenie: Withania somnifera, znana również jako ashwagandha, indvjski żeń-szeń i zimowa wiśnia, należy do rodziny: Psiankowate i jest ważnym ziołem w tradycyjnej medycynie ajurwedyjskiej od ponad 3000 lat. Jest to również ważna komercyjnie roślina lecznicza, uważana w medycynie chińskiej za podobna do żeńszenia Panax. Poszczególne części tej rośliny są wykorzystywane w medycynie tradycyjnej do leczenia różnych dolegliwości [1]. Zarówno wodne jak i alkoholowe wyciagi z korzeni i liści ashwagandhy posiadaja właściwości antybakteryjne oraz antywirusowe. Obecnie prowadzone są badania, mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania ekstraktów do zwalczania Sars-coV-2 [2]. Witanolid V (jednen z głównych składników ekstraktów z ashwagandhy) wykazuje silne powinowactwo do miejsca aktywnego wirusa i jest jego naturalnym inhibitorem [3]. Ekstrakt z rośliny (korzeń i liście) posiadają silną aktywność przeciwbakteryjną wobec bakterii Gram-dodatnich (Metycylinooporny aureus i Enterococcus spp.) oraz Gram-ujemnym (Escherichia coli, Salmonella typhi, Citroabter freundii, Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumonia). Ashwagandha to także składnik suplementów diety wpływajacych na zwiekszenie tkanki mieśniowej oraz siły mięśni, a także redukujących tkankę tłuszczową. Skład chemiczny ashwagandhy zależy w dużym stopniu od regionu jej występowania (szerokości geograficznej) [4]. Dotychczas rozpoznano i wyizolowano z ashwagandhy około czterdziestu substancji chemicznych. W składzie dominują alkaloidy i laktony steroidowe (witanolidy). W korzeniach rośliny obecne są acylowane glikozydy sterolowe (sitoindozyd VII i VIII) i glikowitanoluidy (sitoindozyd IX i X), żywice, lipidy, fitosterole, kwasy tłuszczowe oraz weglowodany.



Rys.1. Rozdrobniony korzeń ashwagandhy (źródło: opracowanie własne).

W obecnej pracy przeprowadzono ekstrakcje korzenia ashwagandhy (rys.1). Określono aktywność antyoksydacyjna ekstraktu (antyrodnikowa oraz redukcyjna) stosując metody spektrofotometryczne, w tym testy z rodnikiem DPPH' (rodnik 2,2difenvlo-1-pikrvlohvdrazvlowy) oraz kationorodnikiem ABTS^{+•} (sól amonowa kwasu 2,2 -azyno-bis-(2-etylobenzotiazolino-6-sulfonowego), w których dokonuje się pomiaru spadku absorbancji roztworów przy odpowiednio 516 i 734 nm, spowodowanego ubytkiem stężenia rodników na skutek reakcji z antyutleniaczem. Testy FRAP (ang. ferric reducing antioxidant power) i CUPRAC (ang. cupric reducing antioxidant power) pozwalają na pomiar aktywności redukcyjnej ekstraktów na skutek redukcji odpowiednio jonów Fe³⁺ i Cu²⁺ przez zawarte w próbie antyoksydanty oraz monitorowaniu przebiegu reakcji mierząc absorbancje odpowiadająca tworzącym się barwnym kompleksom z jonami Fe²⁺ i Cu¹⁺. Ponadto wykonano jakościową i ilościową analizę zawartości wybranych związków fenolowych w ekstrakcie z korzenia ashwagandhy. W tym celu wykorzystano wysokosprawna chromatografie cieczowa z detekcja spektrofotometryczna (HPLC-DAD). Uzyskane wyniki wskazują na ogromny potencjał korzenia ashwagandhy jako źródła składników biologicznie czynnych.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania ekstraktów z ashwagandhy rozdrobniono w młynku IKA A11 basic susz z korzeni. Przeprowadzono ekstrakcję 2 g suszu za pomocą 60% etanolu (cz.d.a. Honeywell) stosując ekstrakcję prostą (inkubator z wytrząsaniem KS 3000 ic control IKA; 3x30 min; 3x50 ml rozpuszczalnika; 60 °C, wytrząsanie) oraz wspomaganą ultradźwiękami (łaźnia wodna Polsonic; 3x30 min.; 3x50 ml rozpuszczalnika; 60 °C). Przeprowadzono trzy niezależne ekstrakcje dla każdej metody ekstrakcyjnej. Zawartość związków fenolowych ustalono przy użyciu metody spektofotometrycznej, z odczynnikiem Folina-Ciocalteu (FC), w przeliczeniu na krzywą wzorcową kwasu galusowego, zgodnie z metodyką opisaną w [5]. Aktywność antyrodnikową zbadano spektrofotometryczną metodą z rodnikiem DPPH[•] oraz kationorodnikiem ABTS⁺⁺:

$$\%inh. = \frac{A_{kontrola}^{516} - A_{proba}^{516}}{A_{kontrola}^{516}} \cdot 100\%$$

gdzie: A_{kontrola}⁵¹⁶ – absorbancja próby kontrolnej bez dodatku ekstraktu, A_{próba}⁵¹⁶ – absorbancja próby z dodatkiem ekstraktu. Aktywność redukcyjną ekstraktów określono metodami FRAP i CUPRAC zgodnie z metodyką opisaną w pracy [5]. Wyniki końcowe przeliczano na podstawie krzywy wzorcowych sporządzonych dla siarczanu(VI) żelaza(II) (y=0,6483x+0,0795; metoda FRAP) oraz Troloksu (y=1,7302x+0,0042; CUPRAC) oraz wyrażono odpowiednio w jednostkach FRAP (mmol_{Fe2+}/dm³) oraz jednostkach CUPRAC (mmol_{Troloksu}/dm³). Ponadto wykonano analizę składu ekstraktów (ekstrakcja ultradźwiękowa) za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-DAD). Zastosowano kolumnę Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6×250 mm; 5 µm).Objętość wstrzykiwanych próbek wynosiła 10 µl. Próbki ekstraktów zatężono do objętości 0,5-1,0 ml. Faza ruchoma składała się z acetonitrylu i 2% kwasu octowego przy przepływie 1 ml/min. Zastosowano gradientowy program elucji, detekcja przy 280, 320 i 360 nm.

Wyniki: Wyniki badań aktywności antyoksydacyjnej ekstraktu z korzenia ashwagandhy przedstawiono na rys.2. Uzyskane wyniki wskazują, że ekstrakt posiada aktywność antyoksydacyjną mierzoną za pomocą czterech testów spektrofotometrycznych, opierających się na różnych mechanizmach reakcji. Uzyskany ekstrakt wykazał aktywność antyrodnikową w stosunku do rodnika DPPH' i kationorodnika ABTS⁺ powodując zmniejszenie ich stężenia maksymalnie o 83,14% (test DPPH) i 80,20% (test ABTS) w porównaniu do wyjściowego stężenia rodników. Sposób ekstrakcji znacząco wpłynał na wynik tych testów. Ekstrakty otrzymane w wyniku ekstrakcji prostej posiadały wyższą aktywność antvrodnikowa w porównaniu do tych otrzymanych w wyniku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami. Natomiast sposób ekstrakcji nie miał znaczącego wpływu na ich właściwości redukcyjne mierzone testami FRAP i CUPRAC, ani na całkowita zawartość zwiazków fenolowych określona metoda z odczynnikiem Folina-Ciocalteu. Aktywność redukcyjna ekstraktów otrzymanych w wyniku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiekami wyrażona jednostkami FRAP wynosiła 1,80 mmol_{Fe2+}/dm³, jednostkami CUPRAC 0,48 mmol_{Troloksu}/dm³, natomiast całkowita zawartość związków fenolowych wynosiła 2,99 mg/g s.m. produktu (s.m. - suchej masy) (rys.2).



Rys.2. Wyniki pomiaru aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów z korzenia ashwagandhy uzyskanych za pomocą ekstrakcji prostej i wspomaganej ultradźwiękami.

Ekstrakt metanolowy z korzenia ashwagandhy posiada związki fenolowe o charakterze antyutleniaczy (rys.3), w tym kwasy chlorogenowy (55,36 μ g/g s.m. ekstraktu), neochlorogenowy (192, 829 μ g/g s.m. ekstraktu), galusowy (398,36 μ g/g s.m. ekstraktu), 4-hydroksycynamonowy (16, 288 μ g/g s.m. ekstraktu), 4-hydroksyfenylooctowy (221, 225 μ g/g s.m. ekstraktu). Według źródeł literaturowych kwasy te odpowiadają za blokowanie kancerogennych produktów przemian metabolicznych w organizmach [6]. Ponadto stanowią bezpieczne antyutleniacze, środki o właściwościach przeciwbakteryjnych, przeciwgrzybiczych, antywirusowych czy antyrakowych. Zawarte w korzeniu ashwagandhy kwasy fenolowe potwierdzają jego wysoką aktywność biologiczną.



Rys.3. Wyniki oznaczenia zawartości wybranych związków fenolowych w ekstrakcie metanolowych z ashwagandhy metodą HPLC-DAD.

Wnioski: Korzeń ashwagandhy to cenne źródło związków o charakterze antyutleniaczy, w tym kwasów galusowego, neochlorogenowego, 4-hydroksyfenylooctowego. Etanolowy ekstrakt z korzenia wykazuje aktywność antyrodnikową w stosunku do DPPH' i ABTS⁺⁺ oraz redukcyjną mierzoną testami FRAP i CUPRAC. Dlatego stanowi cenny produkt naturalnych o potencjalnym

zastosowaniu w prewencji chorób u podłoża których leży zachwianie równowagi oksydacyjno-redukcyjnej organizmu.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy badawczej WZ/WB-IIS/5/2020 w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej i sfinansowane z subwencji 2021 przekazanej przez Ministra Nauk i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

1. A.L. Lopresti, S.J. Smith, Journal of Herbal Medicine, 28 (2021) 100434.

2. P. Shree, P. Mishra, C. Selvaraj, S. K. Singh, R. Chaube, N. Garg, Y. Bhusan, Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, (2020) DOI: 10.1080/07391102.2020.1810778

3. M.K. Tripathia, P. Singh, S. Sharma, T.P. Singha, A.S. Ethayathulla P. Kaur, Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, (2020) DOI: 10.1080/07391102.2020.1790425

4. W. Grajka (red.), Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne, WNT, Warszawa 2007.

5. M. Kalinowska, K. Gryko, A.M. Wróblewska, A. Jabłońska-Trypuć, D. Karpowicz, Scientific Reports, 10 (2020) 14951.

6. U. Gawlik-Dziki, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4 (2004) 29.

BADANIA POTENCJOMETRYCZNE I SPEKTRALNE 6-METYLO-2-TIOURACYLU Z JONAMI MIEDZI(II)

M. SKROBAŃSKA, R. JASTRZĄB, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Przeprowadzono badania reakcji kompleksowania 6-metylo-2-tiouracylu z jonami miedzi(II). Badania prowadzono w roztworach wodnych z wykorzystaniem metod potencjometrycznych połączonych z komputerową analizą danych, na podstawie których wyznaczono ogólną stałą protonacji liganda oraz stałe trwałości kompleksów powstających w badanym układzie. Sposób koordynacji w wyznaczonych kompleksach określony został za pomocą analizy badań spektroskopowych oraz obliczeń teoretycznych.

Wprowadzenie: Reakcje kompleksowania z udziałem jonów metali w układach żywych należą do ważnych procesów decydujących o przebiegu procesów biologicznych i biochemicznych. W szczególności jony metali przejściowych takich jak jony miedzi odgrywaja ważna role w procesach życiowych. Jony miedzi występują w licznych metaloenzymach takich jak dysmutaza ponadtlenkowa, oksydaza cytochromu czy tyrozynaza [1]. Z drugiej strony wysokie steżenie Cu(II) w organizmie może powodować różne zaburzenia w organizmie jak nudności, mdłości czy wymioty [2,3]. Akumulacja jonów miedzi(II) w organizmie może prowadzić do chorób m.in. Alzeheimera, Wilsona czy Menke [4-6]. Tio pochodne uracylu (tio-uracyle) zostały zidentyfikowane jako elementy modyfikujące t-RNA. Ich rola w strukturze kwasu nukleinowego jak dotad nie została do końca poznana. Tiouracvle ze wzgledu na duża aktywność biologiczną jak również farmakologiczną stały się przedmiotem wielu badań. Na uwagę zasługuje również fakt, że związki kompleksowe tio-pochodnych uracylu, głównie 2-tiouracylu oraz halogenowych pochodnych uracylu, które do tej pory zostały zsyntezowane i zbadane wykorzystywane są w terapi przeciwnowotworowej. Prezentowane wyniki przedstawiają badania, których celem było wyznaczenie stałych trwałości oraz określenie sposobu koordvnacji 6-metylo-2-tiouracylu (6Me2SU) z jonami miedzi(II).

Cześć eksperymentalna: Do badań wykorzystano 6-metylo-2tiouracyl (Fluka), azotan(V)miedzi(II) (Merck), które były użyte bez wcześniejszego oczyszczenia. potencjometryczne przeprowadzono Badania pomocy przy zestawu miareczkującego Titrino 702 Metrohm. pH-metr wbudowany w zestaw kalibrowano każdorazowo przed rozpoczęciem badań na dwa roztwory buforowe pH=4.00 i pH=9,22. Miareczkowanie potencjometryczne prowadzono w temperaturze pokojowej (20±1 °C), w atmosferze gazu obojętnego (He 5.0), przy stałej sile jonowej µ=0,1 M KNO₃, używając jako titranta NaOH (0.1926 M) wolnego od CO₂. Wszystkie roztwory przygotowywano w ultra czystej wodzie o przewodności poniżej 0.055 µS/cm. Stężenie jonów miedzi(II) wynosiło 0.0183M, natomiast stężenie 6-metylo-2-tiouracylu 510⁻⁴ M. Badania prowadzono w stosunkach molowych metal do liganda 1:1, 1:2, 2:1, w zakresie pH 2,5-11,0. Stałe protonacji liganda i stałe trwałości kompleksów zostały wyznaczone wykorzystując danvch potenciometrycznych komputerowa analize stosuiac program HYPEROUAD [7]. Pomiary UV-Vis przeprowadzono na spektrofotometrze Evolution 300 ThermoFisher w zakresie od 450-950 nm. w temperaturze pokojowej. Stężenie liganda jak również jonów miedzi było analogiczne jak przy badaniach potencjometrycznych. Pomiary EPR przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz -196C dla próbek przygotowywanych w roztworach wodno-glikolowych. Pomiary UV-Vis oraz EPR prowadzono dla próbek w wartościach pH, przy których występuje maksymalne steżenie danej formy kompleksowej. Obliczenia teoretyczne przeprowadzono przy użyciu programu Gaussian 3.09 wykorzystującego metodę pół empiryczną, z obliczoną wstępnie strukturą za pomocą programu Hyperchem 7.52 (PM3 hamiltonian).

Wyniki: 6-metylo-2tiouracyl (6Me2SU) (rys.1) posiada trzy potencjalne miejsca koordynacji przy: (i) atomie azotu, (ii) atomie siarki i (iii) atomie tlenu [8]. Pierwszym etapem badań było określenie stałej protonacji liganda 6Me2SU logK = 7,71 (4) i porównanie z danymi literaturowymi [9]. Komputerowa analiza danych potencjometrycznych dla układu Cu(II)/6Me2SU wskazuje na powstawanie związków kompleksowych: Cu(6Me2SU), Cu(6Me2SU)(OH) oraz Cu(6Me2SU)(OH)₂. Wartości stałych trwałości jak również stałe równowagi reakcji tworzenia związków kompleksowych występujących w badanym układzie umieszczono w Tabeli 1.



Rys.1. Struktura 6-metylo-2-tiouracylu.

Tabela 1. Stałe trwałości kompleksów.

Kompleks	$\log \beta$	Reakcja	log K _e
CuL	7,09(4)	$Cu^{2+} + L \leftrightarrows CuL$	7,09
CuL(OH)	1,62(3)	$CuL + H_2O \leftrightarrows CuL(OH) + H^+$	8,30
CuL(OH) ₂	-6,33(5)	$CuL(OH) + H_2O \leftrightarrows CuL(OH)_2 + H^+$	5,82

Poprawność wybranego modelu potwierdzają niskie wartości parametrów statystycznych jak również zbieżność krzywych teoretycznej i doświadczalnej (rys. 2a). Dystrybucje form kompleksowych powstających w układzie Cu/6Me2SU (gdzie 6Me2SU oznaczono na wykresie jako L) przedstawiono na rys.2b. Reakcja kompleksowania w układzie rozpoczyna się poniżej pH=3,0 tworzeniem kompleksu Cu(6Me2SU), którego maksimum występuje przy pH=4,5 gdzie około 65-70% jonów miedzi(II) zostaje związanych. Kolejna z form Cu(6Me2SU)(OH) powstaje od pH=4,0 i osiąga swoje maksimum przy pH=7,0 wiążąc około 90% jonów miedzi(II). Kompleks Cu(6Me2SU)(OH)₂ zaczyna tworzyć się przy pH=6,0, a przy pH=10,0 wiąże prawie 100% jonów miedzi.



Rys.2. Porównanie krzywych teoretycznej (a) i doświadczalnej (b) dystrybucji form kompleksowych Cu/6Me2SU.

Wyniki badań spektroskopowych elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) dla kompleksu Cu(6Me2SU) wynoszą: $g_1=2.414$, $A_1=135.96 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ (rys. 3).



Rys.3. Widmo EPR związku kompleksowego Cu(6Me2SU).

Analiza parametrów spektralnych wykazała, że w wewnętrznej sferze koordynacyjnej znajdują się atomy donorowe azotu oraz siarki. Analogiczny sposób koordynacji określono dla obu hydroksokompleksów, w których dodatkowo w wewnętrznej sferze koordynacyjnej znajdują się atomy donorowe tlenu pochodzące od grup hydroksylowych. Sposób koordynacji określony na podstawie analizy parametrów spektralnych został potwierdzony na obliczeniami teoretycznymi DFT.

Wnioski: W niniejszej pracy przedstawiono syntezę i identyfikację produktów reakcji kompleksowania 6-metylo-2-tiouracylu z jonami miedzi(II). Stwierdzono występowanie w układzie kompleksów Cu(6Me2SU), Cu(6Me2SU)OH, Cu(6Me2SU)(OH)₂. Wyznaczono stałe trwałości powstających związków kompleksów oraz określono sposób koordynacji wskazujący na zaangażowanie donorowych atomów azotu oraz siarki w tworzenie połączeń koordynacyjnych.

Literatura:

- 1. Y. Jeong and J.Yoon, Inorg. Chim. Acta, 381 (2012) 2.
- 2. K.J. Barnham, C.L. Masters and A.I. Bush, Nat. Rev. Drug Discov., 3 (2004) 205.
- 3. N. Aksuner, E. Henden, I. Yilmaz and A. Cukurovali, Sens. Actuators, B134 (2008) 510.

- 4. J.W. Karr and V.A. Szalai, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 3796.
- 5. B.B. Tewari, J. Chem. Eng. Data, 55 (2010) 1779.
- 6. L. Zhang, J. Lichtmannegger and K.H. Summer, Biochemistry, 48 (2009) 891.7. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Talanta, 43 (1996) 1739.
- 8. N.A. Al-Masoudi, B.A. Saleh, N.A. Karim, A.Y. Issa, C. Pannecouque, Heteroatom Chem., 22 (2011) 44.
- 9. E.R. Garret, D.J. Weber, J. Pharm. Sci., 59(1970) 1383.
BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWYCH POCHODNYCH 2-AMINO-4-METYLO-6-BENZENO-6-HETEROARYLU-1,3-DIKARBONITRYLU - OKREŚLENIE ICH PRZYDATNOŚCI JAKO FOTOSENSYBILIZATORY ORAZ ZASTOSOWANIE W TECHNOLOGII WYTWARZANIA MODELI 3D

D. KROK, W. TOMALA, J. ORTYL, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Laboratorium Optyki i Fotochemii Stosowanej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Abstrakt: Polimeryzacja inicjowana światłem, czyli fotopolimeryzacja cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem wśród naukowców z racji tego, że procesy indukowane światłem mają bardzo wiele praktycznych zastosowań nie tylko w przemyśle, ale również w medycynie czy inżynierii tkankowej. Nie należy zapominać o niezwykle preżnie rozwijającej się dziedzinie związanej z tworzeniem modeli trójwymiarowych, gdzie również procesy fotopolimeryzacji odgrywaja ważną rolę. Dzięki wielu zaletom takim jak krótki czas obróbki, prowadzenie pomiarów w temperaturze otoczenia czy też brak konieczności użycia rozpuszczalników fotopolimeryzacja wciąż zyskuje przewagę nad innymi dotychczas stosowanymi rodzajami polimeryzacji. Praca zawiera przegląd właściwości spektroskopowych badanych pochodnych jak również wyniki badań uzyskanych podczas sprawdzenia przydatności związków pod kątem pełnienia przez nie roli fotosensybilizatorów soli jodoniowej w bimolekularnych układach inicjujących w trakcie prowadzenia procesów fotopolimeryzacji kationowej oraz rodnikowej. Po analizie wyników, wybrane układy inicjujące testowano do otrzymania wydruków 3D metodą stereolitografii (SLA).

Wprowadzenie: Jak powyżej wspomniano procesy fotopolimeryzacji mają szereg zastosowań [1], jednym z nich jest wykorzystanie opisanych procesów w technologii druku 3D. Dziedzina druku 3D szybko rozwija się zarówno w środowiskach akademickich jak i przemysłowych. Rozwój technologij druku 3D otworzył nowe możliwości w zakresie szybkiego prototypowania, stomatologii, inżynierii biomedycznej, inżynierii tkankowej, dostarczania leków itp. Wśród różnych technik druku 3D ważną rolę odgrywa proces oparty na fotopolimeryzacji. Fotopolimeryzacja 3D opiera się na wykorzystaniu monomerów w stanie ciekłym, które mogą być utwardzane pod wpływem źródła światła o określonej długości fali. Fotoiniciator lub systemy fotoiniciaique (o stosunkowo wysokich współczynnikach absorpcji) są wymagane do przekształcenia energii fotolitycznej w reaktywne cząsteczki (rodniki lub kationy), napędzające wzrost łańcucha za pomocą mechanizmu rodnikowego lub kationowego. Jedną z metod druku 3D jest technika stereolitografii SLA (ang. Stereolithography Apparatus). Metoda ta uważana jest za bardzo ekonomiczną metodę przyrostową, która wykorzystuje ruchome źródło światła w postaci lasera do utwardzania kompozycji warstwa po warstwie tworząc w ten sposób pożądany kształt. Za pomocą SLA można uzyskiwać obiekty o bardzo małej rozdzielczości. Oprócz aspektu druku 3D odgrywajacego najbardziej istotna role w niniejszych badaniach niezwykle ważnym aspektem było przebadanie zwiazków pod katem pełnienia przez nie roli fotosensybilizatorów, ponieważ obecnie istnieje problem technologiczny, który polega na braku kompatybilności pomiedzy używanymi W procesach fotopolimeryzacji źródłami światła a stosowanymi handlowo fotoinicjatorami. Problem ten dotyczy związków pełniących rolę fotoinicjatorów w polimeryzacji kationowej oraz rodnikowej. Okazuje się, że handlowo dostępne fotoinicjatory charakteryzują się bardzo krótkofalowa absorpcja, podczas gdy wiekszość diód LED emituje promieniowanie w zakresie światła ultrafioletowego (UV-A zakres) i widzialnego. Zrodziła się więc potrzeba. abv projektować nowe związki, które wykorzystując proces fotosensybilizacji, powodowałyby, że fotoinicjator bez problemu zaabsorbuje wyemitowane światło, przez co proces fotopolimeryzacji będzie znacznie bardziej wydajny.

Część eksperymentalna: W ramach części eksperymentalnej wykonano badania spektroskopowe. Badania te obejmowały pomiar absorbancji w rozpuszczalniku jakim był acetonitryl. W tym celu sporzadzono roztwory badanych pochodnych we wspomnianym rozpuszczalniku. Charakterystyke absorbancji badanych pochonych wyznaczano za pomocą spektrometru Silver Nova TED-X2 (formy StellarNer, Inc. Tampa, FL, USA) o zakresie 190-1100 nm, wyposażonego w szerokopasmowe źródło światła – lampę deterowo-halogenowej SL5. Każdy roztwór umieszczano w kuwecie kwarcowej o drodze optycznej wynoszacej 1 cm i naświetlano przy użyciu lampy, podłączonej z holderem do kuwet przy pomocy światłowodu. Następnie dane o absorbancji poszczególnych związków w acetonitrylu przeliczano na współczynnik ekstynkcji wyrażony w [dm³mol⁻¹cm⁻¹]. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. Dokonano również pomiarów fluorescencji na bazie wykonanych roztworów do badania absorbancji. Tym razem, także wykorzystano miniaturowy spektrometr SilverNova® TEC wyposażony w matrycę CCD. Źródłem światła były diody UV-LED emitujące promieniowanie o długości λ_{max} =320 nm Kolejnym etapem było przeprowadzenie procesów fotopolimeryzacji kationowej (monomer epoksydowy CADE) i rodnikowej (monomer akrylanowy TMPTA). Do monitorowania tych procesów posłużyła metoda real-time FT-IR, dzięki której możliwe jest monitorowanie kinetyki procesów fotopolimeryzacji w czasie rzeczywistym. Aparatura służaca do pomiarów kinetyki procesów fotopolimeryzacji złożona była ze spektrometru NICOLETTM iSTM10 produkcji Thermo Fisher Scientific, wyposażonego w przystawe horyzontalną. Źródłami światła były diody Vis-LED, emitujące promieniowanie w sposób prostopadły do powierzchni próbki. Długości promieniowania emitowanego przez użyte diody wynosiło λ_{max} =405 nm (M405L3 Thorlabs o intensywności 1000 mW/cm² na końcu światłowodu) oraz $\lambda_{max} = 420$ nm (M420L3 Thorlabs o intensywności 750 mW/cm² na końcu światłowodu). Do reiestracii widm użyto programu OMNIC, rejestrującego zmianę pasm charakterystycznych dla danych monomerów obecnych w badanej kompozycji podczas naświetlania promieniowaniem. Cała aparatura znajdowała sie zaciemnionym pomieszczeniu, a temperatura pomiarów wynosiła 24 °C i była stale kontrolowana poprzez wbudowany termostat. Wybrane kompozycje posłużyły do stworzenia modeli 3D. W tym celu użyto drukarki laserowej NEJE (DK-8-KZ, NEW), pod laserowym źródełm światła o długości fali 405 nm, średnica wiązki lasera wynosiła 50 μ m, a jego intensywność 90 mW/cm². Wszystkie otrzymane wydruki analizowano przy użyciu mikroskopu cyfrowego DSX1000, wyposażonym w obiektyw DSX10-SXLOB3X o powiększeniu 42-420X (Olympus, Japonia).

Wyniki: Wyniki pomiarów wykazały, że badane związki wykazują dobre właściwości spektroskopowe. Dane dotyczące pomiarów absorbancji i fluorescencji zawarto w Tabeli 1.

Akronim	\mathcal{E}_{max}	λ_{max-ab}	λ_{max-fl}			
BANS 05	32367	354	423			
BANS 11	44348	336	521			
BANS 12 43634 342 517						
BANS 13	45308	352	404			
BANS 15	27453	342	428			
BANS 42	29819	354	403			
$\lambda_{\max \cdot ab}$ – długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji dla pasma długofalowego [nm]						
$\lambda_{\text{max-fl}}$ – długość fali odpowiadająca maksimum intensywności fluorescencji [nm]						
ε_{max} – molowy współczynnik ekstynkcji przy λ_{max-ab} [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]						
Czas integracji wynosił 20000 ms						

Tabela 1. Właściwości spektroskopowe badanych związków.

W wyniku pomiarów fotopolimeryzacji kationowej i rodnikowej okazało się, że większość związków w pełni nadaje się do pełnienia roli fotosensybilizatorów soli jodoniowej. Świadczą o tym uzyskane stopnie przereagowania użytych w kompozycjach monomerów. Poniżej przedstawiono wykresy obrazujące krzywe kinetyczne uzyskane podczas pomiarów kompozycji na bazie monomeru epoksydowego CADE (rys.1), jak również krzywe kinetyczne uzyskane podczas pomiarów kompozycji na bazie monomeru rodnikowego TMPTA (rys.2).



Rys.1. Profile krzywych kinetycznych uzyskane podczas pomiarów kompozycji z monomerem epoksydowym CADE przy naświetlaniu diodą emitującą długość fali 405 nm.



Rys.2. Profile krzywych kinetycznych uzyskane podczas pomiarów kompozycji z monomerem akrylanowym TMPTA przy naświetlaniu diodą emitującą długość fali 405nm.

Efekty uzyskane w wyniku zastosowania kompozycji na bazie związku BANS 42 do wydrukowania modelu 3D techniką stereolitografii (SLA) przedstawiono na rysunku poniżej. Wydruk trójwymiatowy cechuje się dobrą rozdzielczością (rys.3).



Rys.3. Wydruk trójwymiarowy otrzymany na bazie związku BANS 42.

Wnioski: Na podstawie wykonanych badań absorbancji można stwierdzić, że badane związki absorbują promieniowanie w zakresie ultrafioletowym oraz widzialnym. Podczas monitorowania kinetyki fotopolimeryzacji kationowej oraz rodnikowej sprawdzono ich przydatność do pełnienia roli sensybilizatorów soli jodoniowej. Otrzymane wyniki udowodniły, że związki te z dużym powodzeniem mogą zostać użyte w dwuskładnikowych systemach fotoinicjujących, gdyż utwardzane z ich użyciem kompozycje osiągały wysokie stopnie konwersji. Mogą one zostać zastosowane w druku 3D, co wykazały przeprowadzone testy techniką stereolitografii (SLA). Związki wykazały się odpowiednią czułością na promieniowanie, co umożliwiło selektywne zajście fotopolimeryzacji – wyłącznie w obrębie naświetlania żywicy i tym samym stworzenie dobrej jakości wydruków.

Poniższe badania były realizowane w ramach projektu "Molecular design, synthesis and application of photoinitiator-catalysts (PICs) for photopolymerization reactions" nr umowy POIR.04.04.00-00-204B/16-00 (numer TEAM TECH/2016-2/15).

Literatura:

1. Z. Floriańczyk, S. Penczek, Chemia polimerów, Tom 1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995.

SYNTEZA CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH POCHODNYCH LIPOPEPTYDÓW ZAWIERAJĄCYCH RESZTY LIZYNY

K. SIKORA, J. JĘDRZEJCZAK, W. KAMYSZ, Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej, Al. Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Abstrakt: Czwartorzędowe sole amoniowe (CSA) oraz krótkie kationowe lipopeptydy to dwie klasy związków o podobnych właściwościach oraz budowie chemicznei. Obie grupy posiadaja szerokie spektrum aktywność przeciwdrobnoustrojowej zarówno wobec bakterii i grzybów oraz podobny mechanizm działania, który zakłada niszczenie błon biologicznych drobnoustrojów. Co wiecej, cześć CSA podobnie jak lipopeptydy posiada budowe amfifilowa oraz strukturę głowa-ogon i właściwości typowe dla surfaktantów. W ramach niemniejszej pracy opracowano metodę czwartorzędowania reszt lizyny w takcie syntezy peptydów na nośniku stałym (SPPS). Niniejsza metoda wykorzystuje jodek metylu jako czynnik metylujący oraz charakteryzuje sie dobrymi wydajnościami. a także umożliwia uzyskiwanie pochodnych zawierających więcej niż jeden czwartorzedowy atom azotu bez produktów niecałkowitego podstawienia.

Wprowadzenie: Czwartorzędowe sole amoniowe to klasa związków jonowych powszechnie występująca w przyrodzie, która znalazła szerokie zastosowanie w medycynie, przemyśle oraz życiu codziennym. CSA zbudowane są z atomu azotu powiązanego z czterema podstawnikami alifatycznymi lub aromatycznymi, a także moga być pochodnymi amin heterocyklicznych jak np. pirydyna czy imidazol. Duża cześć z CSA wykazuje właściwości typowe dla surfaktantów oraz budowe z wyróżnialnym fragmentem hydrofilowym (czwartorzędowy atom azotu) oraz hydrofobowym (długołańcuchowych podstawnik alifatyczny). Jedna z kluczowych właściwości CSA jest ich aktywność przeciwdrobnoustrojowa zarówno wobec bakterii, grzybów, pierwotniaków oraz glonów, dzieki czemu zalazły one szerokie zastosowanie w dezynfekcji lub jako dodatki konserwujace w preparatach farmaceutycznych [1]. Z kolei w medycynie CSA wykorzystywane sa m.in. jako leki zwiotczające mięśnie, środki niwelujące objawy astmy, dodatki do plomb i cementów dentystycznych lub w zwalczaniu pierwotniaków wywołując leiszmaniozę czy malarię [2-4]. CSA stosowane są w rolnictwie jako herbicydy oraz pestycydy, a także w przemyśle jako, dodatki antykorozyjne, elektrolity, katalizatory lub rozpuszczalniki – ciecze jonowe [5,6]. Pomimo swoich licznych zalet CSA mają kilka wad, wśród których wymienić należy: problemy z biodegradacją, ryzyko akumulacji w środowisku, toksyczność wobec organizmów wodnych czy działanie mutagenne. Jednak jednym z największych problemów jest wykształcanie u mikroorganizmów oporności na CSA [7,8]. Krótkie kationowe lipopeptydy (ang. ultrashort cationic lipopeptides, USCL) to grupa związków wykazujących bardzo duże podobieństwo do CSA. Wynika to głównie z ich amfifilowego charakteru, budowy typu głowa-ogon oraz mechanizmu działania przeciwdrobnoustrojowego, który tak jak w przypadku CSA opiera się na niszczeniu błon biologicznych drobnoustrojów. Związki te najczęściej zbudowane są 2-4 reszt aminokwasowych, z których część wykazuje charakter zasadowy (lizyna, arginina, ornityna) oraz reszty kwasu tłuszczowego. Wykazują one szerokie spektrum aktywności przeciwdrobnoustrojowej zarówno wobec bakterii G+ oraz G-, a także grzybów. Niezwykle ważną zaletą tej grupy związków jest łatwość syntezy z wykorzystaniem nośnika stałego (ang. *solid-phase peptide synthesis*, SPPS) oraz łatwość w modyfikacji budowy i właściwości otrzymanego produktu poprzez zmianę sekwencji aminokwasowej oraz rodzaju kwasu tłuszczowego [9-10].

Część eksperymentalna: Syntezę peptydów przeprowadzono stosując metodę SPPS w strategii Fmoc/tBu. Wykorzystano żywicę Rink Amide Resin, a reakcje acylowania przeprowadzono z wykorzystaniem $N_{i}N'$ -diizopropylokarbodiimidu (DIC) i cyjanohydroksyiminooctan etylu (Oxyma Pure) oraz chronionego aminokwasu lub kwasu palmitynowego. Z kolei usuwanie grupy ochronnej Fmoc prowadzono przy pomocy 20% piperydyny w DMF w temperaturze pokojowej. Skuteczność reakcji acylowania oraz deprotekcji monitorowano przy pomocy testu chloranilowego. Odszczepienie peptydów od stałego nośnika przeprowadzono przy pomocy mieszaniny kwasu trifluorooctowego (TFA), 1,3-dimetoksybenzenu, H₂O i triizopropylosilanu (TIS) w stosunku objetościowym 92.5 : 2.5 : 2.5: 2.5. Lipopeptydy wytrącono ochłodzonym eterem dietylowym i odwirowano. Osad rozpuszczono w wodzie i zliofilizowano. Zwiazki oczyszczono przy pomocy preparatywnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (RP-HPLC), stosujac elucje gradientowa w układzie woda/acetonitryl z dodatkiem 0,1% TFA, kolumna Waters XBridge, Prep C18, 5 µm, 19 × 100 mm. Wyodrębnione frakcje połączono tak, aby uzyskać czystość min. 95%. Analizy LC-MS wykonano przy użyciu Waters Alince e2695 z detektorem PDA (2998 PDA) oraz spektrometrem mas (Acquity QDA). Analizy wykonano w metodzie gradientowej 10-90% ACN, wykorzystując H₂O/ACN z dodatkiem 0,1% kwasu mrówkowego. Kolumna Waters XBridge, C18, 3.5 μ m, 3.0 \times 100 mm oraz szybkościa przepływu 0.5 ml/min. Chromatogramy rejestrowano przy długości fali 214 nm. Analizy MS wykonano w trybie jonizacji dodatniej. Reakcję czwartorzędowania peptydów przeprowadzono na żywicy. W tym celu usunieto grupe ochronna Boc z łańcucha bocznego lizyny, przy pomocy mieszaniny 10% TFA w DCM prowadzac inkubacje w temperaturze pokojowej przez 30 min. Po tym czasie żywice przepłukano za pomocą DCM i wykonano test chloranilowy. Następnie do żywicy dodano mieszanine KHCO3 (0,5 g), CH₃I (0,5 ml) w 10 ml metanolu i ogrzewano z jednoczesnym mieszaniem przez 4 h w temp. 60°C przy pomocy Kamush® Skiller. Po tym czasie żywice przemyto DCM/DMF, peptyd odszczepiono i oczyszczono.

Wyniki: Celem niniejszej pracy było opracowanie metody syntezy lipopeptydów zawierających reszty lizyny, w których atom azotu łańcucha bocznego przekształcony zostanie w czwartorzędową sól amoniową (rys.1). W pierwszej kolejności stosując metodę SPPS zsyntezowano lipopeptydy zawierające w swojej strukturze od 1 do 3 reszt L-lizyny oraz kwas palmitynowy. Z części przygotowanej żywicy odszczepiono peptydy tj. Pal-K-NH₂, Pal-KK-NH₂ oraz Pal-KKK-NH₂, które następnie oczyszczono (RP-HPLC) oraz poddano analizie LC-MS.



Rys.1. Struktury zsyntezowanych lipopeptydów oraz czwartorzędowanych lipopeptydów.

Wyniki analiz MS potwierdziły tożsamość uzyskanych produktów, a wartości m/z obserwowane na widmach były zgodne z obliczonymi dla jonów typu $[M+H]^+$, $[M+2H]^{2+}$, $[M+3H]^{3+}$, uzyskane związki charakteryzowały się czystością min. 95% określoną na podstawie uzyskanych chromatogramów (Tabela 1).

Związek	Masa monoizotopowa	Rodzaj jonu	<i>m/z</i> (obliczona)	<i>m/z</i> (zmierzona)	R _T [min]
Pal-K-NH ₂	383,35	$[M+H]^+$	384,35	384,57	8,29
Pal-KK-NH ₂	511,44	$[M+H]^+$ $[M+2H]^{2+}$	512,44 257,22	512,71 257,07	6,78
Pal-KKK-NH ₂	639,54	${[M+H]}^+$ ${[M+2H]}^{2+}$	640,54 320,97	640,72 321,26	6,00
Pal-K(Me ₃) ⁺ -NH ₂	426,43	$[\mathbf{M}_k]^+$	426,43	426,68	8,14
$Pal-K(Me_3)^+K(Me_3)^+-NH_2$	597,55	$\begin{array}{c} [M_k]^{2+} \\ [M_k + FA]^+ \end{array}$	298,78 642,55	299,08 642,82	6,93
Pal-K(Me ₃) ⁺ K(Me ₃) ⁺ K(Me ₃) ⁺ -NH ₂	768,70	$\begin{array}{c} {[M_k]}^{3 +} \\ {[M_k + FA]}^{2 +} \\ {[M_k + 2FA]}^+ \end{array}$	256,23 406,85 858,70	256,33 407,37 858,78	5,90
$[M_k]^+$ - jon molekularny pochodzący od kationu CSA; FA – anion kwasu mrówkowego					

Tabela 1. Wyniki analizy MS oraz czasy retencji zsyntezowanych związków.

Pozostała cześć żywicy zawierająca przyłączone, chronione lipopeptydy poddana została reakcji czwartorzedowania. Etap ten poprzedzony został optymalizacja warunków reakcji czwartorzedowania, w której wykorzystano lizyne jako substrat oraz dwa odczynniki metylujące: siarczan dimetylu oraz jodek metylu. Zbadano wpływ temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, zasady wychwytującej powstający w reakcji kwas siarkowy lub jodowodór. Najlepsze wyniki uzyskano w momencie zastosowania jodku metylu, KHCO₃, metanolu jako rozpuszczalnika oraz ogrzewania w temperaturze 60°C przez 4 h. Niniejsze warunki reakcji zastosowano do modyfikacji peptydów przyłączonych do żywicy. W pierwszej kolejności konieczne było usuniecje grupy ochronnej Boc z łańcucha bocznego lizyny co osiągnięto przy pomocy 10% TFA w DCM. Następnie do żywicy dodano mieszaninę metylującą (CH₃I oraz KHCO₃ w metanolu) i całość ogrzewano. Po odszczepieniu peptydów od żywicy oraz oczyszczeniu uzyskano trzy zaplanowane zwiazki zawierające czwartorzędowane atomy azotu w łańcuchach bocznych reszt lizyny: Pal-K(Me₃)⁺-NH₂, Pal-K(Me₃)⁺K(Me₃)⁺-NH₂, Pal-K(Me₃)⁺K(Me₃)⁺K(Me₃)⁺K(Me₃)⁺ NH₂. Analizy LC-MS potwierdziły czystość uzyskanych produktów, a także ich tożsamość. Na widmach MS zaobserwowano jony o wartość m/z odpowiadających kationom zsyntezowanych CSA ($[M_k]^+$). W przypadku zwiazków zawierających wiecej niż jeden czwartorzedowany atom azotu, zaobserwowano wartości m/zodpowiadające jonom wielokrotnie naładowanym $[M_k]^{2+}$ oraz takie, w których wielokrotny ładunek dodatni kompensowany jest przez obecność anionu kwasu mrówkowego pochodzącego z fazy ruchomej np. $[M_k+FA]^{2+}$ (Tabela 1). Analizy mieszaniny poreakcyjnej przed oczyszczaniem nie wykazały obecności zwiazków, które nie uległy wyczerpującemu czwartorzędowania w w/w warunkach reakcji.

Wnioski: Opracowano metodę syntezy CSA pochodnych lipopeptydów, w których grupa aminowa łańcucha bocznego lizyny ulega wyczerpującemu metylowaniu. Metoda pozwala na uzyskiwane CSA zawierających więcej niż jedną resztę lizyny, a prowadzenie reakcji na stałym nośniku podczas syntezy SPPS umożliwia łatwe usuwanie produktów ubocznych oraz stosowanie nadmiaru odczynników. Dodatkowo w żadnym z przypadków nie zaobserwowano powstawania produktów niecałkowitego czwartorzędowania. Metoda ta może znaleźć zastosowanie w syntezie peptydów zawierających grupy czwartorzędowe.

Literatura:

1. E. Obłąk, A. Piecuch, J. Rewak-Soroczyńska, E. Paluch, Appl. Microbiol. Biotechnol., 103 (2019) 625.

2. Y.H. Xiao, J.H. Chen, M. Fang, X.-D. Xing, H. Wang, Y.J. Wang, F. Li, J. Oral Sci., 50 (2008) 323.

3. T. Raghavendra, J. R. Soc. Med., 95 (2002) 363.

5. R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B.Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, Tetrahedron, 70 (2014) 4784.

6. N. Gathergood, M.T. Garcia, P.J. Scammells, Green Chem., 6 (2004) 166.

8. F. Ferk, M. Mišík, C. Hoelzl, M. Uhl, M. Fuerhacker, B. Grillitsch, W. Parzefall, A. Nersesyan, K. Mičieta, T. Grummt, Mutagenesis, 22 (2007) 363.

9. P. Czechowicz, J. Nowicka, Postep. Mikrobiol., 57 (2018) 213.

10. D. Neubauer, M. Jaśkiewicz, E. Sikorska, S. Bartoszewska, M. Bauer, M. Kapusta, M. Narajczyk, W. Kamysz, Int. J. Mol. Sci., 21 (2020) 1.

^{4.} A. Purohit, M.C. Kopferschmitt-Kubler, C. Moreau, E. Popin, M. Blaumeiser, G. Pauli, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 73 (2000) 423.

^{7.} B. Dmochowska, J. Piosik, A. Woziwodzka, K. Sikora, A. Wiśniewski, G. Węgrzyn, J. Hazard. Mater., 193 (2011) 272.

KO-KRYSZTAŁY KWASU MEFENAMOWEGO Z AMINOPIRYDYNĄ

U. MACIOŁEK¹, M. ZAREMBA², A. E. KOZIOŁ², ¹ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie nowych ko-kryształów kwasu mefenamowego. Jako ko-former zastosowano 4-(metyloamino)pirydynę. Otrzymywanie ko-kryształów prowadzone było z zastosowaniem syntezy mechanochemicznej z niewielkim dodatkiem rozpuszczalnika (acetonitrylu/etanolu). Otrzymaną mechanochemicznie nową fazę poddano późniejszej rekrystalizacji (etanol/metanol/acetonitryl). Określono skład otrzymanych faz i ich struktury krystaliczne, wykonano i przeanalizowano dyfraktogramy proszkowe oraz widma FTIR-ATR.

Wprowadzenie: Wieloskładnikowe kryształy molekularne to fazy złożone z przynajmniej dwóch różnych składników molekularnych obecnych w sieci przestrzennej. Fazy te mogą być stechiometryczne lub niestechiometryczne i obejmuja: hydraty, solwaty, sole organiczne, roztwory stałe (kryształy mieszane), związki inkluzyjne oraz ko-kryształy [1]. Ko-kryształy są homogennymi strukturami krystalicznymi, zawierającymi dwa lub więcej komponentów, w ścisłym stosunku stechiometrycznym. Komponentami (formerami) tymi sa neutralne reagenty, które są ciałami stałymi w temperaturze otoczenia. Składniki ko-kryształów w warunkach otoczenia związane są przez oddziaływania niekowalencyjne, m.in. takie jak: wiazania wodorowe i halogenowe, nakładanie grup polarnych (C=O, C=N), π -staking lub siłv van der Waalsa. Głównym celem tworzenia nowych kryształów wieloskładnikowych jest modyfikacja właściwości fizykochemicznych wyjściowych zwiazków (rozpuszczalności, biodostepności, właściwości farmakokinetycznych, chemicznei termicznei. właściwości mechanicznych). stabilności i Do podstawowych metod badań ko-kryształów zalicza się metody: spektroskopowe, dyfrakcyjne, mikroskopowe oraz termiczne [2-6]. Kwas mefenamowy (Hmfa) wykazuje aktywność biologiczną i należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Hmfa charakteryzuje się silnymi właściwościami przeciwbólowymi przeciwgorączkowymi przeciw-zapalnymi oraz i przeciwreumatycznymi. Produkty lecznicze zawierające kwas mefenamowy (m.in. Mefacit, Apo-mafen, Postan, Parkemed, Antalv) są stosowane przy łagodzeniu ostrych i przewlekłych bólów występujących podczas chorób zwyrodnieniowych stawów, bólów menstruacyjnych, mięśniowych i po-operacyjnych [7]. Wśród wielu ko-kryształów Hmfa otrzymano i zbadano fazy zawierające jako ko-formery 4-aminopirydyne (AP) i 4-(dimetyloamino)pirydyne (DMAP), a także ich hydraty (rys.1) [8,9]. Jednocześnie stwierdzono, że grupa pirydylowa jest preferowana częścią składowa syntonów supramolekularnych tworzonych z udziałem Hmfa.





W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę spektralną nowego kokryształu i hydratu ko-kryształu kwasu mefenamowego, w których jako ko-former zastosowano 4-(metyloamino)pirydynę (rys.2).



Rys.2. Wzory strukturalne związków wyjściowych: (1) kwas mefenamowy (Hmfa); (2) 4-(metyloamino)pirydyna (MAP).

Część eksperymentalna: Synteza ko-kryształów prowadzona była dwuetapowo: (a) mechanochemiczne otrzymanie nowej fazy w obecności śladowych ilości rozpuszczalnika (acetonitrylu/etanolu), pełniącego rolę katalizatora reakcji, (b) krystalizacja uzyskanej fazy z etanolu/metanolu/acetonitrylu w celu otrzymania monokryształów. Proces otrzymywania nowych faz kontrolowany był poprzez wykonywanie dyfraktogramów proszkowych i widm IR. Fazy krystaliczne badano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical. Pomiary wykonano stosujac monochromatyczne promieniowanie Cu-Ka ($\lambda = 1.5406$ Å) w zakresie katów dvfrakcji $2\theta = 4.7-50^\circ$. Widma FTIR otrzymanych zwiazków wykonano na zestawie spektrofotometrów FTIR Nicolet 8700A/FT Raman NXR, Thermo Scientific. Widma FTIR wykonano technika spektroskopii całkowitego osłabionego wewnętrznego odbicia, ATR. Widma rejestrowano w zakresie spektralnym 4000-400 cm⁻¹, z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Budowę chemiczną otrzymanych związków w fazie stałej potwierdzono metodą spektroskopii FTIR i skorelowano z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów. Pomiary intensywności rentgenowskich refleksów dyfrakcyjnych dla monokryształów były wykonane w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze SuperNova firmy Oxford Diffraction, stosując promieniowanie Cu-K α . Pomiar i redukcja danych były sterowane przy pomocy systemu programów CrysAlisPro 1.171.39.27b (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).

Wyniki: Ko-kryształy otrzymane bezpośrednio po syntezie mechanochemicznej nie są mieszaninami fizycznymi wyjściowych związków lecz stanowią nowe fazy.

Przykładowe dyfraktogramy proszkowe Hmfa, MAP oraz ko-kryształu (produktu mechanochemicznej syntezy) zostały przedstawione na rys.3.



Rys.3. Dyfraktogramy proszkowe Hmfa, ko-kryształu, MAP.

Jako produkty reakcji mechanochemicznych i późniejszej rekrystalizacji z acetonitrylu/metanolu/etanolu otrzymano ko-kryształ i hydrat ko-kryształu w stosunku stechiometrycznym Hmfa:MAP 1:1 oraz Hmfa:MAP:H₂O 1:1:1. Analogicznie do struktur Hmfa z AMPYR i DMPYR [8,9], cechą charakterystyczną oddziaływań cząsteczek kwasu mefenamowego z ko-formerem jest tworzenie wiązań wodorowych N-H...O pomiędzy deprotonowaną grupą karboksylową Hmfa i atomami azotu ko-formeru MAP.



Rys.4. Porównanie widm FTIR-ATR Hmfa, ko-kryształu, MAP.

Wiązania wodorowe stabilizujące strukturę ko-kryształów (Hmfa:MAP) są widoczne na widmach IR w postaci szerokiego pasma drgań rozciągających N-H...O w położeniu: 3229 cm⁻¹. Przykładowe widma FT-IR związków wyjściowych i otrzymanego ko-kryształu przedstawiono na rys.4.

Wnioski: Opracowano metody otrzymywania ko-kryształu i hydratu ko-kryształu kwasu mefenamowego z heterocyklicznym ko-formerem (4-(metyloamino) pirydyną). Określono grupy funkcyjne kwasu mefenamowego wiążące cząsteczki z innymi cząsteczkami obecnymi w kryształach. Wykonano wstępne badania strukturalne monokryształów, a także rentgenowską analizę dyfrakcyjną i spektroskopową, które pozwoliły na potwierdzenie otrzymania nowych faz.

Literatura:

1. S. Bhattacharay, K.S. Peraka, M.J. Zaworotko, Co-crystals: Preparation, Characterization and Applications, Royal Society of Chemistry, London 2018.

2. C.B. Aakeroy, D.J. Salmon, Cryst. Eng. Comm., 7 (2005) 439.

3. J. Wouters, L. Quere, Pharmaceutical Salts and Co-crystals., (2012) 330.

4. S. Gosh, P.P. Bag, C.M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Tagami, T. Ozeki, T. Suzuki, K. Tomono, Int. J. Pharm., 473 (2014) 179.

6. S. Hiendrawan, B. Veriansyah, E. Widjojokusumo, S.N. Soewandhi, S. Wikarsa, R.R. Tjandrawinata, Int. J. Pharm., 497 (2016) 106.

7. G. Rajtar-Cynke, Farmakologia. Podręcznik dla studentów i absolwentów, PZWL Wydawnictwo Lekarskie, Lublin 2007.

8. S.K. Nechipadappu, D.R. Trivedi, J. Mol. Struct., 1141 (2017) 64.

9. S. Ranjan, R. Devarapalli, S. Kundu, S. Saha, S. Deolka, V.R. Vangala, C.M. Reddy, IUCrJ, 7 (2020) 173.

ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W IZOSTRUKTURALNYCH I POLIMORFICZNYCH KRYSZTAŁACH FOSFIN

J. SĘDKOWSKI¹, M. STANKEVIČ², A. E. KOZIOL¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, ²Katedra Chemii Organicznej, Ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była analiza stereochemii cząsteczek i struktury kryształów trzech pochodnych fosfin. Dla związków posiadających objętościowe arylowe podstawniki wokół tetraedrycznego atomu fosforu wykazano, że nie jest to czynnik sprzyjający ścisłemu ułożeniu cząsteczek w sieci. Podnadto słabe siły miedzycząsteczkowe (CH...O/S/C) umożliwiają wystąpienie zjawiska izostrukturalnosci dla związków pokrewnych i stworzenia warunków do otrzymania form polimorficznych.

Wprowadzenie: Fosfiny i ich pochodne reprezentuja ważna klasę związków zarówno w naukach ścisłych jak i przemyśle chemicznym. Trójwartościowe fosfiny są używane w wielu klasycznych przemianach organicznych. W związku z tym istotne jest określenie struktury molekularnej podstawionych fosfin oraz badanie geometrii cząsteczek i cech oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach. Badania nad konformacjami molekularnymi i interakcjami międzycząsteczkowymi preferowanymi przez takie cząsteczki są kluczowe dla zrozumienia właściwości fizykochemicznych związków, ich reaktywności oraz chemii supramolekularnej. W badaniach nad fosfiną BrettPhos (BP) oraz jej tlenkiem (BPO) zaobserwowano izostrukturalność kryształów tych związków [1]. Dane krystalograficzne dla BP i BPO w temperaturze pokojowej wskazują na krystalizację w układzie jednoskośnym w grupie P2₁/c. Z kolei badania dyfrakcyjne w temperaturze 100 K wykazały temperaturowe przejścia fazowe faza stała – faza stała, bez destrukcji sieci krystalicznej. W krysztale fosfiny BP zmienia się ilość cząsteczek w cześci symetrycznie niezależnej (Z') z 1 do 3, bez zmiany symetrii kryształu. Natomiast BPO w niskiej temperaturze zmienia grupę przestrzenną z jednoskośnej ($P2_1/c$) na trójskośna P-1 oraz ilość Z' z 1 na 4 [1]. Z kolei Sterkhova i in. [2] wykazali izostukturalność kryształów siarczku i selenku tris(3-metylpenylo)fosfiny, krystalizujących w grupie przestrzennej *Pbca*. Natomiast dwie arylofosfiny z objętościowymi podstawnikami [tris(3,5-dimetylofenylo)fosfina i tris(4-metoksy-3,5-dimetylofenylo)fosfina] tworzą izostrukturalne pary ze swoimi tlenkami [3]. Cytowane wyżej wyniki badań sugerują, że podstawienie atomu fosforu P(III) atomem tlenu [3] lub wymiana podstawnika na atomie P(V) (S versus Se [2]) nie wprowadza istotnych zmian do struktury kryształu i oddziaływań międzyczasteczkowych. Jednocześnie objętościowe arylowe podstawniki na atomie fosforu i słabe kontakty między cząsteczkami mogą sprzyjać przemianom fazowym, dając nowe odmiany polimorficzne.

Powyższe badania wykazują, że związki fosfin o analogicznej budowie cząsteczek mogą wykazywać z dużym prawdopodobieństwem zjawiska izostrukturalności i polimorfizmu kryształów. W przeprowadzonych badaniach analizowano struktury cząsteczek i kryształów boranu fosfiny (1) oraz siarczku (2) i tlenku (3) difenylo(indanono)fosfiny (rys.1).



Rys.1. Wzory strukturalne badanych fosfin: (1) boran fenylodi(1-fenyloetylo)fosfiny;
(2) 2-(difenylotiofosfinoilo)-1-indanon, (3) 2-(difenylofosfinoiolo)-1-indanon.

Część eksperymentalna: Synteza związków przebiegała zgodnie z poniższym rysunkiem.



Rys.2. Synteza związków.

Produkty syntez zostały poddane rekrystalizacji z acetonu a otrzymane mono-kryształy zostały użyte w rentgenowskiej analizie strukturalnej. Pomiary intensywności rentgenowskich wiązek dyfrakcyjnych w temperaturze pokojowej (RT – 294 K) oraz w 120 K (LT) zostały wykonane na dyfraktometrze firmy Oxford Diffraction – Supernova. Dyfraktometr wyposażony jest w lampę z anodą Cu i kamerę CCD. Struktury kryształów związków zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi przy pomocy programów SHELXS-86 oraz SHELXT [4]. Parametry strukturalne atomów zostały udokładnianione metodą najmniejszych kwadratów (program SHELXL-93 [5]).

Wyniki: Przeprowadzone pomiary dyfrakcyjne wykazały, że kryształy związku **1** uległy przemianie fazowej. Przy zmianie temperatury $294 \rightarrow 120$ K otrzymana została druga forma polimorficzna tego związku. Na rys.3 zaprezentowane są konformacje cząsteczek boranu w formach wysoko- (RT) oraz niskotemperaturowej (LT). Natomiast w Tabeli 1 zestawione są dane krystalograficzne obydwu form polimorficznych. W warunkach normalnych kryształy tego związku mają symetrię rombową (*Pnma*) i cząsteczka leży na płaszczyznie zwierciadlanej. Po obniżeniu temperatury sieć kryształu ma symetrię jednoskośną a część symetrycznie niezależną tworzą dwie cząsteczki różniące się konformacją (rys.4).



Rys.3. Widok perspektywiczny cząsteczek boranu fenylodi(1-fenyloetylo)fosfiny (1).

Akronim	RT	LT
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	Pnma	$P2_{1}/c$
Parametry komórki elementarnej	a = 19,375(1) Å	a = 6,410(1) Å
	b = 16,206(2) Å	b = 38,386(8) Å
	c = 6,489(1) Å	c = 15,802(2) Å
Objętość komórki elementarnej	2037,5(3) Å ³	3876,2(11) Å ³
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej	4 / 0,5	8 / 2
Z / Z'		

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla kryształów związku 1 w formie RT i LT.



a) dopasowanie konformerów RT i LT

b) powierzchnie Hirshfelda cząsteczki RT

c) fingerprint dla RT



d) powierzchnie Hirshfelda cząsteczek LT



Rys.4. Porównanie geometrii konformerów cząsteczek obserwowanych w formach polimorficznych LT i RT (a) oraz powierzchni Hirshfelda (b, d) i map *fingerprint* (c, e) boranu fenylodi(1-fenyloetylo)fosfiny (1).

Obserwowana w krysztale formy RT symetryczna cząsteczka **1** w wyniku obniżenia temperatury zmienia swoje położenie, tworząc sieć kryształu LT, co skutkuje: (*a*) utratą symetrii cząsteczki, (*b*) utworzeniem dwu konformerów poprzez rotacje wokół wiązań P–C, (*c*) obniżeniem symetrii sieci, (*d*) zmianą otoczenia i innymi oddziaływaniami z sąsiadującymi cząsteczkami. Tę ostatnią zmianę dobrze ilustrują powierzchnie Hirshfelda i mapy rozkładów kontaktów między cząsteczkami (*fingerprint*) [6,7]. Ze względu na budowę chemiczną cząsteczek w krysztale dominują oddziaływania typu C(B)–H…C/ π , przy czym najbardziej 'kwaśnymi' atomami wodoru są atomy grup metinowych.

Kryształy siarczku i tlenku fosfiny **2** i **3** wykazują izostrukturalność, oba krystalizują w grupie przestrzennej *Pbca*. Widok konformerów cząsteczek przedstawiony został na rys.5, a dane krystalograficzne zebrane są w Tabeli 2.



Rys.5. Widok perspektywiczny cząsteczek. Obsadzenia atomów tlenu w pozycjach O1 i O1' dla 2 (0,8/0,2) oraz (0,75/0,25) dla **3**.

Porównanie tych dwu struktur wykazuje interesujące zjawisko nie tylko podobieństwa w budowie kryształów, ale również w nieuporządkowanym położeniu fragmentów pierścienia pięcioczłonowego indanonu. Na skutek rotacji wokół wiązania P(1)–C(2) grupa karbonylowa C=O i metylenowa –CH₂– znajdują się zamiennie w pozycjach O1 i O1' (rys.4). Stosunek obsadzenia tych pozycji jest podobny dla obu kryształów, a analiza powierzchni Hirshfelda i map *fingerprint* (rys.6) wskazuje na bardzo zbliżony schemat kontaktów C-H...S/O/C między cząsteczkami.

	2	3
Układ krystalograficzny	Rombowy	Rombowy
Grupa przestrzenna	Pbca	Pbca
Parametry komórki elementarnej	a = 9,458(1) Å	a = 9,766(3) Å
	b = 11,818(1) Å	b = 10,756(3) Å
	c = 32,319(1) Å	c = 32,680(9) Å
Obietość komórki elementarnei	3612.5(4) Å ³	3432.8(17) Å ³

 Tabela 2: Dane krystalograficzne dla kryształów 2-[difenylo-tiofosfinoilo]-1-indanonu (2) i 2-[difenylo-fosfinoilo]-1-indanonu (3).

Rysunek upakowania cząsteczek w krysztale 2 (rys.7), na którym zaznaczone są puste przestrzenie (*voids*) między cząsteczkami, potwierdza przypuszczenia, że objętościowe podstawniki wokół tetraedrycznego atomu fosforu nie sprzyjają ścisłemu ułożeniu cząsteczek w sieci. Pomiędzy pozycjami atomów O1 i O1' występują niewielkie luki o średnicy około 1.5 Å, co sprzyja nieporządkowi. Jednak pozycje te nie są równocenne; pozycja O1 (z większym obsadzeniem) na powierzchni Hirshfelda jest ilustrowana jako silniejszy akceptor wiązań C–H…O.



Rys.6. Powierzchnie Hirshfelda dla cząsteczek związków 2 i 3.



Rys.7. Rzut upakowania wzdłuż osi *a* cząsteczek w krysztale **2**. Kolorem pomarańczowym zaznaczone są luki.

Wnioski: Kryształy boranu fenylodi(1-fenyloetylo)fosfiny przy obniżeniu temperatury wykazują polimorficzne przejście faza stala – faza stała (przejście z układu rombowego, grupa *Pnma*, do układu jednoskośnego, grupa $P2_1/c$). Kryształy 2-[difenylofosfinoilo]-1-indanonu i 2-[difenylotiofosfinoilo]-1-indanonu wykazują izostrukturalność, krystalizując w grupie przestrzennej *Pbca*.

Literatura:

1. A.G. Dikundwar, P. Chodon, S.P. Thomas, H. Bhutani, Cryst. Growth & Design, 17 (2017) 1982.

2. I.V. Sterkhova, V.I. Smirniv, S.F. Malysheva, V.A. Kuimov, N.A. Belogorlova, J. Mol. Struct., 1197 (2019) 681.

3. N.D.D. Hill, R.T. Boere, Acta Cryst., E74 (2018) 889.

4. G.M. Sheldrick, Acta. Cryst, A46 (1990) 467.

5. G.M. Sheldrick, Acta Cryst., C71 (2015) 3.

6. M.A. Spackman, P.G. Byrom, Chem. Phys. Lett., 267 (1997) 215;

7. J.J. McKinnon, A.S. Mitchell, M.A. Spackman, Chem. Eur. J., 4 (1998) 2136.

BADANIA METALO-ORGANICZNYCH MATERIAŁÓW TYPU HKUST-1 OTRZYMANYCH METODĄ MECHANOCHEMICZNĄ ORAZ PRZY UŻYCIU ULTRADŹWIĘKÓW

A. OSTASZ, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Metodą syntezy mechanochemicznej (z kroplą rozpuszczalnika i bez) oraz sonochemiczną otrzymano 1,3,5-benzenotrikarboksylan miedzi(II). Materiały typu HKUST scharakteryzowano poprzez spektroskopię w podczerwieni, przy zastosowaniu metody osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) oraz techniką łączoną analizy termicznej TG/DSC.

Wprowadzenie: Chemia metalo-organicznych materiałów to nowa dynamicznie rozwijająca się dziedzina usytuowana pomiedzy chemia nieorganiczna, organiczna i inżynieria chemiczna. Perspektywy tego kierunku badań sa bardzo objecujące. Umożliwiają one projektowanie materiałów o ściśle określonych strukturach i właściwościach. Korzenie chemii zwiazków metalo-organicznych tkwia w chemii organicznej i w chemii koordynacyjnej. Połaczenie nieprawdopodobnie rozwiniętej: struktury porowatej, powierzchni właściwej oraz rozmieszczenia porów wzbudziło ogromne zainteresowanie wśród badaczy uniwersyteckich jak i przemysłowych. Wiąże się ogromne nadzieje z ich potencjalnym zastosowaniem w magazynowaniu i separacji gazów, katalizie, wymianie jonowej. Na obecnym etapie badań dostrzega sie również możliwość zastosowania tych materiałów w kontrolowanym podawaniu leków a właściwości luminescencyjne jakie posiadają, otwierają możliwości aplikacyjne w obrazowaniu medycznym lub jako składowe elektro-optycznych urządzeń. Materiał o nazwie HKUST-1 (Hong-Kong University of Science and Technology), Cu₃(BTC)₂ zbudowany jest z dimerów miedzi Cu₂(H₂O)₂ i kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (BTC) jako "łącznika". Posiada on kanały o średnicy ok. 0,9 nm i "luki" o ok. 0,5 nm. Charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną aż do 300°C a jego powierzchnia właściwa wynosi ok. 1378 m²/g. Komercyjnie dostępny zwiazek oparty na Cu²⁺ i BTC nosi nazwe handlowa Basolite C300 [1].

Część eksperymentalna: Związek Cu₃(BTC)₂ otrzymano w wyniku reakcji wodnego roztworu octanu miedzi(II) z kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym w stosunku molowym 3:2. Odważoną sól rozpuszczono w wodzie destylowanej natomiast kwas rozpuszczono w mieszaninie dimetyloformamidu i alkoholu etylowego. Oba sporządzone roztwory poddano działaniu ultradźwięków przez 15min w temperaturze 40 °C. Następnie zlano je i umieszczono ponownie w łaźni ultradźwiękowej na 15min w temperaturze 40 °C. Otrzymany osad odsączano oraz przemywano wodą destylowaną. Wytrącone osady suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. Związek 1,3,5-benzenotrikarboksylanu miedzi (II) otrzymano w wyniku reakcji wodnego octanu miedzi (II) z kwasem 1,3,

5-benzenotrikarboksylowym w stosunku molowym 3:2. Odważoną sól wraz z kwasem umieszczono w moździerzu i ucierano ok. 20 min (z kroplą rozpuszczalnika i bez) Utarte mieszaniny zostały przeniesione do zlewek wraz z 40 ml wody destylowanej umieszczono je na mieszadle magnetycznym i powstałe zawiesiny mieszano ok. 10-15min. Następnie osady odsączono oraz przemyto woda destylowana. Wytrącone osady suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy.

Analizę termiczną kompleksów przeprowadzono metodą TG-DSC za pomocą termowagi Setsys 16/18 firmy Setaram. Próbki o masie ok. 6 mg ogrzewano w tyglu ceramicznym do temp. 700 °C z szybkością 10°/min w przepływowej atmosferze powietrza (v=0,75 dm³/h). Widma ATR-FTIR rejestrowano w zakresie 4000-600 cm⁻¹ na spektrometrze Nicolet 6700 FTIR wyposażonym w przystawkę ATR z diamentowym kryształem.

Wyniki: Zastosowanie metod syntezy sonochemicznej oraz mechanochemicznej otrzymanie rozpuszczalnika oraz bez) pozwoliły na (z kropla 1.3. 5- benzenotrikarboksylanu Cu(II) w postaci polikrystalicznego proszku. W oparciu o widma ATR-FTIR metalo-organicznych zwiazków oraz czystego kwasu 1.3. 5-benzenotrikarboksylowego stwierdzono koordynacje jonów Cu poprzez grupy karboksvlanowe (rvs.1). Porównujac widmo kwasu 1.3.5-BTC z widmami zsyntezowanych związków zauważono, iż niezależnie od metody jaką został otrzymany związek metalo-organiczny Cu(II) zawsze pojawiają się pasma absorpcyjne wywołane drganiami asymetrycznymi i symetrycznymi grup karboksylanowych co wskazuje na deprotonację grup karboksylowych kwasu przy utworzeniu związków. W widmie związku otrzymanego pod działaniem ultradźwięków Cu1,3,5 son, pojawia się dodatkowe pasmo drgań walencyjnych grupy -CH₃ przy częstości 2933 cm⁻¹ oraz 1665 cm⁻¹ co wskazuje na obecność dimetyloformamidu w strukturze zwiazku.



Rys.1. Widmo ATR-FTIR 1,3,5-benzenotrikarboksylanu miedzi otrzymanego metodami: sonochemiczną oraz mechanochemiczną (z rozpuszczalnikiem i bez) oraz kwasu 1,3,5-BTC i BasolituC300.

Dla wszystkich zsyntezowanych związków pasma związane z drganiami pierścienia benzenowego (vC_{Ar} - C_{Ar} , βC_{Ar} - C_{Ar} , γC_{Ar} - C_{Ar}) ulegają przesunięciom w stosunku do kwasu 1,3,5-BTC (Tabela1).

Położenie pasm absorpcyjnych [cm ⁻¹]					
1,3,5-BTC	Cu1,3,5_son	Cu1,3,5_mech	Cu1,3,5_mech _EtOH	BasolitC300	Rodzaj drgań
1703		1708	1708	1704	vC=O
	2933				vCH ₃
	1636			1644	N. (COOT)
		1615	1616	1614	Vas(COO)
1606	1590	1563	1564	1550	νC_{Ar} - C_{Ar}
1453	1446	1442	1443	1444	$\beta C_{Ar}-C_{Ar}$
	1371	1363	1367		v _s (COO ⁻)
740,687	760,727	745,691	747,729	759,728	$\gamma C_{Ar} - C_{Ar}$

 Tabela 1. Wartości liczb falowych pasm absorpcyjnych w widmie ATR-FTIR kwasu oraz jego kompleksów z miedzią



Rys.2. Krzywe TG 1,3,5-benzenotrikarboksylanu miedzi otrzymanego metodami: sonochemiczną oraz mechanochemiczną (z rozpuszczalnikiem i bez) oraz BasolituC300.

Analiza krzywych TG związków Cu1,3,5 wykazała, iż już powyżej 30°C następuje ubytek masy związany z procesem dehydratacji (Cu1,3,5_mech, Cu1,3,5_mech_EtOH) oraz desolwatacji (Cu1,3,5_son), która charakteryzuje się brakiem piku na DSC, co może świadczyć o obecności luźno związanych cząsteczek DMF w strukturze. Dalsze ogrzewanie powyżej temperatur 230 °C (Cu1,3,5 son) oraz 280°C (Cu1,3,5_mech, Cu1,3,5_mech_EtOH) prowadzi do rozkładu, z jednoczesnym utlenianiem liganda organicznego, co znajduje odzwierciedlenie w postaci intensywnego piku egzotermicznego na krzywej DSC. Powyżej 400 °C tworzy się tlenek miedzi (II) CuO, który jest końcowym, stałym produktem rozkładu kompleksów.

Wnioski: Zastosowanie syntezy mechanochemicznej (z kroplą rozpuszczalnika i bez) oraz sonochemiczną pozwoliło na otrzymanie 1,3,5-benzenotrikarboksylanu miedzi (II) w postaci polikrystalicznego proszku. Użycie ultradźwięków pozwoliło na otrzymanie metalo-organicznego związku czystego fazowo oraz na znaczne skrócenie czasu syntezy. Brak pasma drgań walencyjnych grupy vC=O w widmie ATR Cu1,3,5_son potwierdza deprotonację wszystkich trzech grup karboksylowych. Stałym produktem końcowym rozkładu wszystkich metalo-organicznych związków opartych na jonach Cu²⁺ i BTC jest tlenek miedzi (II).

Literatura:

1. P.W. Dunne, E. Lesterand, R.I. Walton, React. Chem. Eng., 1 (2016) 352.

2. P. Schafer, F. Kapteijn, M.A. van der Veen, K.F. Domke, Cryst. Growth Des., 17 (2017) 5603.

ADDUKTY MOLEKULARNE 2-AMINO-4,6-DIMETYLOPIRYDYNY I AROMATYCZNYCH KWASÓW MONOTIOOCTOWYCH

J. SIENKIEWICZ-GROMIUK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Reakcja 2-amino-4,6-dimetylopirydyny z poszczególnymi jednostkami kwasowvmi. ti. kwasem (fenvlotio)octowym oraz (benzvlotio)octowym doprowadziła do otrzymania nowych organicznych soli molekularnych o stechiometrii 1:1 jako produktów przeniesienia protonu między kwasami a pochodną pirydyny. Monokryształy soli zostały wyhodowane w oparciu o proces ko-krystalizacji realizowany na drodze powolnego odparowywania rozpuszczalnika z roztworu w temperaturze pokojowej. Struktury nowych związków wyznaczono przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (SC XRD). Charakterystyki termiczne próbek wykonano w oparciu o technike TG-DSC, natomiast do identyfikacji grup funkcyjnych obecnych w zsyntezowanych materiałach zastosowano spektroskopie podczerwieni. (Fenylotio)octan 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowy w (1)jednoskośnej krystalizuje w grupie $P2_{1}/c$, natomiast w przypadku (benzylotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego (2) obserwowana jest struktura trójskośna P-1. Transfery protonu z ko-formera monotiooctowego do zasady pirydynowej potwierdzają także zarejestrowane widma IR zsyntezowanych produktów. Brak cząsteczek rozpuszczalnika w strukturach potwierdza przebieg krzywych TG. Krzywe DSC wskazują odmienne temperatury topnienia adduktów w porównaniu z samodzielnymi ko-formerami.

Wprowadzenie: Projektowanie i synteza różnorodnych form krystalicznych (kokryształy, sole, solwaty, hydraty) cieszy się ogromnym zainteresowaniem świata nauki, ze wzgledu na ich różnorodne funkcionalne zastosowania w różnych dziedzinach nauki i przemysłu (analiza materiałowa, chemia organiczna, biologia, farmacja) [1]. Pośród wielu grup zwiazków organicznych stosowanych w inżynierii krystalicznej powszechnie stosowanvmi komponentami budulcowvmi sa aromatyczne kwasy karboksylowe oraz różne klasy związków N-heterocyklicznych. Szerokie wykorzystanie tych grup zwiazków organicznych wynika z wysokiej ich zdolności do tworzenia rozbudowanych struktur poprzez kierunkowe siły niekowalencyjne, tj. wiązania wodorowe, oddziaływania stakingowe układów aromatycznych oraz sił van der Waalsa [2]. Wiązanie wodorowe odgrywa najważniejszą rolę w organizacji cząsteczek w ciele stałym, dzięki czemu jest ono intensywnie wykorzystywanym narzędziem w syntezie supramolekularnej nowych materiałów krystalicznych. Wiązania wodorowe determinują struktury kryształów molekularnych poprzez zapewnienie odpowiedniej siły wiązania, kierunkowości, czy ułatwionej zdolności ich generowania się w odpowiednich rozpuszczalnikach [3]. Przewaga stosowania kwasów karboksylowych jako współ-składników ma związek z ułatwioną samodzielną asocjącją z wytworzonymi homosyntonami supramolekularnymi z tych samych uzupełniających sie grup funkcyjnych. Co

więcej, aromatyczne kwasy karboksylowe tworzą również trwałe supramolekularne heterosyntony z różnymi, ale uzupełniającymi się grupami funkcyjnymi (np. aromatyczny azot). Supramolekularny synton służy jako szkielet struktury krystalicznej, zapewniając koncepcyjnie spójny opis całej struktury. Pochodne pirydyny cechują się także wysoką zdolnością do tworzenia trwałych struktur przy użyciu wiązań wodorowych, ze względu na łatwość przyciągania protonu wodoru z grupy karboksylowej do azotu rdzenia, pełniąc tym samym funkcję akceptora wiązania wodorowego [4].

Część eksperymentalna: Reagenty zastosowane w procesie współ-krystalizacji pochodzą ze źródła komercyjnego, za wyjątkiem kwasu (benzylotio)octowego, którego monokryształy otrzymano poprzez re-krystalizację polikrystalicznego produktu z metanolu [5]. Oba addukty uzyskano w reakcji metanolowego roztworu 2-amino-4,6-dimetylopirydyny z metanolowym roztworem odpowiedniej pochodnej monotiooctowej z zachowaniem stechiometrycznej proporcji 1:1 (rys.1). Połączone roztwory obu składowych poddano ko-krystalizacji poprzez samoistne odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Monokryształy poszczególnych soli zebrano po kilku dniach.



Rys.1. Schemat syntezy (fenylotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego (1) i (benzylotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego (2).

Widma w podczerwieni zarejestrowano w zakresie 4000-400 cm⁻¹ stosując technikę pastylkowania z KBr na spektrometrze Carl Zeiss SPECORD M80.

Zachowanie termiczne komponentów oraz soli zbadano na aparacie Setsys 16/18 (Setaram) z jednoczesną rejestracją krzywych TG, DTG i DSC. Odważki związków (7-8mg) ogrzewano w zakresie 30-800 °C z prędkością ogrzewania 10 °C/min w dynamicznej atmosferze powietrza.

Pomiary krystalograficzne wykonano na dyfraktometrze Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire2 ze źródłem promieniowania MoK_{α}. Dane zostały zebrane w temperaturze 295(2) K stosując technikę skanowania ω z kątową rozdzielczością skanowania 1.0°. Pakiet programowy CRYSALIS Pro [6] został użyty do zebrania danych, udokładnienia komórek oraz redukcji danych. Struktury zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi za pomocą programu SHELXS-86 [7] i udokładnione pełno-macierzową metodą najmniejszych kwadratów (F²) zaimplementowaną w programie SHELXL-2018/3 [8]. Wszystkie atomy niewodorowe zostały udokładnione za pomocą anizotropowych parametrów przesunięcia. Wszystkie atomy H znalezione zostały w oparciu o różnicowe mapy Fouriera, a następnie udokładnione parametrami przesunięcia izotropowego.

Wyniki: Ko-krystalizacja 2-amino-4,6-dimetylopirydyny z kwasem (fenylotio)octowym i (benzylotio)octowym pozwoliła otrzymać organiczne sole o wzorach $[(C_7H_{11}N_2^+)\cdot(C_8H_7O_2S^-)]$ (1) oraz $[(C_7H_{11}N_2^+)\cdot(C_9H_9O_2S^-)]$ (2) krystalizujące odpowiednio w grupie jednoskośnej P2₁/c oraz trójskośnej P-1. Jednostka asymetryczna obu adduktów zawiera jeden kation 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowy oraz po jednym anionie (fenylotio)octanowym bądź (benzylotio)octanowym (rys.2). Cząsteczki komponentów powiązane są ze sobą poprzez silne wiązania wodorowe typu N–H···O tworząc supramolekularne heterosyntony o notacji R₂² (8).



Rys.2. Jednostki asymetryczne adduktów molekularnych z uwzględnieniem wiązań wodorowych łączących cząsteczki ko-formerów.

Termogramy DSC reagentów oraz soli 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowych określają stabilność termiczną, czystość oraz temperatury topnienia badanych materiałów. Krzywe DSC wskazują, że temperatury topnienia obu soli są wyższe (sól 1: 120 °C; sól 2: 105 °C) od temperatur topnienia zarówno wolnych kwasów (kwas 1: ~65 °C; kwas 2: ~64 °C) jak też 2-amino-4.6-dimetylopirydyny (~70 °C). Stabilność termiczna (fenylotio)octanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego jest nieznacznie wyższa niż (benzylo)tiooctanu 2-amino-4,6-dimetylopirydyniowego. Widma IR zostały zarejestrowane dla samodzielnych ko-formerów oraz adduktów potwierdzenia przeniesienia protonu karboksylowego celem do rdzenia IR soli nie obserwuje się pirydynowego zasady (rys.3). W widmach charakterystycznych silnych pasm drgań rozciągających C=O, które z kolei występują w widmach wolnych ko-formerów kwasowych przy częstości 1708 cm⁻¹ kwasu (fenylotio)octowego oraz 1697 cm⁻¹ [9] dla komponentu dla (benzylotio)octowego. O deprotonacji grupy karboksylowej obu składowych kwasowych do postaci -COO⁻ świadczy także obecność pasm absorpcyjnych drgań rozciagających asymetrycznych i symetrycznych umiejscowionych odpowiednio przy 1672 i 1388 cm⁻¹ (1) oraz 1664 i 1388 cm⁻¹ (2).



Rys.3. Widma IR adduktów 1 (A) i 2 (B) wraz z profilami IR wolnych ko-formerów.

Wnioski: Sole uzyskane w wyniku przeniesienia protonu zostały wyizolowane w formie monokrystalicznej i scharakteryzowane przy zastosowaniu różnych technik badawczych. Badania strukturalne oraz spektralne w podczerwieni jasno wskazują na tworzenie się soli z wytworzeniem silnych wiązań wodorowych pomiędzy jednostką 2-amino-4,6-dimetylopirydyniową a fenylotiooctanową bądź benzylotiooctanową. Analiza termiczna wykonana dla adduktów wskazuje na stabilność termiczną dochodzącą do 135 °C (1) albo 125 °C (2).

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach grantu nr 2019/03/X/ST5/01502.

Literatura:

1. D. Das, S. Roy, K. Biradha, New J. Chem., 42 (2018) 19953.

2. M. Sangeetha, R. Mathammal, J. Mol. Struct., 1143 (2017) 192.

3. C.B. Aakeröy, S. Sinha, Co-crystals: preparation, charakterization and applications, The Royal Society of Chemistry, London 2018.

4. K. Singaravelan, A. Chandramohan, G. Raja, M. Dhandapani, P. Muthuraja, M.V. Enoch, J. Mol. Struct., 1178 (2019) 692.

5. J. Sienkiewicz-Gromiuk, B. Tarasiuk, L. Mazur, J. Mol. Struct., 1110 (2016) 65.

6. CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd., Yarnton, Oxfordshire, UK, 2014.

- 7. G.M. Sheldrick, Acta Cryst., A64 (2008) 112.
- 8. G.M. Sheldrick, Acta Cryst., C71 (2015) 3.

9. J. Sienkiewicz-Gromiuk, Spectrochim. Acta A, 189 (2018) 116.

CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA SZKIELETÓW METALO-ORGANICZNYCH NA BAZIE JONÓW Ln(III) I KWASU PIRAZOLO-3,5-DIKARBOKSYLOWEGO

D. VLASYUK, R. ŁYSZCZEK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było zbadania możliwości oraz sposobu koordynacji całego szeregu jonów lantanowców(III) z kwasem pirazolo-3,5-dikarboksylowym. Reakcje kompleksowania prowadzono w warunkach hydrotermalnych. Do charakterystyki sposobu koordynacji oraz składu otrzymanych kompleksów zastosowano metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz rentgenowską analizą proszkową (XRD).

Wprowadzenie: Lantanowce (Ln) to szereg 15 pierwiastków od lantanu (57) do lutetu (71), które sa również określane mianem pierwiastków 4f-elektronowych. Analizując związki kompleksowe lantanowców można zauważyć, że wykazują one zmienne liczby koordynacyjne (od 3 do 12), którym odpowiadają różne wielościany koordynacyjne. Liczby koordynacyjne w kompleksach lantanowców, w dużej mierze zależą od struktury przestrzennej ligandów i poprzez odpowiedni dobór liganda można do pewnego stopnia zaprojektować strukturę kompleksu. Analiza struktur krystalicznych związków kompleksowych przeprowadzona na 1389 związków w latach 1935-1995 ujawnia, że najczęściej obserwowanymi liczbami koordynacyjnymi w kompleksach są 8 i 9 [1]. Wielowymiarowe polimery koordynacyjne, zwane także szkieletami metalo-organicznymi (MOF) są zbudowane z jonów metali i nieorganicznych lub organicznych ligandów mostkujących (wielopozycyjnych). Takie materiały znajdują głównie zastosowania do separacji, oczyszczania i magazynowaniu gazów. Różnorodne jony metali stosowane jako węzły nadają im niezwykłe właściwości fizykochemiczne, które są przydatne w projektowaniu magnesów molekularnych, czujników analitycznych i nieliniowych materiałów optycznych lub materiałów do konwersji energii. W tym kontekście lantanowce sa szczególnie interesujace, ponieważ sa szeregiem pierwiastków o podobnych właściwościach chemicznych i promieniach jonowych, ale znacznie różnia się pod względem właściwości magnetycznych i optycznych [2]. Do syntezy polimerów koordynacyjnych z całą serią lantanowców Ln(III) został wybrany popularny ligand na bazie kwasu pirazolo-3,5-dikarboksylowego. W strukturze kwasu występuje 6 atomów (4 atomy tlenu oraz 2 atomy azotu), które potencjalnie mogą koordynować centra metaliczne. Obecność grup karboksylanowych umożliwia tworzenie polimerycznych struktur. Celem pracy było określenie wpływu liczby atomowej lantanowca na strukturę polimeru koordynacyjnego i sposób koordynacji jonów Ln(III) przez wybrany ligand.

Część eksperymentalna: Synteza hydrotermalna kompleksów składała się z dwóch etapów. Pierwszy etap polegał na deprotonacji kwasu H₂pdca za pomocą 0,2 M roztworu NaOH. W drugim etapie przeprowadzono reakcje syntezy związków

kompleksowych poprzez zmieszaniu roztworów wodnych $Ln(NO_3)_3$ (1 mmol, 20 ml) gdzie Ln=La(III)-Lu(III) (oprócz Pm(III)) z solą sodową kwasu H₂pdca (1,5 mmola, 25ml). pH mieszanin reakcyjnych wynosiło 4,5-5. Otrzymane mieszaniny zostały umieszczone w naczyniach teflonowych i zamknięte w stalowych autoklawach. Dla osiągnięcia warunków hydrotermalnych, syntezy były prowadzone w temperaturze 120 °C przez 72 godziny. Otrzymane zawiesiny przesączono i przemyto wodą destylowaną. Widma (ATR-FTIR) kwasu i otrzymanych związków zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z przystawką diamentową w zakresie 4000-600 cm⁻¹. Dyfraktogramy proszkowe wykonano na dyfraktometrze proszkowym Empyrean firmy PANalytical.

Wyniki: Dla potwierdzenia reakcji kompleksowania jonów metali Ln(III) przez użyty ligand zarejestrowano widma ATR-FTIR otrzymanych związków o ogólnym wzorze LnHpdca. W wyniku analizy otrzymanych widm w podczerwiemi zaobserwowano, że w zsyntezowanych kompleksach nastąpiła deprotonacja grup karboksylowych co potwierdza powstanie szerokich pasm absorpycjnych przy liczbach falowych (1588-1574) cm⁻¹ oraz (1361-1350) cm⁻¹ pochodzących od drgań rozciągających asymetrycznych $v_{as}(COO)$ i symetrycznych $v_{s}(COO)$ grup karboksylanowych (rys. 1).



Rys.1. Zestawienie widm w podczerwieni kompleksów LnHpdca.

Atomy tlenu grup karboksylanowych biorą główny udział w koordynacji jonów Ln(III). O obecności wody w otrzymanych kompleksach świadczy szerokie pasmo w zakresie 3500-2400 cm⁻¹ pochodzące od drgań grup v(OH). Dla sprawdzenia sposobów koordynacji oraz podobieństwa strukturalnego otrzymanych kompleksów, zarejestrowano również ich dyfraktogramy proszkowe (XRD). Na podstawie położenia refleksów w otrzymanych dyfraktogramach proszkowych a także analizie widm w podczerwieni, otrzymane kompleksy lantanowców(III) podzielono ze

względu na strukturę na 5 grup (rys.1): **I grupa** (LaHpdca oraz CeHpdca) – kompleksy o różnorodnej strukturze; **II grupa** (PrHpdca i NdHpdca) – kompleksy izostrukturalne; **III grupa** (SmHpdca i GdHpdca) – kompleksy izostrukturalne; **IV grupa** (LnHpdca, gdzie Ln=Eu, Tb, Dy, Ho, Er) – kompleksy izostrukturalne; **V grupa** (TmHpdca, YbHpdca i LuHpdca) – kompleksy izostrukturalne. Obserwowane refleksy na dyfraktogramach związków w każdej z grup (za wyjątkiem grupy I) charakteryzują się zbliżoną intensywnością i położeniem, co potwierdza powstanie podobnych faz krystalicznych i analogicznej koordynacji centr metalicznych przez ligand pirazolo-3,5-dikarboksylanowy (rys.2).



Rys.2. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych kompleksów LnHpdca.

Na podstawie porównania dyfraktogramów proszkowych eksperymentalnych oraz wygenerowanych z danych dyfraktometrycznych znanych struktur krystalicznych jonów Ln(III) z tym ligandem, określono sposoby koordynacji jonów Ln(III) w zsyntezowanych kompleksach (rys.3). Otrzymane związki mają formę polimerów koordynacyjnych, w których ze względu na strukturę liganda organicznego może występować kilka sposobów koordynacji centr metalicznych. Rodzaj koordynacji występującej pomiędzy jonami Ln(III) a ligandem zależy od liczby atomowej lantanowca, geometrii cząsteczki kwasu a także liczby cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej [3]. Analiza danych dyfrakcyjnych wykazuje, że kompleksy z grupy IV wykazują koordynację typu a) i b) znanego kompleksu terbu(III) z tym kwasem, podczas gdy sposoby koordynacji c), d) i e) występują w grupię II i odpowiadają znanej strukturze tego ligandu z jonami neodymu(III). Jak można zauważyć z rys.3, koordynacja jonów Ln(III) następuje przez atomy tlenu grup karboksylanowych o różnym charakterze oraz atomy azotu pierścienia pirazolowego [4].



Rys. 3. Różne sposoby koordynacji centr metalicznych z ligandem pirazolo-3,5-dikarboksylanowym: a) i b) TbHpdca; c),d) i e) NdHpdca.

Wnioski: W wyniku syntezy hydrotermalnej otrzymano cała serie polikrystalicznych polimerów koordynacyjnych, w których ze wzrotem liczby atomowej jonu Ln(III) występuja odmienne sposoby koordynacji o czym świadcza podobieństwa widm FTIR oraz XRD w umownie podzielonych grupach. Wspólna cecha strukturalna tych zwiazków jest fakt, że koordynacja jonów Ln(III) zachodzi poprzez grupy karboksylanowe, a obecność cząsteczek wody w strukturach związków wskazuje że są one hydratami. Na podstawie wyraźnych refleksów na dyfraktogramach proszkowych można wnioskować, że otrzymane kompleksy sa czyste fazowo i posiadają wysoki stopień krystaliczności.

Literatura:

1. J.C. G. Bünzli, J. Coord. Chem., 67 (2014) 3706.

2. Ch. Janiak, J. K. Vieth, MOFs, New J. Chem., 34 (2010) 2366.

3. J. Xia, B. Zhao, H.S. Wang, W. Shi, Y. Ma, H.B. Song, P. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, Inorg. Chem., 46 (2007) 3450.

4. C. Nancy, P. Long , X.Y. Huang, J. Li, Acta Cryst. C56, (2000) 1124.

ANALIZA WIDM TG-FT/IR GAZOWYCH PRODUKTÓW ROZKŁADU TERMICZNEGO 1H-3,5-PIRAZOLODIKARBOKSYLANÓW WYBRANYCH LANTANOWCÓW(III)

D. VLASYUK, R. ŁYSZCZEK, H. GŁUCHOWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy była analiza stabilności termicznej i strukturalnej polimerów koordynacyjnych kwasu 1H-pirazolo-3,5-dikarboksylowego z wybranymi jonami lantanowców(III) tj. Eu(III) oraz Tb(III). Syntezy kompleksów prowadzono w warunkach solwotermalnych z wykorzystaniem rozpuszczalnika organicznego N,N'-dimetyloformamidu (DMF) oraz wody (H₂O). Do analizy składu związków, trwałości termicznej oraz mechanizmu degradacji kompleksów obejmującego identyfikację produktów gazowych rozkładu termicznego zastosowano spektroskopię w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz technikę sprzężoną TG-FTIR.

Wprowadzenie: Metody analizy termicznej dostarczają informacji o zachowaniu się próbki pod wpływem zmieniającej się w sposób określony temperatury. Zauważa się obecnie tendencję do uzupełnienia/łączenia metod analizy termicznej z innymi technikami analitycznymi w celu uzyskania dodatkowej wiedzy o mechanizmie rozkładu badanej próbki w tym również identyfikację produktów gazowych [1]. Połączenie metody termograwimetrycznej ze spektroskopią w podczerwieni (z transformacją Fouriera) TG-FTIR pozwala na uzyskanie informacji na temat procesu rozkładu badanej substancji, niemożliwych do określenia tylko na podstawie krzywej TG. Analizator termograwimetryczny (TGA) w połączeniu z spektrometrem podczerwieni (TG-IR) jest najczęściej spotykanym rodzajem systemu analizy wydzielanych gazów (EGA). Podczas ogrzewania próbki w systemie TGA, z próbki są uwalniane lotne substancje albo lotne produkty rozkładu (rys.1).



Rys.1. Analiza widma FTIR w trakcie analizy TG.

Powstałe gazy są następnie przenoszone do celi pomiarowej IR, gdzie następuje ich rejestracja poprzez absorpcję promieniowania. Technika TG-FTIR jest najbardziej przydatna, w przypadku, gdy w wydzielających się gazach znajdują się cząsteczki o niewielkich rozmiarach, takie jak woda, tlenki węgla, amoniak, metan lub popularne rozpuszczalniki o charakterystycznych widmach IR [1].

Część eksperymentalna: Związki kompleksowe (1H-pirazalo-3,5-dikarboksylany lantanowców Eu(III) i Tb(III)) zostały zsyntezowane metodą solwotermalną, z wykorzystaniem dwóch różnych rozpuszczalników. Odpowiednie odważki chlorków Eu(III) (0,2585 g) i Tb(III) (0,2655g) zostały rozpuszczone w 20 ml wody destylowanej, a następnie zmieszane z roztworem soli sodowej kwasu (0,3 g rozpuszczone w 25 ml wody). Powstałe mieszaniny reakcyjne umieszczono w teflonowych naczyniach a następnie w stalowych autoklawach, które ogrzewano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120 °C w czasie 120 h. Następne syntezy przeprowadzono w analogiczny sposób z tą różnicą, że jako rozpuszczalnik zastosowano DMF. Widma ATR-FTIR otrzymanych związków zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 z przystawką diamentową w zakresie 4000-600 cm⁻¹. Termogramy zarejestrowano na analizatorze termicznym Q5000 firmy TA Instruments, ogrzewając próbki o masie 20-30 mg w przepływowej atmosferze azotu z szybkością grzania 20°/min. Produkty gazowe zarejestrowano na sprzężonym z termowaga spektrofotometrze Nicolet 6700.

Wyniki: Przykładowe krzywe TG otrzymanych kompleksów Tb(III) z kwasem 1Hpirazalo-3,5-dikarboksylowym otrzymane ze środowiska wodnego oraz DMF, zaprezentowano na rys. 2.



Rys.2. Krzywe termograwimetryczne TbPDCA i TbPDCA(DMF) zarejestrowane w atmosferze azotu.

Jak wynika z przebiegu krzywych, kompleks TbPDCA charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną (ok. 100 °C) w porównaniu do kompleksu TbPDCA(DMF), który jest trwały do temperatury ok. 50 °C. Następnie mają miejsce ubytki mas związane z usuwaniem cząsteczek rozpuszczalnika. Powyżej 200 °C zachodzi rozkład zdesolwatowanych form kompleksów, któremu towarzyszy wydzielanie różnych produktów gazowych. Widma FTIR powstałych lotnych związków charakteryzujących się najwyższą intensywnością przedstawiono na rys.3. W Tabeli 1 umieszczono wartości liczb falowych, przy których występują pasma

charakterystyczne dla danego produktu gazowego wydzielanego w określonych przedziałach czasowych (temperaturowych).



Rys. 3. Widma FTIR dla produktów gazowych w różnych zakresach czasowych.

 Tabela 1. Charakterystyka widm FTIR produktów gazowych rozkładu termicznego zsyntezowanych kompleksów.

Produkt gazowy	Typ drgań	Zakres (cm ⁻¹)	Czas wydzielania (min)
H ₂ O	ν (OH)	4000-3000	2-14
		2000-1300	
CO ₂	ν (O=C=O), δ (O=C=O),	2360-2300, 699	12-34
DMF	v(C=O)	2300-2400	7,5-20,5
	$v_{s}(CH_{3})$ i $v_{as}(CH_{3})$	2950 i 2850	
	δ (NCH), δ_a (NC'+NC'')	1380, 1250	
	ρC'H3 +vCN	1090	

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości

HCN	v(C≡N)	3400-3200	21-30
N_2H_4	$v_s(NH_2) i v_{as}(NH_2)$	3350 i 3195	21-30
(Hydrazyna)	$\delta(NH_2)$ i w(NH ₂)	1630 i 1304	
	v(N-N)	970	

Otrzymane widma lotnych produktów rozkładu zostały porównane z widmami referencyjnymi z bazy danych Omnic (rys.4).



Rys.4. Porównanie widm eksperymentalnych z bazą danych: a) widmo H₂O, b) widmo CO₂.

Wnioski: Analiza widm TG-FT/IR pozwoliła określić rodzaj rozpuszczalników obecnych w strukturze kompleksów oraz mechanizm ich rozkładu termicznego. Wykazano, iż cząsteczki zastosowanych rozpuszczalników wbudowały się w strukturę zsyntezowanych kompleksów. W przypadku związków otrzymanych ze środowiska DMF, również cząsteczki wody są obecne w kompleksach. Prawdopodobnych ich źródłem pochodzenia są zastosowane w syntezie hydraty chlorków lantanowców. Dalsze ogrzewanie związków powodowało rozerwanie wiązań pomiędzy atomami lantanowca a karboksylanowymi atomami tlenu, co wiązało się z wydzielaniem ditlenku węgla. W jeszcze wyższej temperaturze zachodziło uwalnianie HCN i N_2H_4 jako gazowych produktów rozkładu pierścienia pirazolowego.

Literatura:

1. J. Pielichowski, K. Pelichowski, Zastosowanie analizy termicznej w połączeniu z innymi metodami badawczymi, Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1996.

WYKORZYSTANIE METOD SPRZĘŻONYCH TG/FT-IR W ANALIZIE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH TYPU MOF

R. ŁYSZCZEK, E. BABUT, H. GŁUCHOWSKA, D. VLASYUK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Praca dotyczy charakterystyki spektroskopowej i termicznej szkieletów metalo-organicznych na bazie jonów Zn(II) i kwasu 4,4²-bifenylodikarboksylowego zsyntezowanych metodą sonochemiczną. Przeprowadzono analizę widm ATR/FT-IR otrzymanych kompleksów oraz analizę termiczną metodami TG-DSC and TG/FT-IR w atmosferze powietrza i azotu. Zidentyfikowano lotne produkty rozkładu kompleksów, które pozwoliły na zdefiniowanie rozpuszczalników obecnych w strukturze związków jak też produkty rozkładu związków a atmosferze gazu obojętnego.

metalo-organiczne (MOFs, Wprowadzenie: Szkielety ang. *metal-organic* frameworks) należa do grupy związków kompleksowych charakteryzujących się polimeryczna strukturą. Związki te traktowane jako połączenia koordynacyjne nieorganiczno-organicznych bloków budulcowych ciesza się bardzo dużym zainteresowaniem ze względu na szerokie spektrum właściwości funkcjonalnych, które sa wykorzystywane w wielu obszarach nauki i przemysłu. Związki kompleksowe o charakterze MOF bardzo czesto charakteryzuja się rozbudowanymi powierzchniami właściwymi jako efekt obecności sieci kanałów o zdefiniowanych rozmiarach i charakterze chemicznym. Cechy te sprawiają, że MOF-y są szeroko badane jako nowej generacji materiały do separacji i magazynowania gazów min. wodoru, ditlenku wegla. Innymi kierunkami wykorzystania tych związków jest analiza chemiczna, farmacja oraz ochrona środowiska. Zarówno struktura jak też właściwości fizykochemiczne tych zwiazków moga być zaprojektowane poprzez odpowiedni dobór centr metalicznych i łączników. MOF-y na bazie jonów lantanowców(III) bardzo czesto wykazuja właściwości luminescencvine i magnetyczne. Z kolei szkielety metalo-organiczne zawierające jony metali przejściowych są badane jako katalizatory heterogeniczne [1-3]. W ostatnich latach, można zauważyć wykorzystanie związków typu MOF, w wieloskładnikowych materiałach hybrydowych. Dodatek tych zwiazków do matryc charakteryzujących się wysoką stabilnością chemiczną, termiczną i mechaniczną zwiększa spektrum możliwości aplikacyjnych tych materiałów. MOF-y coraz cześciej sa stosowane jako prekursory materiałów nieorganicznych o specyficznej morfologii i powierzchni właściwej [4]. Szkielety metalo-organiczne na bazie jonów cynku oraz kwasów dikarboksylowych wywodzacych się z kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego należą do najpopularniejszych związków w kategorii wielowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Kompleksy te otrzymuje się w oparciu o koncepcję syntezy retikularnej, w której wykorzystuje się te same wtórne jednostki budulcowe zawierające centra metaliczne oraz ligandy będące wydłużonymi analogami kwasu tereftalowego. Do najpopularniejszych MOF-ów z tej grupy należa MOF-5, IRMOF-10 oraz MOF-177 [5].

Celem badań badań było wykorzystanie metod sprzeżonych TG/FT-IR do badania szkieletów metalo-organicznych opartych o jony Zn(II) oraz ligand wywodzacy się z kwasu 4,4'-bifenylodikarboksylowego (H₂BDC), które zostały zsyntezowane metoda sonochemiczna. Materiały o potencialnych właściwościach aplikacyjnych powinny charakteryzować się wysoką stabilnością termiczną dlatego też wiedza na temat ich zachowania w czasie kontrolowanego ogrzewania jest niezbędna do ich pełnej charakterystyki. Sprzężenie termoanalizatora TGA ze spektrometrem w podczerwieni FT-IR umożliwia jednoczesną analizę zmiany masy (które maja miejsce w trakcie ogrzewania badanej substancji) oraz detekcje wydzielanych gazów powstających z rozkładu analizowanej substancji poprzez rejestrację ich widm w podczerwieni. Rejestracja sygnału Gramm-Schmidta pozwala określić intensywność wydzielanych gazów w trakcie ogrzewania próbki jak również czas (temperature), w której następuje ich emisja. Uzyskane zbiorcze widma FT-IR rejestrowane w sposób ciągły w czasie ogrzewania analizowanej substancji, doskonale wzbogacaja wiedze dotyczaca trwałości termicznej zwiazku, rodzaju czasteczek rozpuszczalnika obecnego w strukturze kompleksu jak również mechanizmu rozkładu zdesolwatowanej formy związku.

Cześć eksperymentalna: Roztwory wodne octanu cynku (25 ml, 2 mmol) oraz soli amonowej kwasu 4,4'-bifenylodikarboksylowego (25 ml, 2 mmol) aktywowano w łaźni ultradźwiękowej w czasie 10 min w temperaturze 40 °C. Po tym czasie roztwory wymieszano i otrzymaną zawiesinę ogrzewano na łaźni ultradźwiękowej przez kolejne 10 min w temperaturze 50 °C. Otrzymany osad przesączono, przemyto wodą destylowaną celem usunięcia jonów amonowych i zostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej. Analogicznie postępowano w przypadku kompleksu cynku otrzymywanego z roztworu DMF-u. Przy czym kwas H2BDC rozpuszczono w N.N'-dimetyloformamidzie, który potraktowano również jako czynnik deprotonujący. Widma ATR/FT-IR zsyntezowanych kompleksów zarejestrowano na spektrometrze Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific z diamentowa przystawka SmartiTR. Widma zarejestrowano w zakresie 4000-600 cm⁻¹. Analize termiczna kompleksów przeprowadzono na termoanalizatorze Q5000 firmy TA sprzężonej ze spektrofotometrem Nicolet 67000. Linia transferowa była grzana do 240°C podczas gdy cela pomiarowa spektrometru była grzana do 250 °C. Próbki o masie ok. 30 mg ogrzewano w otwartym tyglu platynowym od temperatury pokojowej do 700 °C z szybkością ogrzewania 20°min⁻¹ w przepływowej atmosferze azotu. Identyfikacje pasm na widmach gazowych produktów przeprowadzono w oparciu o program Omnic®Specta firmy Thermo Scientific.

Wyniki: W wyniku syntezy sonochemicznej otrzymano kompleksy jonów Zn(II) z kwasem 4,4'-bifenylodikarboksylowym o składzie: ZnBTC·2H₂O oraz Zn-BTC/DMF w formie polikrystalicznych proszków. Analiza widm w podczerwieni wykonana techniką ATR, wskazuje iż zaszedł proces kompleksowania jonów Zn(II) przez stosowany łącznik organiczny. Widmo kompleksu ZnBTC·2H₂O charakteryzuje się obecnością szerokiego pasma w zakresie 3600-2900 cm⁻¹ pochodzącego od drgań rozciągających v(OH) z cząsteczek wody występujących w strukturze związku. Intensywność i kształt tego pasma sugeruje udział cząsteczek wody w wiązaniach wodorowych. Ponadto widmo kompleksu wykazuje pasmo przy
1620 cm⁻¹, które przypisano drganiom deformacyjnym β (OH) z czasteczek wody skoordynowanej z atomami centralnymi. Obecność bardzo intensywnych pasm przy liczbach falowych 1526 cm⁻¹ oraz 1410 cm⁻¹ związana jest z drganiami rozciagającymi asymetrycznymi i symetrycznymi grup COO. Jednocześnie pasma te potwierdzają deprotonację obydwu grup COOH z cząsteczki kwasu. Od drgań charakterystycznych dla pierścienia aromatyczngo $v(C_{Ar}C_{Ar})$ pochodzą pasma przy 1574 oraz 1495 cm⁻¹. Z kolei drgania zginające (w płaszczyźnie) tych ugrupowań obserwuje się przy 1129 oraz 1005 cm⁻¹. Natomiast pasma przy liczbach falowych 852, 754 cm⁻¹ oraz te w zakresie 681-635 cm⁻¹ pochodza od drgań deformacyjnych poza płaszczyzną CArH. W przypadku kompleksu Zn4O(BTC)3·3,8DMF, jego widmo w podczerwieni wykazuje pasmo z maksimum przy 2923 cm⁻¹, które pochodzi od drgań rozciągających v(CH) z grup metylowych z cząsteczek DMF-u. Obecność N,N'-dimetyloformamidu w strukturze kompleksu potwierdzają także pasma przy 1654 oraz 1652 cm⁻¹, które związane są z drganiami v(CO) z rozpuszczalnika. Drgania asymetryczne i symetryczne rozciagające grup karboksylanowych występują odpowiednio przy 1543 oraz 1397 cm⁻¹. Pozostałe pasma przypisane zostały analogicznie jak w kompleksie ZnBTC·2H₂O.

Na podstawie wyników analizy termicznej ustalono wzór kompleksu otrzymanego z roztworu wodnego jako ZnBTC·2H₂O. Kompleks jest trwały do temperatury 80 °C a dalsze ogrzewane prowadzi do dwuetapowego procesu dehydratacji w zakresach temperatury 81-122 i 123-174 °C. Ubytki masy obserwowane w tych temperaturach tj. 5,42 i 4,66% odpowiadają ubytkowi jednej czasteczki wody w każdym etapie. Procesom dehydratacji towarzysza efekty endotermiczne z maksimami efektów w temperaturze 116 i 167 °C. Bezwodna forma związku jest stabilna do 392 °C. Dalsze ogrzewanie związku jest procesem egzotermicznym związanym ze spalaniem liganda organicznego. Końcowym produktem kontrolowanego ogrzewania kompleksu w powietrzu jest ZnO powstający w temperaturze 560 °C. Kompleks Zn₄O(BTC)₃·3,8DMF jest stabilny termicznie do 50 °C a następnie obserwuje sie ubytek masy równy 20,18%, który pochodzi od usuwanych czasteczek rozpuszczalnika. Zdesolwatowana forma związku wykazuje stabilność w wąskim przedziale temperatury 300-320°C. W wyższej temperaturze zachodzi egzotermiczna degradacja zwiazku i utworzenie w 517°C tlenku cynku.

Analiza TG/FT-IR produktów gazowych rozkładu kompleksu ZnBTC·2H₂O potwierdza zarówno obecność wody w strukturze kompleksu jak też dwuetapowy proces dehydratacji (Rys. 1a). W zakresach liczb falowych 4000-3500 cm⁻¹ oraz 1800-1300 cm⁻¹ występują charakterystyczne pasma związane z drganiami rozciągającymi i deformacyjnymi od cząsteczek wody, która wydziela się od 5 do 10 min trwania analizy (ok. 90-200°C). Trwałość zdehydratowanego związku jest potwierdzona brakiem wydzielanych gazowych produktów w przedziale czasowym 10-20 min.(ok. 200-400 °C). W kolejnych minutach obserwuje się bardzo charakterystyczne pasma od wydzielanego CO₂, który daje szereg pasm w zakresach 2370-2300 cm⁻¹ oraz 668 cm⁻¹, związanych z drganiami rozciągającymi i deformacyjnymi. Pojawieniu się CO₂ towarzyszy wydzielanie się cząsteczek węglowodoru aromatycznego tj. bifenylu o czym wskazuje szerokie pasma w zakresie 3150-3000 cm⁻¹ (maksima przy 3069 oraz 3036 cm⁻¹) jak również szereg

pasm o niższej intensywności przy 1594, 1481, 1070, 737 i 698 cm⁻¹, które odpowiadają drganiom rozciągającym $C_{Ar}C_{Ar}$, drganiom pierścieni aromatycznych oraz drganiom deformacyjnym $C_{Ar}H$ w i poza płaszczyzną w cząsteczce bifenylu. Ponadto można zauważyć dublet pasm z maksimami przy 2177 cm⁻¹ i 2113 cm⁻¹ od tlenku węgla(II) (rys.1a, rys.2).



Rys.1. Widma zbiorcze FT-IR produktów gazowych rozkładu a) ZnBTC·2H₂O; b) Zn₄O(BTC)₃·3,8DMF.

Analiza produktów gazowych rozkładu kompleksu $Zn_4O(BTC)_3$ ·3,8DMF wskazuje na ślady obecności wody, która jest uwalniana ze struktury związku w pierwszych minutach analizy (rys.1b). Zbiorcze widma FT-IR lotnych produktów gazowych jest zdominowane przez pasma pochodzące od wydzielanych cząsteczek DMF-u. Pasmo w zakresie 3100-2700 cm⁻¹ z maksimami przy 2937 oraz 2849 cm⁻¹ pochodzi od drgań rozciągających C-H z grup CH₃. Ponadto, widma wykazują bardzo intensywne pasmo przy 1723 cm⁻¹ pochodzące od drgań grupy C=O z DMFu. Pasmo przy 1374 cm⁻¹ związane jest z drganiami deformacyjnymi grup metylowych podczas gdy dosyć intensywne pasma przy 1271 oraz 1077 cm⁻¹ przypisane są drganiom kołyszącym grup CH₃ z ugrupowania (CH₃)₂N w N,N'dimetyloformamidzie. Po wydzieleniu cząsteczek rozpuszczalnika ze związku następuje jego rozkład o czym świadczą pasma tlenków węgla i bifenylu (rys.1b). Wyselekcjonowane widma FT-IR lotnych związków skorelowano z poszczególnymi etapami na krzywej TG (rys.2).



Rys.2. Krzywe TG badanych kompleksów oraz widma gazowych produktów wydzielanych w różnych etapach.

Wnioski: Metoda sprzężona TG/FT-IR jest doskonałym narzędziem w badaniu związków kompleksowych o strukturze szkieletów metalo-organicznych. Pozwala ona na identyfikację rodzaju rozpuszczalników, które znajdują się nie tylko w kanałach/porach związków ale także skoordynowanych z atomem centralnym. Metoda ta poprzez identyfikację lotnych produktów wydzielanych w trakcie ogrzewania umożliwia zaproponowanie mechanizmu rozkładu związku co jest istotne biorąc pod uwagę właściwości aplikacyjne związków.

Literatura:

1. C.S. Diercks, M.J. Kalmutzki, N.J. Diercks, O.M. Yaghi., ACS Cent. Sci., 4 (2018) 1457.

2. J. Wen, Y. Fang, G. Zeng, Chemosphere, 201 (2018) 627.

3. S.L. James, Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 276.

4. M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 1330.

5. M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi, D.T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science, 295 (2002) 469.

ANALIZA STRUKTURALNA KONIUGATÓW (-)-CYTYZYNY Z AMINOKWASAMI

A. K. PRZYBYL¹, G. DUTKIEWICZ², ¹Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Medycznej, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, ²Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Stosując klasyczną metodę mechanochemiczną otrzymano mieszaniny bromowodorku (-)-cytyzyny z wybranymi aminokwasami. Strukturę powstałych związków badano za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Zmiany refleksów w zmierzonych obrazach dyfrakcyjnych sugerują otrzymanie kokryształów aminokwasów z cytyzyną.

Wprowadzenie: Biologiczne właściwości (-)-cytyzyny badano w ciągu ostatnich dziesięcioleci. Po raz pierwszy, w latach sześćdziesiątych, związek został użyty jako środek owadobójczy [1]. Jednak kluczowym punktem zainteresowania cytyzyną było odkrycie, oddziaływania jej z receptorami nikotynowo-acetylocholinowymi (nAChR). Działanie cytyzyny polega na selektywnym wiązaniu się z receptorami nikotynowymi, które opiera się głównie na powinowactwie do receptora $\alpha 4\beta 2$ [2], stymulacji uwalniania neuroprzekaźników, w tym dopaminy oraz antagonizowaniu efektu równocześnie podanej nikotyny. Jako lek pobudza ośrodek oddechowy i naczynioruchowy, a poprzez zwiększenie wydzielania adrenaliny, podwyższa ciśnienie tętnicze [3-5] i znosi negatywne objawy po odstawieniu nikotyny, stąd znalazła zastosowanie jako lek ułatwiający rzucenie palenia [1].

Cytyzyna wiąże się z $\alpha 4\beta 2$ -nAChR w miejscu wiązania agonisty na granicy faz α - β . Alkaloid ten jest też częściowym agonistą receptora ($\alpha 4$)₃($\beta 2$)₂-nAChR, ale także konkurencyjnym antagonistą receptora ($\alpha 4$)₂($\beta 2$)₃ [6]. Przez to powinowactwo cytyzyna jest ważnym ligandem do ilościowego oznaczania nAChR, a jej pochodne są kolejnymi modelami w badaniach neuroprzekaźnictwa nikotynowego [7]. Receptory nACh związane są z różnymi funkcjami i zaburzeniami ośrodkowego układu nerwowego (OUN), nie tylko z uzależnieniem od nikotyny, ale także z lękiem i stresem [8]. Dlatego cytyzyna stała się wiodącym związkiem w badaniach nad nowymi lekami w leczeniu chorób OUN, a kolejne badania pokazały, że cytyzyna wykazuje działanie także przeciwbólowe, przeciwnadciśnieniowe, inotropowe, przeciwutleniające oraz przeciwdepresyjne [1].

Część eksperymentalna: Polikrystaliczne próbki czystych substancji oraz ich mieszanin uzyskano przez mechaniczne ucieranie (metodą mechanochemiczną). Mieszaniny bromowodorku cytyzyny z odpowiednim aminokwasem (1. Glicyna; 2. cytozyna; 3. alanina) najpierw były stapiane w autoklawie w temperaturze 100 °C przez 4 godz., a następnie starte w moździerzu agatowym. Dyfraktogramy zmierzono za pomocą dyfraktometru proszkowego Bruker D8 Advance, przy użyciu promieniowania CuK_a ($\lambda = 1,5418$ Å) i detektora paskowego LynxEye. Analizę dyfraktogramów wykonano przy użyciu programu Kalvados.

Wyniki: Receptory $\alpha 4\beta 2$ -nACh to pentameryczne kanały jonowe bramkowane ligandem złożone z dwóch podreceptorów $(\alpha 4)_2(\beta 2)_3$ i $(\alpha 4)_3(\beta 2)_2$. Rentgenograficzną strukturę krystalograficzną receptora $(\alpha 4)_2(\beta 2)_3$ i jego oddziaływanie z cząsteczką nikotyny opublikowano dopiero w 2016 r. [9]. Struktura $\alpha 4\beta 2$ -nAChRs (rys.1) ma kształt walca utworzonego przez pięć podjednostek, w tym dwie helisy $\alpha 4$ i trzy "arkusze" $\beta 2$ w kolejności α - β - β - α - β połączone pętlami (B, E).



Rys.1. Zaproponowany model wiązania cytyzyny z podreceptorem $\alpha 4\beta$ 2-nAChRs [10,11].

W kolejnych badaniach potwierdzono słabsze od nikotyny powinowactwo wiązania cytyzyny z receptorami nACh, choć obie cząsteczki oddziaływują przez kation- π z pierścieniem aromatycznym reszty tryptofanu w pętli B (Trp B). Dodatkowo cytyzyna przez kation amoniowy tworzy wiązanie wodorowe z grupą karbonylową szkieletu w Trp B oraz znacznie silniejsze od tego wiązanie wodorowe przez C=O z pierścienia A cytyzyny z grupą aminową H-N pochodzącą od leucyny w pętli E w szkielecie podreceptora (α 4)₂(β 2)₃ [10,11]. W celu rozszerzenia przedstawionych badań zdecydowaliśmy się na analizę *N*-[aminokwasowych-(N-phtaloilo)]-cytyzyn wraz z ich międzycząsteczkowymi oddziaływaniami [12], a także na analizę za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej mieszanin (-)-cytyzyny z wybranymi aminokwasami: glicyną, alaniną i cytozyną (rys.2-4).



Rys.2. Dyfraktogram proszkowy soli cytyzyny x HBr.



Rys.4. Dyfraktogram proszkowy z nałożonymi refleksami soli cytyzyny x HBr (linia wykropkowana), glicyny (linia przerywana kreska) koniugat cytyzyny x HBr z glicyną (linia ciągła).

Porównanie uzyskanych przez nas wyników pokazuje zmiany w dyfraktogramie mieszaniny (rys.4) w porównaniu z dyfraktogramami jej składników: cytyzyny x HBr (rys.2) oraz dyfraktogramu glicyny (rys.3), co sugeruje powstanie nowej fazy, najprawdopodobniej kokryształu aminokwasu i alkaloidu. Dyfraktogram proszkowy jest pewnego rodzaju "odciskiem palca" danej fazy krystalicznej, a różnice w położeniu (kąty dyfrakcji, a więc odległości międzypłaszczyznowe) i względnych intensywnościach maksimów są ewidentnym dowodem na nieidentyczność badanych substancji, a ściśle badanych faz krystalicznych (biorąc pod uwagę możliwość polimorfizmu). Analiza fazowa, z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej, polega zatem na porównaniu otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego

z danymi wzorcowymi. Głównym kryterium decydującym o obecności danej fazy w badanej próbce jest zgodność położenia refleksów we wzorcu oraz na zmierzonym obrazie dyfrakcyjnym.

Wnioski: Porównanie uzyskanych wyników na przykładzie glicyny z bromowodorkiem cytyzyny (rys.4) pokazuje zmiany w dyfraktogramie mieszaniny w porównaniu z dyfraktogramami jej składników, co sugeruje powstanie nowej fazy, najprawdopodobniej kokryształu aminokwasu i alkaloidu. Z uzyskanych danych nie można jeszcze określić sposobu koniugacji składników w nowopowstałej substancji, w tym celu konieczne są dalsze badania i uzyskanie monokryształów.

Literatura:

1. J. Rouden, M.C. Lasne, J. Blanchet, J. Baudoux; Chem. Rev., 114 (2014) 712.

2. Y.S. Mineur, O. Somenzi, M.R. Picciotto, Neuropharmacology, 52 (2007) 1256.

3. J.A. Dani, Biol. Psychiatry, 49 (2001) 166.

4. S. Leonard, D. Bertrand, Nicotine & Tobacco Research, 3 (2001) 203.

5. M.R. Picciotto, B.J. Caldarone, S.L. King, V. Zachariou, Neuropsychopharmacology, 22 (2000) 451.

6. A.E.M. Blom, H.R. Campello, H.A. Lester, T. Gallagher, D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 141 (2019) 15840.

7. D. Gundisch, Curr. Pharmac. Design, 6 (2000) 1143.

8. J.P. Gonzalez-Gutierrez, M. Hodar, F. Viscarra, P. Paillali, N. Guerra-Díaz, H. Pessoa-Mahana, J.J. Hernández-Morantes, H. Pérez-Sánchez, I. Bermúdez, M. Reyes-Parada, P. Iturriaga-Vásquez, Molecules, 24 (2019) 2684.

9. C.L. Morales-Perez, C.M. Noviello, R.E. Hibbs, Nature, 538 (2016) 411.

10. X. da Silva Tavares, A.P. Blum, D.T. Nakamura, N.L. Puskar, J.A.P. Shanata, H.A. Lester, D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 11474.

11. H.R. Campello, S.G. del Villar, A. Honraedt, T. Minguez, A. Sofia, F. Oliveira, K.E. Ranaghan, D.K. Shoemark, I. Bermudez, C. Gotti, R. B. Sessions, A.J. Mulholland, S. Wonnacott, T. Gallagher, Chem., 4 (2018) 1710.

12. A.K. Przybył, A.M. Grześkiewicz, M. Kubicki, Crystals, 11 (2021) 146.

ZASTOSOWANIE KOMPLEKSÓW PALLADU DO UZYSKIWANIA CZYSTYCH ENANCJOMERYCZNIE ZWIĄZKÓW FOSFOROORGANICZNYCH

O.M. DEMCHUK¹, K. SZWACZKO², D. STRZELECKA², Z. LIPKOWSKA^{3,4}, B. MIROSŁAW², J. LIPKOWSKI⁴, K.M. PIETRUSIEWICZ², ¹Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Nauk Ścisłych i Nauk o Zdrowiu, Ul. Konstantynów 1 H, 20-708 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ³Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Ul. Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, ⁴Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Ul. Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa.

Abstrakt: Tematem badań było zastosowanie związków koordynacyjnych palladu(II) N,N'-dimetylo-1-fenyloetano-1-aminy i N,N'-dimetylo-1-(naftaleno-1ylo)etano-1-aminy do otrzymania czystych enancjomerycznie wybranych związków fosforoorganicznych. Trzyetapowa procedura polegała na przeprowadzeniu (1) kompleksowania wybranego ligandu fosforoorganicznego z sola organiczna palladu(II) zawierającą chiralny ligand aminowy, (2) selektywnej krystalizacji ze wzbogaceniem udziału jednego z enancjomerów i następnie (3) odzyskiwaniu pożadanego zwiazku fosforoorganicznego z nadmiarem enancjomerycznym poprzez koleina wymiane ligandów w kompleksie Pd(II). Zastosowanie metod spektroskopowych pozwoliło ustalenie wydajności procesu rozdziału na enancjomerycznego.

Wprowadzenie: Otrzymywanie produktów w postaci czystych enancjomerów jest ważne w wielu dziedzinach chemii, przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego. Odgrywa kluczowa rolę w medycynie, a także w innych dziedzinach jak np. w wytwarzaniu produktów stosowanych w rolnictwie. W reakcjach syntezy asymetrycznej uzyskuje się określony, pożądany stereoizomer. Jednak w tradycyjnej reakcji chemicznej, jeśli produkt posiada centrum stereogeniczne zwykle produkt stanowi mieszanina enancjomerów, które należy rozdzielić, jeśli oczekiwanym produktem jest tylko jeden ze stereojzomerów. Równomolowa mieszanine dwóch izomerów optycznych nazywamy racematem. Istnieje kilka metod rozdzielania racematu. Wykorzystuje sie miedzy innymi rozdział kinetyczny w obecności chiralnego katalizatora. Można stosować metody chromatograficzne z chiralnymi fazami stałymi lub ciekłymi. Jednocześnie jedna z najskuteczniejszych, najcześciej stosowanych i najstarszych metod rozdzielenia mieszanin enancjomerów jest krystalizacja w udziałem chiralnego odczynnika dyskryminującego. Metoda ta pozwala na przeprowadzanie enancjomerycznego wzbogacania związków na skalę preparatywną. W prezentowanej pracy przedstawione zostało otrzymywanie enancjomerycznie wzbogaconego produktu poprzez kompleksowanie i krystalizacje z dwoma wybranymi solami organicznymi palladu(II).

Część eksperymentalna: Związek fosforoorganiczny (*rac*)-4,4',6,6'-tetrametylo-5,5'-bis(N,N'-dimetyloamino)-2,2'-bis(difenylofosfino)bifenyl (BIMAP) został otrzymany według procedury opisanej w przygotowywanej pracy [1] z 4,4', 6,6'tetrametylo-5,5'-diamino-2,2'-dijodobifenylu (DIDAB), prekursora ligandu bisfosfinowego (rys.1).



Rys. 1. Schemat otrzymywania związku fosforoorganicznego BIMAP

Procedura wzbogacania enancjomerycznego

1. Synteza kompleksów palladowych z BIMAP

Kompleksy palladowe z BIMAP zostały otrzymane poprzez reakcję wymiany ligandów acetonitrylowych w kompleksach palladowych z N,N'-dimetylo-1-fenyloetano-1-aminą i N,N'-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminą i krystalizację w roztworze etanol/woda.

2. Selektywna krystalizacja ze wzbogaceniem udziału jednego z enancjomerów

Utworzony kompleks (mieszanina diastereoizomerów) poddany został procesowi rekrystalizacji z mieszaniny etanol/heksan, podczas którego nastąpiła krystalizacja mniej rozpuszczalnego składnika (S, R_a) .

3. Odzyskiwanie pożądanego związku fosforoorganicznego z nadmiarem enancjomerycznym

Uzyskany produkt wzbogacony enancjomerycznie został następnie odzyskany poprzez kolejną reakcję wymiany ligandów w kompleksie Pd(II) z dppe (bisdifenylofosfinoetan) w chlorku metylenu.

Określenie nadmiaru enancjomerycznego

Nadmiar enancjomeryczny DIDAB został określony za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego wodoru ¹H NMR z użyciem chiralnego odczynnika przesunięcia chemicznego. 3,5 mg związku oznaczanego oraz 25 mg Eu(hft)₃ tris [3-(heptafluoropropylohydroksymetyleno)-(+)-kamforanu] europu(III) - odczynnik dyskryminujący) zostały rozpuszczone w 1 ml CDCl₃. Na widmie ¹H NMR zaobserwowano sygnały pochodzące od protonów grup metylowych (–CH₃) dwóch enancjomerów. Korelacja integracji sygnałów pozwoliła na ustalenie nadmiaru enancjomerycznego danego wzorem:

$$ee = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} * 100\%$$

gdzie: ee - to nadmiar enancjomeryczny (ang. enantiomeric excess), A1 i A2 oznaczają wartości integracji sygnałów pochodzących od enancjomerycznych protonów.

Widma NMR zostały zarejestrowane w roztworze CDCl₃ na spektrometrze Bruker AV300 (¹H 300 MHz, ¹³C NMR 75 MHz) (Bruker; Billerica, Ma., USA).

Dane krystalograficzne kompleksu palladowego z BIMAP

Dyfrakcję na monokrysztale przeprowadzono na dyfraktometrze Nonius Kappa-CCD w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu długości fali λ Mo K α = 0.71073 Å. C₁₁₆HCl₂N₄O₁₁P₄Pd₂ (*M* =2032,78 g/mol): układ rombowy, grupa przestrzenna *C*222₁, *a* = 22.413(4) Å, *b* = 23.859(5) Å, *c* = 20.922(4) Å, *V* = 11188(4) Å³, *Z* = 4, *T* = 293(2) K, µ(MoK α) = 0.482 mm⁻¹, *Dcalc* = 1.207 g/cm³, 6741 refl. zmierz. (4.62° ≤ 2 Θ ≤ 27.36°), 1719 refl. unik. (R_{int} = 0.1375). Końcowy współczynnik rozbieżności R_1 = 0.1018 (>2sigma(I)) oraz wR_2 = 0.2342 (dla wszystkich danych).

Wyniki: Enancjomerycznie czysty DIDAB został przekształcony we wzbogacony w jeden z enancjomerów BIMAP w wyniku kilku etapowego procesu. Otrzymanie enancjomerycznie czystego BIMAP było możliwe na drodze frakcyjnej krystalizacji mieszaniny diastereomerycznych kompleksów tego ligandu z chiralnymi palladocylklicznymi kompleksami opartymi o strukturę aryloetyloaminy. Do rozdziału racematu przetestowane zostały dwa związki koordynacyjne palladu(II) często stosowane w rozdziale enancjomerycznym związków fosforoorganicznych: z N,N'-dimetylo-1-fenyloetano-1-aminą i N,N'-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminą (rys.2) [2].



Rys.2. Budowa molekularna kompleksów palladu(II) stosowanych do rozdziału enancjomerycznego zawierających (a) *N*,*N*-dimetylo-1-fenyloetano-1-aminę (Refcode EMOJOF) i (b) *N*,*N*-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminę (Refcode EMOJIZ) [2].

Rozdziału racematu dokonano na związku fosforoorganicznym (*rac*)-4,4',6,6'-tetrametylo-5,5'-bis(N,N'-dimetyloamino)-2,2'-bis(difenylofosfino)bifenylu (BIMAP) (rys.3). Rozdział taki był możliwy dzięki utworzeniu produktu pośredniego: kompleksu cząsteczki rozdzielanego związku czynnego optycznie z palladem.



Rys.3. Schemat reakcji zachodzącej podczas procesu rozdziału enancjomerycznego.

Grupy labilne ze sfery koordynacyjnej atomu Pd, w tym przypadku czasteczki acetonitrylu, zostały wymienione na ligand fosforoorganiczny w mieszaninie etanol/woda tworzac nowe wiazania koordynacyjne Pd-P w kompleksie z BIMAP. Nastepnie uzyskana mieszanina diastereoizomerów została poddana krystalizacji z mieszaniny etanol/heksan. Uzyskany produkt wzbogacony enancjomerycznie w mniej rozpuszczalny składnik (S, R_a) został następnie odzyskany poprzez kolejna reakcję wymiany ligandów. Tym razem na dppe (bisdifenylofosfinoetan). Krystalizację przeprowadzono w chlorku metylenu. Zastosowanie kompleksu palladowego(II) N.N'-dimetylo-1-fenyloetano-1-aminy nie pozwoliło na pełny rozdział enanciomerów. W rezultacie otrzymana mieszanina diastereomeryczna po kilku krystalizacjach miała nadmiar jedynie 60%. Natomiast zastosowanie bardziej rozbudowanego przestrzennie kompleksu N.N'-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminv pozwoliło na wyizolowanie po kilku rekrystalizacjach mniei rozpuszczalnego diastereoizomeru (S, R_a) z nadmiarem >98% i wydajnościa 11%. Rentgenowska analiza strukturalna pozwoliła na ustalenie stereochemii badanego przejściowego kompleksu palladu(II) i oczyszczanego związku. Związek ten krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej C222₁. Parametry komórki elementarnej $\mathbf{a} = 22,413(4)$ $\mathbf{b} = 23,859(5)$ $\mathbf{c} = 20.922(4)$ Å. W czasteczce tworza się dwa metalacykle jeden piecioczłonowy z czasteczka N.N-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminy i drugi siedmioczłonowy z ligandem P-donorowym (rys.4). W sieci kryształu nie obserwuje się oddziaływań typu π -stacking, stąd prawdopodobnie same oddziaływania hydrofobowe miały istotny wkład w selektywną krystalizację kompleksu zawierającego jeden z enancjomerów.



Rys.4. Budowa molekularna kompleksu palladu(II) diastereoizomeru (S, R_a) BIMAP otrzymanego jako etap przejściowy w procesie uzyskiwania nadmiaru enancjomerycznego przez krystalizację (kolorem zielonym zaznaczono ligand N, N'-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminy, aniony ClO₄⁻ zostały pominięte na rysunku).

Wnioski: Zastosowanie N,N'-dimetylo-1-(naftalen-1-ylo)etano-1-aminy jako czynnika umożliwiającego wzbogacenie encjomeryczne (*rac*)-4,4',6,6'-tetrametylo-5,5'-bis(N,N'-dimetyloamino)-2,2'-bis(difenylofosfino)bifenylu metodą krystalizacji pozwoliło na otrzymanie ponad 98% nadmiaru jednego z enancjomerów z wydajnością 11%. Obecność fragmentu naftalenowego zamiast fenylowego wpłynęło korzystnie na rozdział racematu, co może świadczyć o istotnej roli oddziaływań hydrofobowych podczas stereoselektywnej krystalizacji.

Literatura:

1. O.M. Demchuk, K. Szwaczko, D. Strzelecka, Z. Lipkowska, B. Miroslaw, K.M. Pietrusiewicz, Catalysts, praca w przygotowaniu.
 K.Y. Ghebreyessus, N. Gul, J.H. Nelson, Organometallics, 22 (2003) 2977.

KOMPLEKSY WYBRANYCH Ln(III) Z NATURALNYMI KWASAMI FENOLOWYMI – SPECJACJA W ROZTWORACH WODNYCH

Ż. ARCISZEWSKA¹, D. MILEA², S. GAMA¹, B. GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ¹, ¹Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, Ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, ²Università degli Studi di Messina, Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali, V.le F. Stagno d'Alcontres, 31, 98166 Messina, Włochy

Abstrakt: Reakcje kompleksowania w roztworach wodnych od lat są przedmiotem wielu prac. Ważną częścią tych badań jest wyznaczenie form specjacyjnych tworzących się kompleksów. W pracy przedstawiono badania reakcji kompleksowania europu(III) z kwasem kawowym. Na podstawie badań potencjometrycznych z komputerową analizą danych z miareczkowań wyznaczono formy specjacyjne kompleksów tworzących się w układzie Eu(III) – kwas kawowy.

Wprowadzenie: Wyjatkowa struktura elektronowa jonów lantanowców (Ln), wynikająca z obsadzenia elektronami powłoki 4f powoduje, że ich kompleksy koordynacyjne z ligandami organicznymi posiadają szereg interesujących właściwości strukturalnych, fizykochemicznych (magnetyczne, luminescencyjne) oraz biologicznych. Związki kompleksowe lantanowców znalazły zastosowanie m.in. w konstrukcji biosensorów, elektronicznych materiałach luminescencyjnych, wykorzystywane są również w diagnostyce obrazowej oraz w leczeniu [1]. Badania wykazały, że jony lantanowców działają stymulująco na tworzenie kości i hamują ich degradacie, zmieniajac homeostaze cyklu kostnego, przez co sa interesujace w leczeniu osteoporozy [2,3]. Kompleksy lantanowców znalazły zastosowania terapeutyczne w leczeniu hiperfosfatemii oraz jako leki przeciwpasożytnicze i przeciwnowotworowe [4,5]. Kompleksy Eu(III) z ligandami organicznymi z grupy lipidów zostały zbadane jako nowe leki przeciwnowotworowe [6]. Jony Eu(III) w kompleksach przyjmują wysokie liczby koordynacyjne (8 lub 9), posiadają zatem wiecej miejsc koordynacyjnych mogacych wiazać DNA, co w konsekwencji powoduje silna interakcje z DNA w porównaniu z klasycznymi platynowymi lekami przeciwnowotworowymi [7]. Naturalne kwasy fenolowe to związki o zróżnicowanej strukturze i właściwościach. W zależności od liczby atomów wegla w łańcuchu bocznym wyróżnia się proste kwasy benzoesowe, kwasy fenylooctowe i cynamonowe. Kwasy hydroksycynamonowe i hydroksybenzoesowe to metabolity wtórne występujące w żywności pochodzenia roślinnego. W organizmie ludzkim wykazują szerokie spektrum działania, przede wszystkim posiadają zdolność wychwytywania i zmiatania wolnych rodników, chelatowania jonów metali, a wiele z nich posiada właściwości antybakteryjne i przeciwnowotworowe [8]. W literaturze niewiele jest doniesień dotyczących badania kompleksów Ln z naturalnymi związkami przeciwutleniającymi. W jednej z opublikowanych prac badano kompleksy Eu(III) z kwasem galusowym oraz ich interakcje z wybranymi aminokwasami [9]. W niniejszej pracy zbadano kompleksy Eu(III), przedstawiciela trójwartościowych jonów lantanowców, z innym naturalnym kwasem fenolowym

o działaniu antyutleniającym, a mianowicie kwasem kawowym. Kwas kawowy (L) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych kwasów hydroksycynamonowych. Znaleźć go można w takich produktach jak kawa, jabłka, ziemniaki, szpinak, sałata, kapusta, oliwa z oliwek, wino, licie tytoniu [10]. Odgrywa znaczącą rolę w wiązaniu jonów metali ze środowiska naturalnego, substancji spożywczych i napojów [11]. Kwas kawowy, jako ligand ma dwa konkurencyjne miejsca wiązania metali: grupę katecholową i karboksylową (rys.1). Dotychczas w literaturze można znaleźć badania kompleksów tego związku z różnymi jonami metali w roztworach wodnych: Al^{3+} [12-14], Fe^{3+} [15], Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i (CH_3)₂ Sn^{2+} [16].



Rys.1. Kwas kawowy (L).

Celem tej pracy było zbadanie tworzenia się połączeń koordynacyjnych jonów Eu(III) z kwasem kawowym oraz ustalenie tworzących się form specjacyjnych w roztworze wodnym.

Część eksperymentalna: Miareczkowanie potencjometryczne wykonywano za pomocą automatycznego systemu Star T910 PH (Thermo Scientific) ze szklaną elektrodą kombinowaną Thermo Scientific Orion 8102BNUWP napełnioną elektrolitem ROSS Ultra (3 M KCl). Elektrodę wzorcowano z użyciem mianowanego roztworu HCl wobec mianowanego roztworu KOH. Stałą jonizacji wody (pK_w) wyznaczono na 13,77 \pm 0,01. Pomiary wykonywano w atmosferze argonu w temp. 298 K, przy stałej sile jonowej I = 0,2 mol dm⁻³ (KCl). Próbki o objętości 30 mL miareczkowano potencjometrycznie w zakresie pH 2,3-12,0. Stężenia kwasu kawowego (Sigma Aldrich) w badanych roztworach wynosiły od 0,0010-0,0012 mol dm⁻³. Przebadano wolny ligand L oraz układy Eu(III) : L o stosunkach molowych 1:1; 1:2 i 1:3. Stałe protonowania kwasu kawowego i stałe trwałości kompleksów wyznaczono przy użyciu komputerowej analizy danych z miareczkowań w programie BSTAC4 [17] and HYPERQUAD [18]. W celu wykreślenia diagramów form specjacyjnych badanych kompleksów w roztworach wodnych zastosowano program HySS [19].

Wyniki: Badania rozpoczęto od wyznaczenia stałych protonowania kwasu kawowego, których znajomość jest niezbędna do wyznaczenia składu i stałych trwałości jego połączeń kompleksowych z metalami. Stałe protonowania wyznaczono na podstawie danych potencjometrycznych przy wykorzystaniu metod obliczeniowych za pomocą programów BSTAC4. Stałe protonowania oznaczone jako log K_{01r} opisuje ogólne równanie (1):

$$H^+ + LH_{r-1}^{(z-r-1)-} = LH_r^{(z-r)-}$$
równanie (1)

Kwas kawowy [H₃L] zawiera trzy protony zdolne do dysocjacji. Pierwszy etap deprotonacji charakteryzuje pierwsza wartość log K_{0lr} , gdy odszczepieniu ulega proton z grupy karboksylowej [H₂L]⁻. Uwolnieniu drugiego jonu wodoru odpowiada log K_{0lr} , które następuje z bardziej zasadowej grupy katecholowej. Ostatni proton odszczepia się w silnie zasadowym pH, czemu odpowiada wartość log K_{0lr} . W Tabeli 1 zestawiono wartości stałych protonowania kwasu kawowego uzyskane metodą potencjometryczną oraz dane literaturowe.

Tabela 1. Stałe protonowania kwasu kawowego (L) w wodnym roztworze KCl ($I = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$, T = 298.15 K).

Forma	(p:q:r)	$\log K_{01r}$
H_3L	0:1:3	$5,24 \pm 0,02$
H_2L	0:1:2	$8{,}58\pm0{,}02$
HL	0:1:1	12,5 ^a

^a stała protonowania wyznaczona w pracy [16] symbole p, q, r odpowiadają współczynnikom w równaniu (1)

Badania potencjometryczne kompleksów wykonano w układach podwójnych w stosunkach molowych Eu(III) : L wynoszących 1:1, 1:2 i 1:3. W celu określenia stałych trwałości form specjacyjnych kompleksów Eu(III) – L tworzących się w roztworach wodnych dane otrzymane z miareczkowania potencjometrycznego poddano analizie komputerowej przy użyciu programu BSTAC4 oraz HYPERQUAD. Stałe protonowania oznaczone jako log β_{pqr} opisuje ogólne równanie (2):

$$pM^{m+} + qL^{z-} + rH^{+} = M_pL_qH_r^{(mp-zq+r)}$$
 równanie (2)

Otrzymane wartości stałych trwałości (log β_{pqr}) poszczególnych form specjacyjnych kompleksów przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Eksperymentalne stałe trwałości układu Eu(III) – L w obecności $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ ($I = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, T = 298,15 K).

Forma	(p:q:r)	$\logeta_{ m pqr}$
EuL	1:1:0	11,18(2)
EuL(OH)	1:1:-1	1,50(4)
EuL(OH) ₂	1:1:-2	-9,9(5)
EuL_2	1:2:0	17,74(8)
$EuL_2(OH)_2$	1:2:-2	-3,97(8)

symbole p, q, r odpowiadają współczynnikom w równaniu (2)

Na rys.2 przedstawiono diagramy form specjacyjnych kompleksów w układzie Eu(III) – L w stosunku 1:1 i 1:2. Proces kompleksowania w układzie Eu(III) – L w stosunku 1:1 (rys.2A) rozpoczyna się tworzeniem formy EuL przy pH = 6, która w maksymalnym stężeniu występuje przy pH=8, wiążąc ponad 95% jonów Eu(III). Wraz ze wzrostem wartości pH tworzą się kolejne formy kompleksów EuL(OH)

i EuL(OH)₂. W układzie Eu(III) – L w stosunku 1:2 (rys.2B) proces kompleksowania również rozpoczyna się tworzeniem formy EuL. Przy pH > 7 zaczyna tworzyć się kompleks EuL₂, a jego maksymalne stężenie występuje przy pH=0,5, wiążąc niecałe 50% jonów Eu(III). W tych warunkach również występuje forma EuL(OH), wiążąc ok. 40% jonów Eu(III). W miarę wzrostu pH wzrasta stężenie formy EuL₂(OH)₂, której maksymalne stężenie występuje w pH 12, gdy jony Eu(III) zostają związane w ponad 80%.



Rys.2. Diagram form specjacyjnych kompleksów w układzie Eu(III) – L w funkcji pH w stosunkach molowych 1:1 (A) i 1:2 (B) ($c_{CFA} = 8 \cdot 10^4$ mol dm⁻³, I = 0,2 mol dm⁻³, T = 298,15 K).

Wnioski: Wyniki otrzymane z miareczkowań potencjometrycznych w połączeniu z analizą komputerową danych pozwoliły na wyznaczenie form specjacyjnych kompleksów tworzących się w układzie Eu(III) – kwas kawowy w roztworach wodnych. Reakcje kompleksowania wodnych roztworów Eu(III) z kwasem kawowym wskazują, że tworzone główne formy specjacyjne to EuL, EuL₂, EuL(OH), EuL₂(OH)₂. Jednakże największy procent jonów Eu(III) (ponad 95%) związany jest w kompleksach równomolowych EuL.

Badania realizowane w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr UMO-2018/29/B/NZ9/01997.

Literatura:

1. K. Zhou, Z. Feng, J. Shen, B. Wu, X. Luo, S. Jiang, L. Li, X. Zhou, Spectrochim. Acta, Part A, 158 (2016) 29.

2. Y. Mawani, J.F. Cawthray, S. Chang, K. Sachs-Barrable, D.M. Weekes, K.M. Wasan, C. Orving, Dalton Trans., 42 (2013) 5999.

3. Y. Mawani, C. Orvig, J. Inorg. Biochem., 132 (2014) 52.

4. A.B. Caballero, A. Rodríguez-Diéguez, J.M. Salas, M. Sánchez-Moreno, C. Marín, I.Ramírez-Macías,

N. Santamaría-Díaz, R. Gutiérrez-Sánchez, J. Inorg. Biochem., 138 (2014) 39.

5. F. Albaaj, A.J. Hutchison, Expert Opin. Pharmacother., 6 (2005) 319.

6. V. Trusova, A. Yudintsev, L. Limanskaya, G. Gorbenko, T. Deligeorgiev, J. Fluoresc., 23 (2013) 193.

7. H.A. Azab, S.S. Al-Deyab, Z.M. Anwar, R.G. Ahmed, J. Chem. Eng. Data, 56 (2011) 833.

8. B. Godlewska-Żyłkiewicz, R. Świsłocka, M. Kalinowska, A. Golonko, G. Świderski, Ż. Arciszewska,

E. Nalewajko-Sieliwoniuk, M. Naumowicz, W. Lewandowski, Materials, 13 (2020) 44.

- 9. M. Taha, I. Khan, J. A.P. Coutinho, J. Inorg. Biochem., 157 (2016) 25.
- 10. A. Parus, Postępy Fitoterapii, 1 (2013) 48.
- 11. A. Belay, Int. J. Biophys., 2 (2012) 12.
- 12. J.P. Cornard, C. Lapouge, J. Phys. Chem., 108 (2004) 4470.
- 13. J.P. Cornard, A. Caudron., J.C. Merlin, Polyhedron., 25 (2006) 2215.

14. J.P. Cornard, C. Lapouge, J. Phys. Chem., 110 (2006) 7159.

15. M. J. Hynes, M Ocoinceanainn, J. Inorg. Biochem., 98 (2004) 1457.

16. C. De Stefano, C. Foti, O. Giuffrè, S. Sammartano, J. Mol. Liq., 195 (2016) 9.

17. C. De Stefano, S. Sammartano, P. Mineo, C. Rigano w: Marine Chemistry-An Environmental Anal. Chem. Approach (Eds. A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Sammartano), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam 1997.

18. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Talanta, 43 (1996) 1739.

19. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Coord. Chem. Rev., 184 (1999) 311.

OZNACZANIE NANOCZĄSTEK SREBRA TECHNIKĄ SP ICP MS – KALIBRACJA METODY

J. GRUSZKA¹, **J. MALEJKO¹**, **B. GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ¹**, ¹Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Ul. Konstantego Ciołkowskiego 1 K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Kalibracja metody w przypadku techniki sp ICP MS wymaga doboru takich parametrów jak: czas stabilizacji przed rozpoczęciem pomiaru, czas pomiaru oraz całkowity czas zbierania danych. Ze względu na wymóg stosowania dużych rozcieńczeń wzorców nanocząstek procedurze kalibracji mogą towarzyszyć straty analitu na etapie przygotowania roztworów. W pracy podjęto próbę znalezienia substancji stabilizującej mającej pozytywny wpływ na ilościowe oznaczenie obu form srebra (Ag⁺ i AgNPs). Zbadano również wpływ wodorotlenku tetrametyloamonu stosowanego do trawienia próbek biologicznych na wartości odzysków srebra w formie jonowej oraz nanocząstek.

Wprowadzenie: W ostatnich dekadach można zaobserwować dynamiczny wzrost produkcji materiałów użytkowych zawierających w swoim składzie nanocząstki metali lub tlenków metali [1]. Unikalne właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne nanocząstek srebra (AgNPs) są szeroko wykorzystywane w przemyśle i medycynie. Konsekwencją rosnącej produkcji i zastosowania AgNPs jest wzrost niekontrolowanej emisji tego nanomateriału do środowiska przyrodniczego, co może negatywnie wpływać na organizmy żywe występujące w biosferze. Nanocząstki srebra wykazują działanie cytotoksyczne, genotoksyczne oraz neurotoksyczne [2], przy czym ich toksyczność uzależniona jest od licznych żywych czynników środowiskowych, indywidualnych cech organizmów i właściwości fizykochemicznych nanocząstek. W tym kontekście szczególnie istotna jest informacja dotycząca steżenia oraz rozmiaru nanocząstek, a także stężenia srebra w formie jonowej, które może wykazywać wyższą toksyczność niż AgNPs [3,4]. Obecnie do jednoczesnego oznaczania obu form srebra (Ag⁺ i AgNPs) coraz częściej stosowana jest technika spektrometrii mas z plama indukcyjnie sprzężoną pracującą w trybie pomiarowym "pojedynczej cząstki" (sp ICP MS) [5]. W trybie tym stosowane są bardzo rozcieńczone roztwory, w których stężenie liczbowe nanocząstek przeważnie nie przekracza 10^9 L⁻¹ (steżenie masowe na poziomie ng L⁻¹) oraz odpowiednio niska prędkość przepływu roztworu. Spełnienie wyżej wymienionych warunków umożliwia wprowadzenie do plazmy pojedynczych cząstek analitu. Procedura kalibracji metody obejmuje zarejestrowanie sygnałów dla ślepej próby, wzorca jonowego metalu, z którego zbudowane są badane nanocząstki oraz wzorca nanocząstek. Rekomendowane jest zastosowanie do tego celu certyfikowanego materiału odniesienia zawierającego sferyczne nanocząstki o jednorodnym rozkładzie wielkości i znanym stężeniu liczbowym. Pierwszym etapem kalibracji jest uzyskanie zależności intensywności sygnału od stężenia jonów metalu. Następnie wyznacza się efektywności transportu próbki (η_{neb}) i wylicza strumień masy. Wartość parametru n_{neb} można wyznaczyć metodą wagową lub korzystając z dobrze scharakteryzowanego materiału odniesienia [6]. Kolejnym etapem jest wykreślenie zależności intensywności sygnału od strumienia masy, która wykorzystywana jest do wyliczania mas poszczególnych nanoczastek trafiajacych do strumienia plazmy. Masa przeliczana jest następnie na średnice nanoczastek przy założeniu, że posiadaja one geometrie sferyczna. Analiza ilościowa NPs dokonywana jest na podstawie zależności częstotliwości impulsowych sygnałów od steżenia liczbowego nanoczastek. Technika sp ICP MS umożliwia wyznaczenie stężenia liczbowego i masowego oraz rozkładu wielkości i mas nanocząstek. Niewatpliwa jej zaleta jest możliwość jednoczesnego oznaczenia nanocząstek oraz frakcji jonowej/rozpuszczalnej danego metalu [7]. Główne problemy towarzyszace analizie nanoczastek technika sp ICP MS związane sa z ograniczeniami instrumentalnymi (szybkością układów elektronicznych, systemem wprowadzania próbki) oraz odróżnieniem sygnału pochodzacego od NPs i rozpuszczalnej frakcji metalu/tła. Różnice w budowie dostępnych komercyjnie spektrometrów ICP MS oraz zróżnicowane podejście do analizy statystycznej/matematycznej otrzymanych svgnałów powoduja, że konieczne jest wypracowywanie indywidualnego podejścia do danego układu pomiarowego, analitu oraz matrycy próbki.

Część eksperymentalna: Oznaczenie AgNPs przeprowadzono przy pomocy spektrometru Agilent 8800 ICP QQQ Kalibracji układu pomiarowego dokonano z użyciem materiału odniesienia NIST (RM 8017) o zdefiniowanym stężeniu oraz rozmiarze AgNPs (74,6 \pm 3,8 nm (TEM)) stabilizowanych poliwinylopirolidonem (PVP). Odzysk poszczególnych form srebra obliczany był na podstawie stosunku oznaczonej masy Ag⁺ lub AgNPs do dodanej masy analitu.

Wyniki: Pierwszym etapem badań była analiza wodnych układów modelowych zawierających Ag⁺ i/lub AgNPs. Podejście to pozwoliło zdefiniować problemy towarzyszace tego typu analizie oraz dokonać wstępnej optymalizacji i wyboru procedury kalibracyjnej oraz parametrów pomiarowych, takich jak czas stabilizacji przed rozpoczeciem pomiaru, czas pomiaru oraz całkowity czas zbierania danych. W celu uzyskania prawidłowego sygnału konieczne było wydłużenie czasu stabilizacji przed rozpoczęciem pomiaru do 90 s. Przy niższych wartościach tego parametru występował dryf sygnału. Wybór czasu pomiaru (t_{nom}) wynikał z ograniczeń instrumentalnych spektrometru. Do badań wybrano minimalny t_{nom} wynoszacy 3 ms. Całkowity czas zbierania danych umożliwiający zarejestrowanie svgnału dla odpowiednio dużej liczby nanoczastek (w przedziale: 500 - 2500 NPs) wyniósł 60 s. Prędkość przepływu próbki wynosiła natomiast 0,346 mL min⁻¹. W celu zminimalizowania prawdopodobieństwa zarejestrowania więcej lub mniej niż 1 nanocząstki w pojedynczym oknie pomiarowym ważny był dobór optymalnego stężenia roztworu AgNPs stosowanego do kalibracji, które wyniosło 50 ng L^{-1} .

W przypadku roztworów AgNPs sporządzonych w wodzie Milli-Q stwierdzono występowanie znacznych strat analitu (20-40%) na etapie przygotowywania próbki oraz wprowadzania roztworu do strumienia. Straty AgNPs związane były z adsorpcją analitu w układzie wprowadzającym próbkę oraz w naczynkach stosowanych do sporządzania roztworów, a także zmniejszeniem stabilności dyspersji nanocząstek wynikającym z zastosowania dużych rozcieńczeń roztworu podstawowego ($\sim 2 \cdot 10^7$ razy). W przypadku oznaczania całkowitej

zawartości srebra adsorpcja jest eliminowana przez zakwaszenie roztworu kwasem azotowym(V). Rozwiązanie to nie jest stosowane w analizie specjacyjnej srebra ze względu na rozpuszczanie AgNPs. Należało zatem zastosować substancję chemiczną mającą korzystny wpływ na zmniejszenie efektu adsorpcji analitu, poprawienie stabilności nanocząstek oraz zachowanie oryginalnej formy specjacyjnej srebra w roztworze. W tym celu przebadano substancje o różnym charakterze chemicznym: 10 mM dodecylosiarczan(VI) sodu (SDS; anionowy surfaktant), 0,1% Triton X-100 (niejonowy środek powierzchniowo czynny), 2 mM cytrynian sodu, 3% metanol oraz 1% poliwinylopirolidon (PVP) (rys.1a). Sprawdzono również wpływ 2,5% wodorotlenku tetrametyloamonu (TMAH) stosowanego do trawienia próbek biologicznych w środowisku alkalicznym na odzysk obu form srebra (rys.1b).



Rys.1. Wpływ dodatku substancji stabilizujących (**a**) oraz TMAH (**b**) na odzysk AgNPs (50 ng L⁻¹ PVP-AgNPs 75 nm (RM 8017)).

Dla roztworów zawierających nanocząstki stabilizowane 0,1% Tritonem X-100 oraz 10 mM SDS uzyskano blisko 100% wartości odzysków AgNPs. Triton X-100 stabilizował również AgNPs w obecności 2,5% TMAH. Niekorzystny wpływ na oznaczenie AgNPs miał natomiast dodatek 2 mM cytrynianu sodu oraz 3% metanolu, gdzie wartości odzysków nanocząstek srebra wyniosły odpowiednio ~50 i ~5%. Zbadano również wpływ dodatku srebra w formie jonowej na wartości odzysków AgNPs przy jednakowym stężeniu obu form oraz dziesięciokrotnym nadmiarze formy jonowej Ag⁺ (rys.2).



Rys.2. Wpływ dodatku substancji stabilizujących (**a**) oraz TMAH (**b**) w obecności 50 lub 500 ng L⁻¹ Ag⁺ na odzysk AgNPs (50 ng L⁻¹ PVP-AgNPs 75 nm (RM 8017)).

W przypadku układów stabilizowanych środkami powierzchniowo czynnymi (Triton X-100, SDS) dodatek Ag⁺ nie powodował zmniejszenia odzysku nanocząstek srebra. Wysoki odzysk AgNPs uzyskano dla roztworów modelowych bez dodatku substancji stabilizujących, jednak towarzyszyły temu wyraźne straty srebra w formie jonowej (rys.3).



Rys.3. Wpływ dodatku substancji stabilizujących (a) oraz TMAH (b) w obecności 50 ng L⁻¹ PVP-AgNPs 75 nm (RM 8017) na odzysk jonów Ag⁺ (50 lub 500 ng L⁻¹ Ag⁺).

Korzystny wpływ na wartości odzysków Ag^+ miał dodatek każdej z badanych substancji. Jednak najlepsze rezultaty ponownie uzyskano dla układów z dodatkiem 0,1% Tritonu X-100. W przypadku układów z dodatkiem TMAH obecność Tritonu X-100 miała pozytywny wpływ na wartości odzysków obu form srebra. Wyjątek stanowił układ zawierający dziesięciokrotny nadmiar srebra w formie jonowej, dla którego uzyskano znaczne przeszacowanie stężenia AgNPs (~145%).

Wnioski: Prawidłowe przeprowadzenie oznaczenia AgNPs techniką sp ICP MS wymaga doboru takich parametrów jak czas stabilizacji przed rozpoczęciem pomiaru, czas pomiaru oraz całkowity czas zbierania danych. Ilościowe oznaczenie obu form srebra ze względu na wymóg stosowania dużych rozcieńczeń próbki wymaga użycia odpowiedniej substancji stabilizującej. W niniejszych badaniach stwierdzono korzystny wpływ 0,1% Tritonu X-100 na stabilność obu form srebra. Dodatek Tritonu X-100 miał pozytywny wpływ na stabilność dyspersji nanocząstek srebra oraz niwelował straty analitu związane z adsorpcją srebra na powierzchniach naczyń laboratoryjnych i systemu wprowadzającego próbkę.

Literatura:

1. S. Foss Hansen, L. Roverskov Heggelund, P. Revilla, A. Mackevica, Environ. Sci., Nano, 3 (2016) 169.

2. P.V. AshaRani, G. Low Kah Mun, M.P. Hande, S. Valiyaveettil, ACS Nano, 3 (2009) 279.

3. Ch. Greulich, D. Braun, A. Peetsch, J. Diendorf, B. Siebers, M. Epple, M. Köller, RSC Adv., 2 (2012) 6981.

4. J.R. Velicogna, E.E. Ritchie, R.P. Scroggins, J.I. Princz, Nanotox., 10 (2016) 1144.

5. D. Mozhayeva, C. Engelhard, J. Anal. At. Spectrom., 35 (2020) 1740.

6. H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Anal. Chem., 83 (2011) 9361.

7. J. Gruszka, J. Malejko, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Wiad. Chem., 73 (2019) 367.

OCENA ZDOLNOŚCI SORPCYJNYCH KARBONIZATÓW ZIAREN ZBÓŻ WZGLĘDEM JONÓW OŁOWIU(II)

J. KOŃCZYK, I. SZYMANEK, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad usuwaniem jonów ołowiu(II) z modelowych roztworów wodnych w procesie sorpcji na karbonizatach otrzymanych z ziaren polskich zbóż: pszenicy, żyta, pszenżyta i jęczmienia. Określono wpływ podstawowych parametrów procesowych, tj. pH fazy wodnej, dawki sorbenta oraz czasu kontaktu faz, na wydajność sorpcji. Uzyskane wyniki odniesiono do modeli kinetycznych reakcji pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

Wprowadzenie: Badania składu chemicznego wód środowiskowych i gleb wskazują na obecność w nich metali ciężkich, w tym tych o bardzo wysokim działaniu toksycznym, jak kadm, rtęć czy ołów. Obecność jonów ołowiu w wodach powierzchniowych i podziemnych na świecie wynika Z działalności antropogenicznej człowieka, m.in. wydobycia i przeróbki kopalin zawierających ołów, produkcji i eksploatacji wyrobów zawierających ten pierwiastek oraz niewłaściwego składowania odpadów i zrzutów ścieków poprodukcyjnych. Ołów wpływa szkodliwie na zdrowie człowieka, działając na układ krwionośny, nerwowy, pokarmowy oraz zaburza czynności nerek i pracę enzymów. Narażenie organizmu na większe dobowe dawki ołowiu doprowadza do ciężkich zatruć, a w skrajnych przypadkach do śmierci. Zgodnie z polskim prawem, stężenie tego pierwiastka w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 10 µg/L [1], w wodach powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia -50 µg/L [2], natomiast w oczyszczonych ściekach przemysłowych wprowadzanych do wód i ziemi - 100 lub 500 µg/l, odpowiednio dla przemysłu ciepłowniczego i pozostałych gałezi [3]. Badania wód powierzchniowych wskazuja na zarówno incydentalne jak i ciągłe przekroczenia obowiązujących norm, co skłania do poszukiwania prostych sposobów eliminacji tego metalu ze środowiska wodnego. Trendem ostatnich lat, bedacym efektem wyników badań środowiskowych i działań ekologów, jest zastępowanie szkodliwych syntetycznych substancji materiałami naturalnymi oraz wykorzystanie części z generowanych odpadów w różnych aspektach życia, z wykorzystaniem metod odznaczających się prostotą, dobrą wydajnością oraz zadawalającą ekonomicznością i przyjaznością względem środowiska naturalnego [4-6]. Procesem spełniającym te kryteria może być adsorpcja, o ile użyty adsorbent będzie tani, łatwo dostępny i obojętny dla środowiska. Celem niniejszej pracy jest ocena przydatności karbonizatów ziaren polskich zbóż do usuwania toksycznych jonów ołowiu(II) z roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Sorbenty otrzymano zgodnie z procedurą opisaną wcześniej w pracy [7]. Ziarna zbóż: pszenicy (P), żyta (Z), pszenżyta (PZ) oraz

jeczmienia (J), dostarczone przez lokalna centrale nasienna, przemyto woda dejonizowana, wysuszono w piecu w temperaturze 105 °C, a następnie zweglono w piecu muflowym w temperaturze 650 °C w atmosferze powietrza. Otrzymane materiały (oznaczone jako KP, KZ, KPZ i KJ, odpowiednio dla karbonizatów ziaren pszenicy, żyta, pszenżyta i jęczmienia) schłodzono, poddano homogenizacji i umieszczono w eksykatorze. Do przygotowania nieorganicznych roztworów wodnych użyto wody dejonizowanej o średniej przewodności nieprzekraczającej 0,08 µS/cm w 20 °C, azotanu(V) ołowiu(II) oraz kwasu azotowego(V) o czystości analitycznej (Chempur). Do badań adsorpcji ołowiu zastosowano technike batch, polegająca na wytrzasaniu w kolbie stożkowej o poj. 100 mL odpowiedniej ilości karbonizatu z 20 mL wodnego roztworu Pb(II) przy zmiennych parametrach procesowych (pH fazy wodnej, dawka sorbenta i czas mieszania faz). Po wytrząsaniu, próbki filtrowano przez bibułę filtracyjną lub filtr strzykawkowy Nylon 66 o średnicy porów 0,45 μm. pH fazy wodnej nastawiano do odpowiedniej wartości w zakresie od 2.0 do 6.0 przy użyciu roztworu HNO₃ i pH-metru Mettler-Toledo S210-Kit Compact. Steżenie ołowiu w roztworach przed i po adsorpcji mierzono przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej Solaar 939 (Unicam). Zdolności sorpcyjne badanych materiałów określano w oparciu o wartości wydajności sorpcji (S) oraz pojemności sorpcyjnej (g), wyrażonych odpowiednio równaniami:

$$S = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\%$$

gdzie: c₀, c_t - stężenie początkowe metalu i jego stężenie po czasie adsorpcji t (mg/L).

$$q = \frac{V(c_0 - c_t)}{m}$$

gdzie: V - objętość roztworu wodnego (L), m - dawka adsorbenta (g).

Do określenia kinetyki adsorpcji zastosowano modele reakcji kinetycznych pseudopierwszego rzędu Lagergrena, pseudo-drugiego rzędu Ho i McKaya i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Webera-Morrisa [8].

Wyniki badań i ich dyskusja: W celu określenia przydatności karbonizatów ziaren zbóż do usuwania jonów Pb(II) z roztworów wodnych na drodze sorpcji, przeprowadzono badania wpływu takich parametrów jak pH fazy wodnej, dawka sorbenta i czas kontaktu faz na wydajność prowadzonego procesu. W pierwszym etapie badań, określono zdolności sorpcyjne karbonizatów względem Pb(II) w układzie: 150 mg karbonizatu + 20 mL 20 mg/L roztworu Pb(NO₃)₂ o różnym pH w zakresie 2,0 – 6,0, z 2-godzinnym czasem kontaktu faz i temperaturą 25 °C. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys.1. Najwyższą wydajność sorpcji jonów Pb(II) na badanych karbonizatach uzyskano z roztworów o pH 3. W kolejnym etapie badań określono wpływ dawki adsorbenta na wydajność sorpcji Pb(II), przy zachowaniu stałych wartości pozostałych parametrów procesu ($c_0 = 20$ mg/L; pH = 3,0; t = 2 h; T = 25 °C) (rys. 2).



Rys.1. Wpływ pH fazy wodnej na wydajność sorpcji jonów Pb(II).



Rys.2. Wpływ dawki adsorbenta na wydajność sorpcji jonów Pb(II).

W przypadku sorbentów KP i KJ nie zaobserwowano istotnych zmian w wydajności sorpcji jonów Pb(II) przy wzroście ilości sorbenta, natomiast w przypadku karbonizatów KZ i KPZ zmiany te były wyraźne. Wzrost dawki od 50 do 350 mg spowodował wzrost wydajności sorpcji o 37 i 60%, odpowiednio dla KZ i KPZ. powodując niemal ilościowe wydzielenie jonów Pb(II) z roztworów o pH 3.0. Niemniej jednak, ze względów technicznych spowodowanych trudnościa w rozdzielaniu faz w układzie z 350 mg sorbenta, w dalszym etapie badań zastosowano dawkę 150 mg w przypadku KP i KJ oraz 250 mg - dla KZ i KPZ. Badania wpływu czasu kontaktu faz na efektywność wydzielania Pb(II) (rys. 3) umożliwiły określenia kinetyki zachodzącej sorpcji. Wraz z wydłużaniem czasu kontaktu faz wzrastała efektywność usuwania jonów Pb(II) z ich roztworów o stężeniu 20 mg/L i pH =3, aż do osiągnięcia stanu równowagi układu po 120 minutach dla KP i KZ lub 240 minutach dla KJ i KPZ. W przypadku każdego z badanych układów zaobserwowano dwuetapowość procesu sorpcji: pierwszy etap, w którym sorpcja badanych jonów zachodziła szybko dzięki obecności dużej liczby miejsc aktywnych dostępnych na powierzchni adsorbenta, oraz drugi etap – z nieznacznymi wzrostem wydajności sorpcji Pb(II) wynikającym ze stopniowego wyczerpywania się miejsc aktywnych i zbliżania się układu do stanu równowagi. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku adsorpcji jonów Pb(II) na biowęglach [9].



Rys. 3. Zmiany wydajność sorpcji Pb(II) w czasie

Do opisu kinetyki adsorpcji jonów Pb(II) zastosowano model reakcji pseudopierwszego rzędu (PFO), model reakcji pseudo-drugiego rzędu (PSO) oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (IPD). Uzyskane parametry kinetyczne zestawiono w Tabeli 1.

		KP	KZ	KPZ	KJ			
q _{e(exp)} , mg/g		2,48	2,21	1,68	2,12			
	$PFO: \ ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t$							
k1, 1/	k ₁ , 1/min 0,024 0,017 0,019 0,014							
q _{e(cal)} ,	mg/g	0,20	0,39	0,89	0,43			
R ²		0,947	0,936	0,953	0,978			
	$PSO: \ \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$							
k ₂ , m	in	0,493	0,219	0,062	0,311			
q _{e(cal)} ,	mg/g	ıg/g 2,48 2,22 1,73 2,10						
\mathbb{R}^2		1,000	1,000	1,000	0,999			
	$ PD; \mathbf{q}_{t} = \mathbf{k}_3 \sqrt{t} + C$							
1	k ₃ , mg/(g·min ^{0.5})	0,066	0,061	0,257	0,066			
Etap	С	2,10	1,65	0,01	1,61			
	\mathbb{R}^2	0,999	0,980	0,973	0,912			
Etap 2	k ₃ , mg/(g·min ^{0.5})	0,009	0,008	0,018	0,014			
	С	2,35	2,08	1,37	1,89			
	\mathbb{R}^2	0,803	0,852	0,840	0,827			

Tabela 1. Parametry kinetyczne dla badanych układów sorpcyjnych.

Współczynniki korelacji (\mathbb{R}^2) powyżej 99,9% i dobra zgodność uzyskanych eksperymentalnie wartości pojemności sorpcyjnej w stanie równowagi ($q_{e(exp)}$) do wartości teoretycznej ($q_{e(cal)}$) sugerują, że adsorpcję jonów ołowiu (II) na badanych karbonizatach ziaren zbóż najlepiej opisuje model kinetyczny reakcji pseudodrugiego rzędu. Z kolei, dodatnia wartość parametru C, uzyskana dla modelu Webera-Morrisa, wskazuje, że adsorpcja jonów Pb(II) na badanych karbonizatach jest wynikiem zarówno dyfuzji jonów metalu przez roztwór wodny w kierunku zewnętrznej powierzchni karbonizatu, jak i wewnątrzcząsteczkowej dyfuzji tych jonów przez pory karbonizatu.

Wnioski: Podsumowując, ziarna zbóż stanowią dobry materiał wyjściowy do preparatyki tanich i wydajnych sorbentów jonów ołowiu(II) z roztworów wodnych, a zaproponowane układy sorpcyjne mogą stanowić ekoprzyjazną alternatywę dla procesów dotychczas stosowanych i opisywanych w literaturze. W temperaturze pokojowej i czasie 120 minut karbonizat otrzymany z ziaren pszenicy spowodował usunięcie 92 % jonów Pb(II) z ich roztworów wodnych o stężeniu 20 mg/L i pH 3, co sprawia, że może on być użyteczny w procesie doczyszczania wód środowiskowych czy rozcieńczonych ścieków przemysłowych do dopuszczalnych, wymaganych prawem, poziomów stężeń ołowiu. Kontynuacja badań nad pełną optymalizacją procesu sorpcji może doprowadzić do ilościowego usunięcie jonów Pb(II) również z roztworów bardziej stężonych.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, zgodnie z decyzją nr DEC-2017/01/X/ST10/01596

Literatura:

1. Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r., poz. 2294.

2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r., poz. 1747.

3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r., poz. 1311.

4. H.S. Kambo, A. Dutta, Renew. Sustain. Energy Rev., 45 (2015) 359.

5. J.M. Patra, S.S. Panda, N.K. Dhal, Int. J. Res. Biosci., 6 (2017) 1.

6. D. Kołodyńska, J. Bąk, Desalin. Water Treat., 112 (2018) 42.

7. M. Caban, A. Folentarska, H. Lis, P. Kobylis, J. Kumirska, P. Stepnowski, W. Ciesielski, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 561 (2019) 275.

8. J. Kończyk, S. Żarska, W. Ciesielski, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 575 (2019) 271.

9. A.Voitiuk, J. Kończyk, Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW OTRZYMYWANYCH NA BAZIE SOLI ALGINIANOWYCH

M. WASILEWSKA, A. DERYŁO-MARCZEWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było otrzymanie oraz zbadanie właściwości kompozytów otrzymywanych na bazie soli alginianowych. Do wyznaczenia parametrów struktury otrzymanych materiałów wykorzystano pomiary izoterm niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu. Topografię powierzchni próbek określono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Stabilność termiczną kompozytów zbadano poprzez pomiary analizy termicznej. Natomiast, w celu określenia własności adsorpcyjnych wykonano pomiary równowagi i kinetyki adsorpcji przy użyciu spektrofotometrii UV-Vis.

Wprowadzenie: Branża farmaceutyczna uważana jest za jeden z najbardziej dynamicznie rozwijających się sektorów produkcyjnych, zarówno w Polsce, jak i na całym świecie. Istniejące dane mówią o wzroście konsumpcji leków w Polsce w ostatnich latach, zwłaszcza leków OTC (dostępnych bez recepty), ale także leków przepisywanych przez lekarzy. Do najczęściej stosowanych należą leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, leki na przeziębienie i grypę, leki nasercowe oraz witaminy i mineralne suplementy diety. Farmaceutyka jest jednym z najbardziej innowacyjnych gałęzi przemysłu, która w dużej mierze inwestuje w badania i rozwój oraz na szeroka skalę wykorzystuje nowości automatyzacji, robotyzacji i informatyzacji. Konsekwencją tego jest otrzymywanie produktów najwyższej jakości. Rozkwit przemysłu farmaceutycznego zapoczątkował także silny rozwój inżynierii materiałowej w kierunku projektowania substancji pomocniczych leków, w tym nośników substancji bioaktywnych. Materiały te nie powinny wpływać na organizm pacjenta, a jedynie nadawać odpowiednia postać produktu leczniczego, warunkować jego właściwości fizyczne, polepszać smak i wygląd leku, a także decydować o szybkości uwalniania i wchłaniania substancji leczniczej [1]. Dlatego też, od wielu lat w bioinżynierii materiałowei, miedzy innymi, wykorzystuje się alginiany. Związki te są naturalnie występującymi polisacharydami, które są pozyskiwane z alg morskich, głównie z brunatnic, a także moga być produkowane pozakomórkowo przez niektóre bakterie. Dodatkowo alginiany cechuje wysoka biozgodność, biodegradowalność oraz łatwość przetwarzania, co czyni je atrakcyjnym surowcem wyjściowym do projektowania substancji pomocniczych farmaceutyków [2-5]. W nurcie powyższych zagadnień pozostaje niniejsza praca, której celem jest otrzymanie i charakterystyka materiałów kompozytowych, na bazie soli alginianu, będących nośnikami substancji aktywnych. Otrzymano metodą żelowania, sferyczne kompozyty zbudowane z osnowy biopolimerowej alginianu wapnia, które powstały w wyniku wymiany kationów soli sodowej alginianu wkraplanej do kapieli żelującej, którą był roztwór chlorku wapnia. W badaniach zastosowano dwa rodzaje modyfikatorów występujących w postaci proszków (celuloza i wegiel aktywny).

Cześć eksperymentalna: Otrzymano kompozyty alginianowo-weglowy (AlgC) i alginianowo-celulozowy (AlgCEL), do wytworzenia których wykorzystano sól sodowa alginianiu (NaAlg, Fluka, Wielka Brytania), która była prekursorem do otrzymania alginianu wapnia (Ca(Alg)₂). Zastosowano również komercyjnie dostępne dwa rodzaje modyfikatorów, które stanowiły celuloza mikrokrystaliczna (CEL; Merck, Niemcy) oraz wegiel aktywny PHU FUR 80120088 (Supra EUR, Norit, Holandia). W tym celu, do dwóch zlewek odmierzono po 150 cm³ NaAlg (8 g/l), nastepnie wprowadzono 50 cm³ wody redestylowanej wraz z 8 g odpowiednio CEL i Supra EUR. Zawartość zlewek dokładnie wymieszano i wprowadzono do biuret szklanych. Jednocześnie, do czterech kolb Erlenmayera odmierzono po 400 cm³ CaCl₂ (0,075 mol/dm³, Sigma-Aldrich, Japonia). Kolbę stożkowa wraz z roztworem chlorku wapnia umieszczono na mieszadle magnetycznym (MR 2002, Heidolph, Niemcy). Ustaloną objętość (75 cm³) alginianu sodu wraz z zawieszonym modyfikatorem wkraplano do roztworu CaCl₂, podczas mieszania zawartości kolby z szybkościa 350 obr/min. Następnie, usunieto mieszadełko magnetyczne, kolbe zabezpieczono parafilmem i pozostawiono na 24 h celem całkowitego zżelowania. Po tym czasie zawartość erlenmayerki przesaczono na lejku Büchnera oraz przemywano woda redestylowana. Kulki kompozytów alginianowych przeniesiono na bibułe i rozdzielano za pomoca szpatułek. W celu określenia właściwości strukturalnych otrzymanych kompozytów alginianowych, wykonano niskotemperaturowe pomiary izoterm adsorpcji/desorpcji azotu z wykorzystaniem analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Do określenia topografii powierzchni otrzymanych materiałów wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową. Mikrofotografie SEM wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowo - jonowego Quanta 3D FEG (FEI, USA). Wyznaczono również stabilność termiczna wytworzonych kompozytów alginianowych. W tym celu wykonano pomiary metoda analizy termicznej z wykorzystaniem spektrometru OMS 403D Aelos wyposażonego w spektrometr masowy STA449F1 Jupiter (Netzsch) i TGA-IR Tensor 27 (Bruker). Próbki ogrzewano z predkościa 10 K min⁻¹ w zakresie temperatur 303-1223 K, w atmosferze powietrza syntetycznego.Ok reślono również własności adsorpcyjne otrzymanych materiałów poprzez pomiary równowagi i kinetyki adsorpcji soli sodowych substancji leczniczych z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). W tym celu przygotowano 4 serie odważek (po 10 porcji) badanych kompozytów, osad przeniesiono do kolby Erlenmeyera i kontaktowano z roztworami ibuprofenu sodu (IBP; Fluka, Indie) i diklofenaku sodu (D; Sigma, Chiny). Tak przygotowane układy wytrzasano przez 7 dni w wytrzasarce inkubowanej (New Brunswick Scientific, USA) w temperaturze 25°C z szybkościa 110 obr/min. Po tym czasie, roztwory zdekantowano, a następnie wykonano pomiary absorpcji przy użyciu spektrofotometru UV-Vis Cary 4000 (Varian Inc., Australia). Wielkość adsorpcji wyliczono na podstawie bilansu materiałowego [6-9].

Wykonano również pomiary kinetyki adsorpcji. Stężenie roztworów adsorbatów było równe 0,298 mmol/dm³, masa adsorbentu wynosiła 0,1 g. Proces adsorpcji prowadzono w termostatowanym naczyniu dwuściennym w temperaturze 25°C (termostat Ecoline RE 207 (Lauda, Niemcy)). Zmiany stężenia adsorbatu w czasie rejestrowano za pomocą spektrofotometru UV-Vis Cary 100 (Varian Inc, Australia)

z komorą przepływową Podczas eksperymentu roztwór mieszano przy użyciu sterowanego cyfrowo mieszadła mechanicznego (IKA, Polska) z szybkością 110 obr/min. Wszystkie pomiary spektrofotometryczne prowadzono z rejestracją widm w zakresie 200 – 450 nm.

Wyniki: W oparciu o zmierzone izotermy adsorpcji/desorpcji azotu oszacowano podstawowe parametry strukturalne adsorbentów: powierzchnię właściwą, S_{BET} , z równania BET, powierzchnię zewnętrzną, S_{ext} , i objętość mezoporów, V_{mes} , metodą α_s , całkowitą objętość porów, V_t , z wielkości adsorpcji przy ciśnieniu względnym p/p_o ~0,98, objętość mikroporów, V_{mic} , metodą t-plot, średni hydrauliczny rozmiar porów z zależności $d_h=4V/S$ [6-14]. Wielkości obliczonych parametrów zestawiono w Tabeli 1.

 Tabela 1. Właściwości strukturalne kompozytów alginianowych określone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu.

adsorbent	S_{BET} [m ² /g]	$\frac{S_{ext}}{[m^2/g]}$	V _t [cm ³ /g]	V _{mes} [cm ³ /g]	V _{mic} [cm ³ /g]	d _h [nm]
AlgCEL	0,15	0,15	0,0011	-	-	17,16
AlgC	1154	712	0,68	0,24	0,19	3,76

W Tabeli 1 zestawiono podstawowe parametry struktury porowatej otrzymanych materiałów. Zaobserwowano, że kompozyt AlgC, charakteryzuje duża powierzchnia właściwa, duża objętość porów, a w tym znaczny udział mikroi mezoporów; natomiast AlgCEL jest materiałem nieporowatym. Tak odmienne właściwości otrzymanych kompozytów wynikają ze zróżnicowania własności modyfikatorów wykorzystanych do ich syntezy.

Na podstawie pomiarów analizy termicznej zaobserwowano, że rozkład AlgC, w odniesieniu do AlgCEL, zachodzi w wyższych temperaturach, co wskazuje na jego większą stabilność termiczną.



Rys.2. Mikrografie SEM kompozytu AlgC.

W oparciu o analizę mikrografii SEM dostrzeżono kulisty kształt otrzymanych kompozytów oraz silnie rozwiniętą strukturę porowatą AlgC (rys.2).

Na podstawie badań równowagi i kinetyki adsorpcji zaobserwowano, że wielkość adsorpcji soli sodowych ibuprofenu i diklofenaku jest zdecydowanie większa w układzie z AlgC, który cechuje duża powierzchnia właściwa. Ponadto, odnotowano większą kinetykę i pojemność adsorpcji D zarówno na AlgC, jak i AlgCEL, co jest związane z różnicami w rozpuszczalności adsorbatów w wodzie. Diklofenak sodu, w porównaniu do ibuprofenu sodu, ma mniejszą rozpuszczalność [15], a zatem ma większe powinowactwo do powierzchni hydrofobowych [16]. Dane równowagowe analizowano za pomocą uogólnionej izotermy Langmuira (GL; ang. *General Langmuir*), z jej szczególnymi przypadkami, która odpowiada adsorpcji na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych [17-18]. Do analizy otrzymanych danych kinetycznych wykorzystano proste równania kinetyki adsorpcji: I i II rzędu, multi-exponencjalne (m-exp), MOE, f-MOE oraz modele dyfuzyjne (IDM i PDM) [19-25].

Wnioski: Otrzymano kompozyty alginianowo-węglowy i alginianowo-celulozowy. Zaobserwowano wyraźny wpływ obecności modyfikatora. Kompozyt AlgC, w porównaniu do AlgCEL cechuje silnie rozwinięta struktura porowata, wysoka stabilność termiczna oraz duża pojemność adsorpcji w stosunku do badanych adsorbatów. W przypadku danych równowagowych, najlepszą jakość dopasowania uzyskano za pomocą równań izoterm GL (dla układów z AlgC) oraz Langmuira (dla układów z AlgCEL). Natomiast, dla danych kinetycznych najlepszą jakość dopasowania otrzymano z wykorzystaniem równania m-exp.

Literatura:

- 1. P. Krasucka, J. Goworek, Annales UMCS, Sectio AA, 70 (2015) 45.
- 2. J. Walczak, J. Marchewka, J. Laska, Engineering of Biomaterials, 132 (2015) 17.
- 3. A. Pielesz, Algi i alginiany leczenie, zdrowie i uroda, Wydawnictwo internetowe e-bookowo, 2010.
- 4. A. Bibi, S. Rehman, A. Yaseen, Materials Research Express, 6 (2019) 092001.
- 5. E. Stodolak, M. Błażewicz, Kompozyty 4 (2008) 375.
- 6. J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1983.
- 7. M.L. Paderewski, Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1999.

8. A.W. Marczewski: http://pl.wikipedia.org/wiki/Adsorpcja

- 9. A.W. Marczewski: http://isotherm.adsorption.org
- 10. M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, Journal of Colloid and Interface Science, 192 (1997) 250.

11. J. Choma, M. Jaroniec, J. Górka, K. Jedynak, Biuletyn WAT, 60 (2011) 265.

12.J. Choma, K. Jedynak, W. Fahrenholz, J. Ludwinowicz, M. Jaroniec, Ochrona Środowiska, 35 (2013) 3.

13. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition. Academic Press, Nowy Jork 1982.

14. M. Jaroniec, K. Kaneko, Langmuir, 13 (1997) 6589.

15. Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych soli sodowej ibuprofenu oraz soli sodowej diklofenaku opracowana przez Merck Polska.

16. A. Deryło-Marczewska, K. Mirosław, A.W. Marczewski, D. Sternik, Adsorption, 16 (2010) 359.

- 17. A.W. Marczewski, M. Jaroniec, Chemical Monthly, 114 (1983) 711.
- 18. M. Jaroniec, A.W. Marczewski, Chemical Monthly, 115 (1984) 997.
- 19. S. Lagergren, K. Sven, Vettenskapsakadmia Handligar, 24 (1898) 1.
- 20. S. Azizian, Journal Colloid Interface Science, 276 (2004) 47.
- 21. A.W. Marczewski, Applied Surface Science, 253 (2007) 5818.
- 22. Y.S. Ho, G. McKay, Chemical Engineering Journal, 70 (1998) 115.
- 23. A.W. Marczewski, Applied Surface Science, 256 (2010) 5145.
- 24. A.W. Marczewski, Langmuir, 26 (2010) 15229.
- 25. A.W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, A. Slota, Adsorption, 19 (2013) 391.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII UV-Vis DO OCENY STABILNOŚCI HYBRYDOWYCH SORBENTÓW PEKTYNA/BŁĘKIT PRUSKI

J. BOK-BADURA, A. JAKÓBIK-KOLON, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Ul. Bolesława Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice.

Abstrakt: Zbadano stabilność hybrydowego sorbentu nieorganiczno biopolimerowego składającego się z błękitu pruskiego oraz pektyny sieciowanej jonami wapnia z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis. Wykazano, że metoda pozwala na wykrycie niewielkich ilości rozpuszczonego błękitu pruskiego w roztworze oraz, że badany sorbent jest stabilny, pod względem rozpuszczania się substancji aktywnej, w warunkach prowadzenia badań.

Wprowadzenie: Zastosowanie różnego rodzaju sorbentów (nieorganicznych, polimerowych, biosorbentów, kompozytowych lub ich modyfikacji) w celu oczyszczania wody i ścieków jest przedmiotem badań wielu naukowców. Dobry sorbent powinien charakteryzować się dużą powierzchnia właściwa, makroporowata struktura, a także powinien być trwały w warunkach chemicznych, radiacyjnych i termicznych reakcji. Na właściwości sorbentów wpływ ma także skład chemiczny oczyszczanego roztworu [1]. Badania nad zastosowaniem sorbentów obejmuja zwykle wyznaczenie kinetyki sorpcji, izoterm sorpcji, badania nad wpływem innych składników oraz pH roztworu na sorpcje, a także badania w układzie dynamicznym. Stabilność sorbentu w warunkach jego pracy jest parametrem, który powinien być również brany pod uwagę. Szczególnie dotyczy to sorbentów kompozytowych. Stabilność sorbentów badana może być miedzy innymi poprzez badanie ługowania się jego składników do roztworu oczyszczanego np. za pomocą spektroskopii UV-Vis [2,3]. Przedmiotem naszych badań są hybrydowe sorbenty nieorganiczno biopolimerowe do usuwania jonów cezu składające się z błekitu pruskiego oraz pektyny sieciowanej jonami wapnia [4]. Stabilność tych sorbentów sprawdzono za pomocą spektroskopii UV-Vis poprzez zbadanie obecności rozpuszczalnego błekitu pruskiego w roztworze po sorpcji oraz za pomoca atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej sprzężonej (ICP-AES) poprzez zbadanie ilości żelaza wyługowanego do roztworu po sorpcji [4].

Część eksperymentalna: Zbadano stabilność hybrydowego sorbentu nieorganiczno biopolimerowego składającego się z błękitu pruskiego oraz pektyny sieciowanej jonami wapnia (1:1) [4] poprzez sprawdzenie czy substancja aktywna zaimmobilizowana w sorbencie ulega rozpuszczeniu. Próbki sorbentu (30 mg) zalewano roztworem azotanu cezu (10 ml, stężenie jonów cezu 115 mg/l) o różnym pH (4, 6, 8, 10). Próbki kontaktowano z badanym roztworem przez 24 h w temperaturze 22 °C. Przygotowano także próbki odniesienia z rozpuszczalnego błękitu pruskiego (Sigma-Aldrich) o stężeniach 2,5, 5, 10, 25, 50 i 100 µmol/l.

Próbki sorbentów filtrowano, a następnie analizowano za pomocą spektrofotometru. UV-Vis (Varian, Cary 50) w zakresie $\lambda = 500-1100$ nm.

Wvniki: Przygotowane roztworv rozpuszczalnego błekitu wvkazvwałv charakterystyczne dla tej substancji niebieskie zabarwienie. Zabarwienie to było wyraźnie widoczne już przy steżeniu roztworu równym 5 umol/l. Roztwory po sorpcji jonów cezu na badanym sorbencie nie miały niebieskiego zabarwienia. Wstępnie można więc było stwierdzić, że z badanego sorbentu nie wymywa się i nie rozpuszcza się w nim błękit pruski. Obserwacje postanowiono potwierdzić za pomocą analizy UV-Vis, w której wykorzystano fakt, że błękit pruski jest popularnym barwnikiem o silnie granatowym zabarwieniu wykazujacym pik absorpcji światła przy około 700 nm [2,5]. Zmierzono wartość absorpcji przy różnych długościach fali roztworów komercyjnego rozpuszczalnego błękitu pruskiego (PBC) o stężeniach od 2,5 do 100 µmol/l oraz roztworów po sorpcji jonów cezu, w różnym pH, z zastosowaniem badanego sorbentu. W przypadku roztworów rozpuszczalnego błekitu pruskiego (PBC) zaobserwowano maksima piku absorpcji przy długości fali około 700 nm dla roztworów od 25 do 100 µmol/l (rys.1). Przy niższych steżeniach uzyskiwane wartości absorbancji były na poziomie próby ślepej (woda demineralizowana), dlatego wyników nie zestawiono na wykresie. Bardzo niskie wskazania, na poziomie szumów, uzyskano również z badań roztworów po sorpcji jonów cezu w różnym pH, co wskazuje na brak lub znikomą wymywalność aktywnego składnika z roztworu. Można zatem stwierdzić, że zaproponowany kompozytowy sorbent jest, pod względem rozpuszczania się substancji aktywnej, trwały w warunkach prowadzenia procesu sorpcji. Dodatkowo, biorac pod uwagę zawartość zaimmobilizowanego w sorbencie błękitu pruskiego obliczono, że aby uzyskać absorbancję równą absorbancji roztworu rozpuszczalnego błekitu pruskiego 0 steżeniu 25 umol/l. 14 % błekitu pruskiego zaimmobilizowanego w sorbencie musiałoby przejść do roztworu i ulec rozpuszczeniu. Ponadto, na podstawie przeprowadzonych obserwacji, roztwór powinien przybrać wyraźnie niebieskie zabarwienie. Dopiero przy stężeniu rozpuszczalnego błękitu pruskiego równym 2,5 µmol/l, niebieskie zabarwienie roztworu nie było dostrzegalne gołym okiem. Można wiec oszacować, że dopiero gdy z sorbentu do roztworu przejdzie i rozpuści sie powyżej 2,8 % (co odpowiadałoby stężeniu 5 µmol/l) zaimmobilizowanego błękitu pruskiego będzie to dostrzegalne gołym okiem.

Dokładniejszą metodą oceny stabilności hybrydowych sorbentów zawierających błękit pruski wydaje się być metoda polegająca na oznaczeniu ilości wymywanego z sorbentu w trakcie sorpcji żelaza za pomocą ICP-AES. W naszej poprzedniej pracy [4] zaproponowaliśmy tą metodę do oceny stabilności sorbentów, w których stosunek pektyny do błękitu pruskiego wynosił: 9:1, 7:3 i 1:1. Badane sorbenty zalewano roztworami Cs (115 mg/l), o różnym pH (2-10), a następnie badano stężenie żelaza w roztworze po sorpcji. Żelazo oznaczano po 1, 4 i 7 dniach kontaktowania sorbentów z roztworami cezu. Obliczono procentową ilość wymywanego żelaza z badanych roztworów. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że badane materiały są stabilne w przedziale pH od 3 do 9 (wymywa się mniej niż 0,1% zawartego w sorbencie żelaza). W roztworze o pH = 2 obserwuje

się większą wymywalność jonów żelaza (do 2,53% po 7 dniach kontaktu), co może świadczyć o częściowym rozkładzie sorbentu.



Rys.1. Wartość absorbancji przy różnych długościach fali dla roztworu po sorpcji cezu z zastosowaniem badanego sorbentu i w różnym pH (4, 6, 8, 10) oraz roztworów rozpuszczalnego błękitu pruskiego o stężeniach 25 µmol/l (PBC 25 µmol/l), 50 µmol/l (PBC 50 µmol/l) i 100 µmol/l (PBC 100 µmol/l).

Wnioski: Wykazano, że zaproponowana metoda z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis może być pomocna przy określaniu stabilności hybrydowych sorbentów nieorganiczno biopolimerowych zawierających błękit pruski, jednakże ilość rozpuszczonego błękitu pruskiego musi być większa od 25 µmol/l. Lepszą metodą oceny stabilności hybrydowych sorbentów wydaje się metoda polegająca na oznaczeniu ilości wymywanego z sorbentów żelaza za pomocą ICP-AES.

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu PRELUDIUM nr 2017/27/N/ST8/02854.

Literatura:

- 1. I. Olatunji, M. Khandaker, E. Mahmud, Y. Amin, RSC Advances, 5 (2015) 71658.
- 2. H. Yang, Scientific Reports, 8 (2018) 11476.
- 3. M. Cheng, RSC Advances, 7 (2017) 18270.
- 4. J. Bok-Badura, A. Jakóbik-Kolon, A. Kazek-Kęsik, K. Karoń, Materials, 13 (2020) 2160.
- 5. B. Hu, B. Fugetsu, H. Yu, Y. Abe, Journal of Hazardous Materials, 217-218 (2012) 85.

USUWANIE RODAMINY B Z ROZTWORU WODNEGO ZA POMOCĄ HYDROKSYAPATYTÓW OTRZYMANYCH NA BAZIE LOTNEGO POPIOŁU WĘGLOWEGO

E. SOČO, Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: Celem pracy było określenie wpływu warunków otrzymywania kompozytów hydroksyapatytowych na bazie lotnego popiołu węglowego (CFA-HAp) na sorpcję barwnika organicznego - rodaminy B (RB). Kompozyty CFA-HAp otrzymano czterema metodami mokrymi, porównując ich właściwości sorpcyjne. Przeanalizowano elektronowe widma FT-IR otrzymanych kompozytów hydroksyapatytowych przed i po procesie adsorpcji RB. Zbadano równowagę procesu adsorpcji przy użyciu modeli izoterm: Freundlicha, Langmuira oraz Redlicha-Petersona. Stwierdzono, że najlepszą zdolność sorpcyjną względem rodaminy B posiada CFA-HAp2, co potwierdza dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu izotermy Redlicha-Petersona.

Wprowadzenie: W wielu gałęziach przemysłu powstają ścieki zawierające barwniki, które sa zanieczyszczeniami niebezpiecznymi dla środowiska i wymagaja usunięcia przed wprowadzeniem ścieków do środowiska. Obecny rynek dysponuje niespełna 10-cioma tysiącami barwników, które można podzielić na: barwniki anionowe (reaktywne, kwasowe), kationowe (zasadowe), niejonowe (zawiesinowe) [1]. Barwniki zasadowe są to sole zasad organicznych rozpuszczalne w wodzie, do których należy, m. in. rodamina B [2]. Stale poszukuje się coraz to lepszych metod oczyszczania zabarwionych ścieków. W tym celu wykorzystuje się techniki fizyczne jak i chemiczne. Do metod chemicznych zalicza się: koagulację, elektroflotację, flokulacje, utlenianie ozonem, czy też naświetlanie. Metody fizyczne to nanofiltracia. elektrodializa, odwrócona adsorpcja. osmoza, Та ostatnia wykorzystuje sorbenty oraz biosorbenty, jako tradycyjną alternatywe występującą w naturze. Proces adsorpcji pozwala na usuniecie różnych rodzajów barwników i jest metoda prosta oraz skuteczna. Szeroko stosowanym adsorbentem jest wegiel aktywny, ale jego koszt i regeneracja sa znacznie wyższe. Zatem wieksza uwaga skupiona jest na tanich adsorbentach do oczyszczania ścieków. Produkty syntezy z zasobów odnawialnych są tańsze i biodegradowalne, więc zostały wykorzystane jako alternatywa do usuwania rodaminy B ze ścieków modelowych. Obecnie istnieje wiele różnych sposobów otrzymywania hydroksyapatytów (HAp), a możliwość przyłączania innych związków do ceramiki hydroksyapatytowej prowadzi do wvtwarzania nowych kompozytowych. materiałów Stechiometryczny hydroksyapatyt o wzorze chemicznym Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ charakteryzuje się stosunkiem molowym Ca/P=1,67, który decyduje o jego właściwościach sorpcyjnych i klasyfikuje jako dobry adsorbent [3]. Proszki hydroksyapatytowe stosuje się nie tylko w medycynie, ale także do oczyszczania ścieków, rozdzielania substancji organicznych od zanieczyszczeń (oczyszczanie alkoholi, olejów) oraz jako komponenty wchodzące w skład kompozytów mineralnych [3]. Dlatego też do syntezy hydroksyapatytów wykorzystano zeolit w postaci popiołu lotnego z wegla odprowadzanego z elektrowni, który jest klasyfikowany jako produkt uboczny zgodnie z europejskim prawem recyklingu [4]. Popiół lotny wykazuje zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i mineralogiczne, istotne dla jego potencjalnego zastosowania. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie poszukiwaniem tańszych źródeł w postaci tanich materiałów adsorbujących składających się głównie z SiO₂, Al₂O₃ i CaO. Istnieje wiele sposobów otrzymywania proszków hydroksyapatytowych: suche, mokre, zol-żel, topnikowe, mechanochemiczne, co umożliwia otrzymanie materiałów o właściwej strukturze krystalicznej, morfologii. odpowiednim stosunku Ca/P, a także wbudowywanie obcych jonów w struktury hvdroksvapatvtów. Dwie główne metody otrzvmvwania proszków hydroksyapatytowych to reakcje w fazie stałej oraz metody mokre [5]. Te drugie sa szeroko stosowane w skali laboratoryjnej i przemysłowej, ze względu na bardzo niskie ryzyko zanieczyszczeń oraz łagodne warunki otrzymywania. W niniejszej pracy obiektem badań były cztery próbki hydroksyapatytu, sporządzone uprzednio metoda mokra na bazie popiołu lotnego. Ponadto przedstawiono właściwości sorpcyjne oraz badania równowagi sorpcyjnej kompozytu weglowego popiołu wzgledem lotnego-hvdroksvapatvt (CFA-HAp) kationowego barwnika organicznego - rodaminy B (RB).

Część eksperymentalna: Synteze próbek kompozytów 4 CFA-HAp przeprowadzano za pomocą odpowiednich substratów oraz w określonych warunkach, co przedstawiono w Tabeli 1. Przed przystapieniem do wykonania doświadczenia, na podstawie poniższych reakcji, obliczono ilości potrzebnych odczynników, aby stosunek Ca/P wynosił 1,67 dla CFA-HAp. Badania adsorpcji rodaminy B na CFA-HAp1, CFA-HAp2, CFA-HAp3 i CFA-HAp4 przeprowadzono w sposób okresowy, tzn. w danych odstępach czasu badano cyklicznie proces usuwania barwnika organicznego z roztworów wodnych o różnym stężeniu (2-800 mg·L⁻¹). Otrzymany supernatant poddano oznaczaniu na zawartość RB. Steżenie barwnika analizowano metoda UV-VIS.

Symbol	Odczynnik	Reakcja	pН	Tempe- ratura
CFA- HAp1	CFA CaCl ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄	$10 \operatorname{CaCl}_2 + 6 (\mathrm{NH}_4)_2 \mathrm{HPO}_4 + 2 \mathrm{H}_2 \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{Ca}_{10}(\mathrm{PO}_4)_6 (\mathrm{OH})_2 \downarrow + 12 \mathrm{NH}_4 \mathrm{Cl} + 8 \mathrm{HCl}$	>9	60°C
CFA- HAp2	CFA Ca(NO ₃) ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄	10 Ca(NO ₃) ₂ ·+ 6 (NH ₄) ₂ HPO ₄ + 4 H ₂ O → Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ↓+ 12 NH ₄ NO ₃ + 8 HNO ₃	11	20°C
CFA- HAp3	CFA Ca(OH) ₂ H ₃ PO ₄	$\begin{array}{l} 10 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow \\ + 18 \text{ H}_2\text{O} \end{array}$	> 9	20°C
CFA- HAp4	$\begin{array}{c} CFA\\ Ca(NO_3)_2\\ (NH_4)_3PO_4\\ NH_3\cdot H_2O \end{array}$	$\begin{array}{l} 10 \ Ca(NO_3)_2 + 6 \ (NH_4)_3 PO_4 + 2 \ NH_3 \cdot H_2 O \\ + 4 \ H_2 O \rightarrow Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2 \downarrow + 20 \ NH_4 NO_3 \end{array}$	> 9	20°C

 Tabela 1. Odczynniki, warunki i reakcje dla poszczególnych kompozytów CFA-HAp otrzymanych metodami mokrymi [5].

Wyniki: Analizując poniższe elektronowe widma FT-IR (rys.1) można zauważyć, że przy liczbie falowej 1458 cm⁻¹ występuje pasmo CO_3^{2-} o małej intensywności [6,7]. Obecność śladowych ilości jonów węglanowych wynika
z faktu, że kompozyty hydroksy
apatytowe mają zdolność łączenia CO_2 z powietrza.



Rys. 1. Elektronowe widma FT-IR CFA-HAp2 przed i po procesie sorpcji RB.

Wykazano, że grupy PO_4^{3-} i OH⁻ są zastępowane CO_3^{2-} z powietrza [6]. Widma FT-IR wszystkich próbek wskazują pasma jednoznacznie odpowiadajace strukturze hydroksyapatytowej, czyli te pochodzące od grupy fosforanowej(V). Wśród nich wyróżniamy: zginające O-P-O, położone ok. 470 cm⁻¹, pasmo odpowiadające drganiom zginającym grupy PO_4^{3-} , pojawiające się w zakresie 568-605 cm⁻¹ jako dublet, symetryczne rozciagające wiazania P-O przy 960 cm⁻¹ oraz asymetryczne rozciągające w zakresie 1020-1080 cm⁻¹ [6,7]. Są nimi także charakterystyczne pasma zaadsorbowanej wody: szerokie przy długości fali 2500-3700 cm⁻¹ oraz wąskie i słabe przy 1635 cm⁻¹. Analizując powyższe widma FT-IR dla wszystkich próbek kompozytów CFA-HAp oraz barwnika rodaminy B, można zauważyć charakterystyczne pasma pochodzące od konkretnych ugrupowań, wiązań, czy też grup funkcyjnych. Porównując widma przed i po procesie adsorpcji barwnika zasadowego na sorbencie CFA-HAp2. zaobserwowano pojawienie się pasma charakterystycznego dla wiązania C-N po procesie adsorpcji. Pasmo to występuje również w RB, co świadczy o zaistniałym procesie adsorpcji. W przypadku CFA-HAp2 pojawia się przy 2924 cm⁻¹. Wystepowanie pasma charakterystycznego dla wiazania C-N jest dowodem na to, że zasadowy barwnik został zaadsorbowany na powierzchni CFA-HAp i wbudował w niego dodatnio naładowana strukturę C-N⁺. Zwrócono uwage, że w przypadku, gdy na powierzchni sorbentu następuje adsorpcja czasteczki RB to widoczne jest przesuniecie batochromowe maksimum widma dla barwnika (w kierunku fal dłuższych). Przesunięcie to jest dowodem na przejście czasteczki rodaminy B z roztworu wodnego i jej adsorpcji na CFA-HAp.

Dane doświadczalne zostały poddane opracowaniu za pomocą różnych modeli izoterm sorpcji w układzie ciało stałe-ciecz. W Tabeli 2 przedstawiono wyniki estymacji badanych izoterm w układzie jednoskładnikowym do punktów doświadczalnych na podstawie zredukowanego testu chi-kwadrat (χ^2 /DoF) oraz wyznaczonego współczynnika determinacji (R²). Parametry równań izoterm

obliczono w programie OriginPro 8. Aby scharakteryzować idealny układ adsorpcyjny należy określić najlepsze dopasowanie opisu matematycznego równowagi adsorpcji do danych eksperymentalnych. Służą do tego izotermy adsorpcji, które uważa się za technikę najtrafniej opisującą odniesienie do prowadzonego procesu adsorpcji.

Izoterma	Parametr	RB
	$K_F ((mg^{1-1/n} \cdot dm^{3/n})/g)$	1,47
Freundlicha	n	1,5
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	χ²/DoF	51
C I	\mathbb{R}^2	0,869
Langmuira	$K_L (dm^3/mg)$	8.10-3
$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q _{max} (mg/g)	87
	χ²/DoF	5,1
	R^2	0,988
	K_{RP} (dm ³ /g)	0,08
Redlicha-Petersona	$a_{RP} (dm^3/mg)^B$	$2 \cdot 10^{-4}$
$K_{RP}C_{e}$	В	1,6
$q_e = \frac{1 + a_{RP}C_e^B}{1 + a_{RP}C_e^B}$	χ²/DoF	1,3
	R^2	0,992

 Tabela 2. Wartości parametrów izoterm sorpcji barwnika RB na próbce CFA-HAp2 w układzie jednoskładnikowym.

gdzie: C_e – stężenie równowagowe [mg/dm³], C_0 – stężenie początkowe [mg/dm³], q_e – zawartość sorbatu w fazie stałej [mg/g], q_{max} – maksymalne obsadzenie centrów aktywnych w fazie stałej sorbatem [mg/g], K_{i} , a_{RP} , n, B – stałe badanych izoterm sorpcji.

Wnioski: Stwierdzono, iż dla wszystkich próbek CFA-HAp najlepsze dopasowanie krzywej do danych eksperymentalnych reprezentuje izoterma Redlicha – Petersona, najsłabsze zaś izoterma Freundlicha we wszystkich przypadkach sorbentów (CFA-HAp). Najwyższą wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,992$) oraz najmniejszą wartość błędu zredukowanego testu chi – kwadrat ($\chi^2/DoF = 1,3$) uzyskano dla CFA-HAp2 w przypadku izotermy Redlicha – Petersona. Najsłabsze dopasowanie wykazuje izoterma Freundlicha, co świadczy, że nie jest ona odpowiednia do prezentacji charakteru prowadzonego procesu adsorpcji. Maksymalną wartość stężenia barwnika na powierzchni sorbentu (q_{max}) wyznaczono za pomocą izotermy Langmuira. Po otrzymaniu wyników można stwierdzić, że wartość stężenia substancji zaadsorbowanej na sorbencie jest największa dla CFA-HAp2 ($q_{max} = 87 \text{ mg/g}$), natomiast dla CFA-HAp3 najmniejsza i wynosi ($q_{max} = 27 \text{ mg/g}$).

Literatura:

1. M. Śliwka-Kaszyńska, O. Otłowska, J. Rachoń, Naturalne organiczne substancje barwiące, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2016.

- 2 L.F. Mottram, S. Forbes, B.D. Ackley, B.R. Peterson, J. Org. Chem., 8 (2012) 2156.
- 3. A. Fihri, C. Len, R.S. Varma, A. Solhy, Coord. Chem. Rev., 347 (2017) 48.
- 4. L. Ruhl, A. Vengosh, G.S. Dwyer, H. Hsu-Kim, A. Deonarine, Environ. Sci. Technol., 44 (2010) 9272.
- 5. S. Ramesh, S. Adzila, C.K.L. Jeffrey, C.Y. Tan, J. Purbolaksono, A.M. Noor, M.A. Hassan, I. Sopyan, W.D. Teng, J. Ceram. Process. Res., 14 (2013) 448.
- 6. E. Skwarek, W. Janusz, D. Sternik, Ads. Sci. & Technol. 35 (2017) 507.
- 7. A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, Cz. Paluszkiewicz, J. Molec. Struc., 744-747 (2005) 657.
- 8. J.S. Piccin, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Braz. J. Chem. Eng., 28 (2011) 295.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH FOLII BIODEGRADOWALNYCH NA BAZIE SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ

M. PALUCH¹, D. KOŁODYŃSKA², P. TYŃSKI¹, W. SADURSKI¹, ¹Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Zakład Technologii Organicznych, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono badania nad możliwością sorpcji jonów metali na foliach biodegradowalnych do zastosowań rolniczych i ogrodniczych, zawierających skrobię plastyfikowaną glicerolem, mocznikiem lub ich mieszaniną. Określono pojemności sorpcyjne poszczególnych folii względem sorbowanych metali z zastosowaniem spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

Wprowadzenie: W ostatnich latach jedna z najbardziej innowacyjnych i najprežniej rozwijających się gałęzi rynku tworzyw jest sektor tworzyw biodegradowalnych. Presja ekologiczna oraz konieczność znalezienia alternatywnych źródeł surowca wobec malejących zasobów ropy naftowej, a także gwałtownie zmieniające się ceny tego surowca, często zależne od wydarzeń geopolitycznych, to najważniejsze czynniki wpływające na rozwój tego sektora [1-3]. Tanim i powszechnie dostępnym polimerem pozyskiwanym ze źródeł odnawialnych, który z powodzeniem może zostać zastosowany w przemyśle tworzyw biodegradowalnych jest skrobia, przetworzona w procesie przetwórstwa i z zastosowaniem odpowiednich plastyfikatorów do tzw. skrobi termoplastycznej (TPS). Niestety, zastosowanie tak otrzymanej skrobi termoplastycznej jest często ograniczone ze względu na jej kruchość i hydrofilowość. Aby poprawić właściwości mechaniczne i jednocześnie zachować zdolność do biodegradacji skrobi termoplastycznej otrzymuje się jej mieszanki z innymi polimerami biodegradowalnymi, takimi jak na przykład poli(bursztynian butylenu) (PBS), polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL), poli(advpinian 1.4-butylenu-co-tereftalan 1.4-butylenu) (PBAT). Z uzyskanych wytwarza się gotowe produkty o lepszych właściwościach mieszanek mechanicznych i stabilności termicznej. Jedna z najważniejszych aplikacji biodegradowalnych mieszanek na bazie surowców odnawialnych są folie do różnych zastosowań, szczególnie w rolnictwie i ogrodnictwie [4,5]. Wytwarzane są różnego rodzaju folie, które służą do ściółkowania upraw i roślin. Są one powszechnie stosowane w celu zmniejszenia wzrostu chwastów, utrzymania stałej zawartości wilgoci gleby oraz zwiększenie jej temperatury. Takie folie otrzymywane z biodegradowalnych polimerów pełnią także funkcje ochronne dla roślin w okresie ich wzrostu, a po spełnieniu swej roli następuje ich degradacja. Uzyskiwane z blend polimerowo-skrobiowych folie stosowane sa również jako matryce w procesie kontrolowanego uwalniania nawozu do gleby. Folia o kontrolowanym uwalnianiu środka aktywnego z matrycą biopolimerową zapewnia równomierne uwalnianie nawozu w ciagu konkretnego okresu czasu. Gwarantuje to optymalne odżywianie roślin przy jednoczesnym zabezpieczeniu przed wymywaniem azotu, bedacego głównym składnikiem odżywczym roślin. Po zużyciu folia może zostać zasypana w ziemi i tam ulegnie rozkładowi [2,4,6,7]. Obok głównego składnika pokarmowego roślin jakim jest azot, ważne jest również zapewnienie im dostępności makro- i mikroelementów przez cały okres wegetacji. W związku z tym przeprowadzono badania nad sorpcia wybranych metali na foliach biodegradowalnych z przeznaczeniem dla potrzeb rolnictwa i ogrodnictwa. Zasorbowane na folii pierwiastki metali istotne dla roślin w procesie wzrostu mogą być uwalniane do gleby w sposób spowolniony, zapewniając stały dostęp składników pokarmowych dla roślin w okresie wegetacii. Badania sorpcji przeprowadzono na foliach na bazie skrobi termoplastycznej i poli(bursztynianu butylenu) (PBS). Skrobie termoplastyczną oraz jej mieszanki z PBS otrzymano w procesie wytłaczania na wytłaczarce dwuślimakowej. Z uzyskanych mieszanek wytworzono folie metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem. Otrzymano cztery rodzaje folii, które różniły sie układem plastyfikującym zawartej w nich skrobi termoplastycznei. Układ plastyfikujący skrobi stanowił 30% wag, w przeliczeniu na suchą masę skrobi. Jako plastyfikatory zastosowano glicerol, mocznik oraz mieszanine mocznika i glicerolu (20% glicerolu i 10% mocznika oraz 10% glicerolu i 20% mocznika). Właściwości sorpcyjne poszczególnych folii badano poprzez ocene ilościowa i jakościowa sorpcji metali: Cu (II), Fe(III), Mn(II), Mo(VI), Zn(II) zawartych w roztworach nawozów INSOL U oraz INSOL W wytwarzanych w Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych. Są one przeznaczone do nawożenia różnego typu roślin i różnia się zawartościa poszczególnych składników mineralnych. Oznaczanie steżenia jonów metali w roztworach prowadzono metoda spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

Część eksperymentalna: W celu przeprowadzenia badań sorpcji z każdej folii wycięto 20 pasków o wymiarach ok. 14 cm×1 cm, które zważono i umieszczono w probówkach, po czym dodano 10 ml wody destylowanej. Następnie do próbówek dodawano kolejno 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 μ l, roztworu INSOL U lub INSOL W. Probówki z foliami w roztworach poszczególnych INSOL pozostawiono na 24 h. Po tym czasie folie usunięto z probówek, a roztwór poddano analizie metodą ICP – OES w celu określenia zawartości jonów metali, takich jak Cu (II), Fe(III), Mn(II), Mo(VI), Zn(II). Oznaczenie stężenia jonów metali przeprowadzono z zastosowaniem spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej firmy Varian 720-ES. Zastosowano następujące długości fal przy oznaczaniu stężenia jonów poszczególnych metali: Cu: 327,4 nm, Fe: 238,2 nm, Mn: 257,6 nm, Mo: 202,0 nm, Zn: 213,9 nm. W oparciu o wyznaczone wartości dla badanych folii określono ilość zasorbowanych jonów poszczególnych metali po czasie 24 h (pojemności sorpcyjne badanych folii). Wyliczono je ze wzoru [8, 9]:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m}$$

gdzie: $q_t - pojemność sorpcyjna po czasie 24 h [mg/g], C_0 - stężenie początkowe jonów metali [mg/dm³], C_t - stężenie jonów metali w roztworze po czasie t [mg/dm³], V - objętość roztworu [dm³], m - masa folii [g].$

Wyniki: W poniższej tabeli zestawiono zawartości jonów metali w roztworach nawozów INSOL U oraz INSOL W zastosowanych w badaniach oznaczonych metodą ICP-OES. Uzyskane wartości stężeń poszczególnych jonów metali w badaniach sorpcji przyjęto za stężenia początkowe C_0 .

	INSOL U	INSOL W
Cu [mg/dm ³]	0,9927	1,5247
Fe [mg/dm ³]	2,3591	3,3424
Mn [mg/dm ³]	1,8657	2,4734
Mo [mg/dm ³]	0,5773	1,5376
Zn [mg/dm ³]	1,2249	2,6102

Tabela 1. Stężenia wyjściowe jonów metali w nawozach INSOL U oraz INSOL W.

Na rys.1-4 zestawiono w postaci wykresów obliczone wartości (qt) zaadsorbowanych jonów Cu(II), Fe(III), Mn(II), Mo(VI) oraz Zn(II) dla poszczególnych folii w zależności stężenia początkowego tych jonów w roztworach INSOL U i W.



Rys.1. Ilości zaadsorbowanych jonów metali dla folii PBS/TPS na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem (30%): a) Insol U, b) Insol W.

Folia PBS/TPS (20% glicerolu + 10% mocznika)

Rys.2. Ilości zaadsorbowanych jonów metali dla folii PBS/TPS na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem (20%) i mocznikiem (10%): a) Insol U, b) Insol W.

Folia PBS/TPS (10% glicerolu + 20% mocznika)



Rys.3. Ilości zaadsorbowanych jonów metali dla folii PBS/TPS na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem (10%) i mocznikiem (20%): a) Insol U, b) Insol W.

Folia PBS/TPS (30% mocznika)



Rys.4. Ilości zaadsorbowanych jonów metali dla folii PBS/TPS na bazie skrobi plastyfikowanej mocznikiem (30%): a) Insol U, b) Insol W.

Właściwości sorpcyjne folii PBS/TPS plastyfikowanych glicerolem i mocznikiem lub ich mieszaniną, gdy proces sorpcji jonów prowadzony był w roztworach INSOL U zmieniają się przede wszystkim dla jonów Fe(III), Mn(II) oraz Zn(II). Wyraźny wzrost ilości zasorbowanych jonów Fe(III) oraz jonów Mn(II) zaobserwowano dla folii na bazie skrobi, która w układzie plastyfikującym zawiera 20% mocznika. W przypadku sorpcji jonów Zn(II) dla każdej z folii zawierającej

w swej strukturze mocznik następuje spadek pojemności sorpcyjnej w porównaniu do folii na bazie skrobi plastyfikowanej wyłącznie glicerolem.

Analiza procesu sorpcji w roztworach INSOL W dla folii na bazie skrobi termoplastycznej zawierającej glicerol i mocznik lub ich mieszanine wskazuje, że właściwości sorpcyjne tych folii również ulegają zmianom względem poszczególnych jonów. Bez wzgledu na zawartość mocznika w układzie plastyfikującym skrobię, praktycznie niezmienione wartości ilości zaadsorbowanych jonów Cu(II) wykazują wszystkie folie na bazie TPS plastyfikowanej układem glicerol/mocznik. Ilość zaadsorbowanych jonów żelaza nieznacznie spada dla folii na bazie skrobi termoplastycznej, w której zawartość mocznika wynosi 10% i 30%. Dla folii PBS/TPS zawierającej skrobię, której mocznik stanowi 20% układu plastyfikującego, obserwowany jest wzrost wartości qt dla jonów Fe. Ilości zaadsorbowanych jonów rosną również w przypadku manganu i molibdenu oraz cynku dla tej kompozycji. Nieznaczne pogorszenie właściwości sorpcyjnych wzgledem jonów Zn(II) obserwuje sie dla folii PBS/TPS zawierajacej skrobie plastyfikowaną układem z zawartością 10% mocznika.

Wnioski: Przeprowadzone badania potwierdzaja możliwość sorpcji jonów metali na foliach PBS/TPS z różnymi układami plastyfikującymi skrobie na bazie glicerolu i mocznika. Niezależnie od rodzaju folii najwyższe pojemności sorpcyjne uzyskiwano podczas badań procesu sorpcji w roztworach INSOL W, co może wynikać z wyższych stężeń początkowych jonów metali w tym nawozie. Dla każdego z zastosowanych roztworów INSOL najwieksze wartości ilości zaadsorbowanych jonów metali otrzymywano dla jonów żelaza, a najniższe dla jonów molibdenu i miedzi. Najmniej korzystne właściwości sorpcyjne wykazuje folia PBS/TPS zawierająca skrobię plastyfikowaną wyłącznie mocznikiem, a najlepsze folia PBS/TPS gdzie mocznik stanowi 20% układu plastyfikującego skrobie.Mieszanki polimerowe na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem i mocznikiem z powodzeniem moga znaleźć zastosowanie jako materiał do otrzymywania folii rolniczych i ogrodniczych, które po spełnieniu swojej funkcji i po procesie degradacji w glebie, dodatkowo uwolnią mocznik, który stanowi źródło azotu dla roślin. Dodatkowym atutem jest możliwość zaadsorbowania jonów metali w takiej folii, które analogicznie jak w przypadku mocznika, moga być stopniowo uwalniane do gleby, wzbogacając ją o mikroelementy.

Literatura:

1. S. Pathak, C.L.R. Sneha, B.B. Mathew, Journal of Polymer and Biopolymer Physic Chemistry, 2 (2014) 84.

2. R.P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram, Progress in Biomaterials, 2 (2013) 16.

3. K. Van de Velde, P. Kiekens, Polymer Testing, 21 (2002) 433.

4. D.R. Lu, C.M. Xiao, S.J. Xu, eXPRESS Polymer Letters, 3 (2009) 366.

5. V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa, Trends in Food Science & Technology, 19 (2008) 634.

6. R. Smith, Biodegradable polymers for industrial applications, CRC Press, Boca Raton 2005.

7. G. Scarascia-Mugnozza, E. Schettini, G. Vox, M. Malinconico, B. Immirzi, S. Pagliara, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 2801.

8. D. Kołodyńska, Desalination, 267 (2011) 175.

9. J. Jachuła, Z. Hubicki, Applied Water Science, 3 (2013) 653.

BADANIE WPŁYWU WIELKOŚCI ZIARNA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

K. WŁOSKOWICZ, D. STERNIK, M. WASILEWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy zbadano wpływ wielkości frakcji ziarna węgla aktywnego (AC) na proces adsorpcji błękitu metylenowego (BM). Wykonano pomiar termicznej stabilności adsorbentów oraz scharakteryzowano ich struktury porowate. Wyznaczono izotermy adsorpcji błękitu metylenowego w różnych temperaturach oraz wyznaczono funkcje termodynamiczne procesu adsorpcji. Badania wykazały, że zmniejszenie wielkości ziarna AC spowodowało zmniejszenie wartości powierzchni właściwej oraz objętości mikroporów materiału, przy jednoczesnym niewielkim wzroście średnicy porów, co w efekcie wpłynęło na znacznie większą adsorpcję barwnika. Zaobserwowano również wzrost efektywności usuwania BM ze wzrostem temperatury.

Wprowadzenie: Szczegółowa analiza procesów sorpcji substancji toksycznych na materiałach stałych jest niezwykle ważna w aspekcie praktycznego ich zastosowania. Efekt końcowy oczyszczania jest wypadkową właściwości fizykochemicznych adsorbatu i adsorbentu jak również sprzężonych z całym procesem warunków jego prowadzenia w szczególności temperatury, pH oraz siły jonowej. W przypadku materiałów węglowych ważną role w procesie adsorpcji odgrywa ich budowa chemiczna, właściwości powierzchniowe oraz strukturalne.

Część eksperymentalna: Do badań wykorzystano komercyjny wegiel aktywny firmy Norit (Holandia) o wielkości frakcji: poniżej 0,3 mm (N3), pomiędzy 0,3-0,5 mm (3N5) oraz powyżej 0,5 mm (N5) oraz błękit metylenowy (Sigma-Aldrich, C₁₆H₁₈CIN₃S 3H₂O, M=373,9 g/mol). Strukture porowata materiałów wyznaczono na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu przy pomocy aparatu ASAP 2420 (Micromeritics). Przed właściwymi pomiarami próbki były odgazowywane w temperaturze 150 °C. Termiczną stabilność próbek określono na podstawie krzywych TG-DSC zarejestrowanych za pomoca aparatu STA F1 Jupiter (Netzsch) w zakresie temperatur 30-1200°C. Pomiary wykonano w atmosferze helu oraz syntetycznego powietrza o przepływie gazu 50 ml/min, z narostem temperatury 10°C/min w tyglach z tlenku glinu. Dodatkowo wykonano analizę gazowych produktów metodą spektrometrii masowej przy pomocy analizatora QMS 403D Aëolos (Netzsch) oraz spektrometrii w podczerwieni przy pomocy aparatu Tensor 27 (Bruker) sprzężonych bezpośrednio z termowagą. W celu określenia zdolności adsorpcyjnych materiałów wyznaczono izotermy adsorpcji błękitu metylenowego. W tym celu do kolbek stożkowych o pojemności 50 ml odważono po 50 mg węgli aktywnych, a następnie dodano 5 ml wody redestylowanej oraz 1 ml alkoholu etylowego (w celu poprawienia zwilżalności). Tak przygotowaną mieszanine odgazowywano używając zestawu próżniowego. Po 10 minutach do kolbek

dodawano odpowiednie ilości roztworu podstawowego barwnika oraz wody, tak aby całkowita objętość wynosiła 30 ml. Tak przygotowane mieszaniny wstawiono do wytrząsarki (Innova 42) i prowadzono proces adsorpcji w temperaturach 10, 25 i 45 °C przez 48 h z szybkością wytrząsania 150 rpm. Następnie z kolbek pobierano część roztworu w celu określenia stężenia barwnika na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Ilość zaadsorbowanego barwnika określono na podstawie zależności:

$$a = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \tag{1}$$

gdzie: V – objętość roztworu użytego do adsorpcji [dm³], C_o – stężenie roztworu przed adsorpcją [mmol/dm³], C_e – stężenie równowagowe [mmol/dm³], m – masa żelu krzemionkowego [g].

Analizę danych eksperymentalnych przeprowadzono w oparciu o model izotermy adsorpcji Langmuira [1]:

$$\frac{C_{eq}}{a} = \frac{1}{a_m} \cdot C_{eq} + \frac{1}{\kappa_L \cdot a_m} \tag{2}$$

i Frendlicha:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{eq} \tag{3}$$

gdzie: K_L stała Langmuira związana ze współczynnikiem adsorpcji [dm³/mmol], K_{F} - stała Freundlicha, n parametr opisujący korzystność procesu sorpcji, a_m - pojemność monowarstwy [mmol/g].

Na podstawie izoterm adsorpcji w różnych temperaturach obliczono funkcje termodynamiczne procesu adsorpcji korzystając z równań [2]:

$$\Delta G_a^o = -RT \ln K_a \tag{4}$$

$$\Delta G_a^o = \Delta H_a^o - T \Delta S_a^o \tag{5}$$
$$ln K_a = \frac{\Delta S_a^o}{p} - \frac{\Delta H_a^o}{p_T} \tag{6}$$

gdzie: K_a – stała równowagi adsorpcyjnej (w naszym przypadku stała Langmuira, K_L), H_a -entalpia, G_a - energia swobodna Gibbsa, S- entropia, R- stała gazowa, T- temperatura [K].

Wyniki: Badania wykazały że kształt izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla wszystkich materiałów był bardzo podobny i charakterystyczny dla typu IV według klasyfikacji IUPAC. W przypadku próbki N3 maksymalna adsorpcja była mniejsza o około 60 cm³/g. Na podstawie metody azotowej określono parametry strukturalne, które zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametrów strukturalne badanych węgli aktywnych. (S_{BET} powierzchnia właściwa, S_{mic}-
powierzchnia mikroporów, S_e- powierzchnia zewnętrzna, V_p- objętość porów, V_{mic}- objętość mikroporów,
D_p- średnica porów).

Parametry	N3	3N5	N5
$S_{BET} [m^2/g]$	877	1012	1047
$S_{mic} [m^2/g]$	269	339	396

х.	r 1						1		1.							
Λ.	anil	7/1 1	nrannic	motod	1) cna	ztroc.	konowa	142 1120	12tuca	1001110	147127141	anna	1 1	12071	114200	101
			nn/ennvn	= menna	VANE	1//////////////////////////////////////	\mathcal{M}	<i>w 11111</i>	NIVIE	ILLIVVP.	VVV/.VV	,,,,,,,,		1111/1	1 1/1/1	
• •	creer.		p		, p c		topo ne	in proc	,,							

$S_e [m^2/g]$	608	673	678
V _{mic} [cm ³ /g]	0,109	0,138	0,151
$V_p [cm^3/g]$	0,246	0,245	0,244
D _p [nm]	2,23	2,12	2,09

Badania wykazały, że ze zmniejszeniem wielkości ziarna następuje zmniejszenie powierzchni właściwej (powierzchni zewnętrznej i mikroporów) oraz objętości mikroporów Jednocześnie zaobserwowano niewielki wzrost średnicy porów oraz niewielkie zmiany całkowitej objętości porów.



Rys.1. Krzywe TG (a) oraz zmiany intensywności sygnału widm CO₂ i CO w gazowych produktach (a-b) zarejestrowane podczas ogrzewania materiałów w helu.

Niejednorodność materiałów ma znaczący wpływ na procesy zachodzące podczas termicznej obróbki (rys.2a). Krzywe rozkładów termicznych w atmosferze helu wykazały spore podobieństwo dla badanych materiałów w zakresie do około 400°C. Ubytki masy 0,4% (dla 3N5), 0,3% (dla N5), 0,5% (dla N3) oraz odpowiadające im piki na krzywych DTG związane były z usuwaniem powierzchniowych grup karboksylowych. Dane te są zgodne z danymi literaturowymi, zgodnie z którymi rozkład powierzchniowych grup tlenowych węgli zachodzi w następującej kolejności ze wzrostem temperatury: karboksylowe, bezwodniki karboksylowe, laktonowe, fenolowe, hydrochinonowe, karbonylowe, chinonowe, eterowe oraz

struktury pironowe, w wyniku czego następuje emisja określonych gazów: CO_2 i CO [3,4]. W zakresie temperatury do 950 °C ubytki masy związane były głównie ze wzrostem poziomu CO₂ (rys.2b), co wyraźnie wskazywać może na rozkład grup laktonowych. Jednocześnie niewielki wzrost intensywności CO (rys.2c) prawdopodobnie związany był z rozkładu powierzchniowych grup chinonowych oraz fenolowych. W wyższych temperaturach powyżej 950 °C wyraźny wzrost sygnału CO i CO₂ dla wszystkich materiałów świadczy o rozkładzie struktur pironowych. Należy zwrócić uwagę, że w zakresie temperatur powyżej 400 °C całkowity ubytek masy dla próbki N3 był praktycznie trzykrotnie wyższy niż dla pozostałych materiałów.



Rys.2. Izotermy adsorpcji błekitu metylenowego w różnych temperaturach (10°C – czarne koła; 25°C – białe koła, 45°C – trójkąty).

Na rys.2 przedstawiono przykładowe izotermy adsorpcji BM w różnych temperaturach. Wszystkie materiały wykazywały wysokie powinowactwo względem kationowego barwnika. Jednakże w przypadku próbek o mniejszym ziarnie zaobserwowano znacznie silniejszą adsorpcję, co niewątpliwie związane było z obecnością szerszych porów oraz mniejszą mikroporowatością w strukturze niż w przypadku próbki N5. Zgodnie z danymi literaturowymi dominującymi siłami pomiędzy substancjami organicznymi zawierającymi pierścień aromatyczny a materiałami węglowymi są oddziaływania dyspersyjne pomiędzy elektronami pierścienia aromatycznego oraz warstwami grafenowymi na powierzchni adsorbentu, elektrostatyczne bądź hydrofobowe [5,6]. Ze względu na dobrą rozpuszczalność barwników kationowych w wodzie wydaje się, że oddziaływania hydrofobowe mają najmniejszy udział i dwa pierwsze w analizowanym układzie dominują. Należy również wspomnieć, że procesy adsorpcji zwłaszcza w przypadku dużych stężeń adsorbatu mogą być efektem słabych oddziaływań Van der Waalsa.

Wnioski: Przeprowadzone badania potwierdziły istotny wpływ wielkości frakcji oraz niejednorodności ziarna węgli aktywnych na ich właściwości adsorpcyjne. Wszystkie zastosowane adsorbenty wykazywały wysokie powinowactwo względem kationowego barwnika. W przypadku mniejszych ziaren zaobserwowano znacznie silniejszą adsorpcję (co niewątpliwie związane było z obecnością szerszych porów oraz mniejszą mikroporowatością). W każdym przypadku wzrost temperatury powodował wzrost efektywności usuwania barwnika. Stosując mniejsze ziarna dostrzeżono szybszą stabilizację stanu równowagi adsorpcyjnej. Badania wykazały że model izotermy adsorpcji Langmuira dużo lepiej pasował do danych eksperymentalnych niż Freundlicha oraz wyznaczone parametry termodynamiczne wykazały, że proces adsorpcji błękitu na analizowanym materiale jest procesem samorzutnym. W wyniku adsorpcji BM zaobserwowano zmniejszenie termicznej stabilności materiałów.

Literatura:

1. T.M. Budnyak, A. Gładysz-Płaska, A.V. Strizhak, D. Sternik, I.V. Komarov, M. Majdan, V.A. Tertykh, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (2018) 6681.

2. A.W. Marczewski, M. Seczkowska, A. Deryło-Marczewska, M. Blachnio, Adsorption, 22 (2016) 777.

3. P. Nowicki, R. Pietrzak, Węgle aktywne wzbogacone w azot otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie w: Adsorbenty i katalizatory, wybrane technologie i środowisko. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów 2012.

4. G.S. Szymański, Z. Karpiński, S Biniak, A. Świątkowski, Carbon, 40 (2002) 2627.

5. A. Deryło-Marczewska, K. Mirosław, A.W. Marczewski, D. Sternik, Adsorption, 16 (2010) 359.

6. A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, S. Winter, D. Sternik, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 5164.

OZNACZANIE WYBRANYCH NIEMETALI Z WYKORZYSTANIEM PASM MOLEKULARNYCH I WYSOKOROZDZIELCZEGO SPEKTROMETRU ABSORPCJI ATOMOWEJ

R. DOBROWOLSKI, R. OLCHOWSKI, P. NIŚCIOR, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono obecny stan badań dotyczący oznaczania niemetali, w szczególności chloru, bromu oraz jodu za pomocą wysokorozdzielczej cząsteczkowej spektrometrii absorpcyjnej. Zastosowanie tej techniki pomiarowej pozwala uniknąć problemu ograniczonej dostępności do linii rezonansowych niemetali, które znajdują się z zakresie ultrafioletu próżniowego. Dwuatomowe indywidua wytwarzane są w atomizerze spektrometru AAS za pomocą odpowiednio dobranych odczynników, do których należą między innymi związki zawierające gal, wapń, czy glin. Niektóre pasma generowane w tych warunkach przez indywidua, takie jak CS czy PO, powstają spontanicznie, ponieważ węgiel i tlen są zawsze obecne w przestrzeni atomizacji.

Wprowadzenie: Wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej z ciągłym źródłem promieniowania (ang. High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer, HR CS AAS) został opracowany przez grupę badawczą Becker – Ross na poczatku XXI wieku. Spektrometr ten, podobnie jak w przypadku niskorozdzielczych spektrometrów absorpcji atomowej z liniowym źródłem promieniowania (LS AAS, ang. Line Source Atomic Absorption Spectrometer), składa się z kilku zasadniczych elementów: źródła promieniowania, układu optycznego, atomizera, detektora, wzmacniacza, rejestratora oraz dodatkowego oprzyrządowania (tj. butla z gazem inertnym (argon lub azot), czy układ chłodzacy atomizer)). W wysokorozdzielczym spektrometrze absorpcji atomowej rolę źródła promieniowania pełni wysokociśnieniowa krótkołukowa lampa ksenonowa, która emituje intensywne promieniowanie w szerokim zakresie spektralnym (190-900 nm). W HR CS AAS można stosować takie same typy atomizerów jak w przypadku klasycznych instrumentów (palnik, piec grafitowy, kuweta kwarcowa). Ponadto, w spektrometrze AAS o wysokiej rozdzielczości stosuje się dodatkowo układ chłodzący lampę ksenonową. Uzyskanie przez HR CS AAS rozdzielczości nawet o dwa rzedy wielkości wyższej niż w przypadku LS AAS jest możliwe dzieki obecności polichromatora (pryzmat i schodkowa siatka dyfrakcyjna typu Echelle) oraz półprzewodnikowego detektora CCD (ang. Charge - Coupled Device) (rys.1). Wysoka rozdzielczość spektrometru HR CS AAS pozwala na rozdzielenie rotacyjnej struktury subtelnej absorpcyjnych pasm czasteczkowych na linie o szerokości połówkowej porównywalnej do tej dla absorpcyjnych linii atomowych. To z kolei w połaczeniu z dużym stosunkiem sygnału do szumu umożliwia oznaczanie śladowych ilości niemetali w próbkach o matrycy nieorganicznej i organicznej, co jest trudnym lub wręcz niemożliwym zadaniem do wykonania za pomoca LS AAS [1,2].



Rys.1. Podstawowe elementy składowe spektrometru LS AAS i HR CS AAS [3].

Część eksperymentalna: W technice HR CS MAS (ang. High Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry, wysokorozdzielcza czasteczkowa spektrometria absorpcyjna z ciągłym źródłem promieniowania) wykorzystuje się pasma absorpcyjne stabilnych termicznie dwuatomowych indywiduów, których E_{wiazania} > 500 kJ/mol. Istnieje możliwość wykorzystania pasm absorpcyjnych indywiduów o mniejszej energii wiązania atom-atom, ale wiąże się to ze znacznym spadkiem selektywności. Niektóre pasma absorpcyjne indywiduów dwuatomowych powstają spontanicznie w atomizerze, tj. CS, PO, w wyniku reakcji siarki z weglem lub fosforu z tlenem. Wegiel i tlen sa pierwiastkami powszechnie występujacymi w przestrzeni atomizacji. Technika HR CS MAS może także zostać wykorzystana podczas oznaczeń fluoru, chloru, bromu i jodu, przy czym problemy pomiarowe nasilaja się zgodnie z przedstawiona kolejnościa. Kolejność w szeregu wynika z faktu, że trwałość wiazania w czasteczce halogenku maleje od fluoru do jodu. W celu oznaczenia halogenków konieczne jest zastosowanie odczynnika tworzącego indywidua dwuatomowe z określonym halogenkiem w warunkach występujących w atomizerze AAS. W tym przypadku energia powstałego wiązania metal-halogenek jest niezmiernie ważna, ponieważ w badanych próbkach często występuje nie jeden, ale kilka halogenków. Oznacza to zatem, że opracowanie metod analizy fluoru może być względnie proste, ale oznaczanie chloru, bromu i jodu w matrycy, która zawiera znaczne ilości fluoru okazuje się trudniejsze i może wymagać wprowadzenia etapu wydzielenia analitu przed jego oznaczeniem [4].

Wyniki: W celu oznaczenia chloru w badanym materiale możliwe jest zastosowanie aż sześciu absorpcyjnych pasm cząsteczkowych, generowanych przez: InCl, SrCl, AlCl, CaCl, GaCl oraz MgCl [5]. Huang i wsp. [6] badali możliwość oznaczania chloru w próbkach osadów morskich i mleka w proszku z wykorzystaniem HR CS MAS oraz płomienia powietrzno – acetylenowego. Stwierdzono, że najbardziej odpowiednim absorpcyjnym pasmem cząsteczkowym do oznaczania chloru jest to, pochodzące od InCl. Podczas pomiarów przy długości fali 267,24 nm nie zaobserwowano żadnych zakłóceń spektralnych. Natomiast silne interferencje niespektralne wystąpiły w obecności kwasu siarkowego (VI) i fosforowego (V), które udało się skorygować dzięki zastosowaniu roztworu azotanu (V) wapnia. Uzyskano granicę wykrywalności na poziomie 3 mg/L. Z kolei Heitmann i wsp. [7]

uznali, że lepiej jest generować indywidua chemiczne AlCl niż InCl. Wynika to z faktu, że AlCl posiadaja wieksza energie wiazania (511 kJ/mol) niż InCl (439 kJ/mol). Dodatkowa zaleta indywiduów AlCl jest fakt, że tworza one dobrze wykształcone waskie pasma, których fragmenty sa od siebie wyraźnie oddzielone. co umożliwia wybór odpowiedniego piksela do korekcji tła niespecyficznego. Pomiary absorpcji dla pasma czasteczkowego AlCl prowadzono przy długości fali 261,42 nm. Ponadto, konieczne było zastosowanie modyfikatora, ponieważ w przypadku jego braku nie zaobserwowano żadnego sygnału absorpcji od AlCl. Indywidua chemiczne AlCl zostały także wybrane przez Fechetia i wsp. [8] do analizy próbek żywności pod katem zawartości chloru z wykorzystaniem atomizacji w piecu grafitowym. Zastosowano mieszany modyfikator Ag/Sr i zauważono, że jest on źródłem pasm spektralnych, które nakładają sie na pasmo AlCl (rys.2). W celu modyfikatora, usuniecia svenału pochodzacego od zastosowano metode najmniejszych kwadratów, która wpłyneła negatywnie na granice wykrywalności, podwyższając ja do poziomu 9 µg/g. Pogorszeniu uległa także precyzja pomiarów (6.5 %).



Rys. 2. Pasmo absorpcyjne generowane przez AlCl z wykorzystaniem: a) 10 µL modyfikatora zawierającego 10 µg Ag, Al oraz Sr; b) próbka zawierająca Cl i modyfikator o stężeniu takim samym jak w podpunkcie a; c) widmo absorpcji po korekcji tła metodą najmniejszych kwadratów [8].

Analiza próbek zawierających brom lub jod wiąże się z większymi trudnościami niż w przypadku oznaczania chloru. Ewiazania metalu użytego do utworzenia indywiduów dwuatomowych z Br lub I jest znacznie mniejsza niż w przypadku Cl. Huang i współpr. [9] oznaczyli brom w próbkach soli morskiej i farmaceutyków z zastosowaniem pieca grafitowego jako generatora widm cząsteczkowych. Wykorzystano widma absorpcji uzyskane dla AlBr (długość fali 278,914 nm) oraz CaBr (długość fali 625,315 nm). Do analizy nie zastosowano żadnego modyfikatora chemicznego, a w obu przypadkach granica wykrywalności wynosiła 0,2 mg/L. Stwierdzono, że jedynymi zakłóceniami spektralnymi występującymi podczas oznaczania Br z wykorzystaniem pasma CaBr były interferencje, spowodowane silną absorpcją przez indywidua chemiczne CaF przy długości fali 625,3 nm. Dodatkowo zaobserwowano, że w przypadku stosowania pasm absorpcyjnych generowanych przez CaBr, pomiary są zakłócane obecnością chlorków, potasu, glinu oraz sodu w badanej próbce, natomiast na absorpcje pasma AlBr wpływa kwas fosforowy(V), azotowy(V) oraz siarkowy(VI). Charakter występujących zmian sugeruje, że wybór odpowiedniego cząsteczkowego pasma absorpcyjnego do analizy powinien zależeć od matrycy badanej próbki. Oznaczanie jodu sprawia największe trudności, ponieważ dwuatomowe indywidua chemiczne

metal-jod wykazuja stosunkowo niewielkie energie wiazania, przez co nie sa one na tyle stabilne, aby można było je wykorzystać do analizy jodu omawiana technika. Liczba badań dotyczących oznaczania jodu z wykorzystaniem techniki HR CS MAS jest najmniejsza spośród badanych halogenków. Huang i wsp. [10] stwierdzili, że najodpowiedniejszymi pasmami absorpcyjnymi do monitorowania jodu są te generowane przez Bal. Najsilniejsza absorpcja promieniowania przez Bal występowała przy długości fali 538,308 nm. Dodatkowo stwierdzono, że modyfikatory chemiczne nie oferują żadnych korzyści podczas oznaczania jodu przy wykorzystaniu pasma absorpcyjnego BaI, dlatego też zrezygnowano z ich stosowania. Zaobserwowano brak wystepowania zakłóceń spektralnvch. a zaproponowana procedura pomiarowa charakteryzowała się zbliżoną czułością w stosunku do takich form jodu jak: jodan, jodek i jod związany organicznie. Jednocześnie wykazano, że obecność w badanym materiale fluorków, chlorków, żelaza, sodu i potasu powoduje silne zakłócenia niespektralne. Przypuszczano, że te interferencje sa zwiazane z utrudnianiem tworzenia sie pasma absorpcyjnego BaI. Przeprowadzono oznaczenie jodu w farmaceutykach wykorzystując zaproponowana procedurę pomiarową. Uzyskano granicę wykrywalności na poziomie 0,06 mg/L.

Wnioski: Wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej pozwala na oznaczanie zarówno metali, jak i niemetali w próbkach o różnym składzie matrycowym. Podczas oznaczania niemetali wykorzystuje się absorpcyjne pasma cząsteczkowe dwuatomowych indywiduów o dobrze rozdzielonej strukturze subtelnej. Jednakże oznaczanie niemetali z wykorzystaniem HR CS MAS niesie ze sobą również pewne trudności, związane z koniecznością ciągłej optymalizacji wielu parametrów pomiarowych (tj. program czasowo – temperaturowy, wybór odpowiedniego pasma absorpcyjnego) dla określonego rodzaju próbki oraz minimalizacji/eliminacji licznych efektów matrycowych, co wydłuża i komplikuje procedurę pomiarową. Dalsze badania dotyczące możliwości oznaczania niemetali z wykorzystaniem wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej mogą przynieść rozwiązania wyżej wymienionych problemów.

Literatura:

1. D.J. Butcher, Analytica Chimica Acta, 804 (2013) 1.

2. M. Resano, E. García-Ruiz, M. Aramendía, M.A. Belarra, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 34 (2019) 59.

3. N. Ozbek, A. Baysal, Trends in Analytical Chemistry, 88 (2017) 62.

4. M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406 (2014) 2239.

5. M. Resano, E. García-Ruiz, M. Aramendía, M.A. Belarra, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 34 (2019) 59.

6. M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, Spectrochimica Acta, Part B, 61 (2006) 959.

7. U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okruss, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21 (2006) 1314.

8. M. Fechetia, A.L. Tognon, M.A.M.S. da Veiga, Spectrochimica Acta, Part B, 71–72 (2012) 98.

9. M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss, Spectrochimica Acta, Part B, 63 (2008) 566.

10. M.D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, M. Okruss, B. Welz, S. Mores, Spectrochimica Acta, Part B, 64 (2009) 697.

ELEMENTY WALIDACJI OZNACZANIA CHROMU I NIKLU W NAWOZACH ORGANICZNYCH I ORGANICZNO-MINERALNYCH METODĄ ICP-OES

A. DROZD, U. RYSZKO, J. OSTROWSKI, A. WATROS, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Laboratorium Badawcze, Zakład Analityczny, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Wyznaczono elementy walidacji oznaczania chromu i niklu w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES) według procedur badawczych: PB 36, wydanie I, 18.05.2020 r. oraz PB 38, wydanie I, 18.05.2020 r. Na podstawie analizy certyfikowanych materiałów odniesienia określono następujące parametry walidacyjne: zakres metody, liniowość, granicę wykrywalności, granicę oznaczalności, poprawność (dokładność/odzysk), precyzję oraz niepewność. Kontrolę jakości badań prowadzono w oparciu o RM Marsep 259 (Kompost), RM 275 (obornik krowi) producent Wepal oraz RM Q10/2018 (organiczny nawóz NPK – nawóz do trawników) producent VDLUFA. W celu zapewnienia spójności pomiarowej oraz sprawdzenia kompetencji Laboratorium Badawcze uczestniczyło w badaniach biegłości organizowanych przez Krajową Stację Chemiczno-Rolniczą w Warszawie obejmujących oznaczanie Cr i Ni w próbkach nawozów organicznych.

Wprowadzenie: Nawozy organiczne określone są jako nawozy wyprodukowane z substancji organicznej lub mieszanin substancji organicznych, w tym także komposty powstałe przy udziale dźdżownic [1]. Nawozy organiczno-mineralne są zaś mieszaniną nawozów organicznych i mineralnych. Głównym ich zadaniem jest zwiększenie jakości plonowania, poprzez wzbogacenie gleby w składniki pokarmowe niezbędne dla roślin i poprawę jej właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych. Ze względu na pochodzenie nawozy organiczne można podzielić na: resztki pożniwne (słoma, straki, łuszczyny), produkty uboczne produkcji roślinnej (liście, trawy, trociny), nawozy zielone, komposty produkowane z naturalnych gospodarstwie produktów odpadowych W rolnym, organiczne odpady przemysłowego przetwórstwa płodów rolnych, osady ściekowe i komposty pochodzenia nierolniczego: komunalne i przemysłowe. Ostatni rodzaj nawozów jest potencjalnie niebezpieczny, gdyż pomimo procesów kompostowania, może nie spełniać wymogów sanitarnych., ze względu na potencjalne zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne, znaczną zawartość chorobotwórczych mikroorganizmów, takich jak: bakterie, wirusy, grzyby, pleśnie, jaja pasożytów jelitowych ludzi i zwierząt, jak również toksycznych pierwiastków (chrom, nikiel, ołów, kadm, arsen czy rtęć) [2]. Wprowadzone wraz z nawozami do gleby w sposób niekontrolowany, powodują jej skażenie, które przekłada się na zanieczyszczenie uprawianych plonów. Producenci nawozów są zobowiązani do przestrzegania odpowiednich regulacji prawnych, w których określono oprócz składników głównych oraz mikroskładników, dopuszczalne granice zawartości substancji, uznawanych za szkodliwe dla środowiska, a w konsekwencji dla ludzi. Chrom jest pierwiastkiem kumulujacym sie głównie w wegetatywnych cześciach nadziemnych i korzeniach.

Pobierany jest przez rośliny biernie, w zwiazku z tym jego zawartość w poszczególnych częściach jest pochodną stężenia w roztworze glebowym. Formy chromu Cr^{6+} oraz Cr^{3+} sa mało stabilne w warunkach glebowych. Dla roślin szkodliwe są związki Cr^{6+} , podczas gdy Cr^{3+} podlega szybko unieruchomieniu przez białka i jest zatrzymywany na błonach komórkowych. Zanieczyszczenie chromem i niklem do atmosfery, wód i gleb powoduje nadmierne właczenie go do biogeochemicznego obiegu, stanowiące ryzyko dla zdrowia i zwierząt [3]. Nikiel natomiast z jednej strony jest niezbędny dla roślin, które pobieraja mocznikowa formę azotu, a z drugiej strony jest szkodliwy dla zdrowia ludzi i zwierząt powodując alergie. Ponadto nikiel bierze udział w metabolizmie bakterij oraz roślin wyższych, wchodzi w skład centrum aktywnego enzymu ureazy glebowej i roślinnej, która jest niezbedna do przemiany mocznika w forme amonowa – przyswajalna dla roślin [3,4]. Warunki dopuszczenia nawozu organicznego i organiczno-mineralnego do obrotu reguluje Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. Zgodnie z nim dopuszczalna zawartość Cr i Ni w/w nawozach wynosi odpowiednio 100 mg/kg s. m. i 60 mg/kg s. m. [1,5]. W związku z rozszerzeniem zakresu akredytacji Laboratorium Badawczego INS o metody oznaczania Cr i Ni w nawozach organicznych oraz organicznomineralnych, konieczne było przeprowadzenie procesu walidacji w celu stwierdzenia czy dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w określonym celu [6,7]. Walidacje oznaczania Cr i Ni przeprowadzono zgodnie z procedurami badawczymi: PB 36 oraz PB 38. Wyznaczono charakterystyczne cechy metody: zakres metody, liniowość, granice wykrywalności, granice oznaczalności, poprawność (dokładność/odzysk), precyzje oraz niepewność. W trakcie walidacji wykorzystano certyfikowane materiały odniesienia, próby ślepe, roztwory wzorcowe, próbki powtórzone oraz wyniki z badań biegłości. Oznaczenie Cr i Ni techniką ICP-OES w złożonej matrycy organiczno-mineralnej stanowi duże wyzwanie dla analityków. Pomimo, że jest szybka i precyzyjna metoda analityczna, pozwalająca na prowadzenie rutynowych oznaczeń na poziomie śladowym, wymaga właściwego doboru układu wprowadzania próbki do palnika plazmowego, optymalizacji parametrów źródła wzbudzenia, układu optycznego oraz wyboru odpowiednich linii emisyjnych analizowanych pierwiastków. Należy mieć też na uwadze możliwość interferencji spektralnych i międzypierwiastkowych mających wpływ na sygnał emisji w technice ICP-OES, dlatego zaleca sie stosowanie odpowiednich sposobów korekcji, np. użycie skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia.

Część eksperymentalna: Do badań wykorzystano RM Marsep 259 (kompost), RM 275 (obornik krowi) producent Wepal oraz RM Q10/2018 (organiczny nawóz NPK – nawóz do trawników) producent VDLUFA. Próbki w/w nawozów organicznych i organiczno-mineralnych roztworzono z wykorzystaniem energii mikrofalowej w zamkniętym systemie mikrofalowym Mars CEM, wyposażonym w kontrolę ciśnienia i temperatury. Odważki około 0,5 g próbki poddano mineralizacji z 9 mL 65% kwasu azotowego Suprapur® (Merck) + 3 mL 30% kwasu chlorowodorowego Suprapur® (Merck), tak aby temperatura narastała do 190° C i była utrzymywana przez 10 minut przy ciśnieniu maksymalnym 19,6 bar. Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb 50 ml. Zawartość Cr i Ni w mineralizatach nawozów oznaczono

technika ICP-OES z zastosowaniem spektrometru ICP-OES Varian 720-ES z poziomym ułożeniem plazmy argonowej, wyposażonym w rozpylacz Slurry® Glass Expansion[®], komore cyklonowa szklana Agilent[®], palnik kwarcowy jednocześciowy. Roztwory wzorcowe do wykonywania krzywych kalibracyjnych sporządzono przez rozcieńczanie handlowego roztworu wielopierwiastkowego firmy Merck. Steżenia roztworów wzorcowych do kalibracji obejmowały nastepujące zakresy robocze dla Cr i Ni (0,005 - 0,500 mg/L). Korekcję interferencji międzypierwiastkowych przeprowadzono z użyciem skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia. W celu zapewnienia spójności pomiarowej oraz sprawdzenia kompetencji Laboratorium Badawcze uczestniczyło w badaniach biegłości PT (NO 2016, NO 2018, NO 2020) organizowanych przez Krajowa Stację Chemiczno-Rolnicza w Warszawie obejmujacych oznaczanie Cr i Ni w próbkach nawozów organicznych oraz organiczno-mineralnych. Wyznaczono następujące parametry zakres metody, liniowość, granicę wykrywalności, walidacvine: granice oznaczalności, dokładność/odzysk, precyzję oraz niepewność. Liniowość określono na podstawie analiz serii roztworów wzorcowych, granicę wykrywalności i oznaczalności obliczono w oparciu o wyniki analiz próbek ślepych, dokładność metody wyznaczono poprzez analize certyfikowanych materiałów odniesienia, natomiast precyzja została wyrażona jako względne odchylenie standardowe wyników serii próbek powtórzonych i próbki kontrolnej. Niepewność rozszerzoną oszacowano wykorzystując względne odchylenie standardowe z pomiarów certyfikowanych materiałów odniesienia, próbek kontrolnych, wyników badań biegłości, jak również niepewności standardowej kalibracji.

Wyniki: Przeprowadzony proces walidacji potwierdził, że dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w określonym celu. Parametry walidacyjne i charakterystykę metod przedstawiono w Tabeli 1.

Cecha metody	Cr	Ni
zakres metody [mg/kg]	1 – 50	1 – 50
liniowość	r=0,999996	r = 0,999993
granica wykrywalności (LOD) [mg/kg]	0,10	0,59
granica oznaczalności (LOQ) [mg/kg]	0,18	0,90
poprawność (dokładność/odzysk) [%] analiza RM - Marsep 259 (2020 - średnia) analiza RM - Marsep 275 (2020 - średnia) odzysk w PT: 2016.1.1, 2016.1.2, 2018.1.2	101 102 108, 115, 115	95,5 96,2 113, 106, 110
precyzja (RSD) [%] próbka kontrolna RM EUQ10	8,0	8,1
niepewność rozszerzona (p=0,95, k=2) [%]	17	19

	Tabela 1.	. Charakterystyki	metod oznaczania	a chromu i niklu	metoda ICP-OES.
--	-----------	-------------------	------------------	------------------	-----------------

Do istotnych parametrów charakteryzujących procedurę analityczną należą precyzja i dokładność. Metodę uważa się za właściwą, jeżeli względne odchylenie standardowe dla serii analiz jest mniejsze niż 12,5 %, a odzysk mieści się w granicach 80 – 110 %. Uzyskane wartości tych parametrów w procesie walidacji

dla obu pierwiastków przedstawiają Tabela 1 i Tabela 2. Przeprowadzona wielokrotna analiza Cr i Ni w certyfikowanych materiałach odniesienia potwierdza zadowalającą precyzję i dokładność. Dodatkowo uczestnictwo w badaniach biegłości umożliwiło uzyskanie niezależnej oceny jakości i miarodajności wyników, która stanowi istotny element akredytacji. Odzyski dla badanych pierwiastków uzyskane w próbkach nawozów organicznych techniką ICP-OES przez Laboratorium Badawcze INS wskazują na dobrą zgodność z wartościami przypisanymi, potwierdzając kompetencje Laboratorium w zakresie badań tej grupy nawozów.

Nazwa materiału	RM 259, k	ompost, Wepal	RM 279, Obornik krowi, Wepal		
Pierwiastek	Cr	Ni	Cr	Ni	
Wartość	17.9 ± 0.4	11.0 ± 0.12	7.15 ± 0.17	5 75+ 0 11	
certyfikowana [mg/kg]	17,7±0,4	11,0± 0,12	7,15±0,17	5,75± 0,11	
1.	16,1	11,3	8,08	5,51	
2.	20,4	10,2	7,30	5,20	
3.	16,8	10,3	7,20	6,16	
4.	18,5	10,6	8,48	5,20	
5.	17,5	10,8	7,17	5,20	
6.	19,3	10,5	6,80	6,15	
7.	18,0	11,2	7,34	5,49	
Średnia [mg/kg]	18,1	10,7	7,48	5,58	
SD	1,48	0,42	0,58	0,41	
RSD [%]	8,18	3,91	7,81	7,30	
Odzysk [%]	101,1	97,2	104,6	97,1	

Tabela 2. Wyniki oznaczeń Cr i Ni w certyfikowanych materiałach odniesienia.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonej walidacji stwierdzono, że procedura oznaczania Cr i Ni w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych metodą ICP-OES jest odpowiednia do zamierzonego stosowania. Pozytywny wynik walidacji pozwolił na włączenie tej metody od zakresu akredytacji Laboratorium Badawczego INS. Ponadto zastosowanie techniki ICP-OES do oznaczania zawartości zanieczyszczeń pozwala na efektywną kontrolę jakości i jest konkurencyjna w stosunku do stosowanych obecnie metod analiz, natomiast istotnym ograniczeniem metody są potencjalne interferencje międzypierwiastkowe i spektralne, związane z zróżnicowaną matrycą nawozów organicznych i organiczno-mineralnych, dlatego należy je we właściwy sposób korygować.

Literatura:

1. W. Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych, Nawozy i systemy nawożenia, tom 2, PWRiL, Poznań 2008.

- 2. T. Kłapeć, A. Cholewa, Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu, 18 (2012) 131-136.
- 3. I. P. de Sa, G. B. de Souza, A. R. de Araujo Nogueira, Microchemical Journal, 160 (2021) 105618.
- 4. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, CRC Press 2001.
- 5. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 18.06.2008r. (Dz.U.119, poz.765).
- 6. P. Konieczka, J. Namieśnik, Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych, CEEAM, Gdańsk 2004.
- 7. E. Bulska, Metrologia chemiczna, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2008.

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA BIOWĘGLI DO USUWANIA JONÓW ARSENU(V) Z WODY

J. DOBRZYŃSKA, A. WYSOKIŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono porównanie możliwości usuwania jonów As(V) z roztworów wodnych przy użyciu biowęgla uzyskanego w wyniku pirolizy łodyg popularnych na Lubelszczyźnie malin odmiany Polana, biowęgla o właściwościach magnetycznych wytworzonego ze wspomnianych malin, oraz biowęgla o właściwościach magnetycznych modyfikowanego dodatkowo mocznikiem.

Wprowadzenie: Zanieczyszczenie środowiska metalami cieżkimi oraz metaloidami mogącymi wywierać negatywny wpływ na zdrowie człowieka jest bardzo istotnym problemem dla ludzkości. W wielu cześciach świata bardzo poważnym zagrożeniem ekologicznym jest zanieczyszczanie wód arsenem, wywołane zarówno działalnościa człowieka jak również mające swoje źródło w budowie geologicznej skał obecnych w warstwach wodonośnych. Arsen nieorganiczny występuje w wodach na dwóch stopniach utlenienia, jako As(V) oraz As(III), pierwsza forma dominuje w wodach powierzchniowych, druga zaś w wodach podziemnych. Wykorzystywanie wód zanieczyszczonych arsenem do celów bytowych może prowadzić do negatywnych skutków zdrowotnych. Obecne w wodach jony arsenu sa przyczyną powstawania uszkodzeń watroby, płuc, skóry, raka i chorób serca [1,2]. Dopuszczalne przez Światową Organizacje Zdrowia stężenie arsenu w wodzie pitnej wynosi 10 µg/L. Poziom ten jest przekroczony w studniach w wielu regionach świata. Zagrożenie to jest szczególnie realne w Indiach i Bangladeszu, gdzie ponad 100 mln osób korzysta z wód gruntowych skażonych arsenem [3]. Z uwagi na ochronę zdrowia ludności konieczne jest prowadzenie skutecznego oczyszczania wód z As(III) oraz As(V). Zadanie to jest realizowane w oparciu o różnego rodzaju procesy fizykochemiczne takie jak np. koagulacja i wytracanie, adsorpcja, wymiana jonowa, filtracja, odwrócona osmoza, separacia membranowa. Ze wzgledu na prostote oraz korzyści ekonomiczne procesu szczególnie dużo uwagi poświęca się procesom adsorpcji. Jako adsorbenty jonów As(V) i As(III) wykorzystywane sa materiały takie jak m.in. aktywny, metaloorganiczne, wegiel materiałv krzemionkowe szkieletv i krzemionkowoorganiczne, biomateriały czy żelazo na zerowym stopniu utlenienia. Większość tych sorbentów syntezowana jest przy użyciu różnego rodzaju związków chemicznych i znacznych nakładów energetycznych. Fakt ten skłania do poszukiwania nowych adsorbentów, których synteza nie wymagałaby użycia drogich bądź toksycznych reagentów. Wymagania te spełnia biowęgiel uzyskiwany wyniku termicznej pirolizy różnego rodzaju materiałów odpadowych pochodzenia biologicznego np. drewna, kory, łupin, traw, odpadów żywnościowych, osadów ściekowych oraz odpadów poprodukcyjnych. Zdolności adsorpcyjne biowegli w stosunku do jonów As(V) i As(III) uzależnione są od materiału wyjściowego użytego do syntezy sorbentu oraz od warunków (czasu, temperatury) syntezy.

Parametry te bezpośrednio wpływają na strukturę porowatą oraz chemię powierzchni uzyskiwanego sorbentu. Ze względu na fakt, że powierzchnia biowęgli jest najczęściej naładowana ujemnie materiały te nie wykazują istotnego powinowactwa adsorpcyjnego w stosunku do oksoanionów As(V) oraz As(III). W celu nadania specyficznych właściwości adsorpcyjnych biowęglom prowadzi się modyfikację ich powierzchni. Popularne metody modyfikacji biowęgli to: utlenianie kwasami lub ozonem, prowadzące do zwiększenia na powierzchni ilości grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu, modyfikacja tlenkami metali przejściowych [4], modyfikacja żelazem (zero-valent iron) [5], modyfikacja (wodoro)tlenkami metali [6], modyfikacja magnetycznym tlenkiem żelaza, czy immobilizacja mikroorganizmów na powierzchni biowęgla [7].

Celem pracy jest porównanie możliwości usuwania jonów As(V) z roztworów wodnych przy użyciu biowęgla uzyskanego w wyniku pirolizy łodyg popularnych na Lubelszczyźnie malin odmiany Polana, biowęgla o właściwościach magnetycznych wytworzonego ze wspomnianych malin, oraz biowęgla o właściwościach magnetycznych modyfikowanego dodatkowo mocznikiem.

Cześć eksperymentalna: Materiał wyjściowy do produkcji biowegla stanowiły łodygi maliny Polana zebrane w okolicach Lublina. Łodygi umyto woda destylowana i wysuszono do stałej masy w temperaturze 105 °C. Następnie materiał rozdrobniono do rozmiarów nieprzekraczających 5 cm i umieszczono w piecu rurowym. Materiał ogrzewano do temperatury 600°C, z narostem 10 °C na minute, pirolizę prowadzono w atmosferze azotu, przez 2 godziny. Uzyskany materiał oznaczono symbolem CM (węgiel malina). Z części tegoż materiału przygotowano materiał magnetyczny o symbolu CMFe. W tym celu do 400 mL wody o temp 80 °C dodano 2 g materiału CM i intensywnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego, dodano 4,72 g FeCl₃·6H₂O oraz 2,36 g FeCl₂·4H₂O. Mieszaninę ogrzewano 30 minut w 80 °C mieszając z prędkością 100 obrotów na minutę. Następnie zwiekszono szybkość mieszania do 1000 obrotów na minute i wkroplono 80 mL amoniaku. Uzyskany materiał magnetyczny CMFe oddzielono magnesem i przemyto 2 litrami wody do momentu braku zmian pH. W końcowej fazie materiał przemyto etanolem i wysuszono do stałej masy. Materiał CMFe poddano modyfikacji mocznikiem. W tym celu 10 g mocznika rozpuszczono w 200 mL wody, do mieszaniny dodano 2 g wegla magnetycznego CMFe i mieszano przez 8 h w temperaturze 50 °C. Następnie materiał oddzielono od roztworu mocznika przy użyciu magnesu i przemyto 2 L wody do uzyskania stałego pH roztworu. W końcowej fazie materiał przemyto etanolem i wysuszono do stałej masy. Materiał oznaczono jako CMFeU (urea). Uzyskane materiały zastosowano jako adsorbenty jonów As(V) z wodnych roztworów modelowych. Określono wpływ pH na adsorpcja As(V) na badanych materiałach, wyznaczono izotermy adsorpcji, zbadano kinetyke procesu, określono również wpływ anionów współistniejacych w roztworze na adsorpcję As(V). Zbadano też wydajność desorpcji arsenu z badanych sorbentów pod wpływem kwasu azotowego(V), chlorowodorowego i roztworu wodorotlenku sodu.

Badania adsorpcyjne wykonywano w układzie statycznym, układy adsorpcyjne złożone były z 10 mg sorbentu i 5 mL roztworu. Wartość adsorpcji wyznaczono na podstawie różnicy stężeń danego jonu metalu w roztworze wyjściowym i po osiągnięciu stanu równowagi adsorpcyjnej. Stężenia jonów As(V) wyznaczano techniką GF AAS, wykorzystując spektrometr SpectrAA 880 firmy Varian z zeemanowską korekcją tła.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono wpływ pH wyjściowego na adsorpcję jonów As(V) na badanych materiałach. Jak można zauważyć, w badanym zakresie pH węgiel CM praktycznie nie adsorbuje jonów As(V) stąd dla tego materiału nie prowadzono dalszych badań adsorpcyjnych. W przypadku pozostałych sorbentów maksimum adsorpcji uzyskiwane jest dla pH wyjściowych pomiędzy 1,8 a 3,0, czyli w warunkach gdy jony As(V) są obecne w roztworze w postaci jedno ujemnego jonu wodoroarsenianowego.



Rys.1. Wpływ pH początkowego na adsorpcję jonów As(V).

Na rys.2 przedstawiono zależność adsorpcji od stężenia początkowego roztworu As(V). Maksymalne pojemności adsorpcyjne uzyskiwane dla As(V) na materiałach CMFe i CMFeU wynoszą odpowiednio 13,0 oraz 14,8 mg/g. Zatem zarówno obecność magnetycznego wodorotlenku żelaza jak i mocznika korzystnie wpływają na wzrost pojemności adsorpcyjnej węgla względem jonów As(V).



Rys.2. Wpływ stężenie początkowego As(V) na wartość adsorpcji.

W przypadku węgla CMFe równowaga adsorpcyjna osiągana jest w czasie 24 h od momentu zmieszania sorbentu z roztworem zawierającym jony As(V), w przypadku materiału CMFeU czas ten wynosi jedynie 3 h. Jednakże należy zauważyć, że już po upływie 1 minuty uzyskuje się wydajność adsorpcji wynoszącą 41 i 75% wartości uzyskiwanej w stanie równowagi adsorpcyjnej, odpowiednio w przypadku CMFe i CMFeU. Stwierdzono, że zarówno jony azotanowe(V) w stężeniu nieprzekraczającym 1 mol/L jak i jony chlorkowe w stężeniu nie wyższym niż 3 mol/L nie obniżają drastycznie adsorpcji jonów As(V). Obserwowany dla wspomnianych roztworów spadek adsorpcji wynosi jedynie około 15%. W przypadku kiedy jonom As(V) towarzyszą jony fosforanowe(V) o stężeniu 0,01 mol/L adsorpcja As(V) spada prawie o 80%. Spadek adsorpcji jonów As(V) związany jest prawdopodobnie z konkurencyjnym oddziaływaniem fosforanów z centrami adsorpcyjnymi obecnymi na powierzchni obu węgli. Ilościową desorpcję arsenu z badanych węgli uzyskuje się w przypadku stosowania do tego celu co najmniej 5 mol/L kwasu azotowego(V) lub co najmniej 2 mol/L roztworu wodorotlenku sodu. Zastosowanie roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 10 mol/L pozwala zdesorbować jedynie 65 i 77% arsenu z powierzchni CMFe i CMFeU.

Wnioski: Zaproponowane materiały węglowe stwarzają możliwość efektywnego usuwania jonów As(V) z roztworów wodnych. Kinetyka usuwania As(V) jest szybka, możliwa jest również desorpcja As z powierzchni badanych materiałów, co dobrze rokuje dla możliwości ich wielokrotnego zastosowania. Dzięki właściwościom magnetycznym badane materiały w bardzo łatwy i szybki sposób można odseparować od próbek wodnych, co eliminuje konieczność filtracji bądź wirowania zawiesin.

Literatura:

1. R. Beck, P. Bommarito, C. Douillet, M. Kanke, L.M. Del Razo, G. García-Vargas, R.C. Fr, P. Sethupathy, M. Stýblo, Environmental Science Technology, 52 (2018) 14487.

2. A.K. Shakya, S. Paul, P.K. Ghosh, Journal of Hazardous Materials, 375 (2019) 182.

3. S. Bhowmick, S. Pramanik, P. Singh, P. Mondal, D. Chatterjee, J. Nriagu, Science of The Total Environment, 612 (2018) 148.

4. T. Liang, L. Li, C. Zhu, X. Liu, H. Li, Q. Su, J. Ye, B. Geng, Y. Tian, M.F. Sardar, X. Huang, F. Li, Water, 12 (2020) 2720.

5. D. Yang, L. Wang, Z. Li, X. Tang, M. He, S. Yang, X. Liu, J. Xu, Science of the Total Environment, 708 (2020) 134823.

6. R. Sun, J. Wang, Y. Peng, H. Wang, Q. Chen, Environmental Science and Pollution Research, 28 (2021) 4136.

7. L. Wang, Z. Li, Y. Wang, P.C. Brookes, F. Wang, Q. Zhang, J. Xu, W. Liu, Science of the Total Environment, 750 (2021) 141672.

AKUMULACJA JONÓW MIEDZI(II) NA POWIERZCHNI KAOLINITU W OBECNOŚCI EGZOPOLISACHARYDU BAKTERII SINORHIZOBIUM MELILOTI

K. SZEWCZUK-KARPISZ¹, A. TOMCZYK¹, I. KOMANIECKA², A. CHOMA², Z. SOKOŁOWSKA¹, ¹Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Biologicznych, Zakład Genetyki i Mikrobiologii, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin.

Abstrakt: Egzopolisacharyd jest jednym z czynników niezbędnych do nawiązania symbiozy pomiędzy bakteriami glebowymi *Sinorhizobium meliloti* oraz roślinami bobowatymi *Fabaceae*. Związek ten, wydzielany przez mikroorganizmy do otaczającego środowiska, może wpływać na cykl geochemiczny jonów metali ciężkich. W niniejszej pracy zbadano mechanizm adsorpcji jonów miedzi(II) na powierzchni kaolinitu, bez i w obecności egzopolisacharydu, dla dwóch rodzajów elektrolitu podstawowego. Związek wielkocząsteczkowy przyczynił się do nieco wyższej wielkości adsorpcji jonów Cu(II). Zaobserwowano wzrost o 0,39 mg/g (NaCl) i 0,67 mg/g (CaCl₂), co było podyktowane tworzeniem kompleksów Cu(II)-EPS, głównie o charakterze wewnątrzcząsteczkowym.

Wprowadzenie: Bakteryjne egzopolisacharydy (EPS) to biopolimery o dużej masie cząsteczkowej, złożone z powtarzających się podjednostek oligosacharydowych połączonych wiązaniami α - i β -glikozydowymi. EPS może być przyczepiony do powierzchni komórek i tworzyć w ten sposób otoczkę (polisacharyd otoczkowy -CPS) lub wydzielany na zewnątrz komórek w postaci śluzu (egzopolisacharyd śluzowy) [1]. Bakterie Sinorhizobium meliloti Rm 1021 syntetyzują dwa typy egzopolisacharydów. Pierwszy z nich – EPS I, to sukcynyloglikan składający się z oktasacharydowych podjednostek złożonych z siedmiu czasteczek glukozy i jednej cząsteczki galaktozy, połączonych wiązaniami β-1,3, β-1,4 i β-1,6 glikozydowymi [2]. Szkielet cukrowy sukcynyloglikanu jest modyfikowany podstawnikami bursztynylowymi, pirogronylowymi i acetylowymi [3]. EPS I występuje w dwóch frakcjach: (1) HMW (ang. high molecular weight) o masje czasteczkowej od 10⁶ do 10^7 Da oraz (2) LMW (ang. low molecular weight) złożonej z monomerów, dimerów i trimerów podjednostek oktasacharydowych [2,3]. Wykazano, że frakcja LMW jest bardziej aktywna biologicznie i niezbędna do rozwoju efektywnych brodawek [4,5]. Drugi rodzaj egzopolisacharydu - EPS II, to galaktoglukan zbudowany z dwucukrowych jednostek złożonych z acetylowanej glukozy i galaktozy podstawionej reszta kwasu pirogronowego, połączonych wiązaniami β-1,3 i α-1,3 glikozydowymi [2]. Egzopolisacharyd odgrywa kluczową rolę w ochronie mikroorganizmów przed patogenami (bakteriofagami), a także niekorzystnymi czynnikami środowiskowymi (ekstremalna temperatura lub pH) [1]. Co więcej, polimer ten może wpływać na immobilizację metali ciężkich w środowisku glebowym. W niniejszej pracy zbadano wpływ egzopolisacharydu Sinorhizobium meliloti Rm 1021 na akumulację jonów miedzi(II) na powierzchni kaolinitu. Opisano również wzajemne oddziaływania pomiedzy jonami metalu

ciężkiego, EPS i cząstkami minerału ilastego w pH 5, w środowisku dwóch różnych elektrolitów podstawowych (NaCl lub CaCl₂). Kaolinit, wykorzystany w doświadczeniach jako adsorbent, stanowi składnik kompleksu sorpcyjnego gleby.

Część eksperymentalna: Parametry tekstualne kaolinitu zostały wyznaczone metoda niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (Micromeritics ASAP 2020). Powierzchnia właściwa (S_{BET}) tego ciała stałego wynosiła 8.02 m²/g. W swojej strukturze kaolinit zawierał dwie grupy mezoporów o średnim rozmiarze odpowiednio: 3,8 i 11,7 nm. Obrazy SEM adsorbentu wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom ProX (Pik Instruments) (rys.1). Gęstość ładunku powierzchniowego oraz punkt zerowego ładunku (pH_{pzc}) kaolinitu określono metodą miareczkowania potencjometrycznego (Titrino 702 SM, Metrohm) [6]. Z kolei potencjał dzeta i punkt izoelektryczny (pH_{iep}) adsorbentu określono z wykorzystaniem zjawiska mikroelektroforezy (Zetasizer NanoZS, Malvern Instruments) [7]. W pracach eksperymentalnych wvkorzvstano egzopolisacharyd syntetyzowany przez bakterie glebowe Sinorhizobium meliloti Rm 1021. Jego izolacje przeprowadzono w Zakładzie Genetyki i Mikrobiologii, Instytutu Nauk Biologicznych UMCS w Lublinie. Wielkość adsorpcji jonów miedzi(II) na powierzchni kaolinitu, bez i w obecności egzopolisacharydu, została określona na podstawie różnicy w ich steżeniu w roztworze przed i po procesie adsorpcji. Próbki przygotowywano poprzez dodanie 0,05 g kaolinitu do 10 cm³ roztworu zawierajacego 100 ppm jonów Cu(II) oraz elektrolit podstawowy. Po ustaleniu pH suspensji do wartości 5, proces adsorpcji prowadzono przez 24 h. Czas ten zapewniał osiągniecie stanu równowagi zarówno w układach bez, jak i zawierających egzopolisacharyd. Po zakończeniu adsorpcji suspensje filtrowano przy użycju saczków papierowych, a w otrzymanych przesaczach oznaczano stężenie jonów Cu(II) metodą Mehlinga [8]. W badanych układach jako elektrolit podstawowy używano chlorek sodu (NaCl) lub chlorek wapnia (CaCl₂) o steżeniu 0,001 M. Ilość jonów miedzi(II) skompleksowanych z egzopolisacharydem oznaczono również w pH 5, dla dwóch rodzajów elektrolitu podstawowego, z wykorzystaniem metody opisanej przez prof. Dobrowolskiego [9]. W badanych próbkach stężenie początkowe jonów Cu(II) wynosiło 100 ppm.

Wyniki: Miareczkowanie potencjometryczne wykazało, że punkt zerowego ładunku powierzchniowego w obecności 0,001M NaCl wynosi 3,7, natomiast w obecności 0,001M CaCl₂ – 4,8 (rys.1). Oznacza to, że w pH 5 (tj. w warunkach, w których prowadzono proces adsorpcji) powierzchnia kaolinitu posiadała ładunek ujemny o gęstości -3,2 μ C/cm² w 0,001M NaCl oraz -1,2 μ C/cm² w 0,001M CaCl₂. W badanym zakresie pH (3-9) nie zaobserwowano punktu izoelektrycznego kaolinitu (rys.1). Oznacza to, że wartość tego parametru zarówno w roztworze NaCl, jak i CaCl₂ jest niższa niż 3. W zakresie pH 3-9 zarejestrowano wyłącznie ujemne wartości potencjału elektrokinetycznego kaolinitu, co oznacza, że w tych warunkach w jego płaszczyźnie poślizgu dominowały ugrupowania naładowane ujemne.



Rys.1. Obraz SEM kaolinitu (a); gęstość ładunku powierzchniowego (σ_0) (b) oraz potencjał elektrokinetyczny (c) kaolinitu w funkcji pH roztworu dla dwóch rodzajów elektrolitu podstawowego.

Ze względu na to, że w pH 5 powierzchnia kaolinitu posiadała ładunek ujemny, jony miedzi(II), występujące głównie w formie kationów Cu²⁺, wykazywały wyraźne powinowactwo do ciała stałego w tych warunkach. Wyższa gęstość ładunku powierzchniowego kaolinitu w obecności NaCl sprawiła, że w tym roztworze przyciąganie elektrostatyczne występujące pomiędzy jego cząstkami a kationami metalu było silniejsze, co przekładało się na większą ilość zaadsorbowanych jonów Cu(II) (rys.2). Oprócz oddziaływań elektrostatycznych adsorpcja Cu(II) na ciele stałym może być oparta o inne mechanizmy, tj. chemisorpcję, wymianę jonową, kompleksowanie powierzchniowe oraz przyciąganie van der Waalsa [10]. Przeprowadzone pomiary wykazały również, że egzopolisacharyd *S. meliloti* przyczynił się do adsorpcji większej ilości jonów Cu(II) na powierzchni kaolinitu.



Rys.2. Wielkość adsorpcji [mg/g] jonów miedzi(II) na powierzchni kaolinitu bez i w obecności egzopolisacharydu *S. meliloti* dla dwóch rodzajów elektrolitu podstawowego w pH 5.

Zaobserwowany wzrost wielkości adsorpcji wynosił 0,39 mg/g (w roztworze NaCl) i 0,67 mg/g (CaCl₂). Oznacza to, że w obecności EPS akumulacja jonów miedzi(II) na minerale ilastym była silniejsza. Badania nad kompleksowaniem jonów Cu(II) przez makrocząsteczki EPS potwierdziły, że po 24 h w pH 5 pewna ilość metalu ciężkiego została związana przez łańcuchy polimerowe (Tabela 1).

 Tabela 1. Ilość jonów miedzi skompleksowanych przez egzopolisacharyd S. meliloti w obecności dwóch rodzajów elektrolitu podstawowego.

	0.001 M NaCl	0.001 M CaCl ₂
Cu(II) [mg/L]	10,76	2,06

W układzie powstały kompleksy, głównie o charakterze wewnątrzcząsteczkowym, które są adsorbowane na powierzchni kaolinitu razem z wolnymi (nieskompleksowanymi) jonami Cu(II). Jeden kompleks Cu(II)-EPS może składać się z jednej makrocząsteczki polimeru i kilku jonów metalu ciężkiego. Opisane zjawisko sprawia, że mobilność i biodostępność jonów miedzi(II) w środowisku wzbogaconym egzopolisacharydem *Sinorhizobium meliloti* są niższe niż w układzie bez wybranego EPS.

Wnioski: Przeprowadzane prace doświadczalne wykazały, że wielkość adsorpcji jonów miedzi(II) zależy zarówno od rodzaju elektrolitu podstawowego, jak i obecności egzopolisacharydu bakterii *Sinorhizobium meliloti*. Ze względu na silniejsze przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem i adsorbatem, w układzie zawierającym NaCl ilość zaadsorbowanych jonów metalu była większa niż w układzie zawierającym CaCl₂. W suspensji zawierającej EPS, tworzenie kompleksów Cu(II)-EPS również przyczyniło się do wzrostu wielkości adsorpcji metalu ciężkiego na powierzchni minerału ilastego.

Literatura:

1. I.W. Sutherland, Adv. Microb. Physiol., 8 (1972) 143.

2. A. Skorupska, M. Janczarek, M. Marczak A. Mazur, J. Król, Microb. Cell Fact., 5 (2006) 7.

3. B.B. Reinhold, S.Y. Chan, T.L. Reuber, A. Marra, G.C. Walker, V.N. Reinhold, J. Bacteriol., 176 (1994) 1997.

4. M. Janczarek, A. Mazur, J. Wielbo, J. Król, A. Skorupska, Microbiol. Progres., 38 (1999) 217.

5. A. Urzainqui, G.C. Walker, J. Bacteriol., 174 (1992) 3403.

6. W. Janusz, Electrical double layer at the metal oxide/electrolyte interface in interfacial forces and fields: theory and applications. in M. Decker (Ed.), Surfactant Sci., 85(4), New York 1994.

7. H. Oshima, J. Colloid Interface Sci., 168 (1994) 269.

8. J. Mehling, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13 (1941) 533.

9. R. Dobrowolski, A. Szcześ, M. Czemierska, A. Jarosz-Wilkołazka, Biores. Technol., 225 (2016) 113. 10. H. Li, X. Dong, E.B. da Silva, L.M. de Oliveira, Y. Chen, L.Q. Ma, Chemosphere, 178 (2017) 466.

MECHANIZM ADSORPCJI DIKLOFENAKU NA MEZOPOROWATYCH KRZEMIONKACH FUNKCJONALIZOWANYCH GRUPAMI PIRYDYNOWYMI

G. DURO¹, B. PAWLAK¹, D. PIETRAS-OŻGA², P. BOROWSKI¹, M. BARCZAK¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Pl. Marii Curie-Skłdowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Epizootiologii i Klinika Chorób Zakaźnych Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Ul. Głęboka 30, 20-061 Lublin.

Abstrakt: Funkcjonalizacja materiałów krzemionkowych grupami pirydynowymi prowadzi od otrzymania efektywnych sorbentów, zdolnych do usuwania farmaceutyków o wysokich stężeniach z wód i ścieków. W niniejszej pracy przedyskutowano mechanizm wiązania modelowego i powszechnie stosowanego farmaceutyku, diklofenaku, który uważa się za jeden z potencjalnie groźnych leków obecnym w środowisku naturalnym w coraz większych ilościach. Metoda spektroskopii w podczerwieni oraz obliczenia kwantowo-chemiczne pozwoliły na określenie mechanizmu wiązania diklofenaku przez powierzchniowe grupy pirydynowe.

Wprowadzenie: Usuwanie farmaceutyków jest przedmiotem intensywnych badań w literaturze naukowej, gdzie wiele uwagi poświęca się zastosowaniom nowych sorbentów [1]. Spośród wielu grup takich sorbentów, uporzadkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (z ang. ordered mesoporous silicas, OMS) są szczególnie często testowane ze względu na rozwinietą powierzchnie właściwa, dużą objętość porów, możliwość regulacji rozmiarów tychże porów w zakresie od kilku do kilkunastu nanometrów oraz dobrą stabilność hydrotermalną [2]. Jednakże najważniejszą zaletą adsorbentów typu OMS jest możliwości łatwej i kontrolowanej funkcjonalizacji chemicznej celem wprowadzenia na powierzchnie określonych grup funkcyinych, które stanowia później aktywne miejsca adsorpcyine dla adsorbowanych cząsteczek. Jednocześnie wpływają one na szereg właściwości końcowych materiałów krzemionkowych, ważnych z punktu widzenia ich zastosowań adsorpcyinych [3.4]. Naicześciej w tym celu stosowane sa grupy o charakterze kompleksującym: aminowe, karboksylowe i tiolowe. W szczególności materiały OMS funkcjonalizowane grupami aminowymi sa szeroko badane jako sorbenty metali ciężkich, barwników, dwutlenku węgla jak również farmaceutyków. Obecność określonych grup funkcyjnych na powierzchni tych materiałów zapewnia określone oddziaływania pomiędzy powierzchnią adsorbentu a molekułami charakterze niespecyficznym adsorbatu zarówno 0 (np. oddziałvwania elektrostatyczne) jak i specyficznym [5]. Jak wykazano mechanizm adsorpcji wielu leków, takich jak diklofenak, ibuprofen, czy naproksen ma charakter hybrydowy, tj. za adsorpcję odpowiedzialne są oddziaływania zarówno specyficzne jak i niespecyficzne [5-7]. Funkcjonalizacja powierzchni grupami pirydynowymi wykorzystywana jest znacznie rzadziej choć, jak wykazano, biorą one udział w specyficznych wiązaniach z farmaceutykami zapewniając bardzo dobre właściwości adsorpcyjne materiałów posiadających te grupy na powierzchni [8,9].

W niniejszej pracy omówiono mechanizm oddziaływania diklofenaku właśnie z grupami pirydynowymi – mechanizm ten został podparty zarówno metodami eksperymentalnymi (FTIR) jak i teoretycznymi (DFT).

Część eksperymentalna: Synteza, metodologia i testy adsorpcyjne badanych układów zostały dokładanie opisane w pracach [7-9]. Opisywany w niniejszej pracy materiał SBA-Pyr odpowiada materiałowi P2 [8], dla którego stężenie powierzchniowe grup pirydynowych wynosiło 1,25 mmol/g, zaś pojemność adsorpcyjna względem diklofenaku 512 mg/g. Adsorpcja prowadzona była w pH \approx 5,5, w którym diklofenak występuje w postaci zjonizowanej (anion, pKa \approx 4,1) zaś część grup pirydynowych jest sprotonowana (dla pirydyny pKa \approx 5,3, choć z uwagi na obecność grupy etylowej w pozycji orto, pKa jest prawdopodobnie wyższe, np. pKa metylopirydyny wynosi ok. 6,0 [10]).

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono widma FTIR materiału SBA-Pyr przed i po adsorpcii, oraz – w celach porównawczych – widmo FTIR samej soli sodowej diklofenaku (które nie jest omówione w niniejszej pracy). Najbardziej intensywny oraz najszerszy sygnał w zakresie ~1000-1150 cm⁻¹, który dodatkowo posiada ramię o wysokiej intensywności w zakresie 1150-1250 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciagającym – symetrycznemu i asymetrycznemu – mostka siloksanowego, v_{s as} (Si-O-Si). Ponadto, przy liczbie falowej ok. 800 cm⁻¹ widoczny jest sygnał pochodzacy od pozapłaszczyznowego drgania zginajacego fragmentów O-Si-OH w czasteczce. Potwierdzeniem obecności grupy CH₂ w łańcuchach alkilowym PETS oraz nieusuniętych pozostałości Pluronic P123 jest grupa sygnałów widoczna cm⁻¹, które od rozciągających ~2860-3000 w zakresie symetrycznych i asymetrycznych drgań grupy CH₂, v_{s.as}(CH₂) i prawdopodobnie grupy CH₃, $v_{s,as}$ (CH₃). Obecność grupy CH₂ jest dodatkowo potwierdzona przez sygnały pochodzące od drgań zginających grupy CH₂, δ(CH₂) występujące powyżej 1400 cm⁻¹. Na obu widmach można zaobserwować intensywny sygnał w bardzo szerokim zakresie od ~3700 cm⁻¹ do ~2700 cm⁻¹ pochodzący od fizycznej zaadsorbowanej wody, co jest dodatkowo potwierdzone obecnością sygnału przy ok. ~1640 cm⁻¹, charakterystycznego dla drgań zginajacych wody. Szczegółowa analiza widma FTIR materiału SBA-Pyr pozwala na potwierdzenie obecności grupy pirydynowej poprzez obecność sygnałów przy 1453 cm⁻¹ oraz 1543 cm⁻¹. Powyższe wartości są charakterystyczne dla (sprzężonych) rozciągających drgań wiązań CC i C-N w pierścieniu pirydynowym. W wyniku procesu adsorpcji pewne sygnały ulegają przesunięciom, dzięki czemu - porównując widma FTIR przed i po adsorpcji można wyjaśnić oddziaływanie anionu diklofenaku ze sprotonowanymi grupami pirydynowymi. Po adsorpcji diklofenaku na widmie 1b widoczne są sygnały świadczące o jego obecności w materiale SBA-Pyr po adsorpcji; to m.in sygnały przy 3322 cm⁻¹ (drganie rozciągające grupy aminowej), 1559 cm⁻¹ (drganie rozciągające pierścienia aromatycznego), 1506 i 1456 cm⁻¹ (drgania deformacyjne grup metylenowych), 1300 i 1281 cm⁻¹ (drganie rozciągające C-N), 764 cm⁻¹ (drgania pozapłaszczyznowe C-H) i 740 cm⁻¹ (drganie rozciagające C-Cl) [8].



Rys.1. Widma FTIR soli sodowej diklofenaku (a) SBA-Pyr po adsorpcji diklofenaku (b) i czystego SBA-Pyr (c).

Bardziej szczegółowa analiza widma FTIR próbki SBA-Pyr po adsorpcji ujawnia nowy sygnał przy 1695 cm⁻¹, który pochodzi od rozciągającego drgania grupy karbonylowej COOH, co oznacza, że pierwotnie zdeprotonowane grupy COO⁻ w cząsteczce diklofenaku uległy (przynajmniej znaczna ich część) sprotonowaniu podczas procesu adsorpcji. Na widmie diklofenaku są obecne dwa sygnały przy 1573 cm⁻¹ i 1400 cm⁻¹, pochodzące od asymetrycznego i symetrycznego drgania rozciągającego anionu karboksylanowego (Rys. 1a), które sa praktycznie niezauważalne na widmie próbki SBA-Pyr а z zaadsorbowanym diklofenakiem (rys. 1b). Obserwowany na widmie próbki SBA-Pyr przed adsorpcja sygnał przy 1543 cm⁻¹ pochodzący prawdopodobnie od drgania wahadłowego sprotonowanej grupy pirydynowej $(-N^+-H)$. ma znacznie mniejsza intensywność po procesie adsorpcii, co sugeruje cześciowa deprotonacje grup pirydynowych. Zatem podczas procesu adsorpcji zachodzą równolegle dwa procesy: (i) protonacja grupy COO⁻ anionu diklofenaku oraz (ii) deprotonacja sprotonowanej grupy pirydynowej. Następuje przejście protonu w myśl reakcji: $-N^+-H + COO^- \rightarrow$ -N + COOH, z jednoczesnym utworzeniem wiązania wodorowego, które stabilizuje kompleks diklofenak…pirydyna. W celu potwierdzenia tego mechanizmu wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne (DFT), które potwierdziły zaproponowany mechanizm adsorpcji [7]. Obliczenia DFT wyraźnie pokazują, że przyłączenie jonu hydroniowego do atomu azotu pirydyny według mechanizmu Pyr + $H_3O^+ \rightarrow Pyr$ - H^+ ···H₂O związane jest ze znaczącą stabilizacją całego układu (-81,2 kcal mol⁻¹). Protonowanie pirydyny jest istotnym etapem procesu sorpcji: sprotonowana dodatnio naładowana grupa funkcyjna przyciąga ujemny anion DICF, który z kolei ma wyższe powinowactwo do tej grupy niż woda. Proces wymiany cząsteczki wody na anion diklofenaku dodatkowo obniża energie układu o kolejne -95,5 kcal mol⁻¹. Należy zauważyć, że anion diklofenaku zostaje przekształcony w elektrycznie

obojętną molekułę, która związana jest z atomem azotu pirydyny wiązaniem wodorowym (rys.2), co oznacza, że tworzy się układ DICF…:N, a nie DICF⁻…⁺HN (przeciwnie niż w przypadku grupy sprotonowanej, gdzie preferowany jest kompleks H_2O …⁺HN). Tak więc mechanizm sorpcji polega na utworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczką diklofenaku, a pirydyną.



Rys. 2. Oddziaływanie anionu diklofenaku ze sprotonowaną grupą etylopirydynową.

Wnioski: Spektroskopia FTIR wspomagana obliczeniami kwantowo-chemicznymi pozwoliła na wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania anionu diklofenaku ze sprotonowanymi grupami pirydynowymi obecnymi na powierzchni sorbentów krzemionkowych. Należy tutaj zaznaczyć, iż całkowity mechanizm adsorpcji diklofenaku (a ogólniej: farmaceutyków) na materiałach krzemionkowych jest bardziej złożony: oprócz wspomnianych wyżej wiązań wodorowych, w bardzej szczegółowych rozważaniach należy także uwzględnić oddziaływania typu π - π oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy anionami diklofenaku a elektrycznie nieobojętną powierzchnią materiałów OMS.

Literatura:

- 1. J. Akhtar, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 12842.
- 2. L.T. Gibson, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 5173.
- 3. T.X. Bui, Journal of Hazardous Materials, 193 (2011) 156.
- 4. F. Hoffmann, Angewandte Chemie International Edition, 45 (2006) 3216.
- 5. N. Suriyanon, Chemical Engineering Journal, 214 (2013) 208.
- 6. M. Barczak, Microporous and Mesoporous Materials, 278 (2019) 354.
- 7. M. Barczak, Microporous and Mesoporous Materials, 299 (2020) 110132.
- 8. M. Barczak, Journal of Solid State Chemistry, 258 (2018) 232.
- 9. M. Barczak, Microporous and Mesoporous Materials, 264 (2018) 254.

10. E.F.V. Scriven, Pyridine and Pyridine Derivatives. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Nowy Jork 2005.

WPŁYW DODATKU WANADU NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE UKŁADÓW HYBRYDOWYCH ZrO₂/V

E. WEIDNER, M. STANISZ, T. JESIONOWSKI, F. CIESIELCZYK, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Nadrzednym celem prezentowanych badań było określenie wpływu wanadu na właściwości fizykochemiczne układów ZrO_2/V zawartości otrzymywanych metoda zol-żel. Do potwierdzenia skuteczności wbudowania cvrkonu(IV) wykorzystano wanadu w strukture tlenku szereg analiz fizykochemicznych, m.in. spektroskopie w podczerwieni z transformacja Fouriera (FT-IR) oraz fluoroscencie rentgenowska (XRF). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że dodatek wanadu do tlenku cyrkonu(IV) wpływa na strukture i morfologie, powierzchnie właściwa oraz ładunek powierzchniowy układów hybrydowych ZrO_2/V .

Wprowadzenie: W ostatnich latach materiały hybrydowe cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem środowisk naukowych ze względu na możliwość nadania im unikalnych i specyficznych właściwości fizykochemicznych oraz mnogość metod ich syntezy. Metoda zol-żel jest obecnie jedną z najpopularniejszych metod syntezy nieorganicznych materiałów tlenkowych, takich jak ditlenek cyrkonu [1]. Metoda ta, oprócz swoich rozlicznych zalet m.in. możliwość kontroli powierzchni właściwej i objętości porów uzyskiwanych materiałów, charakteryzuje się także łatwościa wprowadzenia różnych modyfikatorów do układu np. zwiazków organicznych czy metali. Wzbogacanie materiałów tlenkowych m.in. wanadem może znacząco poprawić ich właściwości, co przekłada się na rozszerzenie zakresu ich zastosowań m.in. w porowatych elektrodach akumulatorów litowo-jonowych, produkcji superkondensatorów oraz w procesach fotokatalizy [2]. Przykładowo stosowane w akumulatorach litowo-jonowych układy LiFePO4@C domieszkowane wanadem wykazywały lepszą wydajność i stabilność cykliczną w porównaniu z materiałem niedomieszkowanym [3]. Dodatek wanadu powoduje także zmniejszenie przerwy energetycznej w materiałach tlenkowych, co przedkłada się na poprawę ich aktywności fotokatalitycznej w bliskim zakresie UV [4]. Włączenie wanadu do struktury ditlenku cyrkonu powinno również zwiększyć jego stałą dielektryczną oraz poprawić właściwości ferroelektryczne [5], a także poprawić jego właściwości termiczne i optyczne [6]. W niniejszej pracy uwagę skoncentrowano na określeniu wpływu zawartości wanadu na właściwości fizykochemiczne układów ZrO₂/V.

Część eksperymentalna: Syntezę układów tlenkowych ZrO₂/V prowadzono w reaktorze wyposażonym w mieszadło szybkoobrotowe, w którym umieszczono izopropanol, stanowiący medium reakcyjne. Następnie, używając pompy perystaltycznej, do układu wprowadzono 30 mL tetrapropanolanu cyrkonu w roli prekursora tlenku cyrkonu(IV). Kolejno do mieszaniny reakcyjnej dozowano 100 mL roztworu wanadu o odpowiednim stężeniu, wyznaczonym tak by finalnie otrzymać materiały o różnych stosunkach masowych ZrO₂:V (9:1, 17:3, 4:1, 3:1). Dla próby zerowej krok ten pominięto. Następnie wkroplono 25% roztwór

amoniaku będący promotorem hydrolizy. Układ mieszano przez godzinę celem usyskania jak największej homogenizacji, po czym przeniesiono go do krystalizatora i pozostawiano na 48 godzin do zżelowania. Uzyskany alkożel poddano suszeniu konwekcyjnemu w temperaturze 105 °C przez 24 godziny, rozdrabniano i przemywano wodą destylowaną. Następnie układ sączono próżniowo i suszono konwekcyjnie w temperaturze 105 °C przez kolejną dobę. Wysuszony materiał klasyfikowano przez sito o średnicy oczek 80 μm.

Wyniki: Metody spektroskopowe okazały sie pomocne w potwierdzeniu wbudowania wanadu w strukture skuteczności ditlenku cvrkonu. Abv zidentyfikować charakterystyczne grupy funkcyjne obecne na powierzchni otrzymanych materiałów wykonano widma spektroskopowe w podczerwieni z transformacja Fouriera (FT-IR). Na wszystkich widmach przedstawionych na rys.1 zidentyfikowano szerokie pasmo pochodzące od drgań rozciągających ugrupowania O-H (3600-3200 cm⁻¹), a także sygnały pochodzace od drgań rozciagającyh wiazań Zr-OH (1350-1370 cm⁻¹) oraz Zr-O (1050-1060 cm⁻¹). Identyfikacja sygnałów pochodzacych od wyżej wymienionych grup na powierzchni materiałów jest pośrednim potwierdzeniem przeprowadzenia efektywnej syntezy ditlenku cyrkonu. Ponadto dla wszystkich materiałów modyfikowanych wanadem zaobserwowano pasma przy około 1364 i 903 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciagającym Zr-O-V [7], a także sygnały w zakresie liczb falowych 530-610 cm⁻¹ pochodzace od drgań zginających ugrupowania V-O-V [7], co stanowi pośrednie potwierdzenie na skuteczność wbudowania wanadu w strukturę ditlenku cyrkonu.



Rys.1. Widma FT-IR otrzymane dla ZrO₂ i układów ZrO₂/V o różnych stosunkach masowych składników.

Skuteczność syntez potwierdzono dodatkowo przez wykonanie analizy XRF, której wyniki przedstawiono na rys.2. Na widmach widoczne są wyraźne sygnały pochodzące zarówno od cyrkonu jak i wanadu. W badanych próbkach wraz ze wzrostem zawartości wanadu wzrasta intensywność pików pochodzących od tego pierwiastka, co przekłada się na zwiększony udział procentowy V₂O₅ w badanych materiałach. Wyniki analizy XRF pozwoliły również określić skład tlenkowy analizowanych próbek, którego wyniki przedstawiono w Tabeli 1, prezentującej właściwości fizykochemiczne czystego ditlenku cyrkonu oraz układów tlenkowych ZrO₂/V.



Rys.2. Widma XRF otrzymane dla ZrO₂ oraz układów ZrO₂/V o różnych stosunkach masowych składników, otrzymane w pełnym zakresie pomiarowym (a) i w przedziale energii 0-12 keV.

Dodatek wanadu nie wpłynął znacząco na zmianę struktury materiału – wszystkie badane próbki charakteryzowały się formą amorficzną. Widocznym jest jednak, iż wraz ze wzrostem zawartości wanadu następuje wzrost średniej średnicy cząstek, co skonfrontowane z niejednorodnymi wartościami indeksu polidyspersyjności może sugerować, że cząstki układów hybrydowych osiągają większe rozmiary oraz wykazują wyższą tendencję do aglomeracji.

	7:0	ZrO ₂ /V	ZrO ₂ /V	ZrO ₂ /V	ZrO ₂ /V
	ΣO_2	(9:1)	(17:3)	(4:1)	(3:1)
Struktura			amorficzna		
Indeks polidyspersyjności	0,32	0,64	0,17	0,16	0,49
Średnia średnica cząstek [nm]	568	600	878	648	922
Powierzchnia właściwa BET [m²/g]	465	92	73	54	56
Średni rozmiar porów [nm]	3,7	6,4	9,7	4,9	7,0
Średnia objętość porów [cm ³ /g]	0,45	0,13	0,05	0,05	0,09
Zawartość Zr [%]	49,5	53,9	46,9	46,4	44,7
Zawartość O [%]	49,4	35,9	38,4	35,8	37,4
Zawartość V [%]	-	7,4	10,1	12,2	13,2
Zawartość Na [%]	-	2,3	3,6	4,1	3,6
Zawartość N [%]	1,0	0,5	1,1	1,5	1,1
Zawartość tlenku ZrO ₂ [%]	100,0	85,5	78,6	75,4	73,3
Zawartość tlenku V ₂ O ₅ [%]	-	14,5	21,4	24,6	26,7

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne ZrO2 oraz otrzymanych układów ZrO2/V.

Modyfikacja wanadem ma ogromny wpływ na powierzchnię właściwą – już przy najniższej zastosowanej dawce wanadu obserwuje się ponad czterokrotne obniżenie jej wartości. Ze wzrastającym udziałem wanadu wartość ta dalej maleje. Przekłada się to również na negatywny wpływ na rozmiar porów oraz średnią ich objętość. Powierzchniowy skład pierwiastkowy otrzymany dzięki wynikom energodyspersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej potwierdza niemal stały udział cyrkonu i tlenu przy rosnącym udziale wanadu, co koresponduje z procentowymi zawartościami tlenków otrzymanymi dzięki wynikom analizy XRF. Obecność na powierzchni azotu oraz sodu związana jest z wykorzystaniem NaVO₃, jako prekursora wanadu, oraz NH₃, jako promotora hydrolizy, i może być spowodowana procedurą oczyszczania materiałów.



Rys.3. Wykresy zależności potencjału dzeta od pH dla ZrO2 oraz układów hybrydowych ZrO2/V.

Analiza wykresów zależności potencjału elektrokinetycznego dzeta od pH środowiska (rys.3) pozwala stwierdzić, że jest on dodatni dla wszystkich układów jedynie w kwasowym środowisku. Sugeruje to możliwość występowania powinowactwa względem cząstek naładowanych negatywnie, takich jak oksyaniony metali, co może przełożyć się na polepszenie właściwości sorpcyjnych oraz fotokatalitycznych materiałów ZrO₂/V. Punkt zerowego ładunku (PZC) dla układów otrzymanych przy stosunku reagentów 9:1 i 17:3 pokrywa się z wartością PZC próbki referencyjnej ZrO₂, natomiast wraz z dalszym wzrostem zawartości wanadu następuje jego przesunięcie w kierunku bardziej kwasowego pH.

Wnioski: Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono efektywne wbudowanie wanadu w strukturę tlenku cyrkonu(IV), a tym samym fakt, iż synteza metodą zol-żel jest skuteczną drogą otrzymywania materiałów hybrydowych ZrO₂/V. Najlepsze właściwości fizykochemiczne wśród modyfikowanych materiałów obserwuje się dla próbki ZrO₂/V (9:1), co może przełożyć się również na jego potencjalne, szersze wykorzystanie.

Podziękowania: Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego typu OPUS-ST (nr 2018/29/B/ST8/01122).

Literatura:

- 1. S. Sakka, Handbook of Advanced Ceramics (2nd Edition), Elsevier 2013.
- 2. E. Weidner, A. Piasecki, K. Siwińska-Ciesielczyk T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 56 (2020) 60.
- 3. S. Jiang, Y. Wang, Solid State Ionics, 335 (2019) 97.
- 4. F. Assem, A. Oskarsson, Handbook on the Toxicology of Metals (4th Edition), Elsevier 2015.
- 5. N. Padmamlini, K. Amujam, Superlattices and Microstructures, 76 (2014) 376.
- 6. S. Albrecht, G. Wendt, G. Lippold, A. Adamski, K. Dyrek, Solid State Ionics, 101-103 (1997) 909.

7. P. Rasheed, S. Haq, M. Waseem, S. Rehman, W. Rehman, N. Bibi, S. Shah, Materials Research Express, 7 (2020) 025011.
CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH Z DOMIESZKĄ NANOTLENKU CYNKU

I. KLAPISZEWSKA, R. PIOTROWSKA, P. JASKULSKI, A. ŚLOSARCZYK, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Instytut Budownictwa, Ul. Piotrowo 5, 60-965 Poznań.

Streszczenie: Nanotlenek cynku, dzięki właściwościom antybakteryjnym i fotokatalitycznym, znajduje liczne zastosowanie w nauce oraz przemyśle. Coraz częściej znajduje on również zastosowanie w sektorze budowlanym, głównie jako domieszka opóźniająca wiązanie kompozytów cementowych i nadająca im właściwości antybakteryjne. W ramach niniejszej pracy podjęto próbę oceny skuteczności wpływu domieszki tlenku cynku na wybrane właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych. Dodatkowo, w celu poprawy plastyczności zapraw, do układu wprowadzono ligninę. Powstałe z połączenia tych dwóch komponentów materiały hybrydowe stanowią interesujące rozwiązanie w kompozytach cementowych o nowych, funkcjonalnych właściwościach.

Wprowadzenie: Nanotlenek cynku coraz powszechniej jest wykorzystywany jako funkcjonalna domieszka do kompozytów cementowych. ZnO dodawany do zaczynów cementowych powoduje opóźnienie wiązania powstałej mieszanki, także pozytywnie wpływa na wytrzymałość stwardniałego już kompozytu а w późniejszych okresach twardnienia. Z powodu opóźnienia wiazania zaczynów, wczesna wytrzymałość materiałów znacząco obniża się, stąd wyniki badania wytrzymałości materiałów nawet po 7 dniach mogą wykazywać olbrzymie spadki wytrzymałości względem czystych zapraw bez domieszki. Wraz ze wzrostem czasu wiązania zaprawy lub betonu wytrzymałość wzrasta, aby ostatecznie osiągnąć wartość wyższa od tej, uzyskanej dla czystej receptury [1,2]. Opóźnienie wiazania jest często bardzo pożądaną właściwością wytwarzanych produktów cementowych. wielkopowierzchniowych Podczas betonowania elementów lub też o skomplikowanej budowie, kiedy kluczowa jest duża ilość czasu roboczego, wydłużony czas wiazania jest bardzo korzystna właściwościa. Efekt uzyskany dzieki domieszce tlenku cynku łączy dwie istotne cechy - opóźnienie wiązania oraz zwiekszona, wytrzymałość w późniejszych okresach twardnienia.

Część eksperymentalna: W ramach przeprowadzonych badań wykorzystano komercyjny nanotlenek cynku oraz ligninę (Merck, Niemcy), a także wytworzony metodą mechaniczną układ hybrydowy tlenek cynku-lignina o stosunku wagowym użytych komponentów 5:1. Szczegółową metodykę otrzymywania materiału hybrydowego opisano w pracach [3,4]. W celu potwierdzenia skuteczności otrzymywania materiału hybrydowego ZnO-lignina wykonano analizę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przy zastosowaniu spektrometru Vertex 70 (Bruker, Niemcy). Ocena składu pierwiastkowego możliwa była dzięki wykorzystaniu analizy elementarnej (aparat Vario EL Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy). Przeprowadzona analiza struktury porowatej,

pozwoliła określić powierzchnie właściwa BET, całkowita objętość oraz średnia wielkość porów. Analiza ta została wykonana przy wykorzystaniu aparatu ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., USA. Aparaty Zetasizer Nano ZS oraz Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Wielka Brytania) pozwoliły na przeprowadzenie analizy dyspersyjnej układów. Scharakteryzowane materiały tj. tlenek cynku, lignina oraz układ ZnO-lignina posłużyły w roli domieszek do zapraw cementowych. W tym celu, zgodnie z normą PN-EN 196-1, zmieszano 450 g cementu CEM I 42,5 R (Górażdże Cement SA, Polska), 1350 g normowego kruszywa (piasek kwarcowy 0-2 mm, Kwarcmix, Polska), 225 mL wody oraz zadane ilości domieszek. Wykonano kompozyty cementowe bez domieszki, oraz z 0,1 i 0,5% wag. domieszką ZnO oraz układu ZnO-lignina. Próbki formowano w beleczki o wymiarach 40x40x160 mm, które po 24 h zostały rozformowane, a na czas dojrzewania (7, 28 oraz 56 dni) przechowywane były w wodzie. Badanie plastyczności świeżej zaprawy cementowej przeprowadzono z wykorzystaniem stolika wstrzasowego. Badanie to polegało na umieszczeniu świeżej zaprawy w formie o kształcie ścietego stożka w dwóch warstwach, każda 10-krotnie zagęszczana ubijakiem. Nadmiar zaprawy ścięto, a powierzchnię wygładzono do krawedzi formy. Nastepnie pierścień usunieto pionowo w góre, a stolik poddano 15 wstrzasom z czestotliwościa 1 obr/s. W kolejnym kroku zmierzono średnice zaprawy w dwóch prostopadłych kierunkach z dokładnością do 0,2 cm, a wynik stanowi średnia arytmetyczna z dwóch wykonanych pomiarów. Badanie wytrzymałości na zginanie i ściskanie zostało przeprowadzone dla próbek po 7, 28 oraz 56 dniach dojrzewania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Servo Plus Evolution, Matest, Włochy. Do obserwacji mikrostruktury kompozytów cementowych wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy TESCAN VEGA 3, Czechy.

Wyniki: Efektywność otrzymywania materiału hybrydowego ZnO-lignina została potwierdzona analizą FTIR, której widma zastosowanych komponentów oraz otrzymanego układu zaprezentowano na rys.1.



Rys.1. Widma FTIR tlenku cynku, ligniny oraz materiału hybrydowego tlenek cynku-lignina.

Przedstawione widmo ZnO obrazuje charakterystyczne pasma pochodzące od wiązań rozciągających grup Zn-O (510 cm⁻¹) oraz grup hydroksylowych (3550 cm⁻¹). Na zaprezentowanym widmie zauważyć można również pasmo związane z fizycznie zaadsorbowaną wodą na powierzchni tlenku (1610 cm⁻¹). Dane te korespondują z dostępną literaturą przedmiotu i wcześniejszymi badaniami własnymi [5,6]. Zauważalne przesunięcia pasm przy konkretnych maksimach adsorpcji dla otrzymanego układu hybrydowego świadczą o pojawiających się między ZnO, a ligniną wiązaniach wodorowych, co dowodzi skuteczności otrzymania materiału hybrydowego I klasy. Przeprowadzone badania analizy elementarnej, pozwoliły na wskazanie procentowej zawartości pierwiastków, takich jak: węgiel, wodór oraz siarka, co zaprezentowano w Tabeli 1. Uzyskane wyniki badań pośrednio potwierdzają skuteczność otrzymania materiału hybrydowego ZnO-lignina. Wykonana analiza struktury porowatej, której wyniki zamieszczono w tabeli 1, wykazała, że analizowane produkty charakteryzują się relatywnie małą powierzchnią właściwą.

Norre prábli	Analiza elementarna [%]			Analiza struktury porowatej			
Nazwa prooki	С	Н	S	$A_{BET}[m^2/g]$	$V_p [\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}]$	$S_p[nm]$	
ZnO	-	0,11	-	6	0,002	2,2	
Lignina	36,06	5,70	2,71	1	0,001	9,5	
ZnO-lignina	12,53	0,65	2,48	5	0,001	2,1	

Tabela 1. Analiza elementarna i analiza struktury porowatej zastosowanych domieszek.

Zaprezentowane w Tabeli 2 rezultaty analizy rozkładu wielkości cząstek dla badanych materiałów wskazują na wysoką różnorodność dyspersyjną cząstek wyjściowych komponentów. Otrzymany układ hybrydowy ZnO-lignina charakteryzuje się relatywnie wysoką jednorodnością oraz mniejszym rozrzutem wielkości cząstek.

 Tabela 2. Analiza rozkładu wielkości cząstek wykorzystanych materiałów.

Nazwa	Rozkład		Średnica cząstek [µm]				
próbki	cząstek [nm]	Pal indeks	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	D[4,3]	
ZnO	295-712	0,273	0,9	2,8	4,9	2,5	
Lignina	255-825; 3580-6439	0,738	1,9	4,5	8,5	4,7	
ZnO-lignina	295-825	0,208	1,1	2,9	5,1	2,8	

W Tabeli 3 zamieszczono wyniki wielkości rozpływu uzyskane dla świeżych zapraw cementowych oraz poglądowe zdjęcia cyfrowe próbek. Próbkę referencyjną stanowi czysta zaprawa, której rozpływ wynosi 17,0±0,6 cm. Po dodaniu do zaprawy tlenku cynku (zarówno w ilości 0,1 jak i 0,5% wag.) zaobserwowano znaczne zmniejszenie wielkości rozpływu (odpowiednio o 2,9 oraz 4,7 cm).

Domieszka układu hybrydowego jedynie nieznacznie pomniejsza wartość rozpływu, w porównaniu do czystej zaprawy. Widoczny jest tutaj korzystny wpływ ligniny, dzięki czemu dla 0,1% wag. domieszki układu hybrydowego uzyskano rozpływ $15,8\pm0,2$ cm, a dla 0,5% wag. $16,4\pm0,4$ cm.

Nazwa próbki	Średnica r	Gęstość po 28 dniach [g/cm ³]	
Czysta zaprawa	17,0±0,6		2,27±0,03
0,1% wag. ZnO	14,1±0,1		2,26±0,02
0,5% wag. ZnO	12,3±0,3		2,24±0,01
0,1% wag. ZnO-lignina	15,8±0,2		2,24±0,02
0,5% wag. ZnO-lignina	16,4±0,4		2,11±0,02

 Tabela 3. Zestawienie wielkości średnic rozpływu świeżej zaprawy oraz gęstości zapraw cementowych po 28 dniach dojrzewania.

Wytworzone cementowe dodatkowo zaprawy poddane zostały testom wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7, 28 oraz 56 dniach dojrzewania, których rezultaty zaprezentowano na rys.2. Z uwagi na opóźnione wiazanie próbek zapraw zawierających 0,5% wag. ZnO oraz ZnO-lignina, 7-dniowy okres dojrzewania skutkował wysoką kruchością próbek oraz niemożliwością wykonania badań mechanicznych. Wraz ze wzrostem okresu dojrzewania zaobserwować można widoczne przyrosty właściwości mechanicznych. W przypadku wytrzymałości na zginanie, największe wartości osiagnieto dla czystej zaprawy, a najmniejsze dla 0.5% wag. domieszki układu ZnO-lignina. Nieznacznie niższe wartości wytrzymałości na zginanie, w porównaniu do czystej zaprawy, osiągnięto dla pozostałych analizowanych kompozytów cementowych zawierających domieszkę 0,1 i 0,5% wag. ZnO, a także 0,1% wag. ZnO-lignina. Analizując wyniki wytrzymałości na ściskanie (rys. 2b) za kompozyty cementowe o najwyższej wytrzymałości należy uznać układy z 0,1% oraz 0,5% wag. domieszki ZnO. Najmniej korzystne wyniki otrzymano dla zapraw z 0.5% wag. domieszka ZnOlignina (uzyskane wartości mniejsze niż dla próbki referencyjnej).



Rys.2. Wytrzymałość na (a) zginanie i (b) ściskanie dla zapraw cementowych bez domieszki oraz zawierających domieszki tlenku cynku i materiału hybrydowego tlenek cynku-lignina po 7, 28 oraz 56 dniach dojrzewania.

Zaprezentowane wyniki badań wytrzymałości mechanicznej ściśle korespondują z otrzymanymi średnimi wartościami mas próbek zapraw cementowych (rys.3) oraz gęstościami zaprezentowanymi w Tabeli 3 dla zapraw po 28-dniowym okresie dojrzewania. Zaprawą o najmniejszej masie jest kompozyt zawierający 0,5% wag. domieszki ZnO-lignina. Porównując masy i gęstości próbek kompozytów zawierających wyłącznie domieszki ZnO, z zaprawami z domieszką materiałów hybrydowych, można zaobserwować mniejsze wartości tych parametrów dla próbek zawierających ligninę.



Rys.3. Zestawienie mas próbek zapraw cementowych po 7, 28 oraz 56 dniach dojrzewania.

Wykonane zdjęcia SEM zaprezentowane na rys.4 pozwoliły na porównanie mikrostruktury czystej zaprawy z kompozytami zawierającymi 0,1% wag. domieszki ZnO oraz układu ZnO-lignina. Na ich podstawie zaobserwowano korzystny wpływ zastosowanych domieszek na jednorodność oraz uszczelnienie struktury kompozytu. W przypadku domieszki układu hybrydowego ZnO-lignina zaobserwowano nieznaczne napowietrzenia struktury, jaką może wywoływać domieszka ligniny.



Rys.4. Zdjęcia SEM: (a) czystej zaprawy, oraz zaprawy z domieszką 0,1% wag. (b) ZnO oraz (c) ZnOlignina.

Wnioski: Przeprowadzone analizy fizykochemiczne dowiodły skuteczności zaproponowanej metody otrzymywania układu hybrydowego ZnO-lignina. Układ ten, podobnie jak i czyste komponenty ZnO oraz lignina, posłużyły w roli funkcjonalnych domieszek do zapraw cementowych. Otrzymane wyniki badań dla kompozytów cementowych wykazały korzystny wpływ zastosowanych domieszek na właściwości mechaniczne oraz uszczelnienie mikrostruktury kompozytów. Ponadto określono zakres dozowania domieszek z uwagi na opóźniające działanie nanotlenku cynku.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Autorzy składają serdeczne podziękowania członkom zespołu prof. dr hab. Teofila Jesionowskiego z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej za pomoc w realizacji wybranych badań.

Literatura:

1. J. Liu, H. Jin, C. Gu, Y. Yang, Construction and Building Materials, 217 (2019) 352.

2. F.F. Ataie, M.C.G. Juenger, S.C. Taylor-Lange, K.A. Riding, Cement and Concrete Research, 72 (2015) 128.

3. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Polymers, 12 (2020) 1180.

4. I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55 (2019) 1401.

5. Ł. Klapiszewski, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Molecules, 24 (2019) 3544.

6.A. Punnoose, K. Dodge, J.W. Rasmussen, J. Chess, D. Wingett, C. Anders, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2 (2014) 1666.

MATERIAŁY OPARTE NA LIGNINIE ORAZ JEJ POCHODNYCH JAKO FUNKCJONALNE DOMIESZKI I DODATKI DO KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

P. JĘDRZEJCZAK, Ł. KLAPISZEWSKI, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Przedsiebiorstwa z branży budowlanej, aby sprostać stawianym coraz to wiekszym wymaganiom musza poszukiwać innowacyjnych rozwiazań lub udoskonalać już istniejace. I tak rosnąca w XXI wieku troska o środowisko naturalne i zrównoważony rozwój stanowi siłe napedowa do zastępowania wytwarzanych z ropy naftowej produktów innymi, bardziej ekologicznymi i bezpieczniejszymi zamiennikami. We współczesnym budownictwie norma stało sie stosowanie domieszek i dodatków do betonów. Niemniej jednak komercvinie dostępne produkty, np. środki redukujące ilość wody, albo wytwarzane są z ropy naftowej (naftalen), albo ich wydajność jest ograniczona (lignosulfoniany). W ostatnich latach uwaga naukowców skupiła się na wykorzystaniu ligniny, będącej produktem odpadowym w różnych gałęziach przemysłu m.in. branży celulozowopapierniczej lub biorafinacji biomasy lignocelulozowej, jako funkcjonalnej domieszki i/lub dodatku do cementu. W ramach niniejszego, krótkiego przeglądu literaturowego omówione zostały sposoby dotyczące wyżej przywołanego zastosowania biopolimeru. Oprócz znanej już w poprzednim wieku utylizacji niemodyfikowanych form lignosulfonianów, jako domieszek do betonów, autorzy tejże pochvlili sie wykorzystaniem zmodyfikowanych pracy nad i/lub sfrakcjonowanych odmian biopolimeru. Ponadto, skupili sie na sposobie polegajacym na wytwarzaniu materiałów hybrydowych bazujacych na ligninie, który uznali za najbardziej perspektywiczne podejście z przywołanych. W ostatniej części przegladu dokonano podsumowania oraz wskazano kierunki dalszych badań w tym temacie.

z Wprowadzenie: Beton jest jednym podstawowych materiałów wykorzystywanych we współczesnym budownictwie. Jego właściwości w dużym stopniu sa definiowane przez jego urabialność oraz wytrzymałość mechaniczną. Pierwszy z przywołanych parametrów jest kontrolowany przez rozproszenie czastek cementu, podczas gdy właściwości mechaniczne zależą od stosunku wody do cementu. Reduktory wody to substancje, które dodaje się do mieszanki betonowej, w celu poprawy jej płynności, bez potrzeby dodawania dodatkowej ilości wody lub zmniejszenia stosunku wody do cementu. Obecnie domieszki o takim wpływie uznaje się za czwarty składnik betonu obok cementu, wody i kruszywa [1]. Lignosulfoniany były szeroko stosowane w minionych latach jako domieszki redukujące ilość wody, a ich użycie sięga końca pierwszej połowy XX wieku [1]. Niemniej jednak ta odmiana biopolimeru, w formie niezmodyfikowanej, charakteryzuje się relatywnie niskim współczynnikiem redukcji wody, który mieści się w przedziale 8-10%, przez co jego użycie jest ograniczone [1,2]. Mając na uwadze troske o środowisko naturalne i zrównoważony rozwój idea wykorzystania ligniny i jej pochodnych nie została porzucona [3,4], a wrecz przeciwnie poszukuje się nowych rozwiązań np. modyfikując i/lub frakcjonując ten biopolimer [5-8], a także łącząc go ze związkami mineralnymi, tworząc w ten sposób materiały hybrydowe [9-11]. Dużą zaletą ligniny jest fakt, że substancja ta obok celulozy i hemicelulozy, stanowi jeden z głównych składników odnawialnej i szeroko dostępnej biomasy lignocelulozowej. Ligninę określa się jako amorficzny biopolimer, powstający na drodze polimeryzacji rodnikowej z monolignoli, który występuje w ścianach komórkowych roślin [12].

W ramach niniejsze pracy dokonano krótkiego przeglądu literaturowego na temat wykorzystania ligniny i jej pochodnych, jako domieszek i/lub dodatków do kompozytów cementowych, a ponadto wskazano perspektywy rozwoju dalszych W jednej z prac naukowych zaprezentowano wpływ różnych badań niezmodyfikowanych form lignosulfonianów (LSs), tj. sodu, potasu, wapnia i magnezu (odpowiednio LSNa, LSK, LSCa, LSMg), na właściwości betonu [4]. Największą lepkość świeżego betonu zaobserwowano dla próbki zawierającej lignosulfonian magnezu LSMg, a najmniejszą, gdzie jako plastyfikator posłużył LSCa. Wyższe wartości tego parametru uzyskano dla próbek, w których udział domieszki był większe. Niemniej jednak, niezależnie od rodzaju jonu dodatniego i ilości wprowadzonego lignosulfonianu, we wszystkich próbkach stwierdzono wzrost lepkości, w stosunku do próbki referencyjnej. Dodatek wszystkich typów biopolimeru do mieszanki betonowej opóźnia początkowy i końcowy czas wiązania, a wpływ ten jest tym wiekszy im wiekszy udział odpowiednich form lignosulfonianów. Najlepsze właściwości opóźniające wykazuje domieszka, która stanowi lignosulfonian wapnia, a najgorsze lignosulfonian sodu. W teście opadu stożka zaobserwowano, że największe wartości w tym badaniu uzyskano dla mieszanki zawierającej LSK. Niemniej jednak we wszystkich próbkach stwierdzono mniejsze wartości niż w mieszankach referencyjnych. W przypadku kolejnego parametru, jakim jest zdolność do redukcji ilości wody najlepiej wypadł lignosulfonian wapnia, co powiązano z większą zawartością wolnych cukrów, w porównaniu z innymi LSs. Stwierdzono również zwiększoną zdolność do "porywania" pęcherzyków powietrza wraz ze wzrostem ilość LSs, co jest niekorzystnym zjawiskiem. Najbardziej problematyczne pod tym katem okazały się próbki, do których wprowadzono LSMg, a najmniej LSK. Wynika to z różnej masy czasteczkowej użytych form lignosulfonianów. W pracy wykazano również, że na skutek zmniejszenia stosunku wody do cementu spowodowanego wprowadzeniem lignosulfonianów wszystkie próbki zawierające domieszke wykazują wiekszą wytrzymałość na ściskanie, w odniesieniu do próbek referencyjnych. Największą wartość omawianego parametru, tj. 49,3 MPa, odnotowano dla betonu zawierającego 0,8% wag. LSCa. Ostatecznie zbadano także zdolność uzyskanych materiałów do przepuszczania wody i stwierdzono, że głębokość przepuszczalności H₂O jest mniejsza dla próbek zawierających domieszkę w postaci lignosulfonianów. Niemniej jednak wzrost zawartości biopolimeru powoduje obniżenie tego parametru. Najmniejszą zdolność do przepuszczania wody wykazuje beton zawierający LSCa [4]. W celu uzyskania bardziej funkcjonalnych domieszek, niż w przypadku stosowania niemodyfikowanych form lignosulfonianów, poszukuje się coraz to nowszych rozwiązań. Przykładowo zespół Gupta i innych przed zastosowaniem ligniny kraft, jako domieszki do zapraw cementowych, poddał ja modyfikacji polegajacej na zaszczepieniu na jej powierzchni polimeru – hydrofilowego poliakrylamidu [6]. W tym celu wykorzystano odwracalna addycyino-fragmentacyina polimeryzacie z przeniesieniem łańcucha (RAFT, z ang. reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization) otrzymując produkt określany jako lignopolimer (LPAM). W pracy zmieniony został także skład mineralny zaprawy, gdyż cement portlandzki zastąpiono częściowo, tj. w ilości 25%, glinka kaolinowa i zeolitem klinoptylolitowym. Motywacja dla opisanej zmiany było zmniejszenie w finalnym produkcie zawartości klinkieru cementowego, którego wytworzenie i stosowanie stanowi spory koszt energetyczny i przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych. W pracy wskazano ponadto, że LPAM wvkazuje wieksze powinowactwo do przywołanych minerałów w porównaniu z komercyjnymi superplastyfikatorami, tj. lignosulfonianem oraz eterem polikarboksylowym. Stwierdzono również, że dodanie LPAM poprawia płynność i urabialność mieszanki betonowej zawierającej czysty cement portlandzki, jednak w przypadku próbek, w których klinkier został zmieszany z minerałami wpływ redukujący domieszki na omawiany parametr jest mniejszy [6]. Oprócz modyfikacii, w celu poprawy funkcionalności domieszki, można lignine poddać frakcjonowaniu. W pracy Li et al. [7] lignina wyekstrahowana z drewna sosnowego, za pomoca kwasu mrówkowego (FAL, z ang. formic acid-extracted lignin), została sfrakcionowana za pomoca pieciu różnych rozpuszczalników organicznych. mianowicie mieszaniny: (i) dioksanu i metanolu, (ii) metanolu i acetonu, ale także czystego (iii) acetonu, (iv) metanolu i (v) etanolu. Na skutek opisanego procesu uzyskano dwie frakcje ligniny, mianowicie: (i) rozpuszczalną w wodzie (S-FAL) oraz (ii) nierozpuszczalna (IS-FAL). Uzyskane formy biopolimeru, przed zastosowaniem w betonie, zmodyfikowano w reakcji ulteniania-sulfonowania. Zaobserwowano, że FAL charakteryzuje się większa czystościa, w szczególności mniejszą zawartością siarki oraz pyłu, w porównaniu do komercyjnej ligniny alkalicznej i lignosulfonianu, co zwiększa korzyść z jego zastosowania, jako dodatku do betonu. Stwierdzono również, że modyfikacja ligniny w wyniku reakcji utleniania-sulfonowania, ale również frakcjonowanie przy użyciu odpowiedniego rozpuszczalnika, wpływa korzystnie na urabialność mieszanki betonowej. Ponadto zauważono, że im wyższy stopień sulfonowania zmodyfikowanej ligniny tym wieksza płynność próbki cementowej. Jest to spowodowane tym, że taki biopolimer posiada wiecej grup sulfonowych, które moga powodować silniejsze oddziaływania elektrostatyczne między cząsteczkami cementu, a to poprawia dyspergowalność. Finalnie stwierdzono, że zastosowanie zmodyfikowanej S-FAL, sfrakcjonowanej przy użyciu czystego acetonu, jako domieszki do betonu, pozwala na uzyskanie zbliżonej wydajności do komercyjnego superplastyfikatora, tj. naftalenu [7]. Kolejne rozwiązanie polega na połączeniu ligniny z odpowiednim tlenkiem nieorganicznym i zastosowanie powstałego materiału, jako domieszki do betonu. W pracy Ślosarczyk i innych jako domieszkę do betonu wykorzystano układ hybrydowy, w którym część organiczną stanowiła lignina kraft, natomiast komponentem mineralnym była krzemionka [9]. Główną motywacją do powstania pracy było wykorzystanie biopolimeru jako środka dyspergującego, pozwalającego na rozproszenie tlenku w mieszance betonowej (należy bowiem pamiętać, że SiO₂ o rozmiarze nanometrycznym ma tendencję do agregacji i aglomeracji). Przywołany układ hybrydowy wytworzono wykorzystując do tego celu metodę mechanochemiczna. Stwierdzono, że wzrost udziału ligniny we wprowadzonym do

mieszanki betonowej układzie hybrydowym, a także w samej mieszance, wpływa korzystanie na jej plastyczność. W przypadku wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano, że dodatek materiałów SiO₂-lignina wpływa na ten parametr tym korzystniej im większy udział stanowi część nieorganiczna. Wytrzymałość ta w przypadku najlepszego układu, tj. SiO₂-lignina o stosunku wagowym komponentów wynoszącym 5:1, była o prawie 40% wyższa niż w przypadku próbki referencyjnej i o 10-20% wyższa, w porównaniu do betonu zawierającego sam tlenek krzemu(IV). Zaobserwowane korzystne zmiany wynikają jednoznacznie z faktu, że lignina kraft pozwala na dobre rozproszenie krzemionki w mieszance cementowej [9].

Zespół Klapiszewskiego, jako domieszki do kompozytów cementowych wykorzystał układy hybrydowe, w których część organiczną stanowiła lignina kraft bądź lignosulfonian magnezu, a prekursorem nieorganicznym był tlenek glinu [10]. W pracy tej autorzy zaobserwowali istnienie pozytywnej korelacji pomiędzy wprowadzeniem czystych biopolimerów, jak i materiałów hybrydowych Al₂O₃-lignina oraz Al₂O₃-lignosulfonian, a właściwościami reologicznymi finalnych kompozytów. Z kolei, na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałości na ściskanie wnioskowano, że wzrost zawartości lignosulfonianu w mieszance cementowej wpływa negatywnie na ten parametr zarówno po 7, jak i 28 dniach utwardzania. Po 28 dniach utwardzania, najbardziej korzystne właściwości wytrzymałościowe wykazywały próbki zawierające 0,125% wag. i 0,5% wag. ligniny kraft (48-49 MPa). Kompozyt cementowy, w którym układ hybrydowy Al₂O₃-lignina kraft stanowił 0,5% wag. także wykazuje korzystne właściwości wytrzymałościowe, tj. 30,7 MPa i 52,3 MPa odpowiednio po 7 i 28 dniach utwardzania [10].

W kolejnej pracy tego zespołu kontynuowano badania nad wykorzystaniem układów Al₂O₃-lignina kraft, jako domieszki do kompozytów cementowych, tym razem badając wpływ różnych stosunków wagowych prekursorów w materiale hybrydowym [11]. Na podstawie badania konsystencji z wykorzystaniem stolika rozpływu, stwierdzono, że wpływ różnych udziałów poszczególnych komponentów Al₂O₃-lignina na plastyczność iest w materiałach pastv cementowei niejednoznaczny. Niemniej jednak już samo wprowadzenie domieszki wpływa korzystnie na właściwości reologiczne. Większe wartości plastyczności pasty uzyskuje się stosując większe ilości domieszki. Dodatek ligniny do kompozytu cementowego wpływa niekorzystnie na jego wytrzymałość na zginanie, a wpływ ten zwiększa się wraz ze wzrostem udziału biopolimeru. W przypadku wprowadzenia układu hybrydowego bardziej korzystne właściwości zaobserwowano dla domieszek stanowiących 0,5% wag. cementu oraz materiałów zawierających większy udział prekursora nieorganicznego. Co dotyczy wytrzymałości na ściskanie dodatek ligniny kraft pogarsza tę właściwość, tym bardziej im większa ilość biopolimeru została dodana. Natomiast w przypadku zastosowania układów hybrydowych Al₂O₃-lignina kraft, jako domieszki, stwierdzono, że im większy udział komponenta nieorganicznego tym lepsze wartości wytrzymałości na ściskanie [11].

Wnioski: W ramach niniejszej pracy dokonano krótkiego przeglądu najnowszych rozwiązań w temacie zastosowania ligniny i jej pochodnych, jako funkcjonalnych domieszek i dodatków do kompozytów cementowych. Na przestrzeni ostatnich lat

oprócz stosowania niemodyfikowanych form biopolimeru pojawiły sie sposoby, które polegaja na poddaniu omawianego związku frakcionowaniu i/lub modyfikacii. a także łaczeniu go ze zwiazkami nieorganicznymi, np. tlenkami: krzemu(IV) i glinu. Każde z przywołanych podejść charakteryzuje się swojstymi zaletami i ograniczeniami. Zastosowanie lignosulfonianów w niezmienionej formie mimo, że opłacalne ekonomicznie, a także korzystne dla środowiska naturalnego, przegrywa z konkurencyjnymi produktami wytwarzanymi z ropy naftowej. Poddanie biopolimeru modyfikacjom i frakcjonowaniu pozwala zniwelować te różnice, niestety każdy dodatkowy proces prowadzi do zmniejszenia opłacalności stosowania uzyskanego w ten sposób produktu. Ponadto czesto zdarza sie, że stosowane modyfikatory, a także niektóre rozpuszczalniki, wytwarza się z ropy naftowej, co prowadzi do zmniejszenia atrakcyjności takich rozwiazań pod wzgledem troski o środowisko i powiązany z tym zrównoważony rozwój. Ostatnie omówione podejście, będace najbardziej przyszłościowym, polega na łaczeniu ligniny i/lub jej pochodnych ze związkami nieorganicznymi, co w konsekwencji pozwala na uzyskanie domieszek i/lub dodatków hybrydowych, które wpływają korzystniej na produktów budowlanych. Połączenie właściwości finalnvch biopolimeru z odpowiednimi tlenkami powinno potencjalnie pozwolić także na uzyskanie innowacvinvch materiałów właściwościach przeciwdrobnoustrojowych 0 i samoczyszczących. W ramach podsumowania, zestawienie poszczególnych podejść przedstawiono na rys. 1.



Rys.1. Różne podejścia oraz ich główne zalety i wady, dotyczące zastosowania ligniny i/lub jej pochodnych, jako funkcjonalnych domieszek i dodatków do kompozytów cementowych.

Podziękowania: Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura:

1. X. Ouyang, X. Qiu, P. Chen, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 282-283 (2006) 489.

2. P.C. Aïtcin, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 1349.

3. A. Nadif, D. Hunkeler, P. Käuper, Bioresource Technology, 84 (2002) 49.

4. H.S. Arel, Construction and Building Material, 131 (2017) 347.

5. G. Yu, B. Li, H. Wang, C. Liu, X. Mu, BioResources, 8 (2013) 1055.

6. C. Gupta, E. Nadelman, N.R. Washburn, K.E. Kurtis, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5 (2017) 4041.

7. S. Li, Z. Li, Y. Zhang, C. Liu, G. Yu, B. Li, X. Mu, H. Peng, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 5 (2017) 4212.

8. H. Lou, H. Lai, M. Wang, Y. Pang, D. Yang, X. Qiu, B. Wang, H. Zhang, Industrial and Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 16101.

9. A. Ślosarczyk, I. Klapiszewska, P. Jędrzejczak, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Polymers, 12 (2020) 1180.

10. Ł. Klapiszewski, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, Molecules, 24 (2019) 3544.

11. I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55 (2019) 1401.

12. W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.F. Koelewijn, G.T. Beckham, B.F. Sels, Chemical Society Reviews, 47 (2018) 852.

SFERYCZNE MIKROSTRUKTURY OTRZYMANE Z UDZIAŁEM LIGNINY KRAFT I CIECZY JONOWYCH

M. STANISZ¹, L. KLAPISZEWSKI¹, A. PIASECKI², T. JESIONOWSKI¹, ¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, ²Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Ul. Jana Pawła II 24, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Lignina kraft jest polimerem pochodzenia naturalnego. Ze względu na swoją specyficzną budowę cechuje się wieloma potencjalnymi zastosowaniami. Jednak, aby w pełni wykorzystać jej możliwości, konieczna jest modyfikacja jej struktury. Jednymi ze związków wykorzystywanych w tym celu mogą być ciecze jonowe, które nazywane są "zielonymi" związkami. Do otrzymania sferycznych cząstek zastosowano ligninę kraft oraz wodorosiarczanowe ciecze jonowe. Przeprowadzono również charakterystykę otrzymanych materiałów z wykorzystaniem zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), analizy rozkładu wielkości cząstek, analizy elementarnej, widm w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz potencjału dzeta.

Wprowadzenie: Mikrostruktury o sferycznym kształcie mogą zostać otrzymane z wielu wybranych materiałów, w tym z metali szlachetnych, nieorganicznych tlenków oraz polimerów [1]. W ostatnim czasie formowane sa również sfervczne cząstki z udziałem biopolimerów, m.in. ligniny kraft. Istnieje wiele możliwości otrzymywania tego rodzaju struktur. Jedna z najpopularniejszych jest metoda miękkiego odwzorowania, do której najczęściej stosuje się surfaktanty pochodzenia syntetycznego oraz naturalnego, a także barbotaż [2]. Bardzo nowoczesnym podejściem jest zastosowanie w tym celu wybranych cieczy jonowych (ILs), które są nazywane "zielonymi" rozpuszczalnikami i mają szereg projektowalnych właściwości, umożliwiających nowe potencjalne zastosowania. ILs mogą być wykorzystywane podczas syntezy chemicznej, ochrony roślin oraz modyfikacji wybranych tworzyw [3,4]. Dodatkowo, stosuje sie je do obróbki biomasy, w tym ligniny kraft [5]. Zastosowanie cieczy jonowych, w zależności od metody, pozwala na modyfikacje biopolimeru i poszerzenie jego właściwości [6]. Sferyczne cząstki otrzymane z udziałem ligniny kraft i wybranych cieczy jonowych sa nowoczesnym podejściem umożliwiającym jeszcze lepsze wykorzystanie tego niedocenianego biopolimeru [7].

Część eksperymentalna: W celu otrzymania sferycznych mikrostruktur, ligninę kraft zdyspergowano w 50 mL alkoholu etylowego. W drugiej zlewce rozpuszczono określoną ciecz jonową w 10 mL tego samego rozpuszczalnika. Po upływie określonego czasu, roztwór IL dodano do dyspersji ligniny i całość mieszano przez następne 2 godziny. Mieszaninę przesączono grawitacyjnie, a do klarownego roztworu dodano, przy pomocy pompy perystaltycznej, 500 mL wody dejonizowanej. Otrzymany osad przesączono na zestawie filtracyjnym Sortarius. Materiały uzyskano z zastoswaniem wodorosiarczanu

1-pentoksymetyloimidazoliowego (KL-1) oraz wodorosiarczanu trietyloamoniowego (KL-2). Produkty poddano charakterystyce mikrostrukturalnej i fizykochemicznej przy zastosowaniu technik, takich jak: spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, skaningowa mikroskopia elektronowa, dynamicznego i elektroforetycznego rozproszenia światła (DLS/ELS) oraz przy pomocy analizy elementarnej.

Wyniki: Podczas analizy zdjęć SEM, zaprezentowanych na rys.1, stwierdzono, że niezależnie od rodzaju zastosowanej cieczy jonowej otrzymane cząstki charakteryzują się sferycznym kształtem. Ponadto, próbka KL-1 cechuje się większą zdolnością do tworzenia agregatów i aglomeratów. Na rys. 1b zaobserwować można dodatkowo sferyczne struktury o pustym wnętrzu (zaznaczone okręgiem na zdjęciu). Oba materiały cechują się niewielką wartością indeksu polidyspersyjności (<0,200) oraz podobnym zakresem wielkości cząstek, co również pośrednio wskazuje na poprawność wykonanego procesu.



Rys.1. Zdjęcia SEM a) KL-1 oraz KL-2.

W Tabeli 1 zaprezentowano wyniki analizy elementarnej dla uzyskanych materiałów oraz ligniny kraft. W porównaniu z niezmodyfikowanym biopolimerem oba produkty cechują się większą procentową zawartością azotu, węgla oraz wodoru.

Fabela 1.	Wyniki	analizy	elementarnej	dla u	ızyskanych	materiałów	oraz l	igniny	kraft
-----------	--------	---------	--------------	-------	------------	------------	--------	--------	-------

Symbol próbki	Skład elementarny [%]					
	N C H S					
KL-1	1,72	44,28	8,79	2,09		
KL-2	0,42	47,40	8,88	4,00		
Lignina kraft	0,17	36,06	5,71	2,71		

Dla materiału KL-1 zaobserwowano dziesieciokrotny wzrost procentowej zawartości azotu, w porównaniu do zastosowanego prekursora. Próbka KL-2 cechuje się wieksza procentowa zawartościa siarki w stosunku do próbki KL-1 oraz czystej ligniny kraft. Różnice miedzy poszczególnymi wartościami moga być spowodowane rodzajem zastosowanej cieczy jonowej, a zmiana wielkości poszczególnych parametrów świadczy o efektywnym połaczeniu ligniny kraft z wybranymi ILs. Widma FTIR omawianych produktów oraz ligniny kraft zostały zaprezentowane na rys.2a. Otrzymane materiały cechują się tożsamymi grupami funkcyjnymi zastosowanego biopolimeru. Obecność wielu reaktywnych grup funkcyinych umożliwia na późniejsze, bardziej efektywne zastosowanie materiału. Widmo otrzymane dla próbki KL-2 charakteryzuje się najbardziej intensywnymi pasmami, w porównaniu do pozostałych analizowanych materiałów. Dodatkowo, dla tej próbki można zaobserwować najbardziej wyizolowane pasmo pochodzące od grupy karbonylowej. Wszystkie próbki charakteryzuja się obecnościa grup hydroksylowych w zakresie od 3550-3050 cm⁻¹. Kolejno, w zakresie 3000-2850 cm⁻¹ ¹ zaobserwowano pasma pochodzace od łańcucha alifatycznego. Dodatkowo, można wyróżnić obecność wiązań, takich jak: C-C oraz C=C (1650-1350 cm⁻¹) a także C-O-C (ok. 1000 cm⁻¹). Na rys.2b zaprezentowano zależności potencjału dzeta od zastosowanego pH. Jak można zaobserwować wszystkie otrzymane materiały oraz lignina kraft cechuja się ujemnym potencjałem dzeta w całym zakresie pH oraz że dla żadnego z produktów nie występuje punkt izoelektryczny. W porównaniu z wynikami zaprezentowanymi dla ligniny kraft, stwierdzono, że oba materiały mają bardziej elektroujemny charakter potencjału dzeta. Próbka KL-1 jest stabilna elektrokinetycznie w pH powyżej 3, natomiast produkt KL-2 w całym analizowanym zakresie. Poprawa stabilności elektrokinetycznej, w porównaniu do czystej ligniny kraft, umożliwia na zwiększenie potencjalnych możliwości zastosowań obu otrzymanych, sferycznych materiałów.



Rys.2. a) Widma FTIR oraz b) potencjał dzeta dla otrzymanych produktów oraz ligniny kraft.

Wnioski: Wodorosiarczanowe ciecze jonowe mogą zostać wykorzystane do otrzymywania sferycznych cząstek z udziałem ligniny kraft. Wykonane zdjęcia

SEM oraz uzyskane wyniki z analizy rozkładu wielkości cząstek, pośrednio potwierdzają poprawność przeprowadzonego procesu. Wyniki analizy elementarnej otrzymanych materiałów wykazały różnice w procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków. Na podstawie analizy FTIR potwierdzono obecność tożsamych pasm poszczególnych grup funkcyjnych, jak dla zastosowanego biopolimerowego prekursora. Dodatkowo, oba produkty charakteryzują się ujemnym potencjałem elektrokinetycznym w całym zakresie pH. Stwierdzono również, że niezależnie od zastosowanej ILs materiały cechują się lepszymi właściwościami, w porównaniu do czystego biopolimeru, co umożliwia na potencjalne, bardziej zaawansowane zastosowanie produktu w wielu dziedzinach nauki i przemysłu.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 0912/SBAD/2106.

Literatura:

- 1. M. Stanisz, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Chemical Engineering Journal, 397 (2020) 125409.
- 2. X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, Chemical Reviews, 116 (2016) 10983.
- 3. T.L. Greaves, C.J. Drummond, Chemical Reviews, 115 (2015) 11379.
- 4. T. Welton, Biophysical Reviews, 10 (2018) 691.
- 5. R. Prado, A. Brandt, X. Erdocia, J. Hallet, T. Welton, J. Labidi, Green Chemistry, 18 (2016) 834.
- 6. E.G.A. Rocha, T.C. Pin, S.C. Rabelo, A.C. Costa, Fuel, 206 (2017) 145.
- 7. S. Iravani, R.S. Varma, Green Chemistry, 22 (2020) 612.

WPŁYW DODATKU FUKOIDYNY NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROKINETYCZNE SUSPENSJI Al₂O₃, TiO₂ ORAZ ZnO

J. MATUSIAK, E. GRZĄDKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem prowadzonych badań było określenie wpływu fukoidyny na gęstość ładunku powierzchniowego trzech tlenków wykorzystywanych w przemyśle kosmetycznym: tlenku glinu(III), tlenku tytanu(IV) oraz tlenku cynku(II). Wykorzystano technikę miareczkowania potencjometrycznego, co pozwoliło na wyznaczenie zmian struktury podwójnej warstwy elektrycznej w obecności polisacharydu. Dodatkowo zbadano wpływ siły jonowej (SJ) elektrolitu na gęstość ładunku powierzchniowego oraz wartość pH_{pzc}.

Wprowadzenie: Do powstania podwójnej warstwy elektrycznej dochodzi wskutek umieszczenia w roztworze wodnym cząstek stałych charakteryzujących się ładunkiem powierzchniowym [1]. Wokół zawieszonych w suspensji cząstek stałych gromadzone są jony elektrolitu o przeciwnym ładunku elektrycznym. Podwójna warstwa elektryczna (PWE) składa się z dwóch regionów: wewnętrznego, w skład którego mogą wchodzić zaadsorbowane jony (część zwarta PWE) oraz zewnętrznego, nazwanego warstwą dyfuzyjną wewnątrz której jony rozmieszczone są w zależności od wpływu sił elektrycznych i przypadkowych ruchów termicznych. Badania dotyczące właściwości elektrokinetycznych, a w szczególności gestości ładunku powierzchniowego pozwalają uzyskać informacje dotyczące zwartej cześci PWE. Dodatek polimeru do suspensji zawierającej ciało stałe prowadzi do zmian struktury oraz właściwości podwójnej warstwy elektrycznej, poprzez zmianę wartości ładunku powierzchniowego oraz pojemności PWE. Makrocząsteczka polimeru ulegając adsorpcji na powierzchni stałej powoduje powstanie struktur przestrzennych typu petli i ogonów zajmujących określona objętość w roztworze. Wielkościa charakteryzująca cześć zwarta PWE jest punkt ładunku zerowego (pH_{pre}). Jest to taka wartość pH, w której ładunek powierzchniowy jest równy zero, co oznacza że powierzchnia nie posiada ładunku elektrycznego. Polimery syntetyczne i naturalne znajdują szerokie zastosowanie w nauce i przemyśle. Wykorzystywane są m.in. w stabilizacji suspensji [2] i oczyszczaniu wód i ścieków [3]. Proces adsorpcji polimerów na powierzchni ciał stałych prowadzi do powstania materiałów hybrydowych znajdujących zastosowanie w medycynie i farmacji [4]. Jedynym z naturalnych polimerów zasługujących na szczególną uwagę jest fukoidyna. W swojej strukturze fukoidyna zawiera bogate w grupy siarczanowe podjednostki fukozy. Rosnące zainteresowanie fukoidyna zawdzięcza swoim niezwykłym właściwościom takim jak przeciwzakrzepowe, przeciwwirusowe, antynowotworowe, antyoksydacyjne i przeciwzapalne [5].

Część eksperymentalna: W wyniku reakcji jonizacji i kompleksowania grup hydroksylowych na powierzchni tlenku metalu dochodzi do wytworzenia ładunku powierzchniowego [6]:

 $\equiv SOH_2^+ \leftrightarrow \equiv SOH + H^+$ $\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$

 $\equiv SOH + An^{-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv SOH_{2}^{+}An^{-}$

 $\equiv SOH + Kt^{+} \leftrightarrow \equiv SO^{-}Kt^{+} + H^{+}$

gdzie S – powierzchnia, An – anion, Kt – kation.

W celu wyznaczenia gęstości ładunku powierzchniowego wykorzystano technikę miareczkowania potencjometrycznego. Na podstawie porównania krzywych miareczkowania elektrolitu podstawowego i krzywej dla suspensji tlenku w obecności elektrolitu o tej samej sile jonowej oraz różnicy objętości titrantu (0,1 mol/dm³ NaOH) dodanej do suspensji podczas miareczkowania obliczono gęstość ładunku powierzchniowego z równania:

$$\sigma_0 = \frac{\Delta V cF}{mS}$$

gdzie: σ_0 – gęstość ładunku powierzchniowego, ΔV – różnica objętości kwasu/zasady dodanej do układu w celu ustalenia pożądanej wartości pH, c – stężenie molowe kwasu/zasady, F – stała Faradaya (9,648 · 10⁴ C/mol), m – naważka tlenku, S – powierzchnia właściwa tlenku.

Przygotowany roztwór zawierający elektrolit podstawowy o określonym stężeniu oraz roztwór polimeru (200 ppm) umieszczono w termostatowanym naczyniu pomiarowym wyposażonym w mieszadło. Po dodaniu odpowiedniej naważki tlenku ($m_{Al2O3}=0,2$ g; $m_{TiO2}=0,4$ g; $m_{ZnO}=1,5$ g) do roztworu przystępowano do zautomatyzowanego miareczkowania badanego układu przy pomocy mianowanego roztworu wodorotlenku sodu. Miareczkowanie potencjometryczne wykonywano przy następujących siłach jonowych (SJ) elektrolitu podstawowego czyli NaCl: SJ=0,001; 0,01 oraz 0,1. Gęstość ładunku powierzchniowego wyznaczono przy pomocy programu komputerowego "Miar_t".

W badaniach wykorzystano trzy adsorbenty: tlenek glinu(III) o powierzchni właściwej 171 m²/g [7] oraz tlenek tytanu(IV) i tlenek cynku(II) o powierzchni właściwej kolejno 50,3 m²/g oraz 13,6 m²/g [8]. Wszystkie z powyższych adsorbentów zakupiono w firmie Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific). Jako adsorbat wykorzystano handlowo dostępną fukoidynę (Carbosynth Ltd.) o średniej wagowej masie cząsteczkowej (Mw) wynoszącej 1730 kDa oraz zawartości grup siarczanowych 5,96% [8]. Pozostałe odczynniki chemiczne: wodorotlenek sodu oraz kwas chlorowodorowy zakupiono w firmie POCH (Avantor Performance Materials Poland).

Wyniki: Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że siła jonowa (SJ) elektrolitu wpływa na gęstość ładunku powierzchniowego badanych adsorbentów (rys.1). Wraz ze wzrostem SJ powyżej wartości pH_{pzc} gęstość ładunku

powierzchniowego maleje, co spowodowane jest specyficzną adsorpcją jonów elektrolitu na powierzchni ciała stałego [9]. Otrzymane wartości pH_{pzc} dla tlenków glinu(III), tytanu(IV) i cynku(II) wynoszą kolejno 6,5, 6,0 oraz 8,5, co jest zgodne z danymi literaturowymi [7,8].



Rys.1. Wpływ siły jonowej (SJ) elektrolitu podstawowego (NaCl) na gęstość ładunku powierzchniowego tlenków: (a) glinu(III), (b) tytanu(IV) oraz (c) cynku(II).



Rys.2. Wpływ siły jonowej (SJ) elektrolitu podstawowego (NaCl) na gęstość ładunku powierzchniowego układów: (a) Al₂O₃/FD, (b) TiO₂/FD oraz (c) ZnO/FD; stężenie fukoidyny (FD) 200 ppm.

Dodatek fukoidyny (FD) do badanych układów prowadzi do obniżenia gęstości ładunku powierzchniowego (rys.2). Spowodowane jest to obecnością ujemnie naładowanych grup pochodzących z dysocjacji łańcuchów polimerowych znajdujących się w warstwie zwartej PWE. Jednakże, pomimo anionowego charakteru fukoidyny obserwowany spadek σ jest niewielki, co wynika prawdopodobnie z niskiej zawartości grup siarczanowych w łańcuchu polimerowym. Co więcej, wraz ze wzrostem siły jonowej obserwuje się zmiany konformacyjne łańcucha polimeru zaadsorbowanego na powierzchni badanych adsorbentów oraz zmiany liczby i rodzaju grup na powierzchni ciał stałych odpowiadających za proces adsorpcji [10]. Sumarycznie, efekty te prowadzą do obniżenia gęstości ładunku powierzchniowego badanych tlenków w obecności fukoidyny.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że SJ elektrolitu podstawowego wpływa na gęstość ładunku powierzchniowego tlenków glinu(III), tytanu(IV) oraz cynku(II). Obecność fukoidyny w układzie prowadzi do obniżenia σ wskutek obecności ujemnie naładowanych grup polimeru. Dodatkowo, wzrost SJ prowadzi do zmian konformacyjnych łańcuchów polimerowych ulegających adsorpcji na powierzchni adsorbentów, co dodatkowo wpływa na obniżenie σ oraz zmianę struktury części zwartej PWE.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o numerze 2017/27/N/ST4/02259 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura:

1. D. Hanor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C.C. Sorrell, Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 235.

2. I. Ostolska, M. Wiśniewska, Colloid and Polymer Science, 292 (2014) 2453.

3. J. Matusiak, E. Grządka, Separation and Purification Technology, 234 (2020) 116132.

- 4. A.E. Wiącek, A. Gozdecka, M. Jurak, Industrial & Engineering Chemistry, 57 (2018) 1859.
- 5. B. Li, X. Wei, R. Zhao, Molecules, 13 (2008) 1671.

6. W. Janusz, I. Kobal, A. Sworska, J. Szczypa, Journal of Colloid and Interface Science, 187 (1997) 381.

7. J. Matusiak, E. Grządka., A. Bastrzyk, Carbohydrate Polymers, 245 (2020) 116523.

8. J. Matusiak, E. Grządka, A. Bastrzyk, S. Pasieczna-Patkowska, Applied Nanoscience 2021, https://doi.org/10.1007/s13204-021-01760-4.

9. W. Janusz, A. Gałgan, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 35 (2001) 31.

10. S. Chibowski, E. Grządka, J. Patkowski, Colloids and Surfaces A, 326 (2008) 191.

BADANIE SKUTECZNOŚCI STRĄCANIA I WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNYCH CZĄSTEK PALLADU

Z. WIECKA, D. CIEŚLAK, G. LOTA, M. REGEL-ROSOCKA, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Celem badań było otrzymanie cząstek palladu z roztworu modelowego za pomocą kwasu mrówkowego, a następnie sprawdzenie właściwości katalitycznych strąconego osadu w reakcji redukcji p-nitrofenolu do p-aminofenolu.

Wprowadzenie: Do grupy platynowców (PGM) należy sześć pierwiastków chemicznych: Pt, Pd, Rh, Ir, Ru i Os, które ze względu na swoje unikalne właściwości stosowane są w różnych gałęziach przemysłu. Do głównych zalet platynowców można zaliczyć zdolność katalizowania różnych reakcji chemicznych, odporność chemiczną i mechaniczną oraz odporność na działanie wysokich temperatur. W związku z tym popyt na metale rośnie, natomiast ich naturalne źródła są coraz bardziej ograniczone. Alternatywą może być odzysk metali ze źródeł wtórych m.in. katalizatorów chemicznych i petrochemicznych [1,2].

Jednym ze sposobów odzyskiwania aktywnej formy platynowców jest reakcja strącania. Wyróżnia się trzy główne metody otrzymywania cząstek metali. Do pierwszych z nich można zaliczyć metody fizyczne, które obejmują zastosowanie ciśnienia, promieniowania o wysokiej energii lub energii elektrycznej. Kolejną metodą jest synteza biologiczna cząstek polegająca na użyciu enzymów i innych związków pochodzących z roślin i mikroorganizmów. Inną metodą jest synteza chemiczna, która polega na zastosowaniu prekursorów metali i przeprowadzeniu reakcji strącania na drodze redukcji. Chemiczna redukcja stosowana jest najczęściej w celu otrzymania osadu o określonej wielkości i morfologii cząstek. Głównymi reduktorami stosowanymi do strącania PGM jest hydrazyna, borowodorek sodu, kwas askorbinowy oraz kwas mrówkowy [3,4]. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań strącania Pd(II) z roztworu modelowego przy użyciu kwasu mrówkowego jako reduktora oraz badania właściwości katalitycznych otrzymanego osadu.

Część eksperymentalna: Prekursorem był roztwór 2 mM Pd(II) w 0,1 M kwasie chlorowodorowym. Jako czynnik redukujący zastosowano kwas mrówkowy o stężeniach 2, 4 lub 8 mM. Stosunek objętościowy prekursora i czynnika strącającego wynosił 1:1. Badania przeprowadzono w środowisku obojętnozasadowym, pH mieszaniny było regulowane za pomocą NaOH lub Na₂CO₃. Temperatura prowadzenia reakcji wynosiła 23 lub 50 °C. Osad po strąceniu rozdzielono od roztworu za pomocą wirówki, a następnie przemyto wodą dejonizowaną i wysuszono. Odpowiednio przygotowane osady poddano reakcji katalitycznej p-nitrofenolu do p-aminofenolu w obecności NaBH₄ jako źródła donoru jonów wodorowych. Do przeprowadzenia reakcji katalitycznej użyto 3,5 cm³ p-nitrofenolu o stężeniu 0,045 mM oraz 1,5 cm³ 15 mM roztworu NaBH₄. Do otrzymanego roztworu dodano NaOH w celu podwyższenia pH do wartości 11,5, aby utrzymać p-nitrofenol w formie anionowej. Widmo UV-Vis zasadowej formy pnitrofenolu posiada maksimum przy długości fali 400 nm. Do przeprowadzenia reakcji użyto 1,5, 3 i 5 mg wcześniej strąconego Pd otrzymanego z wszystkich eksperymentów.

Metody analityczne: Zawartość jonów Pd(II) w fazie wodnej przed i po strącaniu analizowano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Analytik Jena, ContrAA 300). Widma zostały wykonane za pomocą spektrofotometru UV-Vis (Analytik Jena, Specord 40).

Wyniki: Wydajność reakcji strącania (W_s) obliczono zgodnie ze wzorem:



 $W_s = [(m_0 - m_1)/m_0] \cdot 100\%$

gdzie: m_0 to masa wyjściowa Pd(II), a m_1 to masa Pd(II) w roztworze po strąceniu.

Rys.1. Wpływ wartości pH na wydajność strącania za pomocą 4 mM HCOOH w (III) 50°C i w (IIII) 25°C.

Przeprowadzono badania wpływu pH na wydajność strącania palladu (rys.1). W kwaśnym środowisku (pH 3,5) wydajność strącanego palladu nie przekroczyła 50%, jednak wraz z podwyższeniem pH do odczynu lekko kwaśnego, a następnie zasadowego ilość strąconego palladu wzrosła. Wzrost temperatury nie wpłynął na wydajność reakcji. W przypadku wybranych osadów wykonano zdjęcia pod mikroskopem optycznym i komputerowo przekształcono je na obrazy 3D (rys.2).



Rys.2. Zdjęcie i obraz 3D osadu po strąceniu 4 mM HCOOH w pH 7 i temperaturze 50°C w powiększeniu 3000 i 200-krotnym.

Wykonane zdjęcia pozwoliły oszacować rozmiary strąconych cząstek na około 80 µm. Kolejnym etapem badań było sprawdzenie właściwości katalitycznych osadów zgodnie z poniższą reakcją:

$$4 \bigcup_{0}^{NO_{2}} + 3 BH_{4}^{-Pd} + 4 \bigcup_{0}^{NH_{2}} + 3 BO_{2}^{-} + 2 H_{2}O$$

Widma zarejestrowano po 15 minutach od zainicjowania reakcji, czyli dodania reduktora i odpowiedniej ilości katalizatora Pd.



Rys.3. Zestawienie widm UV-Vis roztworu p-nitrofenolu po 15 minutach reakcji redukcji w obecności różnych ilości katalizatora.

Na widmach zaobserwowano maksimum absorbcji dla p-nitrofenolu przy długości fali wynoszącej 400 nm i stwierdzono, że absorbancja przy tej długości fali maleje po 15 minutach prowadzenia reakcji redukcji (rys.3). Jednocześnie pojawia się nowe maksimum przy długości fali 254 nm. Świadczy to o przereagowaniu p-nitrofenolu i pojawieniu się produktu reakcji p-aminofenolu. Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem ilości dodanego katalizatora Pd stężenie p-nitrofenolu zdecydowanie malało w wyniku zajścia reakcji (zdecydowane zmniejszenie absorbancji przy λ =400 nm). Na rys.4 przedstawiono zmianę stężenia p-nitrofenolu w czasie trwania reakcji redukcji i ilości dodanego Pd. Przedstawione wyniki wskazują na to, że reakcja przebiega bardziej efektywnie w obecności większej ilości katalizatora. Użycie 1,5 mg Pd nie spowodowało, aż tak znaczących zmian w stężeniu p-nitrofenolu w porównaniu do pozostałych dodatków Pd. Najwyższy stopień przemiany p-nitrofenolu (72,3%) uzyskano w obecności 5 mg katalizatora palladowego.



Rys. 4. Zmiana stężenia p-nitrofenolu w zależności od czasu trwania reakcji redukcji i ilości dodanego katalizatora Pd (α – stopień przemiany p-nitrofenolu po 15 minutach reakcji).

Wnioski: Badania wstępne dotyczące strącania dowodzą, że wymagane są ściśle określone warunki, w których można zredukować Pd(II) do postaci metalicznej z wysoką efektywnością. Najbardziej istotnym parametrem podczas strącania było właściwe pH (odczyn obojętny). Wytrącone osady posiadały bardzo dobre właściwości katalityczne, co udowodniono osiągając 72,3% stopień przereagowania p-nitrofenolu do p-nitrofenolu w obecności uzyskanych cząstek katalizatora.

Prace sfinansowano w ramach grantu 0912/SBAD/2010 i 0911/SBAD/2103.

Literatura:

1. H. Trębacz, P. Michno, Structure and Environmental, 9 (2017) 283-298.

2. M. Rzelewska-Piektu, D. Paukszta, M. Regel-Rosocka, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 57 (2021) 83.

3. M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M. Kang, J. Kim, Nanomaterials, 9 (2019) 1719.

4. P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar, Journal of Drug Delivery Science and Technology, 53 (2019) 101174.

WYKORZYSTANIE POMIARÓW Z UŻYCIEM SPEKTROMETRII PROMIENIOWANIA GAMMA DO OCENY BEZPIECZEŃSTWA ŻYWNOŚCI

I. OSTOLSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie – Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Zbadano zawartość emiterów promieniowania gamma zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego w trzech klasach produktów spożywczych. Pomiarom poddano próbki miodów z lokalnej pasieki, zioła i surowce wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym oraz grzyby zebrane w różnych częściach kraju (w tym z obszaru Anomalii Opolskiej). Do pomiarów wykorzystano spektrometr promieniowania gamma wyposażony w kryształ germanowy o poszerzonym zakresie energetycznym. Otrzymane wyniki zostały porównane zgodnie z obowiązującym prawem celem określenia możliwości bezpiecznego spożywania oraz dalszego przetwarzania technologicznego zgromadzonych próbek.

Wprowadzenie: Promieniowanie jonizujące stale towarzyszy człowiekowi w postaci promieniowania tła, jest także obecne w produktach spożywczych. Wyróżnia się cztery główne drogi przedostawania się radionuklidów do żywności, z czego trzy są konsekwencją działań człowieka, a ostatni sposób jest bezpośrednio związany z obecnością nuklidów pochodzących z naturalnych szeregów promieniotwórczych. Jednym z najważniejszych naturalnie występujących emiterów promieniowania gamma pozostaje K-40. Potas jest kluczowym pierwiastkiem zapewniajacym właściwy rozwój oraz funkcjonowanie wszystkich tkanek. Ponadto, artykuły żywnościowe i woda zwykle zawierają niewielkie ilości izotopów U, Th, a także produkty ich rozpadu. Stąd, pewne napromieniowanie ciała ludzkiego w wyniku spożywania żywności jest nieuniknione. Źródłem obecności izotopów pochodzenia antropogenicznego (jak Cs-134, Cs-137, I-131) w środowisku były próby jądrowe prowadzone intensywnie w latach 60. ubiegłego wieku, a także, w ograniczonym zakresie, katastrofa Czarnobylska z roku 1986 oraz awaria w Fukushimie w 2011r. Migracia radioizotopów w obrebie różnych rezerwuarów i ekosystemów prowadzi do zmian w rozmieszczeniu oraz koncentracji wspomnianych substancji, wpływając tym samym na ich steżenie w żywności [1]. Radionuklidy uwolnione do środowiska (np. w wyniku awarii) rozproszone zostają głównie w aerozolach, gromadząc się na powierzchni cząstek pyłów i kurzu, które następnie mogą bezpośrednio osadzać się na powierzchni gleby, roślin lub zostać wypłukane przez opady atmosferyczne (mechanizm ten jest szczególnie istotny w przypadku izotopów w postaci gazowej). Dodatkowo, materiał radioaktywny zdeponowany na powierzchni liści może zostać pobrany w wyniku pobierania dolistnego. W dłuższej perspektywie, substancje promieniotwórcze przenikają do roślin także na skutek wychwytu korzeniowego poszczególnych pierwiastków, zwłaszcza jeśli te mają znaczenie metaboliczne i są dostępne w odpowiedniej formie chemicznej. Dodatkowo, czastki skażonej gleby mogą przywierać do części naziemnych roślin. Należy zaznaczyć, że niektóre z produktów roślinnych moga

kumulować podwyższone ilości izotopów radioaktywnych. Spożywanie skażonej roślinności prowadzi do migracji substancji promieniotwórczych w górę łańcucha pokarmowego. Proces ten określany jest mianem biomagnifikacji [2]. Do najważniejszych emiterów gamma uwalnianych do środowiska w wyniku awarii reaktorów lub urządzeń zasilanych paliwem uranowym zalicza się ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs oraz ¹³¹I. Ze względu na swoją ruchliwość w środowisku oraz względnie długi czas połowicznego zaniku (zwłaszcza w odniesieniu do Cs-137, którego T_{1/2} wynosi ok. 30 lat) lub specyficzne nagromadzanie się w tkankach, radionuklidy wprowadzone przez człowieka mogą stanowić zagrożenie dla organizmów żywych [3].

Część eksperymentalna: W badanych próbkach ziół, miodów oraz grzybów określono zawartość izotopów pochodzenia naturalnego oraz radioizotopów bedacych wynikiem reakcji rozszczepienia uranu lub plutonu (I-131, Cs-134, Cs-137). Do oznaczenia wybranych radionuklidów zastosowano metode spektrometrii promieniowania gamma z użyciem detektora półprzewodnikowego germanowego (Silena-Canberra, kryształ HPGe o objętości 87cm³ i poszerzonym zakresie energetycznym, wydajność względna 17,5%, rozdzielczość FWHM 1,83keV dla linii 1,33MeV, stosunek pik/Compton=46:1). Kalibracja energetyczna i wydainościowa została wykonana przy użyciu źródła standardowego – mieszaniny izotopów gamma promieniotwórczych, pokrywających zakres 88 keV - 1836 keV (źródło BW/Z-62/24/19, dostarczone przez CLOR w Warszawie). Aktywności poszczególnych izotopów uzyskano przy pomocy oprogramowania Genie2000 (Canberra, wersja 2010). Niepewność pomiaru określono na poziomie 1 sigma (jedno odchylenie standardowe). Materiał badawczy stanowiły próbki miodów z lokalnej pasieki (11 sztuk), zioła wykorzystywane komercyjnie do sporządzania produktów leczniczych (25 próbek), a także grzyby oraz gleba na której rosły zebrane z różnych obszarów na terenie kraju (41 próbek). Zioła oraz grzyby uprzednio wysuszono w temperaturze pokojowej oraz rozdrobniono. Przed pomiarem dostarczony materiał zważono z dokładnościa do 0,0001g i umieszczono w plastikowym naczynku o średnicy 60 mm i wysokości 15 mm. Szczelnie zamknięte pudełeczko umieszczono w komorze pomiarowej spektrometru. Czas pomiaru pojedvnczej próbki wynosił 24 godziny.

Wyniki: Podstawą do oceny analizowanych próbek pod kątem zawartości substancji promieniotwórczych było Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 20 sierpnia 2003 r. (Dz.U. 03.151.1463) wynikające z postanowień Rady Wspólnot Europejskich [4]. Dopuszczalna zawartość w żywności izotopów o okresie połowicznego zaniku przekraczającym 10 dni, głównie Cs-134 oraz Cs-137, z wyłączeniem C-14, K-40 oraz H-3, dla osób dorosłych została ustalona na poziomie: 600 Bq/kg dla grzybów (Załącznik 2), 1 250 Bq/kg dla miodów oraz ziół (Załącznik 1). Ze względu na sposób powstawania oraz stosunkowo krótki czas połowicznego zaniku izotopów I-131 oraz Cs-134 (wynoszący odpowiednio 8,02 dnia i 2,06 lat), obecności radionuklidów tych w badanych próbkach nie stwierdzono. Na podstawie analizy zawartości Cs-137 w grzybach wykazano silne zróżnicowanie wyników otrzymywanych dla poszczególnych obszarów. Porównanie ilości Cs-137 oraz K-40 w próbkach maślaka zwyczajnego zebranych w różnych miejscowościach przedstawia rys.1. Wyniki charakteryzują się również bardzo dużą różnicą wartości

skrajnych. W przypadku obszarów należących do Anomalii Opolskiej, maksymalne wartości aktywności Cs-137 wyniosły około 4 kBq/kg i 18 kBq/kg suchej masy (kolejno dla punktów Sowin/Łambinowice i Szumirad). W przypadku pozostałych obszarów, typowe aktywności radiocezu wahały się w zakresie 200-500 Bq/kg s.m., a maksymalne wartości nie przekraczały 1400 Bq/kg s.m. Zauważa się wyraźne zróżnicowanie aktywności Cs-137 w zależności od gatunku grzyba poddawanego analizie. Statystycznie, najwyższe stężenia radiocezu odnotowano w podgrzybku brunatnym (Imleria badia), co pokrywa się ze wcześniejszymi badaniami [5], maślaku zwyczajnym (Suillus luteus). Najniższe aktywności radiocezu notowano w podgrzybku zajączku (Xerocomus subtomentosus). Obserwuje się silną zmienność aktywności Cs-137 w grzybach pochodzących z tego samego terenu, co może wynikać nie tylko z różnego powinowactwa poszczególnych gatunków do tego izotopu, ale także z bardzo dużego zróżnicowania poziomu skażenia nawet w obrębie niewielkich obszarów.



Rys.1. Porównanie zawartości izotopów Cs-137 i K-40 w próbkach maślaka zwyczajnego.

Aktywność izotopu K-40 w grzybach okazała się być zbliżona na wszystkich obszarach. Typowe wartości oscylowały w granicach 800-1600 Bq/kg s.m. Na podstawie analizy aktywności radioaktywnego potasu dla poszczególnych gatunków nie wykazano znaczących różnic w uzyskiwanych wartościach pomiędzy badanymi gatunkami. Aktywność izotopu Pb-210 w próbkach pochodzących z większości obszarów była zbliżona (mediany w zakresie 53-94 Bq/kg s.m.). Wyższe wyniki notowano dla próbek z Przechlewa (mediana 172 Bq/kg s.m.). Podobnie, jak w przypadku bizmutu, pieprznik jadalny (Cantharellus cibarius) charakteryzuje się wzmożoną akumulacją izotopu Pb-210, w stosunku do pozostałych gatunków.

W analizowanych próbkach miodów stwierdzono obecność głównie izotopów pochodzenia naturalnego, jak K-40, Pb-210, Ra-226, Th-234. Dodatkowo, we wszystkich mierzonych układach zanotowano występowanie Cs-137 pod nieobecność innych emiterów pochodzenia antropogenicznego (rys.2). Najwyższą aktywnością właściwą Cs-137 charakteryzowała się próbka miodu rzepakowego (39,97 Bq/kg), a w przypadku K-40 próbka miodu ze spadzi liściastej (212,

97 Bq/kg). Warto również zaznaczyć, że zawartość Cs-137 w badanych próbkach była od czterech (dla miodu rzepakowego) do sześciu (dla miodu lipowego) razy niższa od ilości promieniotwórczego potasu – 40. Powoduje to, że wszystkie próbki miodu spełniły normy prawne i mogą być przeznaczone do spożycia zarówno przez dorosłych, jak i małe dzieci. W przypadku trzech pozostałych emiterów promieniowania gamma, wyznaczona aktywność właściwa nie odbiegała od postawionych norm i wartości obserwowanych dla innych produktów spożywczych. Zmiany ilości poszczególnych izotopów promieniotwórczych między próbkami wynikają głównie z różnic w zawartości radionuklidów w roślinach, które stanowiły pożytek dla pszczół. Co więcej, zmiany te mogą zostać powiązane ze składem mineralnym gleby, na której dane gatunki rosły lub były uprawiane. Podobne zróżnicowanie oraz zależności zaobserwowano dla ziół i innych surowców roślinnych wykorzystywanych do otrzymywania preparatów leczniczych. W żadnej z przebadanych próbek nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych norm.



Rys.2. Aktywność właściwa K-40 oraz Cs-137 w analizowanych próbkach miodu.

Wnioski: Analiza zgromadzonych danych wykazała szeroki rozkład analizowanych radionuklidów. W każdej z próbek zanotowano obecność Cs-137. W przypadku miodów oraz surowców przeznaczonych do produkcji preparatów farmaceutycznych zawartość Cs-137 pozostawała na niskim poziomie, nie stwarzając praktycznie żadnego zagrożenia wynikającego ze spożycia przebadanych próbek. Zdecydowanie większe zróżnicowanie zaobserwowano w ramach pomiarów grzybów. Owocniki zebrane na terenie Opolszczyzny zdecydowanie przekraczały dopuszczalne normy.

Literatura:

1. M. L Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis 3rd Edition, Academic Press, Oxford 2012.

2. P. Kalač, Food Chemistry, 122 (2010) 2.

3. International Atomic Energy Agency, Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, A Guidebook, Technical Reports Series No. 295, IAEA, Vienna 1989.

4. Council Regulation (EURATOM) 2016/52 of 15 laying down maximum permitted levels of radioactive contamination of foodstuffs and of feeding stuffs following a nuclear accident or any case of radiological emergency, , and repealing Regulation (Euratom) No 3954/87 and Commission Regulations (Euratom) No 944/89 and (Euratom) No 770/90, Official Journal of the European Communities L 13/2 2016.

5. M. De Román, E. Boa, S. Woodward, Proceedings of the Nutritional Society, 65 (2006) 190.

ANALIZA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH SKŁADNIKÓW W KAKAO RÓŻNEGO POCHODZENIA

M. KURZAWA¹, U. KIEŁKOWSKA², M. CICHOSZ², S. DRUŻYŃSKI², P. SZCZEPAŃSKA¹, ¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, Ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: W pracy zbadano zawartości kofeiny, teobrominy, związków polifenolowych, w tym flawonoidów oraz wybranych pierwiastków w różnych gatunkach kakao.

Wprowadzenie: Kakao jest produktem czesto obecnym w pożywieniu człowieka ze wzgledu na swój smak, konsystencje oraz walory organoleptyczne. Jest również cenionym surowcem do produkcji wyrobów czekoladowych. Proszek kakaowy otrzymywany jest z ziaren kakaowych, które moga pochodzić z trzech różnych odmian różniacych się zawartościa składników odżywczych, aromatem i smakiem. Po zbiorach ziarna sa uwalniane z łusek w celu uzyskania nasion, z których po prażeniu i prasowaniu powstaje miazga kakaowa. Ostatecznie proszek kakaowy uzyskuje się poprzez częściowe jej odtłuszczenie. Proszek kakaowy zawiera większość podstawowych składników naszej diety, takich jak wapń, kobalt, miedź, chrom, potas, żelazo, cynk. Ponadto spożywanie czekolady i jej pochodnych ma korzystny wpływ na zdrowie, m.in. zmniejsza ryzyko raka, nadciśnienia i cukrzycy, które są związane z obecnością flawonoidów, polifenoli oraz alkaloidów. Dodatkowym atutem spożywania kakao są zawarte w nim witaminy zarówno rozpuszczalne w tłuszczach jak i w wodzie [1-5]. Głównym celem pracy było zbadanie zawartości kofeiny, teobrominy, związków polifenolowych oraz wybranych pierwiastków w różnych gatunkach kakao.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań było pięć gatunków kakao pochodzących od różnych producentów. Metodą spektrofotometryczną oznaczono całkowitą zawartość związków polifenolowych (metoda Folina-Ciocalteau) oraz całkowitą zawartość flawonoidów (metoda z chlorkiem glinu). Zawartość alkaloidów analizowano metodą chromatografii cieczowej z detekcją DAD. Wybrane metale oznaczono wykorzystując atomową spektroskopię absorpcyjną (Mg, Cu) oraz spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (Mn, Fe, Zn, Se). W celu przygotowania ekstraktów do analizy zawartości polifenoli, flawonoidów oraz alkaloidów odważone próbki kakao zadawano mieszaniną metanol:woda (1:1), a następnie wytrząsano na wytrząsarce platformowej przez 30 minut w temperaturze 70 °C. Próbki przeznaczone do analizy metali zostały poddane procesowi mineralizacji mokrej z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) oraz nadtlenku wodoru. Wszystkie analizy zostały wykonane metodą krzywej wzorcowej.

Wyniki: Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono na wykresach poniżej.









Jak wynika z rys.1 całkowite zawartości związków polifenolowych w badanych próbach kakao, wyrażona jako ekwiwalent kwasu kawowego, są zbliżone do siebie i kształtują się w zakresie od 2000 do 2520 mg/100g. Są to wartości niższe niż dane literaturowe [6,7]. Zawartości flawonoidów wynoszą od 88 do 145 mg/100g (rys.2) w przeliczeniu na kwercetynę i są również niższe niż uzyskane przez innych autorów [6,8]. Może to być spowodowane niecałkowitym wyekstrahowaniem tych związków lub użyciem innego wzorca do sporządzenia krzywej kalibracyjnej. Kakao jest bogate w związki polifenolowe w tym flawonoidy (zwłaszcza flawan-3-ole). W trakcie obróbki ziarna kakaowego zawartość tych związków maleje. Zależy ona od stopnia przetworzenia i sposobu wytwarzania proszku kakaowego. Alkalizacja (przetwarzanie holenderskie), która jest najczęściej wykorzystywana w produkcji proszku, powoduje znaczne zmniejszenie zawartości tych związków. Na rys.3-4 przedstawiono wyniki dotyczące oznaczania dwóch alkaloidów dominujących w kakao, a mianowicie teobrominy i kofeiny.



Rys.3. Zawartość teobrominy.

Rys.4. Zawartość kofeiny.

Teobromina jest głównym alkaloidem występującym w ziarnach kakaowca. Jej nasiona zawierają od 1 do 4% tego związku. Zawartość kofeiny w ziarnach jest znacznie niższa i wynosi maksymalnie 1%. Na ilość i skład tych alkaloidów w roślinie duży wpływ mają różne czynniki, takie jak zmienność genetyczna, warunki środowiskowe, wiek, czas pobrania i sposób przetwarzania. Jak wynika

z przeprowadzonych badań zawartość teobrominy i kofeiny wynosi odpowiednio: 2900 do 6000 mg/100g oraz 75 do 468 mg/100g, co jest wartością zbliżoną do danych literaturowych [9]. Ostatnim etapem badań było oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków w proszku kakaowym. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach (rys.5-10).



Rys.5. Porównanie zawartości miedzi w kakao.













Rys.8. Porównanie zawartości żelaza w kakao.



Rys.10. Porównanie zawartości selenu w kakao.

Jak wynika z powyższych danych zawartości poszczególny mikro i makroelementów w proszku kakaowym są uzależnione od źródła pochodzenia analizowanej próbki. Największe zróżnicowanie obserwuje się w przypadku manganu i żelaza. Zawartości cynku we wszystkich badanych próbkach są do siebie zbliżone. Wyniki uzyskane w trakcie badań pozostają w dobrej korelacji z danymi literaturowymi [8-10].

Wnioski: Podsumowując przeprowadzone badania wykazano, że w kakao firm Wawel oraz Deco Morreno występuje najwiecej zwiazków fenolowych. Zawartość tych związków wynosi odpowiednio 2536,07 mg/100g oraz 2473,58 mg/100g. Największą ilość flawonoidów oznaczono w kakao Deco Morreno - 149,31 mg/100g. Zawartość kofeiny jest największa w kakao Cacao Cebe i wynosi 466,7 mg/100g, natomiast w kakao Wawel jest najmniejsza i wynosi 76,29 mg/100g. Zawartość teobrominy największa jest w kakao Wawel i wynosi 6053 mg/100g. Zawartość miedzi w badanych gatunkach kakao jest zróżnicowana. Przeważa ilościowo w kakao klasycznym (7,12 mg/100g), natomiast najmniej jest jej w kakao Wawel (6,19 mg/100g). Zawartość magnezu jest bardzo zbliżona w czterech rodzajach kakao (Wedel, Deco Morreno, Klasyczne, Cacao Cebe). Najwiecej jest w kakao Wedel - 273,98 mg/100g, najmniej w kakao Wawel - 167,04 mg/100g. W Cacao Cebe najwięcej jest manganu i selenu. Wartości stężeń wynoszą odpowiednio 7,39 mg/100g i 0,23 mg/100g. Selen występuje w podobnych ilościach w kakao niemieckim (Cebe) oraz Wedel. Natomiast żelazo dominuje w kakao Deco Morreno (22,59 mg/100g) oraz Wawel (21,42 mg/100g). Cynk występuje w podobnych ilościach we wszystkich rodzajach kakao. Jego zawartość mieści się w granicach od 7,01 mg/100g do 7,95 mg/100g.

Literatura:

1. J.E.L. Villa, C.D. Pereira, S. Cadore, Microchemical Journal, 121 (2015) 199.

2. E.O. Afoakwa, J. Quao, J. Takrama, A.S. Budu, F.K. Saalia, Journal of Food Science and Techonology, 50 (2013) 1097.

3. E. Paredes, S. E. Maestre, S. Prats, J.L. Todolí, Analytical Chemistry, 78 (2006) 6774.

4. L. Fernández-Murga, J.J. Tarín, M.A. García-Perez, A. Cano, Maturitas, 69 (2011) 312.

5. https://www.nutritionvalue.org/Cocoa%2C_unsweetened%2C_dry_powder_nutritional_value.html

6. EFSA. Scientific Opinion on the substantiation of a health claim related to cocoa flavanols and maintenance of normal endothelium-dependent vasodilation pursuant to Article 13(5) of Regulation (EC) No 1924/2006.EFSA J.2012,10, 2809–2830.

7. F. Ali, Y. Ranneh, A. Ismail, N. Mohd Esa, Journal of Food Science and Technology, 52 (2015) 2103. 8. https://www.medscape.com/viewarticle/590371

9. H. Kunachowicz, I. Nadolna, B. Przygoda, K. Iwanow, Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych, Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa 1998.

10. L.B. Oliveira, W.P. Santos, L. Teixeira, M.A. Korndos, Food Analytical Methods, 13 (2020) 195.

ANALIZA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH WARZYWACH I OWOCACH

U. KIEŁKOWSKA¹, M. KURZAWA², M. CICHOSZ¹, S. DRUŻYŃSKI¹, P. GIMEL², ¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, Ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Oznaczono zawartości metali ciężkich (Mn, Fe, Cu Zn, Pb) w wybranych warzywach i owocach uprawianych na terenach sąsiadujących z zakładami utylizacji akumulatorów. Analizy wykonywano wykorzystując Absorpcyjną Spektroskopię Atomową. Przeprowadzone badania wykazały wysoką zawartość ołowiu i żelaza w badanych próbkach.

Wprowadzenie: W czasach nieustannego rozwoju nowych technologii, powstające fabryki oraz produkty nie pozostaja bez wpływu na zanieczyszczenie środowiska. Szczególnie groźnym skażeniem sa metale cieżkie, takie jak ołów, kadm, rteć, arsen i cyna, które przenikają do gleby, wody i powietrza. Źródłem zanieczyszczenia są przede wszystkim emisje gazów i pyłów z fabryk (np. utylizujących akumulatory), hut czy cementowni. Zagrożenie dla człowieka płynące z obecności metali ciężkich wynika z ich przemieszczania się w łańcuchu gleba - roślina - zwierzę - człowiek [1-4]. W Polsce jest wiele zurbanizowanych terenów, w których skażenie gleb i wód jest bardzo wysokie. Dotyczy to głównie powierzchni, w których wydobywa się i przetwarza rudy metali. Metale przedostają się do gleb uprawnych najczęściej ze ściekami pochodzącymi z przemysłu metalurgicznego, nawozowego oraz z zanieczyszczonego spalinami powietrza. Badania wskazują na dużą korelację między stężeniem metali w spożywanych pokarmach, a umieralnością na nowotwory. Metale ciężkie są podłożem chorób nowotworowych, zmian genetycznych, wad rozwojowych płodu, nadciśnienia oraz miażdżycy [5-6]. Dopuszczalne stężenie metali ciężkich oraz innych toksycznych substancji zawartych w środkach spożywczych na terenie Unii Europejskie jest regulowane Rozporzadzeniami Komisii Europeiskiei. Na to w jakich narzadach kumuluja sie pierwiastki istotny wpływ ma postać metalu, który jest wchłaniany do organizmu. Na przykład rteć w postaci dwudodatniego jonu atakuje nerki, natomiast rteć pierwiastkowa uszkadza mózg i układ nerwowy, a kadm jest toksyczny jedynie w postaci wolnych jonów [7-9]. Drogą przemieszczania się metali ciężkich do organizmów ludzkich są rośliny. Rośliny pobierają metale skumulowane w glebie poprzez system korzeniowy oraz liście. Metale w postaci wolnych jonów są asymilowane najłatwiej. Od gatunku rośliny i rodzaju metalu zależy ilość skumulowanego pierwiastka [10]. Każda część rośliny gromadzi metale w innym stopniu. Zawartość maleje zgodnie ze schematem: korzeń > liście > łodyga > kwiaty > nasiona. W części korzennej rośliny funkcjonują bariery, które ograniczają przedostanie się metalu do wyższych partii rośliny. Pobór metalu przez rośliny zależy od wielu czynników min. od powierzchni korzenia, w której duża ilość metalu jest zatrzymywana. Metale są wiązane na powierzchni korzenia przez grupy karboksylowe zawarte w kwasach uronowych znajdujących się w śluzie pokrywającym korzeń. Szczególnie niebezpiecznymi metalami dla człowieka jest kadm i ołów. Ich podwyższone ilości w produktach roślinnych mogą negatywnie wpływać na organizm [11].

Celem niniejszych badań było zbadanie zawartości metali ciężkich (ołów, żelazo, mangan, miedź, cynk) w wybranych warzywach i owocach pochodzących z terenów przyległych do zakładu utylizującego akumulatory.

Część eksperymentalna: Materiał do badań zebrano wczesną jesienią. Do analizy wybrano warzywa i owoce z przydomowego ogródka takie jak: por, marchew, dynia, seler, jabłka i maliny. Warzywa i owoce bezpośrednio po zebraniu umyto pod bieżącą wodą i osuszono, następnie starto ręcznie na tarce o małych oczkach, umieszczono w szczelnie zamkniętych pojemnikach i głęboko zamrożono. Tak otrzymany produkt poddano procesowi liofilizacji, w celu usunięcia wody. Proces liofilizacji przeprowadzono w aparacie ALPHA 1-2 plus, CHRIST. Uzyskany susz rozdrobniono, poprzez zmielenie w młynku elektrycznym, a następnie roztarto na proszek w moździerzu. Tak przygotowane próbki poddano procesowi mineralizacji mokrej z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) oraz wody utlenionej. W otrzymywanych mineralizatach oznaczano następujące metale: mangan, żelazo, miedź, cynk, ołów. Jako technikę pomiarową zastosowano Absorpcyjną Spektroskopię Atomową. Pomiary wykonano na spektrometrze Thermo Scientific ICE 3000 SERIES. Analizy wykonano metodą krzywej wzorcowej.

Wyniki: Do oznaczania sporządzono krzywe wzorcowe, których parametry zebrano w Tabeli 1.

Równanie	\mathbb{R}^2	LOD [mg/dm ³]	LOQ [mg/dm ³]				
Mangan							
y=(0,3147±0,0051)x+(0,0077±0,0005)	0,9999	0,10	0,24				
Żelazo							
y=(0,0052±0,0005)x+(0,0071±0,0016)	0,9996	0,17	0,41				
Miedź							
y=(1,1374±0,0005)x+(0,1459±0,0203)	0,9990	0,10	0,23				
Cynk							
y=(0,4447±0,0056)x+(0,3630±0,0069)	0,9994	0,08	0,02				
Ołów							
y=(0,4731±0,0056)x+(0,2892±0,0066)	0,9994	0,08	0,18				

Tabela 1.	Parametry	krzywych	wzorcowych	badanych	pierwiastków.
				~ • • • • · · · · · · · · · · · · · · ·	P

W oparciu o uzyskane krzywe wzorcowe wyznaczono zawartość badanych pierwiastków w analizowanym materiale roślinnym. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach poniżej (rys.1-5).





Rys.1. Zawartość cynku w badanych próbach.



Rys.3. Zawartość manganu w badanych próbach.



Rys.5. Zawartość żelaza w badanych próbach.

Jak wynika z powyższych wykresów w selerze stwierdzono wysokie stężenie żelaza (220,17 mg/kg) oraz ołowiu (12,54 mg/kg). Zawartość pozostałych pierwiastków: cynku (5,85 mg/kg), miedzi (0,34 mg/kg) i manganu (0,65 mg/kg) jest poniżej dopuszczalnych wartości [12,13]. W próbach marchwi zaobserwowano odmienny trend. Podobnie jak w selerze najwięcej jest żelaza, natomiast zawartość cynku jest wyższa niż ołowiu. Zgodnie z [13] dopuszczalne ilości metali ciężkich dla marchwi są identyczne jak dla selera. Analogicznie jak w przypadku selera zawartości miedzi i cynku w marchwi są niskie, natomiast zawartość ołowiu została przekroczona



Rys.2. Zawartość miedzi w badanych próbach.



Rys.4. Zawartość ołowiu w badanych próbach.

kilkukrotnie. Z rysunków wynika, że w marchwi najwiecej jest żelaza 38,90 mg/kg. około 10 razy mniej jest cynku 4,28 mg/kg, ołowiu jest 2,11 mg/kg, miedzi - 0,18 mg/kg, manganu - 0.57 mg/kg. Podobnie jak dla marchwi w jabłku najwiecej jest żelaza, cynku i ołowiu. Dla tego surowca zawartość ołowiu jest wyższa od dopuszczalnej, zawartości cynku i miedzi mieszczą się w granicach norm, natomiast zawartości Fe oraz Mn przewyższaja je. Wśród oznaczanych owoców i warzyw w próbach dyni stwierdzono najwyższą kumulację ołowiu. Jak wynika z rys.1-5 w dyni najwiecej jest żelaza - 44,23 mg/kg, mniej jest ołowiu 15,46 mg/kg. Natomiast zwartość cynku wynosi - 5,56 mg/kg. Najmniejszą zawartość odnotowuje sie dla miedzi 0.31 mg/kg, której jest dwukrotnie mniej niż manganu 0.69 mg/kg. W porze, analogicznie do selera i dyni, najwięcej jest żelaza, ołowiu i cynku. W tym przypadku normy dotyczące miedzi i cynku nie zostały przekroczone, natomiast zawartość ołowiu jest zdecydowanie wyższa od dopuszczalnej ilości. W ostatnim preparacie - malinach, odnotowano wyższą niż w pozostałych próbach zawartość manganu (3,49 mg/kg). Zawartość ołowiu w malinach znacznie przekracza wartość dopuszczalną przez normy. Wynosi ona 6,35 mg/kg. Ilość żelaza uzyskana dla malin - 40,73 mg/kg przewyższa wartość dopuszczalną. Zawartość miedzi w malinach wyniosła 0,19 mg/kg natomiast cynku 1,69 mg/kg, wartości nie przekraczaja ilości dopuszczalnych.

Wnioski: Dla wszystkich surowców zaobserwowano podwyższone zawartości ołowiu. Ołów najłatwiej kumulował się w dyni. Zawartość żelaza w badanych próbkach również była dużo wyższa od dopuszczalnych wartości. Najwięcej żelaza kumulował seler. Wyższą zawartość manganu zaobserwowano jedynie dla malin i dyni. Normy dla miedzi i cynku nie zostały przekroczone w żadnym surowcu. Uzyskanych w badaniach wyników nie da się w sposób racjonalny porównać z maksymalnymi dopuszczalnymi wartościami zawartymi w [13] z uwagi na to, że badane próby były poddawane procesowi liofilizacji a dopuszczalne stężenia odnoszą się do świeżej masy owoców lub warzyw. Dowiedziono, iż miejsce poboru próbek do badań ma znaczenie w ilości zanieczyszczeń przenikających do warzyw i owoców.

Literatura:

1. A. Ociepa, Ecological Chemistry and Engineering S, 1 (2008) 103.

- 2. A.C. Gouder de Beauregard, G. Mahy, Ecohydrology and Hydrobiology, 2 (2002) 290.
- 3. M. S. Vasquez-Murrieta, et all., European Journal of Soil Biology, 42 (2006) 89.

4. J.B. Bień, Osady ściekowe: teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.

5. B. Gworek (red.), Obieg pierwiastków w przyrodzie, tom III, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2005.

6. C. H. Walker, Podstawy ekotoksykologii, PWN, Warszawa 2002.

7. C. W. Jin, S.J. Zheng, Y.F. He, G.D. Zhou, Z.X. Zhou, Chemosphere, 59 (2005) 1151.

8. R. Kołacz, E. Bodak, Toksyczność metali ciężkich, w: Ekotoksykologiczne problemy chowu zwierząt w rejonach skażeń metalami ciężkimi, ELMA, Wrocław-Rudna 1997.

9. K. Szymański, Rocznik Ochrona Środowiska, 11 (2009) 173.

10. S.E. Manahan, Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne, PWN, Warszawa 2006. 11. M. Siemiński, Środowiskowe zagrożenia zdrowia, PWN, Warszawa 2008.

12. H. Kunachowicz, Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych, Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa 1998.

13. Rozporządzenie komisji (UE) NR 488/2014 z dnia 12 maja 2014 r.
OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KOFEINY W EKSTRAKTACH KAW Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROSKOPII UV-VIS

I. BUDZIAK-WIECZOREK¹, A. SKRZYPEK¹, B. PAW², J. MATYSIAK¹, ¹Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, Ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, ²Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, Ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin.

Abstrakt: Ze względu na intensywny smak i aromat oraz zdolność do stymulującego oddziaływania na układ nerwowy, kawa jest jednym z najpopularniejszych trunków spożywanych na całym świecie. Kawa to napar zawierający ponad tysiąc substancji o wysokiej aktywności biologicznej, dzięki czemu charakteryzuje się on wielokierunkowym działaniem. Oddziaływanie kawy na organizm człowieka jest analizowane od dawna. Kofeina zawarta w kawie przyspiesza akcję serca powoduje tym samym wzrost ciśnienia tętniczego. Obecnie w doniesieniach literaturowych częściej wskazuje się, że spożywanie kawy i zawartej w niej kofeiny, w odpowiednich ilościach przynosi korzystne efekty wspomagające terapię wielu chorób przewlekłych, w tym układu krążenia, cukrzycy typu 2 i otyłości, schorzeń układu nerwowego czy nowotworów.

Wprowadzenie: Kofeina (1,3,7-trimetyloksantyna) jest naturalnym alkaloidem wystepujacym głównie w ziarnach, liściach i owocach ponad 60 gatunków roślin. Głównymi światowymi źródłami kofeiny są ziarna kawy Coffea arabica i Coffea robusta oraz liście herbaty Camellia siniensis. Znaczna większość kofeiny jest spożywana z napojami takimi jak kawa, herbata i napoje bezalkoholowe w tym napoje energetyzujące, podczas gdy produkty zawierające kakao lub czekolade oraz leki przeciwbólowe i suplementy diety zawierają mniejsza ilość [1]. Kofeina jest najcześciej stosowanym środkiem stymulujacym ośrodkowy układ nerwowy (OUN) na świecie. Ma liczne działanie farmakologiczne i fizjologiczne, w tym wpływ na układ sercowo-naczyniowy, oddechowy, nerkowy i układ mięśni gładkich, a także ma wpływ na nastrój, pamieć, czujność oraz sprawność fizyczna i poznawcza [2]. W czystej postaci jest gorzkim białym proszkiem. Strukturalnie kofejna (j inne metyloksantyny) przypomina purynę. Średni okres półtrwania kofeiny w osoczu zdrowych osób wynosi około 5 godzin. Jednak czasami okres półtrwania w fazie eliminacji kofeiny może wynosić od 1,5 do 9,5 godziny. W przypadku noworodków biologiczny okres półtrwania jest dłuższy z racji zmniejszonej aktywności cytochromu P-450 i niedojrzałości układu enzymatycznego, który warunkuje demetylację i acetylację [3]. Ten szeroki zakres średniego okresu półtrwania kofeiny w osoczu wynika zarówno z wrodzonej zmienności indywidualnej, jak i różnorodnych cech fizjologicznych i środowiskowych, które wpływają na metabolizm kofeiny (np. ciaża, otyłość, stosowanie doustnych środków antykoncepcyjnych, palenie tytoniu). Po spożyciu kofeiny jest ona szybko wchłaniana z przewodu pokarmowego, gdzie przedostaje się do krwioobiegu i zostaje metabolizowana w watrobie, a metabolity są wydalane głównie droga nerkowa [4]. Badania potwierdziły, że kofeina jest intensywnie metabolizowana w watrobie, tworzac 3 główne metabolity paraksantyne (80%), teobromine (10%) i teofiline (4%), które sa przedstawione na rvs.1 [5]. Działanie farmakologiczne kofeiny jest podobne do działania innych metyloksantyn (w tym tych wystepujacych w różnych herbatach i czekoladach) i powoduje blokowanie receptorów dla adenozvny, która działa hamująco na ośrodkowy układ nerwowy. Aktywność farmakologiczna kofeiny polega na działaniu na kore mózgowa, ośrodki autonomiczne, układ nerwowy i mięśnie prążkowane [6]. Zarówno kofeina, jak i jej metabolity powoduje zwiekszone uwalnianie neuroprzekaźników w tym adrenaliny. dopaminy, serotoniny i acetylocholiny [5]. Efekty te obejmuja łagodna stymulacje OUN i zwiekszaja pobudzenie organizmu w momencie odczucia senności. zwiększają zdolność do podtrzymania aktywności intelektualnej i zmniejszają czas reakcji. Ponadto przeprowadzone badania sugerują, że kofeina może pomóc w zmniejszeniu objawów związanych z chorobą Parkinsona, takich jak pogorszenie umiejętności motorycznych oraz drżenie partii ciała [7,8]. Ponieważ choroba Parkinsona jest choroba neurodegeneracyjna, która powoduje postępującą utratę neuronów dopaminergicznych w istocie czarnej, uważa się, że kofeina jako nieselektywny antagonista adenozyny pomaga w poprawie działania układu dopaminergicznego poprzez blokowanie receptorów A_{A2}, stymulując w ten sposób uwalnianie dopaminy. W publikacii [9] autorzy przedstawili badania przeciwnowotworowego działania kofeiny na komórki glejaka, zarówno in vitro jak i in vivo. W przeprowadzonych badaniach in vivo guzy leczone kofeiną wykazywały zmniejszoną proliferację i zwiększoną apoptozę w porównaniu z guzami leczonymi tylko nośnikiem. Oda i współpracownicy [10] zaprezentowali wyniki dotyczące pozytywnego wpływu kofeiny powodujacego zwiekszenie aktywności przeciwnowotworowej cisplatyny poprzez inhibicję naprawy DNA w ludzkich komórkach raka watrobowokomórkowego HepG2.



Rys.1. Szlak metaboliczny kofeiny.

Badania naukowe dowodzą, że dostarczanie w odpowiedniej dawce kofeiny zmniejsza ryzyko rozwoju cukrzycy typu 2 i poprawia metabolizm glukozy. Osoby

spożywające jedną filiżankę kawy dziennie są obarczone mniejszym o 11% ryzykiem wystąpienia cukrzycy w porównaniu do osób niespożywających tego naparu [16,17]. Oprócz kofeiny to kwas chlorogenowy i magnez w kawie skutecznie wpływają na metabolizm glukozy, jak również zwiększają wrażliwość komórek na działanie insuliny. Regularna konsumpcja kawy zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia otyłości, co jest związane z aktywnością biologiczną substancji w kawie, które mają zdolność do modyfikacji procesu adipogenezy. Kwas chlorogenowy zmniejsza zawartość tkanki tłuszczowej, poprzez nasilenie procesów jej rozkładu, natomiast kofeina ogranicza absorpcję kwasów tłuszczowych w świetle jelita [18].

Kofeina jest uznawana za substancje mało toksyczną ze względu na jej szybka eliminację z organizmu z moczem. Osoby, które regularnie spożywają kofeinę są mniej podatne na zatrucia niż osoby, które nie spożywają regularnie kofeiny m.in. dzieci i młodzież [11]. Zatrucia kofeiną objawiają się bólami głowy, światłowstretem. zaburzeniem widzenia, nudnościami, bezsennościa oraz zaburzeniami psychicznymi. Dodatkowo mogą wystąpić także tachykardia, drgawki, spadek ciśnienia krwi, hipokaliemia, hiperglikemia oraz kwasica metaboliczna [5]. Śmierć osoby może nastapić po przekroczeniu dawki śmiertelnej dla kofeiny, która wynosi ok. 10 g lub 100/200 mg/kg m. c. [12]. Toksyczność kofeiny u dzieci może przejawiać się ciężkimi wymiotami, tachykardią, pobudzeniem ośrodkowego układu nerwowego i zwiększoną diurezą. Długotrwałe narażenie organizmu na duże stężenie kofeiny może powodować szereg zaburzeń związanych z nerkami, mięśniami i układem pokarmowym [13]. Kofeina z łatwościa przekracza bariere łożyska oraz osiąga podobne stężenie w tkankach płodu i z tego powodu bierze się pod uwagę ewentualną embriotoksyczność kofeiny. W wielu pracach badano efekt spożywania kofeiny przez matki na negatywny wpływ na układ sercowonaczyniowy u dzieci, jednakże wyniki nie były jednoznaczne [14,15]. Trwają dyskusje na temat wpływu spożywania kawy na zawartość składników mineralnych w organizmie człowieka, a także jej wpływu na pojawienie się chorób układu kostnego np. osteoporozy. Przypuszcza się, że spożywanie powyżej 5 filiżanek kawy na dobę może prowadzić do zaburzeń wchłaniani makroelementów: wapnia i magnezu [22]. Przyczyna tego zjawiska może być negatywny wypływ kofejny na jelitowe wchłanianie wapnia lub nasilenie jego wydalania wraz z moczem, co w konsekwencji oddziałuje niekorzystnie na gestość mineralną kości [23]. Aczkolwiek sa też wyniki, które nie potwierdzają tego zjawiska, sugerując że umiarkowane spożycie kofeiny (do 400 mg/d.) nie wpływa ujemnie na częstość występowania złamań, gestość mineralną kości czy metabolizm wapnia [24]. Dlatego zaleca się wyważoną podaż kofeiny, z równoczesnym odpowiednim suplementowaniem wapnia i witaminy D w diecie. Kofeina ze względu na swoje właściwości stymulujące ośrodkowy układ nerwowy jest stosowana z połączeniu z innymi lekami do wspomagania działania przeciwbólowego. Jej działanie polega na rozkurczeniu naczyń mózgowych i zmniejszaniu ciśnienia płynu mózgowordzeniowego co ma zastosowanie w naczynioruchowych bólach głowy. Z przeprowadzonych badań klinicznych, wynika że zawartość kofeiny powyżej 65 mg może zwiększać działanie przeciwbólowe innych leków. Powszechnie dostępne są leki zawierające kwas acetylosalicylowy lub paracetamol w połączeniu z kofeiną [11]. Do leków zawierajacych kofeine, które sa dopuszczone do obrotu na terytorium Rzeczpospolitej Polskiej należą np. Apap Extra, Gripex Control, Aspirin Activ, Cefalgin, Etopiryna Kontrol. Dodatkowo kofeina w ostatnich latach zyskała duże zainteresowanie jako składnik suplementów diety na odchudzanie. W badaniach naukowych wykazano, synergiczne działanie efedryny z kofeiną, które zastosowane razem powodowały niewielką ale zauważalną utratę masę ciała u osób otyłych [19]. Nowym podejściem w produkcji leków jest wykorzystanie zjawiska kokrystalizacji, które umożliwia zastąpienie słabo rozpuszczalnych soli substancji czynnych przez kokryształy tych substancji. Kokryształy są homogennymi strukturami krystalicznymi zawierającymi substancje aktywnie czynną i dodatkowy koformer, który występuje w stosunku stechiometrycznym. Kofeina jest modelowym związkiem farmaceutycznym, która może tworzyć kokryształy poprzez zaangażowanie wiązań wodorowych O-H…N pomiędzy grupą karboksylową jednego związku a ugrupowaniem imidiazolu w kofeinie. W literaturze jest wiele prac związanych z badaniem farmaceutycznych kokryształów, gdzie jednym z komponentów jest kofeina [20,21].

Część eksperymentalna i wyniki: Badaniu poddano 18 próbek kaw ziarnistych dostępnych na polskim rynku (Tabela 1). Stężenie kofeiny w próbach oznaczono metodą spektrofotometryczną dokonując pomiarów absorbancji przy długości fali 276 nm, po uprzedniej ekstrakcji kofeiny za pomocą chloroformu z zalkalizowanych (pH=12,6) naparów kaw. Roztwory do sporządzenia krzywej wzorcowej przygotowywano z roztworu wzorcowego kofeiny firmy Fluka (Sigma-Aldrich, Szwajcaria). Stężenie kofeiny w chloroformie w wynosiło odpowiednio: 1, 2, 5, 8, 10 ppm. Zmierzono absorbancję dla maksimum pasma absorpcyjnego kofeiny - 276 nm oraz przy długości fali 310 nm (tło). Z różnicy wyliczono właściwą absorbancję kofeiny. Wykreślono zależność absorbancji od stężenia kofeiny w próbkach wzorcowych (rys.2).



Rys.2. Wykres przedstawiający krzywą wzorcową - wartości absorbancji w zależności od stężenia kofeiny.

Badane ziarna kaw zmielono w młynku a następnie na wadze analitycznej odważono po 0,2000 g badanego materiału. Każda próbka została zbadana w 3-krotnym powtórzeniu. Naważka została zalana 100 ml wrzącej wody redestylowanej, przykryta szkiełkiem zegarkowym i zaparzana przez 15 min. Napary przesączono i pobrano po 10 ml i doprowadzono do pH=12,6. Roztwory przeniesiono do

rozdzielacza i ekstrahowano trzema kolejnymi porcjami chloroformu (10 ml/5 ml/5 ml). Warstwę organiczną z wyekstrahowaną kofeiną zbierano do kolby na 25 ml i uzupełnioną chloroformem. W oparciu o krzywą wzorcową wyznaczono średnią zawartość kofeiny w analizowanych próbach [g/100 g kawy]. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Stężenie kofeiny w 18 rodzajach kawy palonej wynosiło od 1,06 do 2,74 g/100 g próbki. Średnie stężenie kofeiny w próbkach ziarnistych kaw palonych wynosiła 1,75 g kofeiny/100 g badanej próbki. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najwyższe stężenie kofeiny oznaczono w próbce kawy Woseba Arabica (2,74 g kofeiny/100 g kawy), a najniższą w próbce Jacobs Krönung (1,06 g kofeiny/100 g kawy).

Nr	Nazwa próbki	Stężenie kofeiny [g/100 g kawy]
1	Caffe Mike	2,36
2	Caffe Sido Classica	2,21
3	Douwe Egberts – Real coffee	2,04
4	Jacobs Crema	1,78
5	Jacobs Krönung	1,06
6	Lavazza Caffe Espresso	1,54
7	Lavazza Espresso Pienaroma	1,14
8	Lavazza Qualita Rossa	1,98
9	Lyons orginal	1,51
10	MK Cafe Premium	2,12
11	Movenpick Caffe Crema	1,23
12	Prima Finezja	2,11
13	Segafredo Intermezzo	1,93
14	Tchibo Black and White	1,35
15	Tchibo Espresso Sizllianer Art	1,41
16	Tchibo Exclusive	1,19
17	Woseba Arabica	2,74
18	Woseba Gold	1,84

Tabela 1. Próbki kaw poddanych analizie oraz średnie stężenie kofeiny w g/100g kawy.

Wnioski: Kofeina z uwagi na swoje działanie aktywujące pracę centralnego układu nerwowego budzi duże kontrowersje i jest przedmiotem wielu badań naukowych, szczególnie obecnie kiedy wiele osób szuka sposobów na wspomaganie wydolności i odporności organizmu. Do podstawowych, powszechnie znanych źródeł kofeiny w diecie doszły nowe, zawierające niejednokrotnie dużą ilość tego składnika. Konsumenci produktów o wysokiej koncentracji kofeiny i dodatkowo stosujący preparaty podnoszące sprawność bądź zmniejszające zmęczenie powinni mieć świadomość, że łączenie tych składników może prowadzić do spożycia dużych ilości kofeiny, co może powodować większe problemy niż oczekiwane korzyści. Kofeina jest składnikiem żywności regularnie spożywanym przez większość populacji. Jej głównym źródłem w diecie jest kawa, herbata i napoje typu cola. Działanie fizjologiczne kofeiny i brak właściwości odżywczych powoduje duże zainteresowanie jej wpływem na zdrowie, zwłaszcza w odniesieniu do ryzyka

chorób sercowo-naczyniowych. Wyniki badań naukowych nie dają jednoznacznej odpowiedzi, wskazując na wiele czynników endogennych i środowiskowych wpływających na metabolizm kofeiny i indywidualne reakcje organizmu. Niemniej w świetle aktualnego stanu wiedzy umiarkowane spożycie kofeiny (do 350-400 mg dziennie) przez zdrowe osoby dorosłe nie jest związane z ujemnymi skutkami zdrowotnymi.

Literatura:

1. E. Gracia-Lor, N.I. Rousis, E. Zuccato, Sci. Total Environ., 609 (2017) 1582.

2. S.N. Gummadi, B. Bhavya, N. Ashok, Appl. Microbiol. Biotechnol., 93 (2012) 545.

3. Institute of Medicine (US) Committee on Military Nutrition Research. Caffeine for the Sustainment of Mental Task Performance: Formulations for Military Operations. National Academies Press (US), Washington 2001.

4. P. Nawrot, S. Jordan, J. Eastwood, J. Rotstein, A. Hugenholtz, M. Feeley, Food Addit. Contam., 20(1) (2003) 1.

5. R. Siwek, E. Witkowska-Banaszczak, M. Szamański, Farmacja Polska, 69 (2013) 541.

6. M. Zając, E. Pawełczyk, A. Jelińska, Chemia leków, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego, Poznań 2006.

7. J. Trevitt, K. Kawa, A. Jalali, C. Larsen, Pharmacol. Biochem. Behav., 94 (2009) 24.

8. D.S. Rui, J. Prediger, Alzheimers Dis., 20 (2010) 205.

9. B.M. Ku, Y.K. Lee, J.Y. Jeong, Mol. Cells., 31 (2011) 275.

10. Y. Oda, M. Hidaka, A. Suzuki, Biol. Pharm. Bull., 40 (2017) 2005.

11. H. Bojarowicz, M. Przygoda, Kofeina. Probl. Hig. Epidemiol., 93 (2012) 14.

12. J.V. Higdon, B. Frei, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 46 (2006) 101.

13. P. Nawrot, S. Jordan, J. Eastwood, Food Addit. Contam., 20 (2003) 1.

14. F. Burdan, Pol. Merkuriusz Lek., 9 (2000) 726.

15. L.M. Grosso, M. B. Bracken, Ann. Epidemiol., 15 (2005) 460.

16. R. Huxley, C.M. Lee, F. Barzi, Arch Intern Med., 169 (2009) 2053.

17. S.N. Bhupathiraju, J.E. Manson, Diabetologia, 57 (2014) 1346.

18. B. Sanlier, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 59 (2019) 336.

19. D. Molnar, K. Torok, E. Erhardt, Int. J. Obes., 24 (2000) 1573.

20. R. Thakuria, B. Sarma, Crystals, 8 (2018) 1.

21. I. Budziak, M. Arczewska, D.M. Kamiński, Molecules, 24 (2019) 1.

22. Z. Zdrojewicz, K. Grześkowiak, M. Łukasiewicz, Med. Rodz., 19 (2016) 138.

- 23. A. Samoggia, B. Riedel, Nutrients, 11 (2019) 653.
- 24. D. Wikoff, B.T. Welsh, R. Henderson, Food Chem. Toxicol., 109 (2017) 585.

ZASTOSOWANIE HPLC Z DETEKCJĄ METODĄ SPEKTROSKOPII UV DO ANALIZY NOWYCH POCHODNYCH DIBENZOAZEPINY O DZIAŁANIU PRZECIWPADACZKOWYM

B. PAW¹, Ł. CIRA¹, A. SKRZYPEK², J. DOMAŃSKA³, J. MATYSIAK², ¹Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, Ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin, ²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, Ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, ³Wydział Agrobioinżynierii, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin.

Abstrakt: Opracowano i poddano walidacji metodę HPLC z detekcją spektrofotometryczną do jednoczesnego oznaczania nowych pochodnych dibenzoazepiny o działaniu przeciwpadaczkowym - eslikarbazepiny i okskarbazepiny. Analizę prowadzono na kolumnie Kinetex C18, 2,6 μm przy użyciu fazy ruchomej acetonitryl-woda (29:71, v/v) z dodatkiem 0,01 ml kwasu octowego. Jako wzorzec wewnSętrzny zastosowano fenytoinę. Oceniono precyzję, dokładność, specyficzność, elastyczność (wrażliwość) metody oraz wyznaczono granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) analitów.

Wprowadzenie: Epilepsja jest powszechną chorobą neurologiczną dotykającą około 50 milionów ludzi na całym świecie [1]. Powstaje w wyniku zaburzenia prawidłowej czynności bioelektrycznej mózgu, co objawia się pod postacia napadu. Celem terapii jest ograniczenie liczby i częstotliwości napadów. Ponad połowa pacjentów uzyskuje kontrolę napadów przy stosowaniu standardowych leków przeciwpadaczkowych. U około 30% pacientów leczenie kończv sie niepowodzeniem. Skłania to do prowadzenia badań nad projektowaniem i testowaniem nowych związków o odmiennych mechanizmach działania, lepszej skuteczności i większym bezpieczeństwie, badź nad modyfikacją leków już istniejących [2,3]. Nowe leki są nadzieją dla chorych z padączka lekooporną. poczatkiem XXI wieku do leczenia epilepsji wprowadzono Ζ leki przeciwpadaczkowe trzeciej generacji m. in. eslikarbazepine - pochodna dibenzoazepiny [4]. Dibenzoazepina jest związkiem chemicznym z dwoma skondensowanymi pierścieniami benzenowymi z pierścieniem azepiny. Dibenzoazepiny o działaniu przeciwpadaczkowym reprezentowane są przez karbamazepinę (I generacja), okskarbazepinę (II generacja) oraz eslikarbazepinę (III generacja).

Eslikarbazepinę zatwierdzono do leczenia padaczki częściowej z/lub bez wtórnego uogólnienia u dorosłych. Octan eslikarbazepiny (ESL) został opracowany jako jedna z odmian karbamazepiny (CBZ) i okskarbazepiny (OXC). Modyfikacja struktury molekularnej ma na celu uniknięcie tworzenia się toksycznych metabolitów epoksydowych i zwiększenie bezpieczeństwa oraz skuteczności leku [4]. Mechanizm działania eslikarbazepiny polega na blokadzie kanałów sodowych zależnych od potencjału (VGSC). Absorpcja ESL z przewodu pokarmowego po podaniu doustnym wynosi około 90%. Lek szybko przekształcany jest do głównego aktywnego metabolitu - S-likarbazepiny (95%), a około 5% stanowią produkty metaboliczne R-likarbazepina oraz okskarbazepina. Stopień wiązania z białkami jest stosunkowo niski (<40%) niezależnie od stężenia. Stężenie maksymalne eslikarbazepina osiąga 1-4 godziny po podaniu doustnym pojedynczej dawki. Czas półtrwania wynosi 8-17 h po podaniu pojedynczej dawki lub 20-24 h po podaniu dawek wielokrotnych. Farmakokinetyka w całym zakresie dawek ESL 400-2400 mg/dzień jest liniowa [4,5].

Okskarbazepina jest stosowana jako lek pierwszego rzutu w monoi politerapii w leczeniu uogólnionych napadów toniczno-klonicznych oraz napadów częściowych z/lub bez wtórnego uogólnienia, zarówno u dorosłych jak i u dzieci [6]. Jest prolekiem, jej biotransformacja przebiega z wytworzeniem farmakologicznie aktywnego metabolitu 10-hydroksy-10,11-dihydrokarbamazepiny (MHD), który wykazuje działanie przeciwdrgawkowe. Mechanizm działania polega głównie na blokowaniu wrażliwych na napięcie kanałów sodowych w mózgu, wywiera ona także wpływ na kanały potasowe i wapniowe [7-9]. Po podaniu doustnym okskarbazepina jest szybko i prawie całkowicie wchłaniana z przewodu pokarmowego, osiągając maksymalne stężenie we krwi po 1-2 godzinach. Jej biodostępność jest bardzo duża (95-100%), a pokarm nie ma wpływu na wchłanianie. Biologiczny okres półtrwania $T_{0,5}$ wynosi 3-5 h. Metabolizm zachodzi głównie w wątrobie, a eliminacja przez nerki [7,10].

Kiedy na rynku medycznym pojawiają się nowe leki (rys.1), rodzi się również potrzeba opracowania czułych i dokładnych metod ich analizy umożliwiających kontrolę jakości preparatów farmaceutycznych oraz oznaczanie i monitorowanie substancji czynnej i jej metabolitów w różnych matrycach biologicznych.



Rys.1. Budowa chemiczna analizowanych pochodnych dibenzoazepiny.

Część eksperymentalna: Badania wykonano stosując chromatograf cieczowy moduł separacyjny (Waters e2695 Alliance) - zaopatrzony w autosampler, z detektorem PDA (Waters 2998), termostatem i kolumną Kinetex C18, 2,6 μm o wymiarach 100x2,1 mm. Zestaw sterowany komputerem DELL za pomocą programu Empower 2. Przeprowadzono optymalizację parametrów rozdzielenia, badanie liniowości metody z użyciem roztworów kalibracyjnych eslikarbazepiny i okskarbazepiny, analizę rozkładu reszt. Wyznaczono precyzję, dokładność, specyficzność, elastyczność (wrażliwość) metody oraz granice wykrywalności i oznaczalności analitów. Wyniki: warunki jednoczesnego Opracowano oznaczania pochodnych dibenzoazepiny III i II generacii o działaniu przeciwpadaczkowym - octanu eslikarbazepiny oraz okskarbazepiny metoda HPLC-UV, stosujac po raz pierwszy do analizy tych związków kolumne Kinetex w technologii core-shell, posiadająca ziarno o średnicy 2,6 µm, które nie jest całkowicie porowate. Technologia ta pozwala osiagnać sprawność UHPLC (ultra wysokosprawnej chromatografii cieczowej) na każdym aparacie HPLC i umożliwia w łatwy sposób dokonywanie transferu metod. Oznaczenie przeprowadzono w układzie: kolumna Kinetex C18. 2,6 µm termostatowana w temperaturze 22 °C jako faza stacjonarna, mieszanina acetonitryl-woda (29:71, v/v) z dodatkiem 0.01 ml kwasu octowego płynaca z szybkością 0,2 ml/min jako faza ruchoma, oraz detektor PDA (Photodiode Array) działający przy długości fali 212 nm. Jako wzorzec wewnetrzny zastosowano fenytoinę. W przedstawionych warunkach uzyskano optymalne rozdzielenie analitów i wzorca wewnętrznego. Czasy retencji octanu eslikarbazepiny, okskarbazepiny oraz fenytoiny wynosiły kolejno: 5,54 min, 3,91 min oraz 7,30 min. Substancie, w przedstawionych wyżej warunkach analitycznych, charakteryzowały się dobrą rozdzielczością do linii podstawowej i z linią podstawy pomiędzy pikami oraz były dobrze oddzielone od piku rozpuszczalnika. Wartości rozdzielczości okskarbazepina – eslikarbazepina oraz eslikarbazepina - fenytoina były wieksze od 4,4. Współczynnik symetrii piku przyjmował wartości: 1,26 dla okskarbazepiny, 1,13 dla octanu eslikarbazepiny oraz 1,02 dla fenytoiny. W dostepnych w literaturze metodach HPLC do oznaczania eslikarbazepiny w substancji [11] i postaciach leku [12-15] autorzy nie stosowali wzorca wewnetrznego. Zastosowanie wzorca wewnetrznego (fenytoina) w opracowanym postepowaniu chromatograficznym pozwala na uniezależnienie otrzymywanych wyników od wahań ilości dozowanej próbki. Ponadto, przy wykorzystaniu opracowanej metody do analizy leku i metabolitu w matrycach biologicznych, zastosowanie wzorca wewnętrznego korvguie straty analitów związane z przygotowaniem próbki (izolacia. wzbogacanie). Metoda była liniowa w zakresie steżeń od 0.05 ug/ml do 3.0 ug/ml dla eslikarbazepiny (ESL) oraz 0,02 µg/ml do 1,2 µg/ml dla okskarbazepiny (OXC). Wartości współczynników korelacji wynosiły 0,9998 dla eslikarbazepiny oraz 0.9999 dla okskarbazepiny. Krzywe kalibracyjne opisano równaniami regresji: ESL $y = 0,651256 (\pm 0,005945) x - 0,02721 (\pm 0,010029),$

OXC y = 0,699675 (±0,003290) x - 0,003332 (±0,002221).

Analiza reszt pod względem normalności wykazała, że rozkłady danych nie odbiegają od założonego rozkładu normalnego. Potwierdza to, zastosowany do oceny normalności reszt, test Shapiro-Wilka. Wartości prawdopodobieństwa testowego p (0,48498 dla ESL i 0,82339 dla OXC) są znacznie większe od przyjętej wartości 0,05; stąd nie ma podstaw do odrzucenia założenia normalności reszt.

Precyzja dniowa wyraża się wartościami współczynnika zmienności od 0,04 do 0,57% dla ESL (n=4) oraz od 0,61 do 0,88% dla OXC (n=4). Dobrą precyzję systemu potwierdzają niskie wartości Wz dla precyzji międzydniowej od 0,16% dla najwyższego do 2,55% dla najniższego stężenia ESL (n=4) oraz od 1,01% dla najwyższego do 2,99% dla najniższego stężenia OXC. Niskie wartości Wz dla czasów retencji analitów dopełniają obraz dobrej precyzji systemu HPLC: precyzja dniowa przedstawia się wartościami 0,11% dla ESL i 0,10% dla OXC (n=12) natomiast precyzja międzydniowa 0,76% dla ESL i 0,68 % dla OXC (n=12).

Dokładność metody HPLC-UV, wyrażona jako procent odzysku eslikarbazepiny z mieszanin modelowych, wynosi od 98,02 \pm 0,6803%, Wz=0,69% do 103,28 \pm 0,8781%, Wz=0,85%; n=5. Średnia wartość odzysku z mieszanin modelowych wynosi 100,87 \pm 2,3347%, Wz=2,31%; n=15.

Sprawdzono specyficzność metody i ustalono, że w jednoczesnej analizie ilościowej eslikarbazepiny i okskarbazepiny wobec fenytoiny jako wzorca wewnętrznego nie przeszkadzają: lewetiracetam, acetazolamid, etosuksymid, moklobemid, felbamat, rufinamid, zonisamid, fenobarbital, nitrazepam oraz tiagabina. Chromatogram rozdzielonych leków w opracowanych warunkach chromatograficznych przedstawia rys.2.





Badając wrażliwość (elastyczność) metody, określono wpływ niewielkich, celowych zmian warunków analitycznych na wartości uzyskanych pól powierzchni pików, a w konsekwencji na steżenie analitów w badanej próbie. Modyfikacji podlegała zawartość acetonitrylu i kwasu octowego w fazie ruchomej, długość fali detektora PDA oraz szybkość przepływu eluentu. Zmiana steżenia acetonitrylu w eluencie nie wpłyneła istotnie na wartości pól powierzchni analitów. Współczynnik zmienności dla trzech średnich pól powierzchni uzyskanych z 12 nastrzyków (po 4 nastrzyki dla każdego z trzech eluentów) wynosił 3,88% dla okskarbazepiny, 0,44% dla eslikarbazepiny i 1,58% dla fenytoiny. W przypadku pięciu średnich pól powierzchni analitów, uzyskanych przy zmianie szybkości przepływu fazy ruchomej $o \pm 10\%$ w stosunku do warunków analizy, współczynnik zmienności wynosił dla okskarbazepiny 5,95%, dla eslikarbazepiny 5,81%, a dla fenytoiny 6,54%. Niewielka zmiana zawartości kwasu octowego w fazie ruchomej w zakresie 0,005 ml/100 ml do 0.015 ml/100 ml nie wpływa istotnie na wielkość pól powierzchni analitów, o czym świadczą niskie wartości współczynników zmienności: 1,03% dla okskarbazepiny, 1,55% dla eslikarbazepiny i 1,06% dla fenytoiny. W przypadku zmiany długości fali detektora PDA w zakresie 210-214 nm czasy retencji badanych związków nie ulegały zmianie, a współczynnik zmienności dla trzech średnich pól powierzchni pików był równy 3,07% dla okskarbazepiny, 9,94% dla eslikarbazepiny i 9,77% dla fenytoiny.

Wyznaczone granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) eslikarbazepiny i okskarbazepiny wynoszą: LOD 0,0082 μ g/ml dla ESL i 0,0044 μ g/ml dla OXC oraz LOQ 0,0248 μ g/ml dla ESL i 0,0135 μ g/ml dla OXC. LOD i LOQ dla ESL w opracowanej w niniejszej pracy metodzie są niższe niż wartości granic wykrywalności i oznaczalności spotykane w literaturze. Saji i wsp. [11] oznaczyli octan eslikarbazepiny z wartością LOD=0,02 μ g/ml oraz LOQ=0,06 μ g/ml.

Wnioski: Opracowana metoda HPLC-UV jednoczesnego oznaczania octanu eslikarbazepiny i okskarbazepiny wobec fenytoiny jako wzorca wewnętrznego charakteryzuje się selektywnością, dużą czułością, dobrą precyzją i zapewnia wysoki odzysk analitu. Zaletami metody, stosującej kolumnę z wypełnieniem o średnicy ziarna 2,6 µm, które nie jest całkowicie porowate, są również krótki czas analizy, oszczędność zużycia odczynników i eliminacja ich szkodliwego wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko oraz możliwość oznaczania eslikarbazepiny i jej metabolitu jednocześnie z innymi lekami przeciwpadaczkowymi np. przy stosowaniu politerapii.

Literatura:

1. L.J. Stephen, M.J. Brodie, CNS Drugs, 29 (2011) 89.

2. A.P. Anovadiya, J. Sanmukhani, C.B. Tripathi, J. Pharmacother., 3 (2012) 112.

3. A. Wahab, Pharmaceuticals, 3 (2010) 2090.

4. M. Banach, K.K. Borowicz, S.J. Czuczwar, Expert Opin. Drug Metab. Toxicol., 11 (2015) 639.

5. M. Bialer, S.I. Johannessen , R.H. Levy, E. Perucca, T. Tomson, H.S. White, Epilepsy Res., 83 (2009) 1.

6. M. Mazza, G. Della Marca, M. Di Nicola, G. Martinotti, G. Pozzi, L. Janiri, P. Bria, S. Mazza, Epilepsy and Behav., 10 (2007) 397.

7. B.J. Steinhoff, Expert Rev. Clin. Pharmacol., 2 (2009) 155.

A. Fortuna, J. Sousa, G. Alves, A. Falcão, P. Soares-da-Silva, Anal. Bioanal. Chem., 397 (2010) 1605.
 A. Grabowska-Grzyb, Terapia, 1 (2006) 31.

10. M. Bialer, S.I. Johannessen, H.J. Kupferberg, R.H. Levy, E.Perucca, T. Tomson, Epilepsy Res., 73 (2007) 1.

11. T. Saji, A. Bharti, P.K. Maddhesia, S. Shandilya, A. Agarwal, S. Biswas, V. Bhansal, A.K. Gupta, P.K. Tewari, C.S. Mathela, J. Pharm. Biomed. Anal., 61 (2012) 165.

12. S. Thacker, D. Patel, G.L. Seth, S.D. Bihani, Int. J. Adv. Res. Pharm. Bio. Sci., 1 (2012) 84.

13. S.P. Kumar, S.C. Dinda, Int. Res. J. Pharm., 4 (2013) 178.

14. M. Singh, L. Kumar, P. Arora, S.C. Mathur, P.K. Saini, R.M. Singh, G.N. Singh, Indian J. Pharm. Sci., 75 (2013) 736.

15. M. Srinivas, N.R. Avupati, S. Sait, K. Mukkanti, J. Liq. Chromatogr. & Rel. Tech., 35 (2012) 1550.

SPEKTROFOTOMETRIA UV-VIS W BADANIACH ZAWARTOŚCI CHLOROFILU W EKSTRAKTACH WYBRANYCH ZIÓŁ

A. SKRZYPEK, A. CIOŁEK, R. CZECZKO, P. MUSZYŃSKI, J. MATYSIAK, ¹Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, Ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin.

Abstrakt: Zioła były stosowane przez ludzi od czasów starożytnych w celu aromatyzacji potraw, do konserwacji żywności, a także leczniczo. Szerokie spektrum obecnych w nich związków aktywnych biologicznie odpowiada za ich bogaty aromat i szereg właściwości prozdrowotnych. Istotnym elementem dietetycznym są zawarte w nich barwniki, w tym różne rodzaje chlorofili. Najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie to *chlorofil a* i *chlorofil b* występujące u wszystkich roślin przeprowadzających fotosyntezę. *Chlorofile c* i *d* występują jedynie u części glonów.

Wprowadzenie: Szerokie spektrum zwiazków bioaktywnych, W tym przeciwutleniaczy, występujących w roślinach przyprawowych sprawia, że odgrywaja one istotna role w dobie chorób cywilizacyjnych. Ich bogaty aromat pozwala znacznie ograniczyć w codziennej diecie ilość stosowanego tłuszczu i soli kuchennej. Surowce zielne wspomagają funkcje fizjologiczne organizmu i znajdują zastosowanie lecznicze w schorzeniach układu pokarmowego, w profilaktyce chorób układu oddechowego, a także układu krążenia. Zioła mogą również wspomagać odporność organizmu. Udowodnione jest ich działanie przeciwbakteryjne czy przeciwgrzybicze [1]. Za biologiczną aktywność ziół obok takich składników aktywnych jak polifenole (główna grupa związków odpowiedzialnych za właściwości antyoksydacyjne), składniki olejków eterycznych (o właściwościach przeciwmikrobowch), czy kwas askorbinowy odpowiada powszechnie występujący w roślinach chlorofil [2]. Chlorofile stanowią istotny element dietetyczny mający działanie chemoprewencyjne, obejmujące antygenotoksyczność, wyłapywanie mutagenów, immunomodulacje oraz indukcje apoptotycznych zdarzeń w liniach komórek rakowych [3]. Jak pokazują badania przeprowadzane zarówno na zwierzętach jak i ludziach, moga one wiązać w molekularne kompleksy związki kancerogenne spożywane wraz z pożywieniem, zmniejszając ich biodostepność, utrudniając wchłanianie. W ten sposób zapobiegają np. szkodliwemu wpływowi aflatoksyn (przy ich niskich stężeniach), jak również karcenogennej aktywności hemu, zmniejszając prawdopodobieństwo raka jelita grubego [4,5]. Jak zaobserwowali Vaňková i in. [6] w badaniach in vitro nad ludzkimi komórkami raka trzustki spośród badanych chlorofili i ich pochodnych chlorofil a wykazywał najsilniejsze działanie antyproliferacyjne. Niemniej, wszystkie badane przez nich formy chlorofilu, szczególnie jego rozpuszczalna a tym samym bardziej biodostępna pochodna chlorofilina, wygaszały wolne rodniki nadtlenkowe oraz hamowały produkcję reaktywnych form tlenu (ROS) w mitochondriach komórek rakowych, czemu towarzyszyło zwiększenie ilości zredukowanej postaci glutationu, zabezpieczającego komórki przed stresem oksydacyjnym. Natomiast w badaniach *in vivo* u bezgrasicznych myszy po ksenotransplantacji ludzkich komórek nowotworowych trzustki badacze stwierdzili, że terapia w postaci doustnych dawek chlorofilu a spowodowała znaczne zmniejszenie się wytworzonych guzów trzustki w stosunku do grupy kontrolnej [6].

Metaloporfiryny, a wśród nich chlorofile stanowią również obiecującą grupę związków, które mogłyby znaleźć zastosowanie w przeciwbakteryjnej terapii fotodynamicznej. Chlorofil w wyniku naświetlania ma przeciwbakteryjne właściwości w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, natomiast otrzymywana z niego chlorofilina w obecności światła wykazuje taką aktywność również w przypadku bakterii Gram-ujemnych. Bakterie Gram-dodatnie mogą być przez nią w znacznym stopniu inaktywowane także w ciemności. Chlorofilina znajduje zastosowanie jako barwnik spożywczy (E140), a naświetlanie produktów zawierających ten barwnik może być sposobem odkażania żywności [7,8]. Chlorofile dzięki działaniu przeciwzapalnemu mogą być wykorzystywane w leczeniu chronicznego zapalenia trzustki [9]. Stanowią również naturalny dezodorant hamując wzrost bakterii odpowiedzialnych za przykry zapach z ust [10]. Jako składnik maści znajdują zastosowanie w leczeniu wspomagającym trudno gojących się ran i przewlekłych wrzodów skórnych [11].

Chlorofile naiważnieiszvmi barwnikami sa (fotoreceptorami) zaangażowanymi w proces fotosyntezy. Znanych jest kilka rodzajów chlorofili: a, b, c, d i f. Organizmy przeprowadzające fotosyntezę różnią się zarówno liczbą odmian barwników chlorofilowych jak i ich zawartościami. Najbardziej powszechnym jest chlorofil a, który występuje w roślinach fotosyntetyzujących, algach i sinicach. Na ogół chlorofilowi a towarzyszy chlorofil b, znajdujący się w roślinach, zielonych glonach i w niektórych rodzajach sinic. W roślinach wyższych ilości chlorofilu b są 3-krotnie mniejsze niż chlorofilu a [12,13]. Pozostałe typy chlorofilów sa rzadziej spotykane: chlorofil c występuje w glonach a chlorofile d i f – w sinicach [14-16]. Czasteczka chlorofilu zbudowana jest z czterech pierścieni pirolowych oraz jednego pierścienia karbocyklicznego połączonych w płaską strukturę makrocykliczną zawierająca 20 atomów C i cztery atomy N. Wiazania podwójne grup metinowych łączą pierścienie pirolowe i zapewniają sztywność makrocyklu. Układ czterech pierścieni pirolowych zwiazanych wiazaniami podwójnymi jest cecha budowy porfiryn i ma charakter aromatyczny. Budowa układu tetrapirolowego w cząsteczkach większości chlorofili różni się od jego struktury w porfirynach brakiem wiazania podwójnego miedzy C_{17} a C_{18} pierścienia pirolowego. W zwiazku z tym chlorofile (poza c) są pochodnymi porfiryny, które określa się jako chloryny. Wewnątrz układu tetrapirolowego znajduje się jon magnezu, który jest kowalencyjnie i koordynacyjnie związany z atomami azotu pierścieni pirolowych [14,17,18]. Składnikiem cząsteczek większości chlorofili (z wyjątkiem c) jest także nienasycony długołańcuchowy alkohol - fitol. Związek ten jest związany estrowo z resztą kwasu propanowego, która łączy się z jednym z pierścieni pirolowych. Cząsteczki chlorofili a, b, d i f charakteryzują się niewielkimi różnicami w budowie, które wynikają z różnego rodzaju podstawników przyłączonych do układu tetrapirolowego (rys.1). Od struktury tych odmian w większym stopniu różni się budowa cząsteczki chlorofilu c, która ma w jednym z pierścieni pirolowych o jedno wiązanie podwójne więcej, a zamiast reszty kwasu propanowego i fitolu zawiera kwas propenowy [13-15,19,20]. Podstawowe elementy budowy czasteczek chlorofili

pełnią różne funkcje. Kation magnezu zapewnia optymalnie długi czas życia stanu wzbudzonego po absorpcji promieniowania przez cząsteczkę chlorofilu. Jon ten odpowiada także za agregację barwnika ułatwiającą transfer energii wzbudzenia. Ponadto obecność Mg²⁺ o małej masie we wnęce makrocyklu zmniejsza prawdopodobieństwo przejść interkombinacyjnych a tym samym powstawanie silnego utleniacza jakim jest tlen singletowy. Z kolei hydrofobowa reszta fitolu umożliwia wbudowanie się chlorofilu w błonę białkowo-lipidową tylakoidu. Fitol wpływa również na agregację oraz zachowanie właściwej odległości i wzajemną orientację cząsteczek barwnika. Uważa się, że składnik ten nie ma wpływu na właściwości absorpcyjne chlorofili. Natomiast zdolność chlorofili do pochłaniania promieniowania świetlnego wynika z obecności w ich cząsteczkach sprzężonego układu wiązań podwójnych pierścieni pirolowych i grup metinowych [13,14,17,18].



Rys. 1. Struktura chlorofili a) i fitolu b) (na podstawie [14,15,21] zmodyfikowane).

Chlorofile wykazują dwa pasma absorpcyjne: fioletowo-niebieskie (zakres 400-500 nm) i pomarańczowo-czerwone (zakres 600-700 nm) [22]. Za absorpcję w pierwszym z obszarów długości fali odpowiada układ tetrapirolowy i grupy metinowe. Natomiast obecność w makrocyklu pierścienia karbocyklicznego zwiększa intensywność absorpcji w zakresie widzialnym a także powoduje przesunięcia maksimów pasm absorpcyjnych w kierunku fal dłuższych. W widmach absorpcyjnych chlorofili a i b obserwuje się różnice związane z przesunięciem maksimów pasm absorpcji oraz zmiany w intensywności mierzonych sygnałów. Zróżnicowanie własności spektralnych jest wyraźniej widoczne w kształcie widm pozostałych chlorofili. Chlorofil c słabo absorbuje światło czerwone, co jest spowodowane obecnością wiązania podwójnego między C_{17} a C_{18} pierścienia pirolowego. Chlorofil d pochłania silniej promieniowanie o długości fali

odpowiadającej barwie czerwonej niż niebieskiej, zaś chlorofil f wykazuje głównie absorpcie w bliskiej podczerwieni [14,16-18]. Kompleksy chlorofili oraz innych barwników z białkami katalizuja reakcje świetlne fotosyntezy. W roślinach eukariotycznych kompleksy fotosyntetyczne znajduja się w błonach tylakojdów chloroplastowych i są ich dwa typy: fotosystem I (PS I) oraz II (PS II), natomiast Prokariota maja tylko fotosystem PS II [20,23]. Główne elementy budowy fotoukładu tj. centrum reakcji (miejsce fotoindukcyjnego rozdziału ładunku) oraz anteny wewnętrzne i zewnętrzne (zwane także kompleksami zbierającymi światło, LHC) stanowia połaczenia barwnika z białkami. Anteny wewnetrzne sa sprzeżone z centrum fotosyntetycznym fotoukładów. Natomiast anteny zewnętrzne znajdują się poza rdzeniem fotoukładów i mogą się poruszać w błonie tylakoidów [19]. Pigmentem w centrum reakcji obu fotoukładów sa czasteczki chlorofilu a, ale wykazujące różną zdolność do absorpcji kwantów światła w PS I i PS II. Wynika to z odmiennego otoczenia białkowo-lipidowego centrum reakcji w PS I w porównaniu do PS II. Dla barwnika w centrum reakcji PS I (oznaczanego symbolem P₇₀₀) maksimum absorpcji występuje przy długości fali 700 nm. Natomiast chlorofil a w centrum reakcji PS II (P₆₈₀) wykazuje maksimum absorpcji przy długości fali 680 nm. W antenach wewnetrznych występuja czasteczki chlorofilu a, natomiast w skład anten zewnetrznych wchodza różne formy chlorofilu a i chlorofil b (w obu fotoukładach) oraz ksantofile (PS II) i karoteny (PS I). Obecność w antenach barwników o różnych zdolnościach absorpcyjnych zwiększa intensywność procesu fotosyntezy [19,24-26]. Barwniki anten peryferyjnych wychwytują energię świetlną i przekazuja między soba na drodze rezonansu lub wymiany ekscytonowej. Jedynie część energii zaabsorbowanej przez karotenoidy jest przekazywana do chlorofili antenowych. Natomiast transfer energii pomiędzy cząsteczkami chlorofili zachodzi prawie ze 100% wydajnościa. Energia wzbudzenia z anten zewnętrznych poprzez chlorofile anten wewnętrznych trafia do centrum reakcji PS II. Większość przeniesionei w ten sposób energii jest wykorzystywana w procesach fotochemicznych, zaś jej nadmiar ulega rozproszeniu w postaci ciepła lub fluorescencji [13,24,25,27]. W stanie podstawowym potencjał redoks barwnika P₆₈₀ fotosystemu PS II wynosi +0,55V. W wyniku absorpcji promieniowania barwnik P_{680} przyjmuje stan wzbudzony i uzyskuje silne własności redukcyjne (-0.8V). Dzięki tym właściwościom elektron wzbudzonego P^{*}₆₈₀ może być łatwo oddany pierwotnemu akceptorowi elektronu (feofityna) o potencjale -0,6V. W ten sposób energia dostarczona z anten do PS II zamienia się w energie potencjału redoks [24, 28]. Od tego etapu migracja elektronu na kolejne akceptory zachodzi już bez udziału energii świetlnej i zgodnie ze wzrostem potencjału oksydoredukcyjnego. Feofityna po przyjęciu elektronu ulega redukcji, zaś P_{680}^* przechodzi w silny utleniacz P_{680}^+ (+1,23V), zdolny do rozkładu wody (+0,82V) [24,25,28]. W kolejnym etapie reakcji dodatnio naładowany P680 (fotouleniony) ulega redukcji elektronem pochodzącym z utleniania wody, jednocześnie pierwotny akceptor utlenia się przekazując elektron na plastochinon (QA), znajdujący się w części rdzeniowej PS II. Następnie elektron jest przenoszony z Q_A, przy udziale niehemowego Fe, na plastochinon Q_B. Szybki transport elektronu przez feofitynę i plastochinony zapobiega rekombinacji ładunków i rozproszeniu energii [19,25,28]. Dwie następujące po sobie absorpcje promieniowania są źródłem dwu elektronów potrzebnych do redukcji plastochinonu Q_B. Zredukowany Q_B po pobraniu dwóch protonów ze stromy przechodzi

w plastochinol, który odłacza sie od PS II i dyfunduje wewnatrz błony tylakoidu w kierunku kompleksu cytochromów (cyt $b_6 f$) [25,28]. Elektron z kompleksu cyt $b_6 f$ jest przejmowany przez utleniona plastocyjanine (białko zawierające miedź), która nastepnie przemieszcza się we wnetrzu tylakojdu w strone fotosystemu PS I. W czasie przepływu między PS II a PS I elektron traci część energii, która wzmaga pobieranie jonów H⁺ przez kompleks białkowy cyt b_{cf} ze stromy chloroplastu do wnętrza tylakoidu. Efektem tego procesu jest powstanie różnicy stężeń jonów H⁺ i ich ładunku po obu stronach membrany tylakoidu. Wytworzony gradient protonowy powoduje ruch jonów H⁺ z powrotem do stromy za pośrednictwem enzymu syntazy ATP, częściowo wbudowanej w błonę. Podczas przepływu kationów H⁺ przez ATP-azę uwalniana jest energia, która umożliwia przyłączenie reszty fosforanowej do ADP i powstanie w ten sposób ATP [24,25,28,29]. Elektron dostarczony przez plastocyjanine do centrum reakcji PS I powoduje redukcje rodnika P_{700}^+ , który został utworzony w poprzednim cyklu reakcji świetlnej fotosyntezy. Energia przekazana z anten do centrum reakcji fotosystemu PS I wzbudza barwnik P₇₀₀, który z kolei utlenia się przez oddanie elektronu pierwotnemu akceptorowi elektronu (chlorofil A₀). Następnie elektron jest przenoszony na wtórny akceptor A₁ (para filochinonów) oraz na kolejne przenośniki redoks w obrebie PS I, zaś utleniony P_{700}^{+} ponownie ulega redukcji elektronem przekazanym z fotoukładu PS II. Z fotosystemu PS I elektron jest pobierany przez ferredoksynę (FD), która przemieszcza się w obszarze zewnętrznym tylakoidu. Za pośrednictwem FD elektron jest przenoszony do enzymu reduktazy NADP⁺, który także porusza się po zewnętrznej stronie błony tylakoidu. Enzym ten przeprowadza proces syntezy NADPH [19,24-28].

Chlorofile należa trwałych do najmniej barwników roślinnych. Charakterystyczną zieloną barwę zachowują tylko w żywych nieuszkodzonych tkankach. Szybkość i charakter zmian zachodzących podczas składowania i przetwarzania surowców zależy od temperatury i kwasowości środowiska jak również dostepności tlen, obecność metali czy enzymów (chlorofilaza. lipooksygenaza). Naruszenie struktury tkankowej oraz zabiegi technologiczne w tym szczególnie suszenie powodują przemianę chlorofili w feofitynę gdzie atom magnezu zastapiony jest dwoma atomami wodoru [30]. Najbardziej podatny na degradacje jest chlorofil a i to on przede wszystkim ulega przemianom w trakcie procesów technologicznych [31-33]. Utrwalanie roślin przyprawowych, prowadzące do zmian w strukturze i zawartości chlorofili powoduje zmniejszenie aktywności biologicznej tego barwnika. Takie procesy technologiczne jak sterylizacja, moczenie w solance, kiszenie, suszenie czy liofilizacja są najczęściej wykorzystywanymi metodami do utrwalania materiału roślinnego w przemyśle spożywczym. Suszenie jest jedną z najczęstszych metod konserwowania materiału roślinnego, proces ten umożliwia zatrzymanie w nim chlorofilu, który jest stosunkowo trwały w systemach o małej aktywności wody [2]. Jedną z najlepszych metod jest odwadnianie na drodze suszenia sublimacyjnego. Stosując tę metodę można zachować bardzo dobre parametry cech organoleptycznych, smaku, zapachu i barwy oraz naturalnego składu chemicznego roślin poddanych procesowi [34]. Suszenie na drodze sublimacji zalecane jest w odniesieniu do materiałów zawierających składniki antyoksydacyjne wrażliwe na ciepło, do których zaliczamy chlorofil. Wybór odpowiedniej metody odwadniania może zmniejszyć straty chlorofili. W swoich badaniach WitrowaRajchert [31] udowodniła, że degradacja pigmentów chlorofilowych zależy od rodzaju ziół oraz zastosowanej metody suszenia. Szczególnie chlorofil b wykazywał wyższa retencje w porównaniu z suszem konwekcyjnym i w stosunku do suszu sublimacvinego. Retencia chlorofilu a w suszu mikrofalowym jest również wyższa o kilka procent w porównaniu z konwekcją oraz liofilizacją. W przypadku niektórych ziół najkorzystniejsze staje się suszenie sublimacyjne. Podwyższanie temperatury procesu ma negatywny wpływ na zawartość barwników chlorofilowych suszenia sublimacyjnego. Przemiany barwników chlorofilowych podczas przebiegają szczególnie intensywnie w zakresie temperatur 40-70 °C. Również wzrost ciśnienia od 30 do 190 Pa przyczynia się do zwiększenia retencji chlorofilu a i b [35]. Susz uzyskiwany przy temperaturze 20-35 °C przejawia najwyższa zawartość chlorofilu a (około 90%). Obniżenie temperatury lub skrócenie czasu procesu ogranicza straty barwników chlorofilowych wywołanych degradacja termiczna, podczas której dochodzi do rozerwania kompleksu chlorofili z białkami. Istnieja doniesienia, że poddanie materiału roślinnego przed procesem suszenia blanszowaniu w pewnym stopniu zapobiega degradacii chlorofilu a i b [32]. Przechowując rośliny w zakresie temperatur od 4 do 25 °C nie obserwuje się znacznych strat chlorofilu nawet przy dłuższym okresie przechowywania, niezależnie od metody suszenia (na słońcu, w zaciemnionym pomieszczeniu czy w warunkach konwekcji naturalnej) [2,36]. Podczas przechowywania ziół i roślin zielnych z zastosowaniem niskich temperatur ich cenne składniki wydają się być dobrze chronione, jednak obróbka wstępna przed zamrożeniem (mycie, rozdrabnianie, blanszowanie), jak i długość przechowywania są źródłem częściowych strat składników takich jak chlorofil. Z doniesień literaturowych wynika, że mrożonki sporządzone z liści blanszowanych (całych i krojonych) zachowują istotnie więcej chlorofilu ogółem niż mrożonki z materiału uprzednio nieblanszowanego. Długość okresu przechowywania nie wpływa istotnie na straty barwnika [38]. Kolejną metodą jaką możemy zastosować w procesie utrwalania ziół jest moczenie w solance lub solenie, które ma na celu zapobieganie wypływania wody z komórek roślinnych (w procesie osmozy), co z kolei wpływa na zageszczenie wartościowych składników wewnatrz komórek jednocześnie zabezpieczając przed stratami.

Część eksperymentalna: W badaniach wykorzystano handlowe suszone zioła marki Kamis: kolendra, cząber, majeranek, oregano, bazylia, lubczyk, tymianek, rozmaryn i trawa cytrynowa kupione w lokalnym sklepie. Celem doświadczenia było porównanie zawartości chlorofilu a i chlorofilu b oraz wyznaczenie stosunku chlorofilu a do chlorofilu b w w/w materiale.

Materiał badawczy	ABSORBANCJA [wartość średnia]				
	długość fali 663 nm długość fali 663 nm				
Kolendra	0,4587	0,1773			
Cząber	0,5577	0,1978			
Majeranek	0,3672	0,2003			
Oregano	0,2228	0,1060			

Tabela 1. Wartości średniej absorbancji badanych ziół.

Bazylia	03430	0,1345
Lubczyk	0,3356	0,1236
Tymianek	0,2666	0,1047
Rozmaryn	0,3724	0,2487
Trawa cytrynowa	0,5834	0,2371

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości

Cząsteczki chlorofilu są połączeniami nietrwałymi, których rozpad podczas procesu ekstrakcji przyspiesza zarówno działanie światła, jak i tlenu. Dlatego przeprowadzając eksperyment dołożono wszelkiej staranności, aby badania i sam pomiar przeprowadzić bez dostępu światła. Zhomogenizowane naważki (0,5 g) badanego zioła przeniesiono do kolbki i ekstrahowano acetonem (10 ml) w obecności ultradźwięków przez 5 min. Ekstrakcję chlorofilu z każdego zioła wykonano trzykrotnie. Otrzymany roztwór przesączono i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej (50 ml). Badaną próbkę ponownie zalano acetonem (10 ml). Opisaną czynność powtórzono trzy razy. Uzyskany ekstrakt uzupełniono w kolbie acetonem do pojemności 50 ml i dokładnie wymieszano w celu wyrównania stężenia. Zmierzono absorbancję na spektrofotometrze Varian CaryBio50. Chlorofil a oznaczono przy długości fali 663 nm a chlorofil b przy długości fali 645 nm (próba zerowa – aceton). Wyniki uzyskanych średnich wartości absorbancji przedstawiono w Tabeli 1.

Wyniki: Zawartość chlorofili a i b w badanej próbie [mg/g s.m.] wyliczono ze wzorów zaproponowanych przez Porra i współ. [37] i przedstawiono w Tabeli 2. Stosunek ilościowy chlorofilu a do b wynosi najczęściej około 3:1. Jego zmienność zależy od światłolubności, siedliska i wieku roślin. Po dokonaniu wyliczeń stosunku stężeń chlorofilu a:b jego wartość w przybliżeniu również wynosiła około 3 dla lubczyku, tymianku, bazylii, kolendry i trawy cytrynowej. Najwyższą stwierdzono dla cząbru - 3,41. Zdecydowanie niższy stosunek zaobserwowano w przypadku majeranku, oregano i rozmarynu co może wynikać z warunków uprawy lub być to cechą odmianową.

Material badawazu	Zawartość chlor	Zawartość chlorofilu [mg/g s.m.]		
Wateriai Dauawezy	а	b	Stosuliek chiofoffil a . b	
Kolendra	0,5348	0,1913	2,79	
Cząber	0,6550	0,1919	3,41	
Majeranek	0,4125	0,2868	1,43	
Oregano	0,2544	0,1385	1,83	
Bazylia	0,3994	0,1474	2,70	
Lubczyk	0,3929	0,1252	3,13	
Tymianek	0,3104	0,1149	2,70	
Rozmaryn	0,4061	0,3952	1,02	
Trawa cytrynowa	0,6771	0,2699	2,50	

Tabela 2. Zawartość chlorofilu a i b oraz stosunek a:b badanych ziół.

Wnioski: Suszona trawa cytrynowa, cząber i rozmaryn charakteryzowały się największymi zawartościami chlorofilu. Stosunek chlorofili a i b w większości suszonych ziół był zbliżony do dolnej granicy stosunku tych pigmentów w surowych ziołach.

Literatura:

1. M. Bojanowska, Związki bioaktywne w roślinach zielarskich, TWN Libropolis, Lublin 2017.

2. M. Śledź, Kosmos, Problemy Nauk Biologicznych, 61 (2012) 319.

3. M.G. Ferruzzi, Nutrition Research, 27 (2007) 1.

4. P.A. Egner, PNAS, 98 (2001) 14601.

5. J. de Vogel, Carcinogenesis, 26 (2005) 387.

6. K.Vankova, Hindawi Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2018 (2018) 1.

7. M. Krüger, Microorganisms, 7 (2019) 59.

8. Z. Luksiene, Journal of Photochemistry and Photobioogy B., 105 (2011) 69.

9. A. Yoshida, Gastroenterologia Japonica, 15 (1980) 49.

10. A. Majbauddin, Yonago Acta Medica, 58 (2015) 129.

11. J.B. Cady, The American Journal of Surgery, 75 (1948) 562.

12. K. Strzałka, Fotosynteza i chemosynteza, w: J. Kopcewicz, S. Lewak (red.), Fizjologia roślin. PWN, Warszawa 2012.

13. M. Sulkiewicz, Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 65 (2016) 103.

14. W. Tokarek, Acta Mygenica, 10 (2016) 23.

15. https://pl.wikipedia.org/wiki/Chlorofile.

16. https://kopalniawiedzy.pl/chlorofil-fotosynteza-glony-sinice-cyjanobakterie-Min-Chen-University-of-Sydney,11153.

17. V. Pale, Improving the optical properties of chlorophyll aggregates with supramolecular design, Master's Thesis, Aalto University School of Electrical Engineering, Aalto, Finland 2011.

18. M. Rojkiewicz, Pochodne tetraaryloporfiryny o potencjalnym zastosowaniu w terapii fotodynamicznej - synteza i wybrane właściwości fizykochemiczne, Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice 2012.

19. K.B. Gieczewska, Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 64 (2015) 387.

20. Skrypt do ćwiczeń z fizjologii roślin, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2013.

21. R.D. Willows, Organic Letters, 15 (2013) 1588.

22. J. Pilarski, Prace Instytutu Elektrotechniki, 256 (2012) 223.

23.https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234382/izolacja_chlorofilu_z_wybranych_kultur roslinnych. pdf.

24. K. Kulka, Biochemia, Wydawnictwo ART, Olsztyn 1993-1994.

25. M. Garstka, Postępy Biologii Komórki, 34 (2007) 445.

26.https://pl.khanacademy.org/science/biology/photosynthesis-in-plants/the-light-dependent-reactions-of-photosynthesis/a/light-dependent-reactions.

27. M.H. Kalaji, Oddziaływanie abiotycznych czynników stresowych na fluorescencję chlorofilu w roślinach wybranych odmian jęczmienia Hordeum vulgare L. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2011.

28. J. Lamperski, Analiza termodynamiczna fotosyntetycznego procesu koncentracji i biokonwersji energii promieniowania słonecznego w energię chemiczną związków węgla, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2007.

29. T.J. Barankiewicz, Wiadomości Botaniczne, 23 (1978) 163.

30. R. Polak, Mot. Commision of Motorization and Energetics Agriculture, 16 (2014) 1.

31. D. Witrowa-Rajchert, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 1 (2009).

32. L.F. Di Cesare, Italian Journal of Food Science, 16 (2004) 23.

33. R. Polak, Acta Sci. Pol., Technica Agraria, 7 (2008) 1.

34. A.N. Yousif, Food Chemistry and Toxicology, 65 (2000) 6.

35. R. Polak, Chłodnictwo, 44 (2009).

36. O.O. Oladele, American Journal of Food Technology, 4 (2009) 2.

37. R.J. Porra, W.A. Thompson, P.E. Kriedemann, BBA, 975 (1989) 394.

38. B. Wójcik-Stopczyńska, ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 26 (2019) 1.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII XPS DO CHARAKTERYSTYKI STRESU OKSYDACYJNEGO W KOMÓRKACH *CANDIDA ALBICANS* PO DZIAŁANIU FRAKCJI PŁYNU CELOMATYCZNEGO *DENDROBAENA VENETA*

S. MIESZAWSKA¹, M.J. FIOŁKA¹, W. SOFIŃSKA-CHMIEL², K. LEWTAK³, M. KUŚMIERZ², J. WYDRYCH⁴, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Immunobiologii, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Biologii Komórki, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, ⁴Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Anatomii Funkcjonalnej i Cytobiologii, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzone badania miały na celu określenie mechanizmu działania frakcji płynu celomatycznego dżdżownicy *Dendrobaena veneta* na komórki *Candida albicans*. Do stwierdzenia obecności reaktywnych form tlenu w komórkach drożdżaka po inkubacji z frakcją zastosowano barwienie dwuoctanem 2',7'-dichlorofluorescyny (H₂DCF-DA). Na podstawie widma XPS przeanalizowano skład pierwiastkowy komórek poddanych inkubacji z frakcją aktywną oraz rodzaje wiązań tlenowych.

Wprowadzenie: Candida albicans jest oportunistycznym patogenem, stanowiącym jeden z najczęstszych czynników etiologicznych zakażeń na oddziałach intensywnej terapii. Jest to spowodowane osłabieniem układu odpornościowego chorego w wyniku przebytych operacji, przeszczepów czy przyjmowanych antybiotyków i immunosupresantów [1]. Właściwości drożdżaka, do których należy wytwarzanie biofilmu i zdolność do wzrostu na powierzchniach naturalnych i syntetycznych przyczyniaja się do sukcesu tego mikroorganizmu jako patogena [2]. Cieżki stan chorego jest niejednokrotnie przeciwwskazaniem do podawania konwencjonalnych antybiotyków ze wzgledu na ich liczne efekty uboczne. Jest to powodem poszukiwania alternatywnych leków przeciwgrzybiczych bezpiecznych dla organizmu pacjenta. Obiecującym źródłem preparatów wykazujących aktywność w stosunku do tego drożdżaka są dżdżownice [3,4]. Badania prowadzone nad wysokocząsteczkową frakcją płynu celomatycznego dźdżownicy z gatunku Dendrobaena veneta dowiodły, że frakcja wykazuje właściwości przeciwgrzybowe, a także przeciwnowotworowe[5-8]. Wywołuje ona deformację komórek, zaburzenia integralności ściany komórkowej, śmierć komórek poprzez apoptoze, nie wykazując przy tym działania cytotoksycznego w stosunku do prawidłowych fibroblastów człowieka [5].

Cześć eksperymentalna: Do otrzymania frakcji płynu celomatycznego wykorzystano z dźdżownice z gatunku Dendrobaena veneta. Płyn celomatyczny (CF) pozyskano metoda elektrycznej stymulacji pradem o napieciu 4.5 V w obecności 0.9% NaCl. Nastepnie CF odwirowano, przefiltrowano przez filtry Millipore 0,22 µm, inkubowano w temperaturze 70 °C w celu usuniecia działania cytotoksycznego, po czym dializowano w workach celulozowych o punkcie odciecia 12-14 kDa. Tak otrzymaną frakcję (AAF) liofilizowano i przechowywano w temperaturze -20 °C. Do określenia wymaganego stężenia białka w preparacie zastosowano odczynnik Bradford (Bio-Rad). Do badań wykorzystano szczep C. albicans namnożony na podłożu YPD w temperaturze 28 °C przez 24 godziny. AAF o końcowym stężeniu białka 25, 50 i 100 µg mL⁻¹ dodano do ubogiego podłoża YPD zawierającego zawiesine komórek grzybowych oraz siarczan streptomycyny w stężeniu 0,17 mg mL⁻¹. Końcowa objętość prób wyniosła 250 µl. Tak przygotowane hodowle inkubowano z wytrząsaniem przez 48 godzin w temperaturze 37 °C. W celu oceny poziomu reaktywnych form tlenu (ROS – ang. reactive oxygen species) w komórkach C. albicans po działaniu frakcji AAF (25 ug mL⁻¹, 50 µg mL⁻¹, 100 µg mL⁻¹) zastosowano barwienie dwuoctanem 2',7'dichlorofluorescyny (H2DCF-DA) [9-11]. Komórki C. albicans zarówno hodowli kontrolnej jak i poddane działaniu frakcji AAF zostały odwirowane (6000 g. 10 min) i przepłukane buforem PBS. Osad komórek inkubowano z H₂DCF-DA (20 µM) w ciemności przez 15 min w 37°C. Następnie komórki obserwowano przy użyciu mikroskopu Zeiss/LEO 912AB przy powiększeniu 1000x. Długości fal wzbudzenia i emisji zastosowane dla H2DCF-DA wynosiły odpowiednio 504 nm i 524 nm. Analiza XPS komórek C. albicans hodowli kontrolnej i hodowli inkubowanych z frakcją o różnych stężeniach została przeprowadzona z wykorzystaniem wielokomorowego systemu UHV (PREVAC). Widmo zarejestrowano przy zastosowaniu źródła promieniowania rentgenowskiego Scienta SAX-100 wyposażonego w XM 650 X-ray Monochromator oraz analizator elektronów Scienta R4000. Energie przejścia analizatora ustawiono na 200 eV dla spektrum pomiarowego (z krokiem 500 meV). Ciśnienie w komorze podczas analizy widma nie przekroczyło 2 10⁻⁸ mbar.

Wyniki: Barwienie przy użyciu H₂DCF-DA jest uważane za szybki i czuły test do wykrywania reaktywnych form tlenu (ROS) w odpowiedzi na stres oksydacyjny w komórkach. Utleniona forma barwnika (DCF) jest silnie fluorescencyjna i widoczna jako zielony kolor zlokalizowany w cytoplazmie komórek drożdży. Reprezentatywne wyniki stresu oksydacyjnego w komórkach *C. albicans* w odpowiedzi na działanie frakcji AAF przedstawiono na rys.1. Przedstawione efekty obserwowano po 48 godzinach inkubacji komórek grzyba z frakcją, jednak pierwsze efekty były widoczne już po godzinie działania AAF. Hodowla kontrolna komórek *C. albicans* nie wykazywała fluorescencji (rys.1. A1), co oznacza, że polarna forma H₂DCF nie została utleniona wewnątrz komórek do postaci fluorescencyjnej. Dlatego do wizualizacji komórek kontrolnych zastosowano obraz uzyskany w jasnym polu (rys.1 A2). Po działaniu frakcji AAF przy każdym zastosowanym stężeniu (25 μ g mL⁻¹, 50 μ g mL⁻¹, 100 μ g mL⁻¹) widoczne były pojedyncze komórki lub małe grupy komórek z wyraźną fluorescencją zlokalizowaną w cytoplazmie. Silną fluorescencję wskazującą na intensywny stres

oksydacyjny stwierdzono zarówno w komórkach owalnych, jak i wewnątrz strzępek oraz pseudostrzępek. Wewnątrzkomórkowa fluorescencja cytoplazmy wyraźnie różniła się od niewybarwionych wakuoli (rys.1 B1, C1, C2, D2). W celu określenia składu pierwiastkowego komórek *C. albicans* poddano analizie komórki grupy kontrolnej oraz komórki poddane inkubacji z frakcją o stężeniu 50 µg mL⁻¹ oraz 100 µg mL⁻¹. Widmo XPS otrzymano dzięki analizie powierzchni komórek w szerokim spektrum energii wiązań. Analiza spektroskopowa pozwoliła na określenie składu pierwiastkowego komórek grupy kontrolnej, który wynosił: 75,1% węgla, 2,7% azotu, 21,4% tlenu, 0,2% sodu, 0,7% fosforu (Tabela 1).



Rys.1. Wykrywanie reaktywnych form tlenu w komórkach *C. albicans*: A1, A2 - hodowli kontrolnej (A2 przedstawia obraz z jasnego pola zdjęcia A1) i komórek inkubowanych z frakcją AAF (B1, B2) w stężeniu 25 μg mL⁻¹; (C1, C2) 50 μg mL⁻¹ i (D1, D2) 100 μg mL⁻¹. Inkubacje komórek grzyba z AFF trwała 48 godzin. Obrazy fluorescencyjne uzyskano po wybarwieniu dwuoctanem 2',7'- dichlorofluorescyny (H₂DCF-DA). Strzałki wskazują komórki wykazujące intensywną fluorescencję. Znacznik odpowiada 5 μm.

 Tabela 1. Analiza XPS składu pierwiastkowego komórek C. albicans grupy kontrolnej oraz analiza form wiązań tlenowych.

Komórki kontrolne Candida albicans							
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	% masowy			
C 1s	285,1	1931,200	75,1	2,06			
N 1s	400,1	123,421	2,7	1,81			
O 1s	532,6	1611,350	21,4	1,53			
Na 1s	1070,1	34,478	0,2	0,25			
Р 2р	133,6	21,741	0,7	0,60			
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	Grupy			
O 1s A	531,20	29,817	7,4	O ²⁻			
O 1s B	532,24	104,367	26,0	O=C			
O 1s C	532,99	170,318	42,5	C-OH			
O 1s D	533,63	78,746	19,6	C-O-C			
O 1s E	534,31	15,463	3,9	O=C-O-			
O 1s F	535,78	2,414	0,6	H ₂ O/O ₂			

Przeprowadzone badania wykazały najwieksza zmiane w steżeniu tlenu w próbkach C. albicans inkubowanych z frakcją o stężeniu 50 µg/ml oraz 100 µg/ml. Inkubacja obniżyła zawartość 21,4% Z AAF tlenu z do 19,4% (Tabela 2 i Tabela 3). Zmiany w steżeniu tlenu sa najprawdopodobniej spowodowane stresem oksydacyjnym, któremu towarzyszy tworzenie reaktywnych form tlenu. Badania XPS zostały również przeprowadzone dla waskiego zakresu energii wiazań charakterystycznych dla tlenu, co pozwoliło na ich identyfikację. Inkubacja C. albicans z AAF wywołała znaczne zmiany w grupach O^{2-} powodując wzrost ich liczby. Zaobserwowano również zwiekszenie liczby wiązań C-O-C wraz ze wzrostem stężenia AAF w badanych próbach.

	<i>Candida albicans</i> po inkubacji z AAF o stężeniu 50 μ g mL ⁻¹						
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	% masowy			
C 1s	285,1	1828,060	77,0	2,72			
N 1s	399,6	122,229	2,9	2,62			
O 1s	532,6	1345,800	19,4	1,73			
Na 1s	1071,1	22,673	0,1	0,24			
P 2p	133,1	19,314	0,7	0,95			
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	Grupy			
O 1s A	531,16	35,179	10,9	O ²⁻			
O 1s B	532,14	86,304	26,8	O=C			
O 1s C	532,82	121,130	37,7	C-OH			
O 1s D	533,61	65,584	20,4	C-O-C			
O 1s E	534,19	10,041	3,1	O=C-O-			
O 1s F	534,89	3,301	1,0	H_2O/O_2			

Tabela 2. Analiza XPS składu pierwiastkowego komórek *Candida albicans* po inkubacji z AAF o stężeniu 50 μg mL⁻¹ oraz analiza form wiązań tlenowych.

Tabela 3. Analiza XPS składu pierwiastkowego komórek *Candida albicans* po inkubacji z AAF o stężeniu 100 μg mL⁻¹ oraz analiza form wiązań tlenowych.

	Candida albicans po inkubacji z AAF o stężeniu 100 µg mL ⁻¹						
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	% masowy			
C 1s	285,1	1778,820	76,6	2,96			
N 1s	400,1	109,758	2,6	2,96			
O 1s	532,6	1319,420	19,4	1,84			
Na 1s	1070,6	41,169	0,2	0,24			
P 2p	133,1	33,602	1,2	0,92			
Nazwa	Pozycja	Pole pod pikiem	% atomowy	Grupy			
O 1s A	531,05	33,875	10,2	O ²⁻			
O 1s B	531,94	81,947	24,7	O=C			
O 1s C	532,80	136,062	41,0	C-OH			
O 1s D	533,59	70,592	21,3	C-O-C			
O 1s E	534,41	7,660	2,3	O=C-O-			
O 1s F	535,89	1,889	0,6	H_2O / O_2			

Wnioski: Wzrastająca liczba zachorowań na kandydozy oraz problemy związane z ich leczeniem skłaniają do prowadzenia badań nad nowymi lekami przeciwgrzybowymi. Analiza XPS komórek *C. albicans* poddanych działaniu frakcji płynu celomatycznego dźdżownic *D. veneta* wykazała wzrost ilości tlenu w próbach

inkubowanych z frakcją o stężeniu 50 μ g mL⁻¹ oraz 100 μ g mL⁻¹ w stosunku do komórek hodowli kontrolnej. Obserwacja wąskiego widma charakterystycznego dla wiązań tlenowych wykazała wzrost liczby wiązań charakterystycznych dla wolnych rodników. Sugeruje to, że frakcja wywołuje wzrost liczby reaktywnych form tlenu w komórce co prowadzi do jej śmierci. Obecność ROS została również potwierdzona barwieniem H₂DCF-DA.

Badania zostały wykonane w ramach projektu OPUS 19 Narodowego Centrum Nauki, Nr 2020/37/B/NZ7/00763.

Literatura:

1. D.Z.P. Friedman, I.S. Schwartz, J. Fungi, 5 (2019) 67.

2. A. Verma, S. L. Gaffen, M. Swidergall, J. Fungi, 3 (2017) 60.

3. A. Mathur, S.K. Verma, R. Bhat, S.K. Singh, A. Prakash, G.B.K.S. Prasad, V. Dua, J. Chem. Pharm. Res., 2 (2010) 364.

4. K.C. Sethulakshmi, K.C. Ranilakshmi, A.P. Thomas, Asian J. Biol., 5 (2018) 2456.

5. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, K. Macur, T. Buchwald, J. Kutkowska, R. Paduch, Z. Kaczyński, L. Wadarah, T. Libarah, Samajaraha, PL & ONE, 14 (2010) dzie 10 1271/juwa el page 02128 (0

J. Wydrych, T. Urbanik-Sypniewska, PLoS ONE, 14 (2019) doi: 10.1371/journ al.pone.02128 69.
M.J. Fiołka, S. Mieszawska, P. Czaplewska, A. Szymańska, K. Stępnik, W. Sofińska-Chmiel,

 M.J. Florka, S. Mieszawska, P. Czapiewska, A. Szymańska, K. Stępnik, W. Solińska-Chmiel, T. Buchwald, K. Lewtak, Sci. Rep., 10 (2020) doi: 10.1038/s41598-020-73044-w.

7. M.J. Fiołka, J. Rzymowska, S. Bilska, K. Lewtak, M. Dmoszyńska-Graniczka, K. Grzywnowicz, W. Kaźmierski, T. Urbanik-Sypniewska, Apmis, 127 (2019) 435.

8. A. Czerwonka, M.J. Fiołka, K. Jędrzejewska, E. Jankowska, A. Zając, W. Rzeski, Biomed. Pharmacother., 126 (2020) 110035.

9. W. Jakubowski, G. Bartosz, Int. J. Biochem. Cell Biol., 29 (1997) 1297.

10. B. Chudzik, K. Bonio, W. Dąbrowski, D. Pietrzak, A. Niewiadomy, A. Olender, K. Małodobry, M. Gagoś, Sci. Rep., 9 (2019) 12945.

11. J. James, N. Fiji, D. Roy, D. Andrew, M.S. Shihabudeen, D. Chattopadhyay, K. Thriumurugan, Anal. Methods, 7 (2015) 8572.

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH W BADANIACH ALG ŚNIEŻNYCH SVALBARDU

S. MIESZAWSKA¹, M.J. FIOŁKA¹, N. TAKEUCHI², W. SOFIŃSKA-CHMIEL³, K. SKRZYPIEC³, A. NOWICKA³, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Immunobiologii, Ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, ²Chiba University, Graduate School of Science, Chiba Department of Earth Sciences, Japan, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzone badania miały na celu porównanie przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz spektroskopii EDS, komórek alg śnieżnych oraz frakcji zewnątrzkomórkowej otrzymanej z alg, uzyskanych w różnych rejonach Svalbardu. Komórki alg były obrazowane różnymi technikami mikroskopowymi, w celu stwierdzenia różnorodności gatunkowej. Spektroskopia FTIR wykazała podobieństwa widm zarówno zawiesiny alg jak i frakcji zewnątrzkomórkowej prób pobranych z różnych stanowisk. Zanotowane sygnały widm wskazują na zawartość polisacharydów w analizowanym materiale. Analiza spektroskopowa EDS potwierdziła podobieństwo w składzie procentowym mikroelementów badanej zewnątrzkomórkowej frakcji alg z różnych lodowców na Svalbardzie, co wskazuje na pochodzenie polisacharydów tylko od jednego gatunku badanych alg śnieżnych.

Wprowadzenie: Svalbard to obszar arktyczny bogaty w dziką przyrodę, obejmujący szereg wysp na najbardziej wysuniętym na północ terytorium Norwegii. Chociaż Svalbard charakteryzuje się wieczną zmarzliną, roślinność tundry ma dobry dostęp do wody, gdyż zimny klimat ogranicza parowanie. Szczególnie ciekawym zagadnieniem jest przystosowanie organizmów arktycznych do trudnych warunków klimatycznych i ich wzajemne relacje. Podczas ostatnich dziesięcioleci topniejące pola śnieżne i mokre powierzchnie lodowca okazały się ekosystemami zajętymi przez szereg wysoce wyspecjalizowanych organizmów psychrofilnych takich jak: bakterie, glony oraz grzyby [1-3]. Od wczesnego lata, kiedy zamarznieta woda przechodzi w stan ciekły, moga zakwitać algi powodujac efektowne, widoczne makroskopowo przebarwienia w zależności od przeważającej pigmentacji komórkowej [4]. Zjawisko występowania czerwonego śniegu obserwowane na Svalbardzie jest wynikiem formowania się stadiów spoczynkowych Chlorophyceae żyjących w śniegu. Cysty - formy przetrwalne alg gromadzą karotenoidy, w tym astaksantynę i jej pochodne, które dominują nad innymi barwnikami w komórce [5]. Wtórne pigmenty cytoplazmatyczne maskują chloroplast, który jest często zredukowany. Pomimo panujących trudnych warunków klimatycznych Archipelag Svalbard jest uważany za "gorący punkt" Arktyki dla badań mikrobiologicznych.

Część eksperymentalna: Próby śniegu do badań pochodziły z lodowca Longyear [N78.17579, E15.49680, wysokość 417 m] oraz lodowca Foxfonna [N78.14294, E16.09947, wysokość 696 m]. Komórki alg były utrwalane przy użyciu 3% formaliny, a następnie zostały oddzielone przez wirowanie. Supernatant w objętości

1 ml otrzymany po odwirowaniu zawiesiny glonów przez 15 minut przy 300 µm zamrożono w -20 °C, a następnie liofilizowano w celu usunięcia roztworu formaliny. Analizowano zawiesine komórek oraz frakcje zewnatrzkomórkowa alg otrzymana po usunieciu utrwalacza [6]. Komórki obrazowano w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu Zeiss/LEO 912AB (Niemcy) oraz techniką wykorzystująca kontrast różnicowo-interferencyjny (DIC) przy użyciu mikroskopu MA200 Nikon (Japonia). Do badań w podczerwieni zastosowano spektrometr FTIR Nicolet 8700A firmy Thermo Scientific. Widma FTIR otrzymano techniką ATR kryształem diamentowym w zakresie liczb falowych 4000-400 cm⁻¹ Z z rozdzielczością spektralną 4 cm⁻¹ [7]. Uzyskane widma zostały poddane normalizacji za pomoca oprogramowania Omnic. Ponadto uzyskany po liofilizacji proszek analizowano również pod katem składu pierwiastkowego. Próbki umieszczono na stolikach mikroskopowych i przeniesiono do komory mikroskopu. Grubość próbek dobrano tak, aby nie uzyskać sygnału charakterystycznego dla Al pochodzacego ze stolika. System mikroskopu był wyposażony w spektrometr EDAX (EDS). Pomiary EDS przeprowadzono przy energii wiązki 30 kV. Dla każdej próbki przeanalizowano pięć różnych punktów. Skład pierwiastkowy wyrażony steżeniem atomowym dla punktów testowych obliczono za pomoca EDAX.

Wyniki: Analizy mikroskopowe pozwoliły zaobserwować komórki alg śnieżnych należące do dwóch gatunków (rys.1). W próbie z lodowca Longyear występowały algi z gatunku *Sanguina nivaloides*, natomiast w próbie z lodowca Foxfonna, oprócz wymienionego gatunku występowały również algi o charakterystycznym wydłużonym kształcie należące do gatunku *Ancylonema nordenskiöldii*. Komórki były obrazowane w świetle przechodzącym, co jest pokazane na rys.1A oraz techniką DIC, co obrazuje rys.1B.



Rys.1. Komórki alg śnieżnych Svalbardu należące do gatunku *Sanguina nivaloides* (formy okrąłe: cysty i hypnozygoty) oraz do gatunku *Ancylonema nordenskiöldii* (formy połłużne) obrazowane w świetle przechodzącym (A) oraz techniką DIC (B); znacznik odpowiada 20 μm.

Próby pochodzące z dwóch różnych lodowców analizowano techniką spektroskopii w podczerwieni FTIR. Przeprowadzono zarówno analizę spektroskopową FTIR zawiesiny komórek jak i frakcji wydzielanej zewnątrzkomórkowo. Analiza zarówno zawiesiny komórek, jak i supernatantu wykazała obecność piku o małej intensywności w pozycji 1426 cm⁻¹ dla komórek i 1425 cm⁻¹ dla supernatantu, co odpowiadało drganiom zginającym grup C-O. Widmo supernatantu ujawniło pik o niskiej intensywności przy 1248 cm⁻¹, odpowiadający drganiom rozciągającym P=O pochodzących od obecnych w algach fosfolipidów. Na widma FTIR-ATR zaobserwowano również w przypadku obu rodzajów prób, intensywny pik w położeniu 1024 cm⁻¹ i 1028 cm⁻¹ odpowiadający drganiom rozciągającym grup O-C-O pochodzących zgodnie z danymi literaturowymi z pierścieni piranozowych, co sugeruje obecność oligosacharydów w badanych próbach (rys.2-3). Analizując widmo supernatantu odejmowano widmo rozpuszczalnika.



Rys.2. Widma FTIR-ATR w zakresie 600-1800 cm⁻¹ zawiesiny komórek alg śnieżnych pochodzących z lodowca Longyear oraz z lodowca Foxfonna (pik o wyższej intensywności).



Rys.3. Widma FTIR-ATR w zakresie 600-1800 cm⁻¹ frakcji zewnątrzkomórkowej alg śnieżnych pochodzących z lodowca Longyear oraz z lodowca Foxfonna (pik o wyższej intensywności).

Analizy EDX przeprowadzono dla 5 wybranych miejsc prób z dwóch miejsc Svalbardu i obliczono średnią arytmetyczną. Analiza składu pierwiastkowego prób supernatantu zawiesiny komórek glonów śnieżnych wykazała, że skład pierwiastkowy większości elementów próby 1 (z Longyear Glacier) oraz próby 2 (z Foxfonna Glacier) był podobny. Zawartość węgla we wszystkich próbach była zbliżona i wahała się od 47,85% do 50,05% (Tabela 1). Zawartość tlenu również kształtowała się na podobnym poziomie i wynosiła średnio 49% w próbie 1 i 51% w próbie 2. Zawartość azotu była około 2-krotnie wyższa w próbie 1 niż w próbie 2. Była to jednak niewielka wartość, nie przekraczająca 1%. Zawartość procentowa mikroelementów, takich jak Mg, Cl, Ca i Fe wynosiła również poniżej 1%.

Pierwiastek	Próba 1	SD	Próba 2	SD
С	49,29	±0,756	47,85	±0,662
N	0,61	±0,612	0,27	±0,463
0	49,19	±0,611	51,23	±0,320
Na	0,20	±0,038	0,14	±0,012
Mg	0,09	±0,018	0,05	$\pm 0,008$
Al	0,18	±0,027	0,16	±0,025
Si	0,23	±0,038	0,12	±0,019
S	0,04	±0,013	0,02	±0,005
Cl	0,03	±0,013	0,02	$\pm 0,000$
K	0,05	±0,019	0,05	$\pm 0,000$
Ca	0,06	±0,027	0,03	±0,005
Fe	0,04	±0,026	0,03	$\pm 0,000$
Р	0,00	-	0,04	±0,038

 Tabela 1. Skład pierwiastkowy frakcji zewnątrzkomórkowej alg śnieżnych z różnych stanowisk:

 1 - próba z lodowca Longyear, 2 - próba z lodowca Foxfonna.

Wnioski: Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że frakcja zewnątrzkomórkowa alg próbki pochodzącej z obu miejsc Svalbardu jest podobna pod względem chemicznym, o czym świadczy zarówno spektrum FTIR zarejestrowane po analizie frakcji polisacharydowej jak i porównanie składu pierwiastkowego obu próbek. Otrzymane wyniki pozwalają na przypuszczenie, że uwalniane do roztworu polisacharydy pochodzą od otoczki śluzowej komórek alg należących do gatunku *Sanguina nivaloides*, gdyż w próbie z lodowca Longyear występował tylko ten jeden gatunek alg i w zdecydowanej większości przeważały formy okrągłe komórek przetrwalnikowych - cyst, które najlepiej są dostosowane do trudnych arktycznych warunków.

Literatura:

1. R. Margesin, F. Schinner, Ecology, physiology, enzymology and molecular biology, Springer, Berlin 1999.

2. D.R. Mueller, W.H. Pollard, Polar Biol., 27 (2004) 66.

3. A. Hodson, A.M. Anesio, M. Tranter, A. Fountain, M. Osborn, J. Priscu, J. Laybourn-Parry, B. Sattler, Ecol. Monogr., 78 (2008) 41.

4. D. Remias, A. Holzinger, S. Aigner, C. Lutz., Polar Biol., 35 (2011) 899.

5. J. Kviderová, Czech Polar Rep., 2 (2012) 8.

6. M.J. Fiołka, N. Takeuchi, W. Sofińska-Chmiel, S. Mieszawska, I. Treska, Sci. Rep., 10 (2020) 19167.

7. R.M. Silverstein, R.X. Webster, D.J. Kielme, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa 2007.

G-KWADRUPLEKSY ZNAKOWANE NANOKLASTERAMI SREBRA

P. FILIPCZUK, **A. ŚWITALSKA**, **A. DEMBSKA**, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Bioanalitycznej, Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-617 Poznań.

(AgNCs) Abstrakt: Nanoklastery srebra to nowa klasa znaczników fluorescencyjnych, do których utworzenia potrzebna jest odpowiednia matryca, np. jednoniciowy oligonukleotyd bogaty w zasady cytozynowe. Zastosowanie DNA jako rusztowania dla nanoklasterów jest szczególnie ciekawe ze wzgledu na jego wszechstronność strukturalną oraz łatwą integrację z aptamerami. Z drugiej strony warto pamiętać, że zastosowanie bioanalityczne sond oligonukletydowych związane jest nie tylko z ich zdolnościa do tworzenia wiazań wodorowych z nicia komplementarną, ale także z odkrytymi właściwościami katalitycznymi niektórych fragmentów DNA (DNAzymy) czy zdolnością do wiązania innych biomolekuł (aptamery). W swojej budowie aptamery oraz DNAzymy niejednokrotnie zawieraja niekanoniczne formy DNA, wśród których wyróżnić należy czteroniciowe struktury tj. G-kwadrupleksy (GQ). Struktury czteroniciowe GQ wykorzystuje się do konstrukcji nanomaszyn oraz biosensorów do monitorowania zmian steżenia jonów potasu. Dokonano syntezy AgNCs z użyciem oligonukleotydu Tel22C12. W komunikacie porównano właściwości emisyjne otrzymanego układu w obecności jonów potasu (K⁺) o różnym stężeniu.

Wprowadzenie: Nanoklastery metali (NC) to małe zespoły atomów (np. Au, Ag, Pt i Cu), które składają się z kilku do 100 atomów [1] i zwykle mierzą mniej niż 2 nm [2]. Różne rozmiary [3], struktura, rozmiar metalu oraz stopień jego utlenienia czy matrycy nadają nanoklasterom metali specyficzne właściwości. Aby zapobiec agregacji nanoklasterów srebra i ich utlenianiu, wymagane jest stabilizujące rusztowanie (matryca). Zatem do uzyskania stabilnych nanoklasterów metali potrzebne jest odpowiednie rusztowanie, którymi mogą być dendrymery, polimery, tiole lub białka [4]. Innym interesującym przykładem matryc sa oligonukleotydy, które wykazuja duży potencjał w nanotechnologii, ze względu na ich zdolność do łączenia się w obrębie nanostruktury. Dzięki silnym oddziaływaniom kationów srebra z zasadami oraz grupami fosforanowymi DNA możliwe jest projektowanie i wytwarzanie nanoklasterów srebra na bazie DNA (DNA-AgNCs). Jony srebra (Ag⁺) wykazują największe powinowactwo do cytozyny, tworząc kompleks C-Ag⁺-C, ale mają również duże powinowactwo do guaniny [5]. G-kwadrupleksy (GQ) to niekanoniczne struktury kwasu nukleinowego, które są niezbedne w wielu procesach biologicznych, takich jak transkrypcja, replikacja, przebudowa chromatyny biogeneza telomerów [6]. G-kwadrupleksy to czteroniciowe struktury i drugorzędowe kwasu nukleinowego, utworzone przez jedną lub więcej cząsteczek DNA, zawierających trakty guaninowe w nici [7]. Warunkami tworzenia stabilnych struktur GQ są jednowartościowe jony metali, zwłaszcza K⁺ i Na⁺ [7,8], co wiąże się z siłą stabilizacji tj. K^+ Na⁺ NH₄⁺ Li⁺ [9]. W zależności od liczby oddzielnych nici DNA lub RNA tworzących G-kwadrupleks, można je sklasyfikować jako jednocząsteczkowy (jeden), dwucząsteczkowy (dwa), trójcząsteczkowy (trzy) lub czterocząsteczkowy (cztery). Jeśli wszystkie nici są równoległe, struktura kwadrupleksowa jest nazywana równoległą. Ale jeśli co najmniej jedna z czterech nici jest antyrównoległa do pozostałych, struktura kwadrupleksowa jest nazywana antyrównoległą. Jon potasu odgrywa ważną rolę w organizmach ludzkich. Występuje w ludzkich komórkach w wysokim stężeniu i kontroluje, wraz z Na⁺, ciśnienie osmotyczne w nich. Utrzymuje również homeostazę objętości komórek. Stężenie K⁺ jest równoważone stężeniem np. Ca⁺ lub Cl⁻ w komórkach [10,11]. Dlatego każda zmiana w stosunku do normy stężenia K⁺ w komórce lub krwi, lub jakiekolwiek defekty kanałów K⁺ mogą powodować niektóre rodzaje zaburzeń lub chorób.

Celem naszych badań było zweryfikowanie wpływu dodatku jonów potasu na właściwości emisyjne AgNCs syntezowanych na nici DNA o sekwencji 5'-AGG GTT AGG GTT AGG GTT AGG GCC CCC CCC C-3'. Z założenia, bogaty w cytozyne fragment oligonukleotydu bierze udział w formowaniu sie fluorescencyjnych nanoklasterów srebra (DNA-AgNCs). Dodatek jonów potasu powoduje utworzenie się na nici bogatej w zasady guaninowe, czteroniciowej struktury G-kwadrupleksu, co powinno powodować wygaszenie fluorescencji (rvs.1). Tel22C12 jest bogaty w cytozyny i guaniny, stad nie można wykluczyć tworzenia się AgNCs na obu fragmentach nici. W związku z tym określono również właściwości spektralne nanoklasterów Tel22C12-AgNCs redukowanych w przeliczeniu na cytozyny Ag^+/C oraz w przeliczeniu na cytozyny i guaniny $Ag^+/CG.$



Rys.1. Strategia wykorzystania nanoklasterów srebra do generowania zmiany sygnału fluorescencyjnego w wyniku tworzenia struktury GQ DNA.

Część eksperymentalna: Syntezy nanoklasterów dokonano w następujący sposób: do roztworu 2 μ M DNA (Tel22C12) w 10mM buforze TRIS-CH₃COOH o pH=7,5; dodano 10 mM roztwór AgNO₃ (DNA/Ag⁺, 1:1, stosunek molowy w przeliczeniu na cytozyny (C) lub w przeliczeniu na cytozyny i guaniny (CG)). Całość intensywnie mieszano przez 1 min. Po 15 minutach dodano świeżo przygotowany wodny roztwór BH₄⁻; następnie powstały roztwór energicznie mieszano przez 1 min. Po upływie 24 h od syntezy DNA-AgNCs, dodawano odpowiednie stężenia KCl w odstępach 3 min.

Pomiaru widm fluorescencji dokonano za pomocą spektrofluorymetru Jasco FP-8200 (widma wzbudzania rejestrowano przy długości fali emisji 630 nm oraz widma emisji przy długościach fali wzbudzania 260, 570 nm). Szerokość szczelin wzbudzania i emisji wynosiła 10/10 nm. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 25°C przy użyciu kuwet kwarcowych 0,4x1 cm, zawierających 1 ml próbki. Widma fluorescencji były mierzone w różnych stężeniach KCl, od 0 mM do 150 mM KCl.

Wyniki: Nanoklastery srebra zsyntetyzowano na oligonukleotydzie Tel22C12 o sekwencji 5'-AGG GTT AGG GTT AGG GTT AGG GCC CCC CCC CCC C-3'. Nanoklastery Tel22C12-AgNCs otrzymano zgodnie z procedurą literaturową z udziałem azotanu srebra (AgNO₃) i borowodorku sodu (NaBH₄) jako reduktora jonów Ag⁺ [1]. Widmo emisji fluorescencji Tel22C12-AgNCs przy długości fali wzbudzenia λ_{ex} =260 nm posiada dwa lokalne maksima. W pierwszym przypadku, obserwowano maksimum fluorescencji przy długości fali λ =550 nm i λ =620 nm, tj. dla nanoklasterów zsyntetyzowanych dla próbki w stosunku Ag⁺/C 1:1 (rys.2A).W drugim przypadku, obserwowano te maksima przy λ =560 nm i λ =630 nm, tj. dla nanoklasterów zsyntetyzowanych w stosunku Ag⁺/CG 1:1 (rys.2B).



Rys.2. Widma fluorescencji (λ_{ex}=260 nm) nanoklasterów Tel22C12-AgNCs redukowane w przeliczeniu na cytozyny Ag+/C (A) oraz Tel22C12-AgNCs redukowane w przeliczeniu na cytozyny i guaniny Ag+/CG (B); rejestrowane przy stężeniu od 0 mM KCl do 150 mM KCl. Warunki: 2 μM DNA, Tris-CH₃COOH (10 mM, pH 7,5), [Ag⁺]=[BH₄⁻]=24 μM (A), [Ag⁺]=[BH₄⁻]=48 μM (B).



Rys.3. Wykresy przedstawiające efekt wygaszania emisji Tel22C12-AgNCs przy λ_{max} =625 nm (Ag⁺/C) oraz λ_{max} =630 nm (Ag⁺/CG) przez jony K⁺; rejestrowane w zakresie od 0 mM do 150 mM KCl. Warunki: 2 μ M DNA, Tris-CH₃COOH (10 mM, pH 7,5), [Ag⁺]=[BH₄⁻]=24 μ M (A), [Ag⁺]=[BH₄⁻]=48 μ M (B).

Powyżej przedstawiono wykresy Sterna-Volmera ilustrujące zależność F_0/F od stężenia K⁺, c[K⁺] (rys.3). Widma wzbudzenia fluorescencji zostały zmierzone przy λ_{em} =620 nm, a emisji przy λ_{ex} =570 nm dla obu przypadków. Maksymalne wzbudzenie obserwowano przy λ =570 nm, a maksimum emisji przy λ =625 nm dla Ag⁺/C oraz λ =630 nm dla Ag⁺/CG. Najwyższa wartość fluorescencji obserwowana jest bez dodatku KCl, a coraz większe stężenia jonów K⁺ powodują wygaszanie fluorescencji. Zależność F_0/F od c[K⁺] jest liniowa dla próbki Tel22C12-AgNCs redukowanych w przeliczeniu na cytozyny Ag⁺/C (rys.3A) oraz Tel22C12-AgNCs redukowanych w przeliczeniu na cytozyny i guaniny Ag⁺/CG (rys.3B).

Wnioski: Widma wzbudzenia i emisji fluorescencji AgNCs na matrycy jednoniciowego DNA o sekwencji 5'-AGG GTT AGG GTT AGG GTT AGG GCC CCC CCC C-3'sa złożone i zmieniają się wraz ze zmianą stężenia KCl. Widma fluorescencji dla obu przypadków (Tel22C12-AgNCs redukowanych w przeliczeniu na cytozyny lub na cytozyny i guaniny Ag⁺/CG (Ag⁺/C 1:1 lub Ag⁺/CG 1:1) posiadały maksima fluorescencji różniące się tylko o 5 nm (tj. odpowiednio 630 nm i 625 nm), jednak wartości fluorescencji znacznie się różniły. Intensywności fluorescencji dla Tel22C12-AgNCs otrzymanych przy stosunku Ag⁺/C 1:1 były ponad dwukrotnie niższe. W obu przypadkach dodatek KCl do roztworu Tel22C12-AgNCs powodował wygaszanie intensywności fluorescencji nanoklasterów. Obserwowane zmiany intensywności fluorescencji można przypisać temu, iż na nici Tel22C12 moga powstać zarówno kompleksy C-Ag⁺-C oraz G-Ag⁺-G, które po redukcji NaBH₄ tworza nanoklastery srebra stabilizowane oddziaływaniami z cytozyną i guaniną. Dodatek jonów K⁺ indukuje powstawanie struktury GO DNA, zaś przejście strukturalne w G-kwadrupleks osłabia oddziaływanie DNA z Ag, co ma wpływ na emisje nanoklasterów srebra. Sensor oparty na Tel22C12-AgNCs wykazuje liniową zależność sygnału analitycznego (F_0/F) w zakresie steżeń jonów potasu 0-150 mM, co wskazuje na potencjał analityczny tego układu.

Literatura:

- 1. J.T. Petty, J. Zheng, N.V. Hud, R.M. Dickson, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 5207.
- 2. J.J. Zheng, C.W. Zhang, R.M. Dickson, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 077402.
- 3. R. Jin, Y. Zhu, H. Qian, Chem. Europ. J., 17 (2011) 6584.
- 4. T.J. Bandy, A. Brewer, J.R. Burns, G. Marth, T. Nguyen, E. Stutz, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 138.
- 5. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto,
- Y. Tanaka, Chem. Commun., 39 (2008) 4825.
- 6. S. Paramasivan, I. Rujan, P.H. Bolton, Sci. Direct, 43 (2007) 324.
- 7. Y. Chen, D. Yang, Curr. Protoc. Nucleic Acid Chem., 50 (2012) 17.5.1.
- 8. D. Bhattacharyya, G.M. Arachchilage, S. Basu, Front. Chem., 4 (2016) 38.
- 9. R. Hänsel-Hertsch, M. Di Antonio, S. Balasubramanian, Molec. Cell Biol., 1 (2017) 279.
- 10. S. Takenaka, B. Juskowiak, Anal. Sci., 27 (2011) 1167.
- 11. S.P. Yu, L.MT. Canzoniero, D.W. Choi, Curr. Opin. Cell Biol., 13 (2001) 405.

NOWE POCHODNE PIRYDYNY JAKO NIEKOWALENCYJNE SENSORY FLUORESCENCYJNE W DIAGNOSTYCE MEDYCZNEJ

P. SZYMASZEK, **J. ORTYL**, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Abstrakt: Nowe pochodne 2-amino-4,6-difenylopirydyno-3-karbonitrylu zostały przebadane do roli wydajnych fluorescencyjnych sensorów do oznaczania albuminy surowicy bydlęcej (BSA) za pomocą metod spektroskopowych. W tym celu wykonano badania absorbancji i fluorescencji nowych pochodnych oraz spektrofluorymetryczne badania interakcji sensorów z BSA. Wykazano, że badane pochodne posiadają właściwości spektroskopowe umożliwiające ich potencjalne zastosowanie w roli sensorów fluorescencyjnych oraz wykazują pożądane parametry wiązania z BSA takie jak siła oddziaływania, mechanizm wygaszania fluorescencji oraz liczba miejsc wiążących.

Wprowadzenie: Białka są uważane za jedne z najważniejszych cząsteczek bioaktywnych ze wzgledu na ich udział w procesach odżywiania, metabolizmu i odporności. Zawartość biomakromolekuł w płynie ustrojowym może być wykorzystywana w diagnostyce jako wskaźnik życiowy. Dlatego też oznaczanie steżenia białek krwi ma istotne znaczenie w diagnostyce medycznej [1]. Albuminy są najobficiej występującymi białkami w płynie ustrojowym, odgrywającymi ważną role w transporcie różnych ligandów takich jak jony, lipidy, leki, toksyny. [2]. Albumina surowicy bydlęcej (BSA) jest szeroko stosowana jako białko modelowe do oceny interakcji związków aktywnych z albuminami ze względu na niski koszt, dobrą dostępność i strukturalną homologię z ludzką albuminą surowicy (HAS) [3]. Steżenie w osoczu krwi waha sie od 35 do 55 mg/ml. Strukturalnie BSA jest dużym białkiem globularnym (66,4 kDa), składającym się z 538 aminokwasów ułożonych w jednołańcuchowy polipeptyd. BSA dzieli 76% sekwencji z HAS i zawiera dwie reszty aminokwasowe tryptofanu (Try), Trp-134 i Trp-212, zlokalizowane odpowiednio w domenach I i II [4]. W porównaniu z BSA, HAS zawiera tylko jedna reszte aminokwasowa tryptofanu (Try) (Trp-214). Reszta Trp-134 znajduje się w środowisku hydrofilowym, w pobliżu powierzchni subdomeny IB, podczas gdy reszta Trp-212 znajduje się w hydrofobowej kieszeni białkowej subdomeny IIA [5]. Właściwości funkcjonalne pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-pirydyno-3-karbonitrylu do oznaczania stężenia albuminy były realizowane na podstawie emisji fluorescencji reszt Trp oraz fluorescencji sensorów związanych z białkiem [6]. W szerokiej gamie metod służących do określania interakcji leków z białkami, techniki fluorescencyjne są najpopularniejsze ze względu na ich wysoką czułość, szybkość i łatwość wykonania. Celem pracy było zbadanie oddziaływania powinowactwa nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenvlo-pirydyno-3-karbonitrylu do BSA za pomocą spektroskopii UV-Vis i spektroskopii fluorescencyjnej w celu określenia możliwości zastosowania badanych pochodnych jako sensorów fluorescencyjnych do ilościowego i jakościowego oznaczania

albuminy poprzez wyznaczenie parametrów wiązania takich jak stała Sterna-Volmera, stała wiązania, liczba miejsc wiążących oraz energia swobodna Gibbsa.

Cześć eksperymentalna: BSA i bufor Tris zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich (Polska). Wszystkie substancje chemiczne były klasy analitycznej i zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania. Roztwór BSA (0,15 mM) przygotowano w 50 mΜ roztworze buforowym Tris-HCl o pH=8,00. Roztwory bazowe przygotowywano przez rozpuszczenie sensora w dimetylosulfotlenku (DMSO) w celu uzyskania roztworu o stężeniu 0,5 mM. Roztwory robocze sensorów przygotowywano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego w 50 mM buforze Tris-HCl. Stężenie sensora w roztworach roboczych wynosiło 4.10⁻⁵ M. Stężenia BSA w badaniach wpływu białka na odpowiedź sensora wynosiło 0-90 µM. W metodzie miareczkowania zastosowanej do badania wpływu stężenia sensora na fluorescencję BSA użyto roztworu BSA o stężeniu 18 µM z rosnącym stężeniem sensora. Wzrastające steżenia sensora wynosiły 0-42 µM. Wszystkie roztwory robocze przygotowywano bezpośrednio przed eksperymentami. Widma absorpcji i fluorescencii sensorów rejestrowano na spektrofotometrze Silver Nova (StallarNet Inc., USA). Pomiary spektroskopowe przeprowadzono w standardowej kuwecie kwarcowei (1 cm x 1 cm). Widma emisvine interakcii pomiedzy sensorem a BSA rejestrowano na czytniku mikropłytek Infinite 2000PRO NanoQuant (Tecan).

Wyniki: Dane spektralne sensorów zestawiono w Tabeli 1. Badane sensory wykazują silne pasmo absorpcji w zakresie 340-470 nm dla wszystkich pochodnych z wyjątkiem sensora referencyjnego T6, który posiada długofalowe pasmo absorpcji w zakresie 300-390 nm. Współczynniki ekstynkcji są stosunkowo wysokie, szczególnie dla sensorów T2 i T3, dla których współczynnik ten jest trzykrotnie większy niż dla sensora referencyjnej i dwukrotnie większy niż dla pozostałych sensorów. Widma fluorescencji otrzymano wzbudzając sensory falą o długości 320 nm. Dużą intensywnością emisji charakteryzują się sensory T2, T3 i T4. Pozostałe sensory wykazywały niską fluorescencję po wzbudzeniu przy 320 nm. Obliczone przesunięcia Stokes'a były dość znaczne dla wszystkich pochodnych.

			Absorbancja		Emisja λ _{wzb} =320nm		Δv	
Akronim	R ₁	R ₂	λ _{max-ab} [nm]	ϵ_{max} $[dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$	λ _{max-fluo} [nm]	I _{max} [j.w.]	Stokes'a [cm ⁻¹]	
T1	-N(CH ₃) ₂	-H	367	12631	542	56381	27071	
T2	-H	-N(CH ₃) ₂	385	22718	524	162520	25912	
T3	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	387	21822	495	247677	25799	
T4	-CN	$-NH_2$	380	14016	584	3105	23095	
T5	-N(CH ₃) ₂	$-NH_2$	371	12164	383	2288	22584	
T6-REF	-H	-H	351	8933	413	122395	28408	
ANS	-	-	361	4521	545	15974	9124	

 Tabela 1. Charakterystyka spektralna badanych pochodnych pirydyny.

Badanie wzmocnienia fluorescencji przeprowadzono w celu określenia wpływu BSA na pochodne pirydyny oraz obliczenia granicy wykrywalności (LOD) i granicy

oznaczalności (LOQ). Wzrost stężenia BSA w układzie powoduje wzrost intensywności emisji oraz przesunięcie położenia maksimum ku czerwieni. Wyniki przedstawione w Tabeli 2 wskazują, że wszystkie badane sensory mogą być zastosowane jako efektywne czujniki do wykrywania i oznaczania ilościowego BSA.

Akronim	Granica wykrywalności [M]	Granica oznacalności [M]	R
T1	4,45.10-6	1,34.10-5	0,9954
T2	2,59.10-7	7,76.10-7	0,9859
T3	1,89·10 ⁻⁸	5,66.10-8	0,9986
T4	1,14.10-7	3,41.10-7	0,9959

Tabela 2. Obliczone parametry ilościowe dla badanych sond.

Tabela 3. Wyznaczone parametry wiązania oraz FRET.

Akronim	K_{SV} [·10 ⁴ , dm ³ /mol]	k_q [·10 ¹² , dm ³ /mol·s]	K _b [dm ³ /mol]	n	R ₀ [nm]	Е	r [nm]
T2	3,06	3,06	$1,44 \cdot 10^4$	0,95	2,80	0,34	3,13
T3	2,15	2,15	$5,17 \cdot 10^7$	1,72	3,06	0,32	3,48
T4	1,87	1,87	$1,88 \cdot 10^5$	1,22	2,80	0,25	3,36
ANS	13,5	13,5	$3,70 \cdot 10^7$	1,51	2,52	0,34	2,83

Wygaszanie fluorescencji może być opisane jako spadek wydajności kwantowej fluorescencji fluoroforu wywołany przez różne oddziaływania molekularne, takie jak reakcje w stanie wzbudzonym, transfer energii, tworzenie kompleksów w stanie podstawowym i wygaszanie kolizyjne. Mechanizmy wygaszania są zwykle klasyfikowane jako wygaszanie dynamiczne i wygaszanie statyczne. Aby rozróżnić, który mechanizm wygaszania ma miejsce, można użyć maksymalnej kolizyjnej stałej wygaszania (K_D). Porównując bimolekularna stała szybkości wygaszania z wartością stałej K_D można określić mechanizm wygaszania. Wartości n dla sensorów T2 i T4 są w przybliżeniu równe jeden, co wskazuje na istnienie jednego miejsca wiążącego w BSA dla tych pochodnych (Tabela 3). Uzyskane wartości K_b wskazują, że wiązanie pomiędzy sensorami a BSA jest umiarkowanej siły, co wskazuje na odwracalne tworzenie kompleksu sonda-BSA i możliwość magazynowania i transportu sensorów przez BSA. Ponadto, wartości K_b i n maleją wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na spadek stabilności kompleksu wraz ze wzrostem temperatury. Zależność ta potwierdza wygaszanie statyczne. W celu identyfikacji miejsca wiązania badanych sensorów z BSA zastosowano kwas flufenamowy i DNSA jako markery odpowiednio miejsca I i miejsca II. Wyniki potwierdzaja, że badane sondy wiaża się do miejsca I w BSA. Uzyskane ujemne wartości zmiany energii swobodnej Gibba wskazują, że wiązanie jest wynikiem spontanicznej kompleksacji. Zmiana entropij ΔS oraz zmiana entalpij ΔH wskazuja. że w wiązaniu T2 przez BSA biorą udział głównie siły elektrostatyczne, T3 siły hydrofobowe, natomiast wiazanie T4 z BSA jest wynikiem oddziaływań van der Waalsa i wiazań wodorowych. Rezonansowy transfer energii Förstera (FRET) jest mechanizmem przenoszenia energii pomiedzy dwoma chromoforami. Chromofor donorowy może niepromieniście przekazywać energię wzbudzenia poprzez oddziaływanie dipol-dipol do chromoforu akceptorowego. Ten rezonansowy transfer energii prowadzi do zmniejszenia intensywności emisji donora i (jeśli akceptor
posiada zdolnośc fluorescencji) zwiększenia intensywności emisji akceptora. Oszacowane wartości r dla sensorów mieszczą się w zakresie $0.5R_0 < r < 2R_0$ wskazując na oddziaływanie pomiędzy BSA a sensorami. Uzyskane dane sugerują, że transfer energii z BSA do badanych sensorów może zachodzić z dużym prawdopodobieństwem potwierdzającym mechanizm wygaszania statycznego.

Wnioski: Zbadano serie nowych pochodnych 2-amino-4,6-difenylo-pirydyno-3-karbonitrylu jako sensorów fluorescencyjnych do oznaczania BSA. Interakcja sensor-BSA prowadzi do 12-176-krotnego zwiększenia intensywności emisji. Obliczone parametry wiazania pozwalaja stwierdzić, że badane sensory wiaża się z BSA w stechiometrii 1:1 z umiarkowaną siłą, a wygaszanie dla sond T2 i T4 jest wynikiem oddziaływania statycznego. Obliczona ujemna wartość zmiany energii swobodnej wskazuje, że kompleksacja jest procesem spontanicznym. Ponadto, na podstawie oszacowanych wartości entropii i zmiany entalpii ustalono, że wiązanie sensora T2 z BSA zachodziło głównie dzieki siłom elektrostatycznym, a sensora T4 głównie dzieki oddziaływaniom van der Waalsa i wiazaniu wodorowemu. Wyznaczone wartości LOD i LOQ na poziomie rzędu wielkości 10⁻⁷ M oraz wszystkie obliczone parametry czynia badane sensory dobrymi kandydatami do oznaczania biomolekuł. Transfer energii pomiedzy BSA a badanymi pochodnymi został potwierdzony eksperymentem FRET. Obliczono odległość Förstera oraz odległość pomiędzy donorem i akceptorem, a wartości te wskazują, na wysokie prawdopodobieństwo zajścia bezpromienistego transferu energii. Eksperyment z markerami miejsca wiązania wykazał, że wszystkie badane sondy wiążą się z subdomeną IIA - miejsce I.

Niniejsze prace były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) w ramach projektu Diamentowy Grant, numer umowy 0072/DIA/2020/49.

Literatura:

1. V.D. Suryawanshi, P.V. Anbhule, A.H. Gore, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 95.

- 2. N. Tyagi, M. Viji, S.C. Karunakaran, S. Varughese, S. Ganesan, S. Priya, P.S.S. Babu, A.S. Nairc, D. Ramaiah, Dalton Trans., 44 (2015) 15591.
- 3. T. Li, Z. Cheng, L. Cao, X. Jiang, Food Chem., 194 (2016) 740.
- 4. U. Anand, L. Kurup, S. Mukherjee, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 4250.

5. V.D. Suryawanshi, L.S. Walekar, A.H. Gore, P.V. Anbhule, G.B. Kolekar, J. Pharmac. Anal., 6 (2016) 56.

 V. Srinivasan, M. Asha Jhonsi, N. Dhenadhayalan, K.C. Lin, D.A. Ananth, T. Sivasudha, R. Narayanaswamy, A. Kathiravan, Spectrochim. Acta, Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc., 221 (2019) 123.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI DO IDENTYFIKACJI KAMIENI NERKOWYCH

W. SOFIŃSKA-CHMIEL¹, E. BLICHARSKA², A. ADAMCZUK³, K. JANISZ¹, A. ŚWIETLICKI⁴, S. WÓJTOWICZ⁵, M. DREWNIAK¹, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin; ²Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Katedra Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, Ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin, ³Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, ⁴Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, Ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, ⁵Laboratorium Analiz Lekarskich ALAB Laboratoria, Ul. Jaczewskiego 8, 20-954 Lublin.

Abstrakt: Kamica nerkowa jest chorobą występującą u około 10% całej populacji krajów europejskich, a w Stanach Zjednoczonych dotyka około 12% społeczeństwa. Częściej występuje u mężczyzn (12%) niż u kobiet (8%). Nawroty kamicy występują u około 75% chorych w ciągu 5 lat i około 80% w ciągu 10 lat od pierwszego ujawnienia się tej choroby. Zgodnie z wytycznymi Europejskiego Towarzystwa Urologicznego (European Association of Urology, EAU) u każdego pacjenta ze wstępnym rozpoznaniem kamicy nerkowej należy oznaczyć skład chemiczny przynajmniej jednego złogu wydalonego z układu moczowego samoistnie lub usuniętego operacyjnie oraz zastosować odpowiednią dietę w celu uniknięcia nawrotów choroby [1]. W przedstawionej pracy zaprezentowano zastosowanie spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) jako szybkiej i skutecznej metody identyfikacji kamieni nerkowych.

Wprowadzenie: Kamica nerkowa jest choroba układu moczowego, w przebiegu której w drogach moczowych pojawiaja się nierozpuszczalne złogi, tzw. kamienie. Wzrastajaca liczba przypadków wystepowania tej choroby w kraiach wysokorozwiniętych stała się postawą do nazywania kamicy nerkowej chorobą cywilizacyjna [2]. Kamienie nerkowe powstaja głównie na skutek patologicznego procesu biomineralizacii w układzie moczowym. Mechanizm tworzenia sie kamieni nerkowych jest procesem złożonym, który wynika z wielu zjawisk fizykochemicznych, takich jak: zarodkowanie, wzrost, agregacja i zatrzymywanie składników kamieni moczowych w komórkach kanalików nerkowych. Kamienie nerkowe zazwyczaj nie są czystymi związkami chemicznymi, są to najczęściej mieszaniny kilku składników, do których należą głównie szczawiany i fosforany wapnia. Moga w nich występować również związki takie jak: kwas moczowy, fosforany wapnia i magnezu oraz cystyna. Kamienie nerkowe, których wielkość nie przekracza 5 mm mogą być wydalane samoistnie z organizmu człowieka, natomiast te których rozmiary wahają się od 5 do 7 mm mają już tylko 50% szans na samodzielne wydostanie się z przewodu moczowego. W przypadku gdy wielkość ich przekracza 7 mm konieczne jest podjęcie leczenia farmakologicznego lub interwencji chirurgicznej [3].

W Tabeli 1 przedstawiono podział kamieni nerkowych ze względu na skład chemiczny oraz częstość występowania zaproponowany przez Jana Długawę.

 Tabela 1. Skład chemiczny, nazwy zwyczajowe oraz częstość występowania kamieni nerkowych w drogach moczowych [2].

Skład chemiczny	Nazwa zwyczajowa	Częstość występowania
Szczawian wapnia	Wewelit (jednowodny) Wedelit (dwuwodny)	Około 40%
Fosforan wapnia (zasadowy)	Hydroksyapatyt i karboksyapatyt	Około 7-10%
Fosforan wapnia (kwaśny)	Bruszyt	Około 1%
Fosforan magnezowo- amonowy	Struwit	Około 5-10%
Kwas moczowy	Moczany	Około 5%
Cystyna	-	Około 2%
Szczawian + fosforan wapnia	-	Około 30-40%
Moczan + szczawian wapnia	-	Około 5%

W Tabeli 2 zestawiono podział kamieni nerkowych ze względu na tworzące je związki chemiczne. W tabeli przestawiono również wzory chemiczne związków oraz ich nazwy zwyczajowe.

Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	Nazwa zwyczajowa		
Fosforan wapnia zasadowy	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Apatyt		
Fosforan b-trójwapniowy	$Ca_3(PO_4)_2$	Witlokit		
Fosforan wapnia hydroksylowy	Ca ₅ (PO ₃) ₃ (OH)	Apatyt węglanowy		
Szczawian wapnia jednowodny	CaC_2O_4 ·H ₂ O	Wewelit		
Szczawian wapnia dwuwodny	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Wedelit		
Apatyt węglisty	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Dalit		
Węglan wapnia	CaCO ₃	Aragonit		
Dwuwodny wodorofosforan wapnia	$PO_4 \cdot 2H_2O$	Bruszyt		
Fosforan ośmiowapnia	$Ca_8H_2(PO_4)_6$ ·5H ₂ O	-		
Kwas moczowy dwuwodny	$C_5H_4O_3$ ·2 H_2O	Uricyt		
Kwas moczowy	$C_5H_4N_4O_3$	Uricyt		
Fosforan amonowy magnezu	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	Struwit		
Moczan amonu	$NH_4C_5H_3N_4O_3$	-		
Wodorofosforan magnezu trójwodny	MgHPO ₄ ·6H ₂ O	Newberyit		
Cystyna	[SCH ₂ CH(NH ₂)COOH] ₂	-		
Moczan sodu jednowodny	NaC ₅ H ₃ N ₄ O ₃ ·H ₂ O	-		
Ortofosforan amonu magnezu	MgNH ₄ (PO ₄)·H ₂ O	Ditmaryt		
jednowodny				
Gips	CaSO ₄ 2H ₂ O	Siarczan wapnia dwuwodny		
Kamienie lekowe	Kamienie lekowe Aktywne związki krystalizujące w mocz			
Kamienie będące ciałami obcymi	-	-		

Tabela 2. Podział według składu kamieni nerkowych [4].

Kamica nerkowa jest chorobą ogólnoustrojową o charakterze nawrotowym. Zatem osoby, które mają predyspozycje i wydalały już złogi z dróg moczowych mogą spodziewać się ponownego wytworzenia kamieni nerkowych i związanych z tym nieprzyjemnych dolegliwości. W celu uniknięcia nawrotów kamicy nerkowej bardzo istotna jest identyfikacja chemiczna usuniętych złogów Jest ona bardzo ważna ze

względu na możliwość zastosowanie diety ściśle dedykowanej dla poszczególnych rodzajów kamieni nerkowych.

Cześć eksperymentalna: Materiałem badawczym były kamienie nerkowe uzyskane w ramach współpracy z laboratorium przyszpitalnym i za zgoda Komisji Bioetycznej przy Lubelskim Uniwersytecie Medycznym (nr zgody KE-0254/140/2020). Badane kamienie nerkowe wydalone zostały samoistnie przez pacjentów lub usunięte operacyjnie na oddziale szpitalnym. Złogi były zróżnicowane pod katem wygladu, wielkości i składu chemiczneg. W celu identvfikacii kamieni nerkowvch wykonano badania z wvkorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR. Badania wykonano na spektrometrze FTIR Nicolet 8700A firmy Thermo Scientific z detektorem DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate). w zakresie spektralnym średniej podczerwieni: 4000 – 400 cm⁻ ¹. Widma ATR warstwy powierzchniowej badanych próbek rejestrowano w temperaturze pokojowej z użyciem przystawki Smart Orbit[™] diamond ATR. Widma wykonano z rozdzielczością spektralną 4 cm⁻¹. Dla każdej badanej próbki wykonano 512 skanów. Widma ATR poddano operacjom korekcji ATR, korekcji linii bazowej oraz skalowanej normalizacji, dzieki czemu widma te sa równoważne widmom transmisvinym. Ilościowa miara jakości dopasowania widma badanego do widma wzorcowego jest współczynnik korelacji, HQI (Hit Quality Index). Wyniki analiz FTIR-ATR przedstawiono w formie graficznej w postaci zestawów widm porównawczych.

Wyniki: Spektroskopia w podczerwieni FTIR-ATR jest popularną i powszechnie stosowaną instrumentalną metodą identyfikacji struktury chemicznej materiałów, opartą na analizie intensywności i położenia pasm drgań charakterystycznych różnych grup atomów obecnych w cząsteczce. W niniejszej pracy w celu identyfikacji kamieni nerkowych zastosowano komercyjną bazę danych. Na rys.1-3 przedstawiono widma FTIR-ATR kamieni nerkowych oraz ich porównanie z komercyjną bazą danych.



Rys.1. Porównanie widma FTIR-ATR badanej próbki nr 1 z bazą danych.



Rys.2. Porównanie widma FTIR-ATR badanej próbki nr 5 z bazą danych.



Rys.3. Porównanie widma FTIR-ATR badanej próbki nr 5 z bazą danych.

Na podstawie porównania otrzymanego widma z widmem wzorcowym kwasu moczowego z bazy danych Kidney Stone można stwierdzić, że ten właśnie związek buduje kamień nerkowy analizowany jako próbka 1. Współczynnik HQI wynoszący 95,85 świadczy o wysokim dopasowaniu widma próbki 1 do widma kwasu moczowego. Przeprowadzone badania wykazały, iż wydalony przez pacjenta złóg (próbka 5) zbudowany był z jednowodnego i dwuwodnego szczawianu wapnia w stosunku 1:1. Porównanie z bazą danych Kidney Stone wykazało wysoki współczynnik dopasowania - 96,65%. Badania FTIR-ATR wykazały największe dopasowanie widma badanej próbki nr 38 do struwitu. Współczynnik dopasowania w tym przypadku ukształtował się na poziomie 85,51% co z dużym prawdopodobieństwem pozwala na zidentyfikowanie fosforanu amonowego magnezu jako głównego budulca badanego złogu.

Wnioski: Z punktu widzenia diagnostyki bardzo ważna jest analiza każdego złogu wydalonego samoistnie lub usuniętego operacyjnie. Szczegółowe określenie struktury i składu chemicznego kamieni pozwala ustalić przyczynę ich powstawania, wybrać właściwą metodę leczenia oraz zmodyfikować dietę chorego, a co za tym

idzie – zapobiec nawrotom formowania się złogów. Spektroskopia w podczerwieni FTIR-ATR jest bardzo skuteczną i szybką metodą identyfikacji kamieni nerkowych. Wykorzystanie komercyjnych baz danych pozwala z dużą precyzją na określenie składu chemicznego kamieni nerkowych.

Literatura:

- 1. V.K. Singh, P. K. Rai, Biophys. Rev., 6 (2014) 91.
- 2. J. Duława, Forum Nefrol., 2 (2009) 184.
- 3. A.P. Evan, Pediatr. Nephrol., 25 (2010) 831.
- 4. M. Matuszewski, Przeg. Urol., 4 (2014) 98.

SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI W BADANIU NIEZGODNOŚCI SUBSTANCJI LECZNICZEJ

B. ROJEK, M. WESOŁOWSKI, Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Ul. Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk.

Abstrakt: Badanie zgodności substancji leczniczej z substancjami pomocniczymi jest ważnym krokiem w procesie opracowania formy dawkowania leku. Wiaże się to z zastosowaniem odpowiednio czułych metod instrumentalnych. Jedną z częściej stosowanych metod jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Jednakże z uwagi na problemy zwiazane z interpretacja widm FTIR, np. nakładanie się pasm absorpcji różnych ugrupowań chemicznych, interpretację widm może ułatwić zastosowania statystycznych metod wielowymiarowych, np. analizy głównych składowych (PCA). Dlatego, celem pracy jest wskazanie na przydatność PCA jako techniki chemometrycznej wspomagającej wiarygodną interpretację widm FTIR mieszanin złożonych z acetazolamidu (substancja lecznicza) i mannitolu, megluminy, metylocelulozy, B-cyklodekstryny, chitozanu, laktozy, PVP K-30, stearynianu magnezu i skrobi (substancje pomocnicze). Badania wykazały że rozmieszczenie substancji leczniczej i pomocniczej oraz mieszanin obu składników w różnych proporcjach na dwu-wymiarowym wykresie PCA umożliwia identyfikację zgodności lub braku zgodności obu składników do ich wspólnego użycia w produkcie leczniczym. Niezgodność wykryto w mieszaninach acetazolamidu z B-cyklodekstryną, chitozanem, laktozą, mannitolem, megluminą i skrobia. Uzyskane wyniki potwierdzono badaniami przeprowadzonymi za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Wprowadzenie: Jednym z kluczowych etapów procesu preformulacji polegającego na doborze właściwych substancji pomocniczych celem zapewnienia trwałości, skuteczności, biodostępności i bezpieczeństwa stosowania nowo opracowanego produktu leczniczego są badania mające wykazanie braku interakcji fizycznych lub chemicznych między składnikami (substancjami leczniczymi i pomocniczymi) w preparacie leczniczym. Metoda standardowo stosowana w tym celu jest różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) [1]. Analiza DSC zapewnia szybkie uzvskanie wyników, ale badania prowadzone sa w takim zakresie temperatur (do ok. 300 °C), na który nie będzie narażony ani preparat farmaceutyczny ani jego składniki, ani w procesie wytwarzania ani użytkowania. Z tego powodu wyniki uzyskane za pomocą DSC muszą być potwierdzone badaniami przeprowadzonymi z zastosowaniem innych technik pomiarowych. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest jedną z technik, której zastosowanie w badaniu niezgodności zyskuje ostatnio coraz większe znaczenie. Jest to związane z właczeniem do interpretacji widm FTIR technik chemometrycznych, w tym między innymi procedury opartej na obliczeniu współczynnika korelacji Pearsona [2-5]. W związku z tym, celem badań jest wskazanie na przydatność jednej z wielowymiarowych metod analizy statystycznej, analizy głównych składowych (PCA) jako techniki chemometrycznej wspomagającej interpretację widm FTIR mieszanin złożonych z acetazolamidu (substancja lecznicza) i mannitolu, megluminy, metylocelulozy, β -cyklodekstryny, chitozanu, laktozy, PVP K-30, stearynianu magnezu i skrobi (substancje pomocnicze).

Część eksperymentalna: Substancję leczniczą - acetazolamid zakupiono w Polfie (Warszawa, Polska). Megluminę, β-cyklodekstrynę, chitozan i polywinylopirolidon (PVP K-30) otrzymano z Fluka (Siegen, Niemcy). Laktozę zakupiono w BUFA BV (Uitgeest, Holandia). Skrobię i mannitol uzyskano z POCh (Gliwice, Polska). Metylocelulozę zakupiono w Shin-Etsu Chemical Co. (Tokyo, Japonia), a stearynian magnezu w Faci (Carasco Genoa, Włochy). Widma badanych substancji i ich mieszanin w postaci pastylek z KBr rejestrowano za pomocą spektrometru FTIR, typ Nicolet 380 (Thermo Fischer Scientific, Madison, USA) w zakresie liczb falowych 4000-400 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Do obliczeń PCA wybrano dwa zakresy liczb falowych: 3600-2800 cm⁻¹ oraz 1800-1000 cm⁻¹. Natomiast analizy DSC w zakresie 25-300 °C wykonano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego 822e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Szwajcaria), prowadząc analizy z szybkością ogrzewania 10 °C/min w atmosferze azotu w aluminiowych tyglach standardowych.

Wyniki: Rysunek 1A przedstawia widmo acetazolamidu i megluminy oraz ich mieszanin. Charakterystyczne pasma absorpcyjne acetazolamidu występuja przy 3308 cm⁻¹ rozciągające asymetryczne N-H (NH₂SO₂), przy 3184 cm⁻¹ rozciągające N-H (RCONH), przy 3096 cm⁻¹ rozciagające symetryczne N-H (NH₂SO₂) oraz CH₃ i N-H pierścienia przy 2916 cm⁻¹ i 2792 cm⁻¹. Pasmo przy 1680 cm⁻¹ przypisane jest do drgań rozciągających C=O i nożycowych NH₂ I-rzędowego amidu. Natomiast pasmo absorpcyjne przy 1574 cm⁻¹ związane jest z drganiami deformacyjnymi N-H, a przy 1548 cm⁻¹ z rozciągającymi asymetrycznymi C=N pierścienia. Następne intensywne pasmo przy 1433 cm⁻¹ przypisane jest do drgań rozciągających C=N pierścienia i zginających asymetrycznych CH₃. Pozostałe pasma przy 1364 cm⁻¹ i 1316 cm⁻¹, odpowiadają drganiom rozciągającym asymetrycznym SO₂ i C-N-C. Pasmo przy 1284 cm⁻¹ związane jest z drganiami rozciągającymi C–N pierścienia, a 1176 cm⁻¹ z rozciągającymi symetrycznymi SO₂ [6.7]. W widmie megluminy (rys.1A, widmo g) występuje wiele pasm drgań rozciagających O-H i N-H w zakresie 3400-2800 cm⁻¹ [8]. Pasma przy 1481, 1438 i 1417 cm⁻¹ są przypisane do rozciagajacych C-H, natomiast rozciagajace C-OH znajduja się przy 1240 cm⁻¹ [9]. Ponadto wiele pasm przy 1017, 1050, 1075, 1098 i 1120 cm⁻¹ przypisane jest do drgań rozciągających C-O [8]. Drgania deformacyjne C-OH i C-CH występują w zakresie 950-850 cm⁻¹. W widmach większości mieszanin acetazolamidu z badanymi substancjami pomocniczymi można znaleźć charakterystyczne pasma absorpcji acetazolamidu. Zmiany w widmach mieszanin acetazolamidu z meglumina (rys.1A, widma b-f) można zaobserwować w zakresach 3600-2800 cm⁻¹ i 1700-800 cm⁻¹. Widma te ze względu na nakładające się pasma absorpcyjne acetazolamidu i megluminy dostarczają niejednoznacznych informacji i wskazują na możliwość występowania niezgodności. Jednakże wyniki obliczeń PCA na podstawie danych z widm FTIR wskazały na niezgodność acetazolamidu i megluminy. Na wykresie dwu-wymiarowym PCA (rys.1B), acetazolamid, meglumina i ich mieszaniny w stosunkach molowych 3:7 i 1:9 tworza oddzielne skupienie w prawej cześci

wykresu. Drugie skupienie tworzą mieszaniny w stosunkach 7:3, 1:1 i 9:1 w lewej części wykresu.



Rys.1. (A) Widma FTIR: a) acetazolamidu, g) megluminy i ich mieszanin w stosunkach: b) 9:1, c) 7:3, d) 1:1, e) 3:7, f) 1:9, (B) Wykres PCA dwóch pierwszych składowych głównych dla acetazolamidu (Ac), megluminy (Meg) i ich mieszanin w stosunkach: 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 i 1:9.

L.p.	Mieszaniny acetazolamidu z substancjami pomocniczymi	FTIR wspomagana PCA	DSC
1.	Metyloceluloza	0	0
2.	PVP K-30	0	0
3.	Stearynian magnezu	0	0
4.	β-Cyklodekstryna	Х	Х
5.	Chitozan	Х	Х
6.	Laktoza	Х	Х
7.	Mannitol	Х	Х
8.	Meglumina	X	Х
9.	Skrobia	Х	O/X

Tabela 1. Wyniki badań wykonanych za pomocą FTIR wspomaganej PCA oraz badania DSC.

Oznaczenia w tabeli: składniki zgodne (O), składniki niezgodne (X)

Aby potwierdzić wyniki uzyskane za pomocą FTIR wspomaganą PCA zastosowano metodę DSC. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 1. Badania DSC mieszanin acetazolamidu z megluminą wykazały zanik piku endotermicznego związanego z topnieniem acetazolamidu, potwierdzając niezgodność pomiędzy składnikami. Brak lub przesunięcie charakterystycznych pików substancji leczniczej w mieszaninach, a także zmiany w entalpii topnienia lub pojawienie się nowych pików sugeruje występowanie niezgodności w mieszaninach acetazolamidu z β -cyklodekstryną, chitozanem, laktozą, mannitolem, megluminą i skrobią.

Wnioski: Badania przeprowadzone na modelowych mieszaninach acetazolamidu z wybranymi substancjami pomocniczymi wykazały, że PCA może być stosowana jako narzędzie wspomagające interpretację widm FTIR. Wyniki PCA przedstawione w postaci dwu-wymiarowego wykresu pokazują, iż zgodność składników w mieszaninach farmaceutycznych odzwierciedla grupowanie we wspólnym skupieniu mieszanin o podobnym składzie chemicznym. Substancja lecznicza i mieszaniny o największej zawartości substancji leczniczej tworzą oddzielne skupienie, natomiast kolejne skupienie składa się z substancji pomocniczej i mieszanin o jej wysokiej zawartości. Inna sytuacja występuje w przypadku interakcji fizykochemicznych, które zachodza w mieszaninach dwóch składników. Mogą być one spowodowane tworzeniem się wiązań międzycząsteczkowych lub reakcjami chemicznymi. Wskazują na niezgodność między składnikami. Wówczas, na wykresie PCA oba składniki, jak i ich mieszaniny tworzą skupienia, które zawierają próbki o różnej proporcji składników w mieszaninie. Wykrywanie niezgodności wspomagane za pomocą PCA dostarcza bardziej wiarygodnych wyników odnośnie niezgodności między składnikami, niż klasyczna interpretację widm FTIR.

Literatura:

1. M.Ch. Adeyeye, H.G. Brittain, Preformulation in Solid Dosage Form Development. Informa Healthcare, New York 2008.

2. J.S.P. Daniel, J.C. Cruz, T.A. Catelani, J.S. Garcia, M.G. Trevisan, J. Therm. Anal. Calorim., 143 (2021) 3127.

3. K.S. Veras, F.N.S. Fachel, V. Pittol, K.R. Garcia, V.L. Bassani, V. Santos, A.T. Henriques, H.F. Teixeira, L.S. Koester, Saudi Pharm., 27 (2019) 1138.

4. E.P. Silva, M.A.V. Pereira, I.P. Barros Lima, N.G.P.B. Lima, E.G. Barbosa, C.F.S. Aragão, A.P.B. Gomes, J. Therm. Anal. Calorim., 123 (2016) 933.

5. M.A.V. Pereira, G.D. Fonseca, A.A. Silva-Júnior, M.F. Fernandes-Pedrosa, M.F.V. Moura, E.G. Barbosa, A.P.B. Gomes, K.S.C.R. Santos, J. Therm. Anal. Calorim., 116 (2014) 1091.

6. S.A. Brandán, E. Eroğlu, A.E. Ledesma, O. Oltulu, O.B. Yalçınkaya, J.Mol. Struct., 993 (2011) 225.

7. C. Balardi, M.C. Gamberini, A. Tinti, F. Palazzoli, V. Ferioli, J. Molec. Struct., 918 (2009) 88.

8. P. Gupta, A.K. Bansal, J. Pharm. Pharmacol., 57 (2005) 303.

9. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, Wiley, Hoboken 2005.

ROLNICZE WYKORZYSTANIE BIOWĘGLA

B. CZECH¹, A. KRZYSZCZAK¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W ostatnich latach obserwowane jest znaczne zainteresowanie zastosowaniem biowegla w rolnictwie. Wynika to z faktu, że biowegiel dodany do gleb poprawia ich żyzność, plonowanie i retencje wodna w glebie oraz stymuluje wzrost bakterii glebowych. Zastosowanie w rolnictwie jest, jednakże, w pewnym stopniu ograniczone ze wzgledu na zawartość w bioweglu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Związki te są toksyczne, kancerogenne i mutagenne. WWA powstają w bioweglu podczas jego pirolizy, a ich zawartość determinowana jest zastosowanymi warunkami prowadzenia procesu pirolizy, jak i wykorzystywanym surowcem do otrzymania biowegla. Przyjmuje sie jednak, że WWA zawarte w bioweglu nie stwarzają zagrożenia ze względu na ich silne zwiazanie z bioweglem. Jednakże podczas samego procesu pirolizy, ale też i pod wpływem czynników środowiskowych (gdy biowegiel dodany jest np. do gleb) moga tworzyć się tlenowe, azotowe i siarkowe pochodne WWA (O/N/S-WWA). Charakteryzują się one większą rozpuszczalnością w wodzie, mobilnością a także przyswajalnością przez organizmy glebowe i rośliny, ale również i toksycznością, niż WWA. W literaturze brak jest zupełnie informacji na temat tworzenia, losów i biodostepności pochodnych WWA w glebach użyźnionych bioweglami. Szczególnie istotny w tym zakresie jest wpływ pochodnych WWA na właściwości i jakość surowców roślinnych stosowanych do produkcji żywności. Celem prezentowanych badań było określenie wpływu obecnych w bioweglu WWA i ich pochodnych na produkcję enzymów stresu oksydacyjnego u rośliny testowej (jęczmień) uprawianej na glebie użyźnionej bioweglem.

Wprowadzenie: Biowęgiel jest to materiał otrzymany w procesie beztlenowego uwęglania biomasy, w wyniku którego następuje związanie pierwiastka węgla w stabilną strukturę, odporną na emisję gazów [1]. Chemicznie jest to węgiel aktywny zawierający dużą ilość materii organicznej [2]. Biowęgiel jest materiałem, który w ostatnich latach jest intensywnie badany, co wynika z niskich jego kosztów produkcji (np. wykorzystania odpadów roślinnych), ale też uniwersalności zastosowań [3]. Stosuje się go w i) remediacji gleb [1,2], 2) wychwytywaniu CO₂ [4], i 3) oczyszczaniu wód i ścieków [2,5]. Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań biowęgla jest jego rolnicze wykorzystanie. Podczas aplikacji biowęgla do gleb zaobserwowano, że działa jak nawóz (źródło węgla, ale też nutrientów), stymuluje wzrost bakterii glebowych (jakościowo i ilościowo [6]), polepsza plonowanie i retencję wodną w glebie [7,8], ale też jest czynnikiem, który wpływa na losy zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w glebie. Biowęgiel katalizuje reakcje redox transformacji zanieczyszczeń w glebie prowadząc do ich dekontaminacji.

Jednakże w czasie procesu pirolizy czy niecałkowitego spalania biomasy powstają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [9,10]. WWA pochodzą ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, a z racji charakteru lipofilowego, wykazują tendencję do akumulowania się w tego typu matrycach, co zwiększa ich biodostępność, a tym samym toksyczność [11]. WWA są związkami o potwierdzonej toksyczności (mutageniczności, kancerogenności [12,13]), stąd też the United States Environmental Protection Agency (USEPA) wytypowała 16 WWA jako reprezentantów tej grupy zanieczyszczeń (tzw. 16 USEPA-PAHs [14]), których stężenie w różnych próbkach środowiskowych należy monitorować. Maksymalne dopuszczalne stężenie 16 USEPA-PAHs ustalono na 3000 ng g⁻¹ [15] w glebach czy 6–20 mg kg⁻¹ s.m. w biowęglach [16].

Jednakże, biowęgiel, jako produkt pirolizy, zawiera także WWA [17]. Przy czym ilość zaadsorbowanych na biowęglu WWA zależy od materiału użytego do produkcji biowęgli, a przede wszystkim warunków prowadzenia pirolizy takich jak temperatura, czas, gaz nośny [3]. Zastosowanie w rolnictwie biowęgli wiązać się może z wprowadzeniem do gleb WWA. Gleba i osady są też główną matrycą, gdzie następuje kumulowanie się WWA pochodzących z różnych [9]. Badania gleb wskazują, że WWA w glebie charakteryzują się trwałością [18], co wpływać może toksycznie na rośliny, mikroorganizmy i bezkręgowce żyjące w glebie [19].

Dodatkowo, badania wskazują, że na cząstkach pyłu zawieszonego w powietrzu poza WWA występują też ich pochodne [20]. Pochodne WWA zawierają azot (N-WWA czy azareny (AZA)), tlen (O-WWA czy OH-WWA), bądź siarkę (S-WWA) w cząsteczce w miejsce wodoru [10,11]. Pochodne te mogą przedostawać się do środowiska ze źródeł pierwotnych (powstają w trakcie procesów spalania), bądź też generowane są jako zanieczyszczenia wtórne w wyniku szeregu przemian fizycznych, chemicznych czy fotochemicznych [9,11]. O/N/S-WWA są związkami stabilnymi chemicznie a ich tworzeniu sprzyja np. obecność tlenu i wilgotność przy jednocześnie podwyższonej temperaturze [10]. Zauważono, że np. O-WWA są bardziej reaktywne niż pozostałe pochodne WWA, a tworzyć się mogą z rozpadu N-WWA bądź też mogą stymulować tworzenie się nitrowych pochodnych [10,11].

WWA i ich pochodne wprowadzone do gleb moga być transportowane w głab profilu glebowego, ale też moga być wymywane do wód czy powietrza [11]. Biowegle w środowisku, w tym w środowisku glebowym, w wyniku procesów utlenienia (chemicznego, fotochemicznego), działania mikroorganizmów ulegaja procesom starzenia, co skutkuje wprowadzeniem na powierzchnie biowegli nowych grup funkcyjnych takich jak karboksylowe, fenolowe, hydroksylowe czy karbonylowe [1], co wpływa na zachowanie sie biowegli w środowisku i ich właściwości [21]. Wyniki badań dotyczące losu WWA w glebie wskazują, że ich ilość wraz z czasem maleje [17]. Kluczem jednak jest ich nie tyle całkowita ilość, co biodostępność. Brak jest natomiast badań nad wpływem procesów środowiskowych na pochodne WWA. Ma to istotne znaczenie, bo badania wskazują, że pochodne WWA mogą być wielokrotnie bardziej toksyczne niż ich wyjściowe WWA. 1,8-dinitropiren (N-WWA) charakteryzuje się do trzech razy zwiększoną mutagenicznością niż uważany za najbardziej toksyczny z WWA benzo[a]piren [10]. Brak jest takich badań w stosunku do wielu pochodnych WWA. Jednakże, budowa chemiczna pochodnych, np. obecność fragmentów chinolonowych w O-WWA wskazuje, że będą one odpowiadały w organizmie żywym za zwiększona produkcję reaktywnych form tlenowych (RFT), a zatem wywoływały stres oksydacyjny w komórkach [11]. Celem badań było zatem określenie czy

obecność w biowęglu WWA i pochodnych wpływa na produkcję enzymów stresu oksydacyjnego podczas uprawy jęczmienia (*Hordeum vulgare*) na glebie użyźnionej biowęglem. Poza poziomem enzymów stresu oksydacyjnego (dysmutaza, katalaza, peroksydaza, poziom dialdehydu malanowego) określono również transkrypcję genów odpowiedzialnych za produkcję enzymów stresu oksydacyjnego.

Część eksperymentalna: Do badań wybrane zostały biowęgle otrzymane z materiałów odpadowych roślinnych, pirolizowane w zakresie temperatur 500-700°C (nazwane jako biowęgle BC1, BC2 i BC3). Wpływ dodatku biowęgla do gleb w ilości 1% wagowy na roślinę testową tj. jęczmień (*Hordeum vulgare*) określano mierząc odpowiedź enzymów stresu oksydacyjnego w roślinie: dysmutazy ponadtlenkowej Zn (Zn-SOD), katalazy (CAT), peroksydazy ponadtlenkowej (POD) i wolnego dialdehydu malonowego (MDA) zgodnie z procedurą [22]. Dodatkowo, określono również transkrypcję genów odpowiedzialnych za produkcję enzymów stresu oksydacyjnego: SOD, CAT, ATX, GPx.

Wyniki: Otrzymane biowęgle charakteryzowały się zbliżoną zawartością biodostępnych WWA i ich pochodnych (BC1: 9,96 ng/L, BC2: 10,92 ng/L, BC3: 17,31 ng/L), lecz różną ich charakterystyką (BC1: antracen, 4-metylopiren, indeno[1,2,3-cd]piren, BC2: 4-metylpiren, benzo[ghi]perylen, BC3: 3,6-dimetyllofenantren, benzo[a]fluoren, 3-metylofenantren). We wszystkich próbkach zanotowano obecności O- i N-WWA w postaci nitronaftalenu, 1-metylo-5-nitronaftalenu, 1-metylo-6-nitronaftalenu, 9,10-antracendionu, nitropirenu, 4H-cyclopenta(def)fenantrenu, których obecność stwierdzono jedynie jakościowo, a ich zawartość w biowęglu była poniżej poziomu detekcji stosowanej metodyki oznaczania WWA i ich pochodnych (GC-MS/MS).



Rys.1. Wpływ dodatku biowęgla do gleb na działanie enzymów stresu oksydacyjnego.

Wpływ obecnych związków zaznaczał się natomiast w różnej ilości wyprodukowanych enzymów stresu oksydacyjnego (rys.1). Największą ilość SOD i POD zaobserwowano w przypadku gleby zawierającej biowęgiel BC3. SOD odpowiada za zmiatanie O_2^* , POD natomiast za usuwanie H_2O_2 . Wyniki wskazują wyraźnie, że dodatek BC3 wywołał największe zmiany jeśli chodzi o stres oksydacyjny w testowej roślinie. Wynikać to może zarówno z największej ilości

frakcji biodostępnej WWA i ich pochodnych w BC3, ale też np. z faktu, że stężenie 3-metylochryzenu, benzo[a]pirenu, dibenz[a,h]antracenu, 9,10-antracenodionu, 4Hcyclopenta(def)-fenantrenu było najwyższe spośród badanych biowęgli. BC1 i BC2 charakteryzowały się podobnym wpływem na produkcję enzymów stresu oksydacyjnego. Pozostałe markery występowały na poziomie poniżej tego, który obserwowano w próbce gleby. Wynikać to może z faktu, że dodatek biowęgla indukuje pewne zmiany w komórkach roślin, choć zależą one zarówno od rodzaju biowęgla (warunków jego pirolizy), ale też występują w roślinie pewne procesy kompensacyjne, które równoważą wpływ stresorów.

Wnioski: Podczas rolniczego wykorzystywania biowęgli może występować zwiększenie stresu oksydacyjnego u roślin, przy czym efekt ten zależy od rodzaju biowęgla (dokładniej od warunków jego pirolizy). Obecność WWA i ich pochodnych w biowęglu zależy od materiału, którego użyto do jego produkcji. Stres oksydacyjny wywoływać w roślinie mogą zawarte w biowęglu WWA i ich pochodne. Znaczenie ma nie tyle suma WWA, ale ich charakterystyka. Jednakże, synergistyczne działanie różnych enzymów zmiatających RFT może skutecznie poprawić zdolność przeciwutleniającą roślin, zmniejszając w ten sposób stopień uszkodzenia oksydacyjnego.

Praca powstała dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki, Polska w ramach projektu 2018/31/B/NZ9/00317.

Literatura:

1. E. Lipczynska-Kochany, Chemosphere, 202 (2018) 420.

2. M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Chemosphere, 99 (2014) 19.

3. X. Xiao, B. Chen, Z. Chen, L. Zhu, J.L. Schnoor, Environmental Science & Technology, 52 (2018) 5027.

4. R. Chatterjee, B. Sajjadi, D.L. Mattern, W.Y. Chen, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, N.O. Egiebor, N. Hammer, Fuel, 225 (2018) 287.

5. M. Inyang, E. Dickenson, Chemosphere, 134 (2015) 232.

6. J. Lehmann, M.C. Rillig, J. Thies, C.A. Masiello, W.C. Hockaday, D. Crowley, Soil Biology and Biochemistry, 43 (2011) 1812.

7. M. Kończak, P. Oleszczuk, Science of the Total Environment, 625 (2018) 8.

8. L. Beesley, E. Moreno-Jiménez, J.L. Gomez-Eyles, E. Harris, B. Robinson, T. Sizmur, Environmental Pollution, 159 (2011) 3269.

9. M.F. de Resende, T.F. Brasil, B.E. Madari, A.D. Pereira Netto, E.H. Novotny, Chemosphere, 200 (2018) 641.

10. I. Abbas, G. Badran, A. Verdin, F. Ledoux, M. Roumié, D. Courcot, G. Garçon, Environmental Chemistry Letters, 16 (2018) 439.

11. C. Wei, B.A.M. Bandowe, Y. Han, J. Cao, C. Zhan, W. Wilcke, Chemospher, e 134 (2015) 512.

12. N. Peng, Y. Li, Z. Liu, T. Liu, C. Gai, Science of the Total Environment, 565 (2016) 1201.

13. A.K. Baldwin, S.R. Corsi, M.A. Lutz, C.G. Ingersoll, R. Dorman, C. Magruder, M. Magruder, Environmental Toxicology and Chemistry, 36 (2017) 1622.

14. D. Fabbri, A.G. Rombolà, C. Torri, K.A. Spokas, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103 (2013) 60.

15. P. Oleszczuk, M. Kołtowski, Environmental Pollution, 237 (2018) 65.

16. IBI International Biochar Initiative, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, 2014.

17. M. Kuśmierz, P. Oleszczuk, Environmental Science and Pollution Research, 21 (2014) 3646.

18. P. Oleszczuk, I. Jośko, B. Futa, S. Pasieczna-Patkowska, E. Pałys, P. Kraska, Geoderma, 214–215 (2014) 10.

- 19. P. Godlewska, Y.S. Ok, P. Oleszczuk, Journal of Hazardous Materials, 403 (2021) 123833.
- 20. B.A.M. Bandowe, M.G. Lueso, W. Wilcke, Chemosphere, 107 (2014) 407.
- D.A.M. Dahdow, M.G. Edeso, W. Wicke, Cichlospiele, 107 (2014) 407.
 S. Mia, F.A. Dijkstra, B. Singh, Environmental Science & Technology, 51 (2017) 8359.
 U. Złotek, M. Świeca, J. Reguła, A. Jakubczyk, M. Sikora, U. Gawlik- Dziki, I. Kapusta, International Journal of Food Science & Technology, 54 (2019) 2437.

W POSZUKIWANIU WTÓRNYCH ŹRÓDEŁ CENNYCH METALI – ZUŻYTE KATALIZATORY SAMOCHODOWE

M. RZELEWSKA-PIEKUT, Z. WIECKA, M. REGEL-ROSOCKA, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Przedstawiono badania dotyczące hydrometalurgicznego przerobu zużytych katalizatorów samochodowych w celu pozyskania ważnych, z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym, pierwiastków z grupy platynowców (platyny, palladu, rodu). Cykl przerobu zużytych katalizatorów samochodowych obejmuje: mielenie i przesiewanie katalizatorów, dwustopniowe ługowanie za pomocą organicznych i nieorganicznych mieszanin, ekstrakcji jonów metali za pomocą czwartorzędowych soli: fosfoniowej (Cyphos IL 101) oraz amoniowej (Aliquat 336) oraz reekstrakcji jonów metali z naładowanych faz organicznych przy użyciu 3 M HNO₃.

Wprowadzenie: Ze wzgledu na ogólnoświatowy rozwój techniki i motoryzacji zainteresowanie metalami z grupy platynowców (PGM - platinum group metals) nieustannie rośnie. Separacja i oczyszczanie platynowców są trudne oraz skomplikowane ze względu na ich właściwości chemiczne (np. mała reaktywność chemiczna, wysoka odporność na temperaturę) oraz możliwość tworzenia wielu zwiazków chemicznych, na przykład. w roztworach chlorkowych. PGM maja bardzo duże znaczenie technologiczne ze względu na mała reaktywność chemiczna zdolność do ochrony przed korozją, a także łatwość obróbki. Ich największą i jednocześnie najważniejszą zaletą jest zdolność do katalizowania wielu reakcji chemicznych np.: uwodornienia benzenu do cykloheksanu (Pd, Pt), utleniania amoniaku do NO (w syntezie HNO₃ (Pt, Pt-Rh)), reformingu benzyn (Pt), syntezy HCN z NH₃ i CH₄ (Pt, Rh), oraz przede wszystkim redukcja spalin (C_nH_m, CO, NO_x) do CO₂ i H₂O w katalizatorach samochodowych (Pt, Pd, Rh) [1,2]. PGM wykorzystuje się również w przemyśle elektronicznym, hutnictwie szkła, jubilerstwie, medycynie i stomatologii. Te obszary zastosowań platynowców sa jednocześnie głównymi surowcami wtórnymi tych metali. Z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia, bardziej opłacalne jest pozyskiwanie platynowców ze źródeł wtórnych, niż ich wydobywanie z coraz uboższych złóż naturalnych. Zawartość tych cennych metali w odpadach, które w głównej mierze stanowią zużyte katalizatory samochodowe, kilkukrotnie przewyższa zawartość PGM w najbogatszych, dostępnych złożach naturalnych [1]. Zapotrzebowanie na PGM wciąż wzrasta, w związku z czym ich ceny na światowym rynku utrzymują się cały czas na wysokim poziomie. W Tabeli 1 zaprezentowano średnie ceny trzech platynowców, platyny, palladu i rodu, stosowanych do produkcji katalizatorów samochodowych. Obserwuje się gwałtowny wzrost ceny rodu w ostatnich dwóch latach: na początku 2019 roku cena rodu wynosiła około 2473 \$/oz, zaś pod koniec roku była ponad dwukrotnie wyższa (6043 \$/oz). Na początku roku 2020 (przed pandemia Covid-19) cena Rh wynosiła 8606 \$/oz, zaś w grudniu: 16426 \$/oz. Obecnie średnia cena rodu w marcu 2021 wynosi 28525 \$/oz [3]. Tak gwałtowny wzrost ceny rodu jest związany głównie z zaostrzeniem przepisów dotyczących emisji spalin w Chinach. PGM stanowią główny budulec warstwy aktywnej w katalizatorach samochodowych i odpowiadają za redukcję produkowanych spalin.

Dala		C	ena, \$/oz
NOK	Pt	Pd	Rh
2012	1556	647	1276
2013	1492	727	1067
2014	1391	810	1172
2015	1062	697	956
2016	993	617	694
2017	953	875	1107
2018	885	1037	2219
2019	869	1548	styczeń: 2473, grudzień: 6043
2020	894	2230	styczeń: 8606, grudzień: 16426
2021	1164	2384	styczeń: 19770, marzec: 28525

Tabela 1. Średnie ceny platyny, palladu oraz rodu w ostatnich dziesięciu latach (1 uncja trojańska(oz) =31,1 g) [3].

Gwałtowny wzrost popytu na Rh, przy niskiej podaży spowodował w ostatnich latach ponad dziesieciokrotny wzrost cen tego pierwiastka: z 2473 \$/oz (styczeń 2019) aż do 28525 \$/oz (marzec 2021). Cena platyny w ostatnich dziesieciu latach utrzymuje się na stałym poziomie (około 1000 \$/oz). W przypadku palladu od 2018 roku obserwuje sie wzrost jego cen, lecz nie jest on tak gwałtowny jak w przypadku rodu [3]. Wyczerpywanie sie naturalnych zasobów metali i rosnace wymagania środowiskowe zachęcają zatem naukowców z całego świata do poszukiwania możliwości ponownego wykorzystania i recyklingu odpadów. Na duża skale PGM z odpadów (zużyte katalizatory samochodowe) są pozyskiwane pirometalurgicznie (Umicore, Belgia), jednakże ten sposób jest energochłonny i kosztowny, co powoduje zastepowanie go technikami hydrometalurgicznymi, niewymagającymi dużych nakładów energetycznych. Procesy (ługowanie, ekstrakcja) prowadzone są zazwyczaj w temp. poniżej 100°C, w roztworach wodnych. Hydrometalurgia jest popularna także ze względu na możliwość odzysku składników z bardzo rozcieńczonych roztworów, a idea jej stosowania jest pełne wykorzystanie surowca, czyli pozyskanie pożądanego produktu i produktów ubocznych [4,5].

Wśród wszystkich kompleksów platynowców najistotniejszą rolę odgrywają ich chlorkowe kompleksy, które powstają podczas roztwarzania próbek zawierających PGM w kwasie chlorowodorowym lub wodzie królewskiej. Jednakże materiały odpadowe często są zmieszane: w roztworach rzeczywistych znajdują się jony różnych metali, którym towarzyszą sole i kwasy [1]. Ze względu na różnorodność odpadów zaproponowano dwustopniowe ługowanie jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych: (a) ługowanie kwasem organicznym (kwas mrówkowy, octowy); (b) ługowanie kwasem nieorganicznym lub mieszaniną kwasów (np. woda królewska). Kwasy karboksylowe nie są wystarczająco silne, aby reagować bezpośrednio z platynowcami zawartymi w katalizatorze, lecz ługowanie tymi kwasami można traktować jako etap wstępny w obróbce zużytych katalizatorów samochodowych (wydzielanie do fazy ciekłej znacznych ilości metali nieszlachetnych, takich jak: Al(III), Zn(II), Mg(II) oraz Fe(III)) [6]. W drugim etapie stosując stężone kwasy lub ich mieszaniny z dodatkiem silnych utleniaczy (np. 30% wag. H₂O₂) ługuje się platynowce oraz pewne ilości innych metali.

Ekstrakcja ciecz-ciecz jest jedna z najwydajniejszych technik stosowana do oddzielenia wartościowych jonów metali z rozcieńczonych ścieków. Jako ekstrahenty moga być stosowane, coraz popularniejsze w procesach separacji, fosfoniowe ciecze jonowe [7-9]. Pomimo istniejacej szerokiej gamy ekstrahentów wciąż poszukuje się nowych, skutecznych i selektywnych przenośników jonów PGM. W związku z tym w badaniach zaproponowano zastosowanie wybranych czwartorzedowych soli: (a) fosfoniowei: chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (Cyphos IL 101), (b) amoniowej: chlorku metylo(trioktylo)amoniowego (Aliquat 336). Sole fosfoniowe stanowia dobra alternatywe dla soli amoniowych czy imidazoliowych, gdyż charakteryzuja sie większą odpornością termiczną. Kationy fosfoniowe są bardziej inertne niż amoniowe czy imidazoliowe, przez co nie wchodzą w interakcje z innymi rozpuszczonymi substancjami [10-12]. W pracy porównano wydajność ekstrakcji jonów metali dwoma różnymi czwartorzedowymi solami.

Cześć eksperymentalna: Wydzielanie jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych prowadzono w skali laboratoryjnej za pomocą ługowania jonów metali różnymi roztworami kwasów organicznych: kwas mrówkowy, octowy (Sigma Aldrich i Avantor). Steżenia stosowanych kwasów były równe 1 M. Ługowanie prowadzono bez utleniacza lub z jego dodatkiem (45 cm³ kwasu i 5 cm³ 30% H₂O₂). Do reaktora o objętości 100 cm³ wprowadzono 1 g próbki mieszaniny rozdrobnionych katalizatorów samochodowych (średnica ziaren <63 µm) oraz 50 cm³ roztworu ługującego. Ługowanie prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 70°C, pobierajac próbki co 15, 30, 60, 120 i 180 min. Drugi stopień ługowania prowadzono w takich samych warunkach, przy czym do reaktora wprowadzono 0,5 g próbki katalizatora po pierwszym stopniu ługowania oraz 50 cm³ mieszaniny ługującej: wody królewskiej (stosunek objetościowy 36% HCl do 65% HNO₃ wynosił 3:1) lub mieszaniny stężonego kwasu chlorowodorowego, siarkowego(VI) oraz 30% roztworu H₂O₂ w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm³ (36% HCl, 98% H₂SO₄, 65% HNO₃, Chempur i 30% H₂O₂, Avantor). Steżenie jonów Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Zn(II), Mg(II), Ni(II) oraz Cu(II) w roztworach po obu stopniach ługowania analizowano technika absorpcyjnej spektrometrij atomowej (AAS). Stężenie jonów Al(III) analizowano techniką emisyjnej spektrometrii atomowej (AES).

Ekstrakcję prowadzono w rozdzielaczach o objętości 50 cm³. Stosunek objętości obu faz (w/o) wynosił 1. Obie fazy wytrząsano przez 20 min w temperaturze otoczenia 22 ± 2 °C. Stężenie ekstrahenta Cyphos IL 101 (Cytec Industries Inc.) lub Aliquat 336 (Sigma Aldrich) wynosiło 5·10⁻³ M (w toluenie). Następnie pozostawiano fazy do rozdzielenia. Zawartość jonów Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Zn(II), Mg(II), Ni(II) oraz Cu(II) w fazie wodnej przed ekstrakcją i po niej analizowano techniką AAS. Na rys.1 przedstawiono wzory strukturalne stosowanych ekstrahentów.



chlorek chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy metylo(trioktylo)amoniowy

Rys.1. Wzory strukturalne stosowanych ekstrahentów: a) Cyphos IL 101, b) Aliquat 336.

Reekstrakcję jonów metali z naładowanych faz organicznych zawierających Cyphos IL 101 lub Aliquat 336, w stosunku objętościowym fazy organicznej do wodnej równym 1:1, prowadzono przez 20 minut za pomocą 3 M HNO₃ (Chempur).

Wyniki: Na rys. 2. przedstawiono zależność stężenia jonów Fe(III), Mg(II) oraz Zn(II) od czasu trwania ługowania za pomocą 1 M kwasu mrówkowego lub octowego z dodatkiem lub bez utleniacza.



Rys.2. Zależność stężenia jonów a) Fe(III), b) Mg(II), c) Zn(II) od czasu prowadzenia ługowania za pomocą czterech roztworów ługujących: (-□-) 1 M HCOOH, (-∎-) 1 M HCOOH+H₂O₂, (-○-) 1 M CH₃COOH, (-●-) 1 M CH₃COOH+H₂O₂.

W roztworach po ługowaniu nie było jonów platynowców, zaś stężenia jonów Cu(II), Ni(II) oraz Al(III) w roztworach po ługowaniu przedstawiono w Tabeli 2. Dodatek utleniacza do mieszaniny ługującej w przypadku ługowania jonów Fe(III) i Mg(II) nie wpływa na zwiększenie wydajności ekstrakcji tych jonów z fazy stałej do fazy wodnej (rys.2a-b). Jedynie w przypadku ługowania cynku(II) za pomocą 1 M kwasu octowego, dodatek utleniacza zwiększa ilość wyługowanych jonów Zn(II) (rys. 2c). Kwasy karboksylowe nie są wystarczająco silne, by móc reagować bezpośrednio z platynowcami znajdującymi się w katalizatorze. Jednakże ługowanie katalizatorów tymi kwasami można traktować jako wstępny etap ich obróbki, dzięki któremu do fazy wodnej wydzielane są znaczne ilości Al(III), Zn(II) i Mg(II) oraz Fe(III) i niewielkie ilości Cu(II) oraz Ni(II). W ten sposób usuwa się pewną ilość metali nieszlachetnych, mniej wartościowych w porównaniu do PGM. Po rozdzieleniu obu faz, katalizator jest przemywany wodą i dokładnie suszony.

Dogtwór hyguioou	Stężenie, mg/dm ³				
Koztwor ługujący	Cu(II)	Ni(II)	Al(III)		
1 M HCOOH	1,29	1,24	230,5		
1 M HCOOH+H ₂ O ₂	0,27	0,48	135,4		
1 M CH ₃ COOH	0,41	1,92	141,5		
1 M CH ₃ COOH+H ₂ O ₂	0,30	2,11	290,8		

Tabela 2. Stężenia jonów Cu(II), Ni(II) oraz Al(III) w roztworach po trzech godzinach ługowania.

Katalizator z pierwszego etapu poddawany jest procesowi ługowania jonów metali za pomocą wody królewskiej (*roztwór 1*) lub mieszaniny stężonego kwasu chlorowodorowego i siarkowego(VI) z dodatkiem utleniacza w postaci 30% H_2O_2 (*roztwór 2*). Wśród wszystkich kompleksów platynowców najistotniejszą rolę odgrywają ich chlorkowe kompleksy, dlatego zaproponowano mieszaniny ługujące, w głównej mierze składające się ze stężonego kwasu chlorowodorowego. Wyniki zaprezentowano w Tabeli 3.

Tabela 3. Stężenia jonów Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Mg(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II) oraz Al(III) roztworach po trzech godzinach ługowania wodą królewską (roztwór 1) lub mieszaniną kwasów z dodatkiem utleniacza (roztwór 2).

D /	Stężenie, mg/dm ³							
Roztwór	Pt(IV)	Rh(III)	Fe(III)	Mg(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Al(III)
iugujący	Katalizator po ługowaniu kwasem mrówkowym							
roztwór 1	51,6	3,2	12,1	55,5	3,8	0,3	2,5	291
roztwór 2	36,6	2,5	9,8	41,9	5,2	0,8	8,9	300
		Katalizator po ługowaniu kwasem octowym						
roztwór 1	56,7	3,8	14,9	40,1	5,6	0,8	1,2	292
roztwór 2	36,3	2,6	11,8	55,1	5,9	0,3	1,0	257

W roztworach po drugim stopniu ługowania znajdują się znaczne ilości Pt(IV) i Rh(III), lecz także pewne ilości metali nieszlachetnych (w głównej mierze Mg(II) i Al(III), Tabela 3).

Roztwory otrzymane po drugim stopniu ługowania zużytych katalizatorów samochodowych (*roztwory 1* i 2) dwukrotnie rozcieńczano i poddawano ekstrakcji ciecz-ciecz za pomocą roztworów czwartorzędowej soli fosfoniowej lub amoniowej. Wyniki ekstrakcji jonów metali z roztworów po ługowaniu przedstawiono w Tabeli 4.

Roztwór użyty	Roztwór		Е, %				
do I st.	wyjściowy do	Pt(IV)	Rh(III)	Fe(III)	Mg(II)	Zn(II)	Al(III)
katalizatora przed II st.	(po II st. ługowania)		Ι	Ekstrahent: (Cyphos IL 1	01	
Let knoc	II st. woda królewska	5,0	0,0	64,1	20,3	0,0	0,0
nrówkowy	II st. mieszanina kwasów	98,8	0,0	100	0,7	81,0	0,0
Lat lung	II st. woda królewska	0,0	7,3	75,4	0,0	0,0	2,4
I st. kwas octowy	II st. mieszanina kwasów	98,2	0,0	100	0,0	89,0	0,0
		Ekst	rahent: Aliq	uat 336			
Let knoc	II st. woda królewska	1,3	0,0	56,3	17,7	0,0	0,0
mrówkowy	II st. mieszanina kwasów	99,2	0,0	95,0	0,0	42,5	0,0
Lat lung	II st. woda królewska	1,5	0,0	59,8	0,0	0,0	2,2
I st. kwas octowy	II st. mieszanina kwasów	93,3	0,0	100	2,0	97,2	1,3

Tabela 4.	Wydajność ekstrakcji jonów	v metali za pomocą faz	organicznych	zwierających	Cyphos 1	IL 1	101
		lub Aliquat 336.					

W wyniku ekstrakcji zarówno Cyphosem IL 101, jak i Aliquatem 336, do fazy organicznej z fazy wodnej z powodzeniem udało się przetransportować jony Pt(IV). Ekstrakcja jonów metali z roztworu po ługowaniu mieszaniną HCl, H_2SO_4 i H_2O_2 jest korzystna, ponieważ platynę(IV) można oddzielić od rodu(III), co jest niemożliwe podczas ekstrakcji z roztworu po ługowaniu wodą królewską (tabela 3). W tym przypadku wraz z jonami Pt(IV) współekstrahowały się jony Zn(II). Rh(III) oraz Al(III) pozostawały w rafinacie. Niezależnie od roztworu wyjściowego do ekstrakcji, z największą wydajnością ekstrahowało się żelazo(III) (od 56 nawet do 100%).

Ze względu na fakt, że w fazie organicznej po ekstrakcji jonów metali z roztworu po ługowaniu wodą królewską nie było platynowców, reekstrakcji poddano naładowane fazy organiczne po ekstrakcji jonów metali z roztworu po ługowaniu mieszaniną HCl, H₂SO₄ i H₂O₂. Wyniki zaprezentowano w Tabeli 5. W wyniku reekstrakcji jonów metali do fazy wodnej z naładowanej fazy organicznej

zawierającej Cyphos IL 101 lub Aliquat 336 wraz z Pt(IV) reekstrahowane są z dużą wydajnością jony Fe(III) i Zn(II). Etap ten wymaga dalszych badań.

Roztwór wyjściowy	Re, %			
do ekstrakcji	Pt(IV)	Fe(III)	Zn(II)	
po dwustopniowym ługowaniu	Naładowana faza o	organiczna zawieraja	ąca Cyphos IL 101	
I st. kwas mrówkowy, II st. mieszanina kwasów	60,8 95,4 100		100	
I st. kwas octowy, II st. mieszanina kwasów	70,9	93,4	100	
	Naładowana faza	organiczna zawiera	ijąca Aliquat 336	
I st. kwas mrówkowy, II st. mieszanina kwasów	59,3	100	100	
I st. kwas octowy, II st. mieszanina kwasów	73,4	89,8	100	

 $\begin{array}{l} \textbf{Tabela 5. Reekstrakcja Pt(IV), Fe(III) oraz Zn(II) z roztworów po ługowaniu mieszaniną HCl, H_2SO_4 \\ i H_2O_2 za pomocą 3 M HNO_3. \end{array}$

W wyniku reekstrakcji jonów metali do fazy wodnej z naładowanej fazy organicznej zawierającej Cyphos IL 101 lub Aliquat 336 wraz z Pt(IV) reekstrahowane są z dużą wydajnością jony Fe(III) i Zn(II). Etap ten wymaga dalszych badań.

Wnioski: Badania wpisuja się w doktrynę zrównoważonego rozwoju: naturalne, światowe zasoby PGM są coraz bardziej ubogie, co skłania do poszukiwania skutecznych metod ich recyklingu z surowców wtórnych m.in. z odpadów (zużyte katalizatory samochodowe). Hydrometalurgiczny odzysk PGM ze zużytych katalizatorów może stać się alternatywa dla energochłonnych i kosztownych technik pirometalurgicznych powszechnie stosowanych do pozyskiwania jonów metali (w tym platynowców) z odpadów (zużyte katalizatory samochodowe, złom elektroniczny). Dowiedziono, ze kwasy karboksylowe (mrówkowy, octowy) moga być z powodzeniem stosowane do ługowania metali nieszlachetnych (Al(III), Zn(II), Mg(II), Fe(III)) i moga być stosowane w pierwszym etapie ługowania metali ze zużytych katalizatorów samochodowych. W celu wyługowania jonów platynowców konieczne jest zastosowanie bardziej rygorystycznych warunków (ługowanie woda królewską lub mieszaniną stężonych kwasów HCl i H₂SO₄). Ekstrakcja jonów metali z roztworu po ługowaniu mieszanina HCl. H_2SO_4 i H_2O_2 jest korzystniejsza niż ekstrakcja z roztworu po ługowaniu wodą królewską, ponieważ platynę można oddzielić od rodu.

Autorzy dziękują panu prof. dr hab. inż. Ryszardowi Cierpiszewskiemu z Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu za umożliwienie oznaczenie stężenia Al(III) w badanych próbkach techniką AES.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (0912/SBAD/2120).

Literatura:

1. M. Rzelewska, M. Regel-Rosocka, Physical Sciences Reviews, 3 (2018) 20180021.

2. M. Rzelewska-Piekut, M. Regel-Rosocka, Separation and Purification Technology, 212 (2019) 791.

3. Johnson Matthey, ceny platynowców, http://www.platinum.matthey.com/prices (dostęp 8.03.2021).

4. A. Akcil, F. Veglio, F. Ferella, M.O. Okudan, A Tuncuk, Waste Management, 45 (2015) 420.

5. B. Pośpiech, Przemysł Chemiczny, 91 (2012) 2008.

6. M. Rzelewska-Piekut, M. Saternus, A. Fornalczyk, M. Regel-Rosocka, Practical Aspects of Chemical Engineering, Springer Nature, Szwajcaria 2020.

7. A. Cieszyńska, M. Wiśniewski, Separation and Purification Technology, 80 (2011) 385-389.

8. S. Aktas, Hydrometallurgy, 106 (2011) 71.

9. M. Regel-Rosocka, M. Rzelewska, M. Baczyńska, M. Janus, M. Wiśniewski, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 51 (2015) 621.

10. C.J Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou, Green Chemistry, 5 (2003) 143.

11. A. Stojanovic, C. Morgenbesser, D. Kogelnig, R. Krachler, B.K. Keppler, Theory, Properties, Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches pod redakcją Alexandra Kokorin'a. IN TECH, Rijeka, Chorwacja 2011.

12. J. Luo, O. Conrad, I.F.J. Vankelecom, Journal of Materials Chemistry A, 22 (2012) 20574.

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH SORBENTÓW NATURALNYCH WZGLĘDEM JONÓW PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

D. FILA, A. BRZYSKA, Z. HUBICKI, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy porównano zdolności sorpcyjne sorbentów naturalnych o różnej budowie i właściwościach, tj. alginianu wapnia, biowęgla, celulozy, ligniny i klinoptylolitu. Proces sorpcji jonów La(III), Ce(III), Pr(III) i Nd(III) z roztworów wodnych przeprowadzono metodą statyczną, badając wpływ różnych parametrów na wydajność procesu. Wyznaczono podstawowe parametry kinetyczne oraz równowagowe procesu sorpcji. Dodatkowo, analiza sorbentów naturalnych została przeprowadzona przy użyciu spektroskopii w podczerwieni oraz wyznaczając wartości pH_{pzc} sorbentów.

Wprowadzenie: Pierwiastki ziem rzadkich (REE) składaja się ze skandu, itru oraz piętnastu lantanowców (od lantanu do lutetu). Związki REE znane ze swoich właściwości chemicznych, katalitycznych, niezwykłych elektrycznych, magnetycznych i optycznych są szeroko wykorzystywane w elektronice, medycynie, urządzeniach luminescencyjnych, katalizie, bateriach, laserach, nadprzewodnikach oraz czujnikach. Od 1960 roku produkcja i zużycie REE wzrosło wielokrotnie ze wzgledu na ich szerokie zastosowanie w lampach fluorescencyinych, ekranach telewizorów, systemach komputerowych i katalizie. Jednakże, według raportu Programu Narodów Zjednoczonych ds. Ochrony Środowiska, poziom odzysku pierwiastków ziem rzadkich jest bardzo ograniczony i wynosi poniżej 1%. Spośród wszystkich metod odzysku REE, adsorpcja jest uważana za najbardziej korzystną metode, ze wzgledu na jej wysoka wydajność, prostote oraz szerokie zastosowanie. Do tej pory zbadano różnorodne adsorbenty, obejmujące krzemionkę, wegiel aktywny, nanorurki weglowe, kompozyty oraz polimery pod katem wstępnego zatężania lub rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich z rud i roztworów odpadowych. W ostatnim dziesiecioleciu dokonano wiele badań w kierunku adsorpcji metali ciężkich przy użyciu sorbentów naturalnych, tj. chitozanu, ligniny, wodorostów, torfu lub martwej biomasy. Biosorpcja okazała się ekonomiczna, przyjazna dla środowiska oraz obiecującą metodą sorpcji tych metali. Z tego względu w poniższej pracy skupiono się na badaniach dotyczących zastosowania szerokiej gamy naturalnych sorbentów w procesie sorpcji jonów pierwiastków ziem rzadkich [1,2].

Część eksperymentalna: Do oceny efektywności sorpcji jonów La(III), Ce(III), Pr(III) i Nd(III) z roztworów wodnych zastosowano naturalne sorbenty, tj. naturalne biopolimery - alginian wapnia, celulozę i ligninę, naturalny zeolit - klinoptylolit oraz produkt odpadowy - biowęgiel. Strukturę zastosowanych biosorbentów przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Struktura sorbentów naturalnych.

Powszechnie stosowaną metodą do oceny właściwości adsorpcyjnych materiałów jest metoda statyczna. Badania przeprowadzono w szklanych kolbach stożkowych o pojemności 100 cm³, gdzie wprowadzano po 0,05 g sorbentu a następnie 20 cm³ badanego roztworu zawierającego określone stężenie danego jonu metalu. Stosunek fazy wodnej do masy sorbentu był stały i wynosił 1:400. Badano wpływ: pH roztworu (1-7), czasu kontaktu faz (1-360 minut) oraz początkowego stężenia jonów metali (25-500 mg/dm³). Stężenie jonów metali po procesie sorpcji analizowano za pomocą spektrometrii ICP-OES. W wyniku przeprowadzonych badań wyznaczono charakterystyczne parametry procesu sorpcji, tj. pojemność równowagową, procent sorpcji oraz parametry kinetyczne i równowagowe.

Wyniki: Charakterystyka fizykochemiczna zastosowanych sorbentów została wykonana rejestrując ich widma ATR/FT-IR oraz wyznaczając wartości pH_{pzc} sorbentów metodą dryftu.



Rys.2. Widma ATR/FT-IR (a) oraz pH_{pzc} (b) zastosowanych sorbentów.

Analiza widm ATR/FT-IR biosorbentów (rys.2a) potwierdziła obecność charakterystycznych grup funkcyjnych: dla alginianu wapnia – karboksylowych i hydroksylowych, dla biowęgla – karboksylowych, dla celulozy – hydroksylowych, dla ligniny – hydroksylowych, metoksylowych i karboksylowych oraz dla klinoptylolitu – wiązania Si-O, O-Si-O, Al-O i O-Al-O. Punkt zerowego ładunku elektrycznego (pH_{pzc}) wyznaczony dla sorbentów (rys.2b) był zróżnicowany i wynosił: dla alginianu wapnia – 6,10, dla biowęgla – 9,60, dla celulozy – 6,20, dla klinoptylolitu – 6,18 oraz dla ligniny – 5,80.



Rys.3. Wpływ pH roztworu na sorpcję jonów La(III) na sorbentach naturalnych ($C_0=100 \text{ mg/dm}^3$, m=0,05 g, V=20 cm³, T=293 K).

Analizując wpływ początkowego pH roztworu na proces sorpcji jonów La(III) (rys.3) stwierdzono, że wszystkie zastosowane sorbenty charakteryzowały się najwyższą efektywnością procesu przy pH równym 5. Dalszy wzrost pH powodował wytrącanie jonów lantanu(III) w formie wodorotlenku, co skutkowało spadkiem wydajności procesu.



Rys.4. Wpływ czasu kontaktu faz na sorpcję jonów a) La(III), b) Ce(III), c) Pr(III) i d) Nd(III) na sorbentach naturalnych (C₀=100 mg/dm³, pH=5, m=0,05 g, V=20 cm³, T=293 K).

Analiza kinetyki sorpcji jonów La(III), Ce(III), Pr(III) i Nd(III) na biosorbentach przedstawiona na rys.4 wykazała, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz ilość zaadsorbowanych jonów metali rośnie aż do ustalenia równowagi sorpcyjnej. Czas osiągnięcia plateau był różny w zależności od zastosowanego biosorbenta. Najszybszą kinetyką procesu sorpcji charakteryzował się biowęgiel (równowaga osiągnięta po 60 minutach), następnie celuloza, klinoptylolit i lignina (równowaga osiągnięta po 120 minutach), zaś dla alginianu wapnia równowagę procesu osiągnięto po 180 minutach. Na podstawie wyznaczonych parametrów kinetycznych procesu sorpcji jonów pierwiastków ziem rzadkich na biosorbentach stwierdzono, że jest on najlepiej opisywany przez model kinetyczny pseudodrugiego rzędu.



Rys.5. Wpływ początkowego stężenia jonów La(III) na wartości pojemności równowagowej (q_e) (pH=5, m=0,05 g, V=20 cm³, T=293 K).

Wraz ze wzrostem początkowego stężenia roztworu jonów La(III) (rys.5) wzrastała wartość pojemności równowagowej (q_e) biosorbentów. Maksymalne jej wartości uzyskano dla stężenia 500 mg/dm³ i wynosiły: 100,46 mg/g dla alginianu wapnia, 88,22 mg/g dla biowęgla, 11,17 mg/g dla celulozy, 16,00 mg/g dla klinoptylolitu oraz 24,29 mg/g dla ligniny.

Wnioski: Zastosowane biosorbenty wykazują zróżnicowane powinowactwo do jonów pierwiastków ziem rzadkich. Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono szereg powinowactwa sorbentów do jonów La(III), Ce(III), Pr(III) i Nd(III) w kolejności: alginian wapnia > biowęgiel > lignina > klinoptylolit > celuloza.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr 2019/35/N/ST8/01390.

Literatura:

1. N.K. Gupta, A. Gupta, P. Ramteke, H. Sahooa, A. Sengupta, Journal of Molecular Liquids, 274 (2019) 148.

2. T.E. Graedel, J. Allwood, J.P. Birat, B.K. Reck, S.F. Sibley, Recycling Rates of Metals: A Status Report., UNEP International Resource Panel, (2011).

OCENA WPŁYWU KWASU CYTRYNOWEGO NA PROCES ADSORPCJI JONÓW La(III), Nd(III) i Ho(III)

K. ARAUCZ¹, A. AURICH², D. KOŁODYŃSKA¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ²Environmental and Biotechnology Centre, Department Umwelt und Biotechnologisches Zentrum (UBZ), Helmholtz-Centre for Environmental Research-UFZ, Permoser str. 15, 04318 Leipzig, Germany.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad procesem adsorpcji pierwiastków ziem rzadkich, na przykładzie jonów La(III), Nd(III) i Ho(III), z modelowych roztworów wodnych z zastosowaniem kwasu cytrynowego, jako bezpiecznego, biodegradowalnego czynnika kompleksującego. W procesie wykorzystano adsorbent Lewatit MonoPlus M500 o IV-rzędowych grupach amoniowych (typ I). Określono wpływ podstawowych parametrów, takich jak pH roztworu, stosunek molowy metal: kwas cytrynowy, czas kontaktu faz oraz stężenie początkowe jonów metalu w roztworze. Obliczono parametry kinetyczne i równowagowe procesu adsorpcji. Ponadto zbadano proces desorpcji, w celu oceny zdolności regeneracyjnych zastosowanego jonitu.

Wprowadzenie: Rozwój nowoczesnej technologii sprawia, że coraz trudniej wyobrazić sobie życie bez telefonów komórkowych, laptopów, czy telewizorów. Jednak korzystanie ze sprzętów elektronicznych i elektrycznych nie byłoby możliwe, gdyby nie zastosowanie cennych metali, jakimi są pierwiastki ziem rzadkich (REE). Rosnący popyt oraz niekorzystne czynniki ekonomiczne sprawiają, że metale te są wyjątkowo pożądanymi surowcami. Recykling i odzysk REE ze źródeł wtórnych może przyczynić się do zwiększenia ich podaży [1]. Aby zwiększyć efektywność procesu odzysku REE, powszechne jest stosowanie czynników kompleksujących, np. EDTA, NTA, DTPA. Jednak, pomimo że podane związki wykazują dobre właściwości kompleksujące, są słabo biodegradowalne. Dlatego też w niniejszej pracy, jako biodegradowalny czynnik kompleksujący, zaproponowano kwas cytrynowy (CA). Kwas cytrynowy to naturalnie wystepujacy związek organiczny. powszechnie stosowany przemyśle Jest W spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym, a także występuje w organizmach żywych, biorac udział m.in. w cyklu Krebsa [2]. Cząsteczka kwasu cytrynowego zawiera grupe hydroksylowa oraz trzy grupy karboksylowe, co pozwala na tworzenie stabilnych termodynamicznie kompleksów z wieloma jonami metali, np. z pierwiastkami ziem rzadkich [3]. Do badań procesu adsorpcji z zastosowaniem kwasu cytrynowego wybrano, jako przedstawicieli REE, La(III), Nd(III) oraz Ho(III).

Część eksperymentalna: Badania procesu adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) przeprowadzono metodą statyczną. Jako adsorbent wykorzystano jonit Lewatit MonoPlus M500, żelowy anionit, którego matrycę stanowi polistyren sieciowany diwinylobenzenem, zawierający w swej strukturze IV-rzędowe grupy amoniowe typu I. Roztwory wyjściowe jonów metali o stężeniu 0,1 mol/dm³ sporządzono

z La(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O oraz Ho(NO₃)₃·5H₂O (Sigma-Aldrich). Kwas cvtrvnowy (CA) pochodzacy z bioprocesu z drożdżami Yarrowia lipolytica i odpadowym olejem do smażenia uzyskano dzieki współpracy z Helmholtz-Center for Environmental Research-UFZ (Niemcy). Roztwory kompleksów metali o pożądanych stężeniach przygotowano przez zmieszanie odpowiedniej ilości roztworu podstawowego badanego metalu z kwasem cytrynowym. Do kolb stożkowych o pojemności 100 cm³ wprowadzano po 0,1 g jonitu, zalewano 10 cm³ roztworu i wytrzasano na wytrzasarce. Badaniu poddano roztwory o różnych wartościach pH (2-12) oraz stosunkach molowych metal: kwas cytrynowy (1:1, 1:2, 1:4). Zbadano wpływ czasu kontaktu faz (1-240 min) oraz steżenia poczatkowego roztworów (1.0·10⁻³-8.5·10⁻³ mol/dm³), w celu wyznaczenia optymalnych warunków procesu, a także parametrów kinetycznych i równowagowych. Steżenie jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) po procesie adsorpcji oznaczano stosujac metodę optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES 720-ES, Varian, USA) przy długościach fali równych 333,749 nm dla jonów La(III), 401,224 nm dla jonów Nd(III) oraz 345.600 nm dla jonów Ho(III). Badaniu poddano również proces desorpcji. W tym celu zastosowano jako czynniki desorbujące kwasy HCl oraz HNO₃ o steżeniach 0,5; 1; 2 mol/dm³.

Wyniki: Aby zoptymalizować proces adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) w obecności kwasu cytrynowego, określono wpływ podstawowych czynników, takich jak pH początkowe roztworu, stosunek molowy metal: kwas cytrynowy, czas kontaktu faz oraz stężenie początkowe jonów metalu w roztworze. W celu określenia optymalnej wartości pH dla procesu adsorpcji jonów REE(III) na jonicie Lewatit M500, doświadczenie przeprowadzono w zakresie pH 2-12. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.1a. Stwierdzono, że zdolność adsorpcyjna jonitu silnie zależy od wartości pH roztworu i zwiększa się wraz z jej wzrostem, osiągając maksimum przy pH=8. Dalszy wzrost pH nie poprawia efektywności adsorpcji, a w przypadku jonów Nd(III) powoduje jej niewielki spadek. Kolejnym badanym parametrem był stosunek molowy metal: kwas cytrynowy (rys.1b). Na podstawie wyników można zaobserwować, że stężenie kwasu cytrynowego ma istotny wpływ na pojemność adsorpcyjna badanego jonitu w stosunku do jonów La(III) i Nd(III). Zmiana stosunku molowego z 1:1 do 1:2 spowodowała znaczacy wzrost pojemności adsorpcyjnej jonitu Lewatit M500. Dalszy wzrost stężenia kwasu cytrynowego nie spowodował dużych zmian efektywności adsorpcji. W przypadku jonów Ho(III) wpływ tego czynnika jest znacznie mniejszy, jednak również zauważalny.

Badania kinetyczne dla różnych stężeń początkowych, których wyniki przedstawiono na rys.2a. wskazują, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz wzrasta ilość zaadsorbowanych jonów metali. Po upływie 30 minut zostaje osiągnięta równowaga procesu, gdzie efektywność adsorpcji mieści się w zakresie 97-100%. Ponadto wzrost stężenia początkowego jonów metali powodował wzrost otrzymanych pojemności równowagowych (q_e) (rys.2b).



Rys.1. Wpływ pH początkowego roztworu (a) oraz stosunku molowego metal: kwas cytrynowy (b) na proces sorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) na jonicie Lewatit M500 w obecności kwasu cytrynowego.



Rys.2. Wpływ czasu kontaktu faz (a) oraz stężenia początkowego roztworu (b) na proces adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) na jonicie Lewatit M500 w obecności kwasu cytrynowego.

Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie parametrów kinetycznych z zastosowaniem modeli pseudo-pierwszego (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO) (Tabela 1). Na podstawie otrzymanych współczynników korelacji (\mathbb{R}^2) oraz porównując dane eksperymentalne ($q_{e,exp}$) z danymi wyliczonymi dla obu modeli ($q_{e,cal}$), można stwierdzić, że modelem, który najlepiej opisuje proces adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) na jonicie Lewatit M500 w obecności kwasu cytrynowego jest model pseudo-drugiego rzędu (PSO).

		PFO			PSO			
Układ	q _{e, exp} [mg/g]	$\begin{array}{c} q_{1,cal} \\ [mg/g] \end{array}$	k ₁ [1/min]	\mathbb{R}^2	$\begin{array}{c} q_{2,cal} \\ [mg\!/g] \end{array}$	k ₂ [g/mg min]	h	\mathbb{R}^2
La(III)-CA	35,85	25,93	0,259	0,991	36,04	0,028	36,45	1,000
Nd(III)-CA	34,30	26,13	0,256	0,992	34,49	0,028	33,67	1,000
Ho(III)-CA	36,11	37,04	0,388	0,987	36,28	0,035	45,60	1,000

Tabela 1. Parametry kinetyczne wyznaczone dla procesu adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III)na jonicie Lewatit M500 w obecności kwasu cytrynowego ($C_o = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$).

Izotermy adsorpcji wyznaczono prowadząc proces z roztworów o stężeniu początkowym od 1.0·10⁻³ do 8.5·10⁻³ mol/dm³ przez 240 minut, przy pH równym 8, stosunku REE(III): kwas cytrynowy 1:2 i w temperaturze 293 K. Do wyznaczenia

parametrów równowagowych zastosowano modele izoterm Langmuira oraz Freundlicha (tabela 2). Wysokie współczynniki korelacji (\mathbb{R}^2) w zakresie 0,988-0,999, uzyskane dla modelu Langmuira wskazują, że model ten dobrze opisuje badany proces. Przeprowadzone badania umożliwiły również wyznaczenie maksymalnych pojemności adsorpcyjnych q_0 , które wynosiły odpowiednio 83,93 mg/g dla jonów La(III), 96,85 mg/g dla jonów Nd(III) oraz 106,60 mg/g dla jonów Ho(III).

	<i>a</i>	Мо	del Langmuira		Model Freundlicha		
Układ	(mg/g)	q_0 (mg/g)	$\frac{K_L}{(dm^3/mg)}$	\mathbb{R}^2	K _F (dm ³ /mg)	n	\mathbb{R}^2
La(III)-CA	81,88	83,93	0,031	0,999	10,41	3,02	0,911
Nd(III)-CA	92,88	96,85	0,057	0,998	10,58	2,30	0,857
Ho(III)-CA	108,33	106,60	0,239	0,988	41,80	5,40	0,858

 Tabela 2. Parametry izoterm wyznaczone dla procesu adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III)

 w obecności kwasu cytrynowego na jonicie Lewatit M500.

Badania procesu desorpcji (rys.3) pozwoliły na ocenę zdolności regeneracyjnych zastosowanego jonitu. Stwierdzono, że desorpcja badanych jonów REE(III) zachodzi z zadowalającą efektywnością dla wszystkich zastosowanych czynników desorbujących. W przypadku jonów La(III) zdesorbowano 78-81% jonów, dla jonów Nd(III) uzyskano desorpcję w zakresie od 93 do 100%, a dla jonów Ho(III) od 91 do 94%.



Rys.3. Wpływ czynnika desorbującego na proces desorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III).

Wnioski: Zastosowanie kwasu cytrynowego w procesie adsorpcji jonów La(III), Nd(III) i Ho(III) pozwoliło na uzyskanie bardzo wysokich pojemności adsorpcyjnych. Badania wpływu podstawowych parametrów procesu wykazały, że badany proces jest zależny od pH roztworu, stosunku metal: kwas cytrynowy, czasu kontaktu faz oraz stężenia początkowego jonów metalu. Kinetyka procesu jest zgodna z modelem kinetycznych pseudo-drugiego rzędu. Na podstawie badań izoterm adsorpcji stwierdzono, że model Langmuira zapewnia najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych. Ponadto jonit Lewatit M500 może być w znacznym stopniu regenerowany za pomocą kwasów HCl oraz HNO₃. Otrzymane wyniki wykazały, że kwas cytrynowy posiada dobre właściwości kompleksujące

i może być alternatywą dla obecnie stosowanych związków o słabej biodegradowalności.

Projekt został sfinansowany ze środków NCBiR zgodnie z decyzją nr. POIR.04.01.01-00-0040/17-00.

Literatura:

 A. Işıldar, E.R. Rene, E.D. van Hullebusch, P.N.L. Lens, Resour. Conserv. Recycl., 135 (2018) 296.
 M. Dakanali, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, Inorg. Chem., 42 (2003) 2531.

3. C. Tamain, L. Bonato, J. Aupiais, T. Dumas, D. Guillaumont, A. Barkleit, C. Berthon, P.L. Solari, A. Ikeda-Ohno, P. Guilbaud, P. Moisy, Eur. J. Inorg. Chem., 2020 (2020) 1331.

BADANIA KINETYCZNE I RÓWNOWAGOWE W PROCESIE USUWANIA CZERWIENI KOSZENILOWEJ ZA POMOCĄ ANIONITU POLIAKRYLOWEGO

E. POLSKA-ADACH, **M. WAWRZKIEWICZ**, **Z. HUBICKI**, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt:. Czerwień koszenilową (C.I. Acid Red 18; AR18) usuwano za pomocą poliakrylowego anionitu o czwartorzędowych grupach amoniowych Amberlite IRA-958. Proces sorpcji AR18 prowadzono metodą statyczną i dynamiczną. Wyznaczono parametry izoterm adsorpcji w oparciu o model Freundlicha i Langmuira oraz stałe szybkości sorpcji stosując model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu. Obliczono robocze i całkowite pojemności wymienne w układzie kolumnowym, masowy i objętościowy współczynnik podziału oraz sprawność kolumny.

Wprowadzenie: Czerwień koszenilowa jest barwnikiem azowym. Poza przemysłem włókienniczym jest stosowany także w przemyśle spożywczym jako czerwony barwnik spożywczy (E124). Dopuszczalne dzienne spożycie tego barwnika wynosi 4 mg/kg masy ciała [1]. Może powodować typowe dla barwników azowych działania niepożądane jak alergie, dermatozy, czy katar sienny. W drugiej połowie XX w. zapotrzebowanie na koszenilę gwałtownie zmalało. Przyczyną tego było wynalezienie syntetycznego zamiennika. Dziś koszenila jest znów wartościowym towarem, ponieważ wielu producentów żywności woli stosować naturalne barwniki, które cieszą się większym zaufaniem wśród konsumentów, niż barwniki syntetyczne.

Część eksperymentalna: Do przeprowadzenia badań użyto czerwieni koszenilowej (Boruta-Zachem, Polska) oraz anionitu Amberlite IRA-958 (Lenntech, Holandia), których charakterystykę przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Właściwości fizykochemiczne barwnika i anionitu.

Badania zostały przeprowadzone metoda statyczną w kolbkach stożkowych o pojemności 0,1 dm³. Do kolbek wprowadzono 0,5 g suchego anionitu i dodawano 0,050 dm³ roztworu barwnika. Kolby umieszczono w wytrząsarce mechanicznej (Elphin + 358S, Polska) o stałej amplitudzie drgań (8 jednostek) i mieszano

w temperaturze pokojowej w ustalonym czasie. Po zakończeniu wytrząsania anionit oddzielono od roztworu. Następnie roztwory poddano analizie spektrofotometrycznej, a ilość barwnika zaadsorbowanego w stanie równowagi q_e obliczono z równania:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{w} \times v$$

gdzie: c_0 – stężenie wyjściowe barwnika [mg/dm³], c_e – stężenie barwnika w stanie równowagi [mg/dm³], v – objętość roztworu [dm³], w – masa adsorbentu [g].

W celu opisu dynamiki procesu adsorpcji oraz jego mechanizmu w pracy posłużono się następującymi modelami kinetycznymi pseudo-pierwszego rzędu [2] i pseudo-drugiego rzędu [3] za pomocą których zostały obliczone parametry kinetyczne sorpcji AR18 na anionicie poliakrylowym (Tabela 1). Wyznaczono także współczynniki izotermy adsorpcji wykorzystując model Langmuira [4] i Freundlicha [5] (Tabela 1).

Modele kinetyczne	Postać liniowa		
Model pseudo-pierwszego rzędu (z ang. Pseudo-first order - PFO)	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$		
Model pseudo- drugiego rzędu (z ang. Pseudo-second order - PSO)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
Izotermy	Postać liniowa		
Langmuira	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$		
Freundlicha	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$		

Tabela 1. Wzory izoterm oraz modeli modeli kinetycznych.

gdzie : q_e, q_t – ilość zaadsorbowanego barwnika w stanie równowagi i po czasie sorpcji t (min) [mg/g], k₁ – stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu [1/min], k₂ – stała szybkości pseudo-drugiego rzędu [g/mg·min], C_e – stężenie równowagowe adsorbatu [mg/L], Q₀ – maksymalna pojemność monowarstwy [mg/g], b – stała Langmuira [L/mg], k_F – stała Freundlicha [mg/g], 1/n – parametrem charakteryzującym heterogenicznoiść energetyczną powierzchni adsorbentu.

W metodzie dynamicznej wykorzystano zestaw kolumn jonowymiennych (\emptyset =1 cm), w których umieszczono 0,01 dm³ spęczniałego sorbentu. Na tak przygotowane złoże wprowadzono roztwór barwnika o określonym stężeniu (100 mg/dm³, 300 mg/dm³ i 500 mg/dm³) i przepuszczono go przez złoże z szybkością 0,6 cm³/min. Stężenie barwnika w wycieku oznaczono metodą spektrofotometryczną. Opierając się na wykreślonych krzywych przebicia wyliczono robocze pojemności wymienne (C_w) oraz wagowe (D_w) i objętościowe (D_b) współczynniki podziału:

$$C_{w} = \frac{V_{bp} C_{0}}{v_{i}}$$
$$D_{w} = \frac{(U - U_{0} - V_{v})}{(U - U_{0} - V_{v})}$$
$$D_{b} = \frac{(U - U_{0} - V_{v})}{v_{i}}$$

gdzie: V_{bp} – objętość roztworu do przebicia kolumny [dm³], C_0 – stężenie wyjściowe barwnika [mg/dm³], v_i – objętość anionitu w kolumnie [dm³], U – objętość wycieku odpowiadająca $C/C_0 = 0.5$ [dm³], U_0 – objętość martwa kolumny [dm³], m – masa suchego anionitu [g], V_ν – objętość międzyziarnowa [dm³].

Wyniki: W celu określenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej Amberlite IRA-958 w stosunku do czerwieni koszenilowej wykorzystano modele adsorpcji Langmuira i Freundlicha. Na podstawie wykresów C_e/q_e vs C_e oraz $log(q_e)$ vs $log(C_e)$ wyznaczono ich parametry, które zestawiono w Tabeli 2. Pojemność sorpcyjna dla Amberlite IRA-958 wynosiła 920,98 mg/g. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano do modelu Langmuira o czym świadczy wysoka wartości współczynnika determinacji R^2 . Wartości 1/n były niższe niż 1, co wskazuje, że użyty w badaniu barwnik był korzystnie zaadsorbowany. Stała b wynosiła 0,316 l/mg.

 Tabela 2. Parametry wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha w procesie sorpcji AR18 na Amberlite IRA-958.

	Langmuir			Freundlich		
Anionit	\mathbf{R}^2	Q [mg/g]	b [l/mg]	R ²	n	$k_F^{[mg/g]}$
Amberlite IRA-958	0,999	920,98	0,316	0,715	3,45	235,27

Do opisu kinetyki sorpcji wykorzystano modele PFO i PSO. Modele te opierają się na zdefiniowaniu ilości substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbentu w jednostce czasu (q_t). Na podstawie obliczonych parametrów kinetycznych (Tabela 3) można stwierdzić, że najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano do modelu PSO.

 Tabela 3. Parametry wyznaczone z równań kinetycznych PFO i PSO w procesie adsorpcji AR18 na Amberlite IRA-958.

Parametry		Amberlite IRA-958			
$C_0 [mg/dm^3]$		100	300	500	
q _{e,exp} [mg/g]		9,96	29,96	49,93	
PFO	q _e [mg/g]	1,99	3,09	3,83	
	k ₁ [1/min]	0,0425	0,0314	0,0332	
	R^2	0,787	0,620	0,518	
PSO	q _e [mg/g]	10,04	30,26	52,67	
	k ₂ [g/mg·min]	0,079	0,019	0,002	
	R^2	0,999	0,999	0,975	

Świadczą o tym nie tylko wysokie wartości współczynnika determinacji R^2 , ale również wartości $q_{e,exp}$ które są zbliżone do tych wyliczonych z równania PSO. Tym samym można wnioskować, że równanie Langergrena, nie znalazło zastosowania do opisu kinetyki sorpcji czerwieni koszeliniowej na adsorbencie poliakrylowym (R^2 =0,518-0,787).

W metodzie dynamicznej wyznaczano robocze pojemności jonowymiene (tzw. robocze zdolności jonowymienne). W związku z tym, że reakcje wymiany jonowej w procesach technologicznych prowadzone są w układzie kolumnowym w różnych warunkach, wyznaczenie roboczej pojemności jonowymiennej jest niezwykle istotne. Wyniki uzyskane z takich badań dają możliwość zakwalifikowania badanego adsorbentu do odpowiedniego celu technologicznego. W związku z tym wyznaczenie krzywych przebicia kolumny w układzie AR18adsorbent poliakrylowy jest uzasadnione. Na postawie krzywych przebicia (rys.2) wyznaczono robocze pojemności jonowymienne (C_w), masowy współczynnik podziału (D_w) i objętościowy współczynnik podziału (D_b), których wartości zostały zestawione w Tabeli 4.



Rys.2. Krzywe przebicia Amberlite IRA-958 (AR18: $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$, 300 mg/dm³, 500 mg/dm³).

 Tabela 4. Parametry sorpcji w układzie barwnik AR18 – adsorbent poliakrylowy wyznaczone w układzie kolumnowym.

Anionit	$C_0 [mg/dm^3]$	$D_{_{\mathrm{W}}}$	D _b	$C_w [mg/cm^3]$
	100	13317,2	3249,4	234,9
Amberlite IRA-958	300	4116,4	1004,4	235,4
	500	2579,5	629,4	220,0

Wnioski: Pojemność sorpcyjna Amberlite IRA-958 względem czerwieni koszenilowej wyznaczona metodą statyczną jest wysoka i wynosi 920,98 mg/g, zaś robocza pojemność kolumny znajduje się w zakresie od 220-235,4 mg/cm³ w zależności od stężenia barwnika we wcieku co pozwala na zastosowanie anionitu w procesie usuwania barwnika na skalę przemysłową.
Literatura:

- Food-Info.net: E124(dostęp z dn. 2010-09-09).
 S. Lagergren, Handlingar, 24 (1898) 1.
 Y.S. Ho, G. McKay, Process Saf. Environ., 76 (1998) 183.
 B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, J. Hazard. Mater., 157 (2008) 344.
- 5. H.M.F. Freundlich, J. Phys. Chem., 57 (1906) 385.

BARWNIKI – BUDOWA, ZASTOSOWANIE, WPŁYW NA ŚRODOWISKO, METODY USUWANIA ZE ŚCIEKÓW

K. WRZESIŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W ciagu ostatnich kilku lat obserwowany jest wzrost zastosowania barwników w różnych gałęziach przemysłu. Ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczego. celulozowo-papierniczego, chemicznego. garbarskiego. spożywczego i kosmetycznego zawierające barwniki należa do ścieków przemysłowych stanowiacych groźne źródło zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki staje się więc coraz ważniejsze i ma na celu unikanie potencjalnego zagrożenia dla środowiska i rosnacych konsekwencji prawnych. Celem niniejszego pracy jest omówienie budowy barwników, ich właściwości oraz popytu i podaży jak również porównanie efektywności metod stosowanych do ich usuwania z wód i ścieków.

Wprowadzenie: Proces barwienia tkanin znany jest od ponad 4000 lat. Barwniki przez te wszystkie lata, z wyjątkiem ostatnich 150, były pozyskiwane z naturalnych źródeł. Wielki przełom w produkcji barwników nastąpił po odkryciu purpury anilinowej przez Williama Henry'ego Perkina w 1856 roku. Miało to miejsce w czasie wielokrotnych prób uzyskania syntetycznej chininy, leku używanego do leczenia malarii. W ten właśnie sposób Henry Perkin wyprodukował barwnik nowej generacji [1-11].

Barwniki to związki organiczne posiadające w swoich cząsteczkach trzy zasadnicze grupy: chromofor, auksochrom i matrycę. Miejscem aktywnym barwnika jest chromofor, może on obejmować przestrzenną lokalizację atomów absorbujących energię świetlną. Popularne chromofory to ugrupowania: nitro (–NO₂), azo (–N=N–), tiokarbonyl (–C=S), karbonyl (–C=O), a także alkeny (–C=C–). Adsorpcja fal elektromagnetycznych przez chromofor jest spowodowana wzbudzeniem elektronów cząsteczki. Cząsteczka, która je zawiera staje się chromogenna. Cząsteczka chromogenna ma możliwości barwienia tylko poprzez dodanie innych grup atomów zwanych auksochromami. Grupy auksochromowe umożliwiają wiązanie barwników i mogą modyfikować barwę barwnika. Ponadto mogą mieć charakter kwaśny (–COOH, –SO₃, –OH) lub zasadowy (–NHR, –NR₂, –NH₂). Pozostałe atomy cząsteczki odpowiadają matrycy, czyli trzeciej części barwnika. Barwniki włókiennicze zawierają grupy funkcyjne, takie jak grupy karboksylowe, azowe i aminowe [12,13].

Barwniki są szeroko stosowane jako środek barwiący w kilku gałęziach przemysłu, a mianowicie m.in. w przemyśle włókienniczym, tekstylnym, farbiarskim i drukarskim. Na rys.1 przedstawiono procentowe wykorzystanie barwników w poszczególnych gałęziach przemysłu. W ciągu ostatnich 25 lat produkcja barwników w Stanach Zjednoczonych, Europie Zachodniej i Japonii znacznie się zmniejszyła, podczas gdy produkcja w krajach azjatyckich, zwłaszcza w Chinach, Indiach i Korei Południowej wzrosła. Wiele zmian w przemyśle

barwników rozpoczęło się około 1990 r. w wyniku ostrej konkurencji cenowej i globalizacji światowego handlu, zwłaszcza produkcji tekstyliów [13].



Rys.1. Wykorzystanie barwników w różnych gałęziach przemysłu.

Chiny stały się głównym producentem tekstyliów, odpowiadając za 40-45% światowego zużycia barwników. Chiny i Indie są również głównymi eksporterami barwników. Przewiduje się, że wzrost produkcji przemysłu farbiarskiego w nadchodzącym roku wyniesie około 2–3%. Na rys.2 przedstawiono zapotrzebowanie na barwniki w ostatnich latach w poszczególnych krajach [14].



Rys.2. Światowe zapotrzebowanie na barwniki.

Ścieki przemysłowe zawierają oprócz toksycznych barwników ogromne ilość szkodliwych związków, które zmieniają fizyczne i chemiczne właściwości wody i niekorzystnie wpływają na florę i faunę. Ponadto ścieki zawierające barwniku hamują przebieg procesu fotosyntezy, ograniczając przenikanie światła słonecznego przez wodę, co zaburza aktywność mikrobiologiczną roślin wodnych [5,14,15]. Degradacja wody przez zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne stanowi wyzwanie, które zachęciło do podjęcia szerokich badań w tej dziedzinie. Zanieczyszczenia, zwłaszcza organiczne, tj. barwniki, wycieki ropy naftowej, pestycydy i odpady farmaceutyczne są trudne do degradacji w systemach wodnych [4]. Przemysł farbiarski i włókienniczy są głównymi gałęziami skażenia środowiska

ze wzgledu na masowe uwalnianie zwiazków toksycznych dostających sie do wód gruntowych. Czasteczki barwników, szczególnie barwników azowych sa odporne na wiekszość technik oczyszczania ścieków ze względu na ich złożony skład i niska zdolność do degradacji [10]. W warunkach beztlenowych, wiekszość barwników azowych rozkłada się do amin aromatycznych, które mogą działać jako czynniki rakotwórcze i mutagenne. Dlatego też eliminacja czasteczek barwników ze ścieków ma duże znaczenie, zanim przedostaną się one do środowiska wodnego [9]. Dlatego ważne jest nie tylko kompleksowe oczyszczanie skażonych wód, ale także ograniczenie wycieków zawierających kwasy organiczne i nieorganiczne, jony metali cieżkich, barwniki oraz środki powierzchniowo czynne [8,12]. Obecność nawet bardzo niskich stężeń, takich jak 1,0 mg/L barwnika może nadać intensywny kolor w wodzie pitnej, co spowoduje, że nie będzie mogła być spożywana przez ludzi. Wysoką toksyczność stwierdzono w przypadku barwnika C.I. Basic Violet 1 $(LC_{50} = 0.05 \text{ mg/L})$ oraz C.I. Basic Yellow 37 $(LC_{50} = 0.8 \text{ mg/L})$. Porównywalnie, jony metali cieżkich (Co, Cu, Ni, Zn) w wysokich steżeniach sa silnie toksyczne i stanowią zagrożenia dla organizmów żywych. Łatwo wchłaniają się w organizmie i wiążą z białkami, co przyczynia się do uszkodzeń wielu narządów, powodując miedzy innymi hemotoksyczność i nefrotoksyczność płuc. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki staje się wiec niezwykle ważne i ma na celu unikanie możliwego zagrożenia dla środowiska. Uzyskanie takich efektów ułatwiają procesy adsorpcji, które pozwalają między innymi na koncentrację dużych ilości zanieczyszczeń oraz oddzielenie substancji rozpuszczonych zgodnie z selektywnym oddziaływaniem. Proces adsorpcji jest najbardziej popularną metodą usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych oraz organicznych. Metoda ta jest łatwa w wykonaniu, selektywna i skuteczna w oczyszczaniu ścieków. Główną zaletą tej metody jest brak możliwości powstawania wtórnych zanieczyszczeń w postaci toksycznych związków. Obecnie do usuwania zanieczyszczeń barwnikowych wody stosuje się także wiele innych metod, tj. procesy membranowe, koagulacja, flokulacja, biologiczne oczyszczanie, utlenianie. Jednak metody te maja pewne ograniczenia, tj. wykorzystanie toksycznych substancji, zużycie energii, procesy te są również bardzo kosztowne [2,14]. Wady i zalety wyżej wymienionych metod zostały przedstawione na rys.3.



Rys.3. Wady i zalety metod wykorzystywanych do usuwania barwników.

Wnioski: Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie powodują całkowitego usunięcia barwy. Ważne jest zatem opracowanie efektywniejszych metod oczyszczania tych ścieków, które pozwoliłyby na redukcje ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń, a także odzysk surowców i wody. Trudności w opracowaniu ekonomicznej i prostej metody związane są głównie z nieustannymi zmianami w technologii ich produkcji i wykorzystaniu różnych barw w procesach technologicznych. W przypadku zanieczyszczeń, których nie można uniknąć, warto podjąć się ich neutralizacji wykorzystując wysoce efektywne technologie [2,7].

Składam serdeczne podziękowania dla Pani dr hab. Moniki Wawrzkiewicz, prof. UMCS za okazaną pomoc merytoryczną.

Literatura:

1. K. Hunger (red.), Industrial Dyes - chemistry, properties and applications, Wiley-Vch, Weinheim 2003.

2. A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, Journal of Hazardous Materials, 181 (2010) 836.

3. E.A. Azzopardi, S. E. Owens, M. Murison, D. Rees, M.A. Sawhney, L. W Francis, R.S. Rodrigues Teixeira, M. Clement, R.S. Conlan, I.S. Whitaker, Journal of Controlled Release, 249 (2017) 123.

4. M.H. Farzana, S. Meenakshi, Applied Catalysis A: General, 503 (2015) 124.

5. E.S.B. Ferreira, A.N. Hulme, H. McNab, A. Quye, Chemical Society Reviews, 6 (2004) 329.

6. V.K. Gupta, D. Pathania, S. Agarwal, P. Singh, Journal of Hazardous Materials, 243 (2012) 179.

7. J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, A. Dzieniszewska, M. Pająk, Archives of Environmental Protection, 36 (2010) 3.

8. K. Majewska-Nowak, Ochrona Środowiska, 30 (1986) 17.

9. M. Pirsaheb, H. Hossaini, S. Nasseri, N. Azizi, B. Shahmoradi, T. Khosravi, Journal of Nanostructures, 10 (2020) 143.

10. G. Rathee, A. Awasthi, D. Sood, R. Tomar, V. Tomar, R. Chandra, Scientific Reports, 9 (2019) 1.

11. R.G. Saratale, G.D Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42 (2011) 138.

12. M. Solecka, S. Ledakowicz, Biotechnologia, 2 (2005) 103.

13. F. Temesgen, N. Gabbiye, O. Sahu, Surfaces and Interfaces, 12 (2018) 151.

14. X. Wang, Y. Guo, L. Yang, M. Han, J. Zhao, X. Cheng, Journal of Analytical Toxicology, 154 (2012) 75.

15. Y. H. Wu, T. Wu, Y. W. Lin, Materials Research Bulletin, 118 (2019) 37.

BADANIA NAD USUWANIEM JONÓW WANADU(V) Z ROZTWORÓW WODNYCH NA SORBENCIE PUROLIT MZ 10

G. WÓJCIK, Z. HUBICKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Do najbardziej wydajnych metod usuwania jonów wanadu(V) z roztworów wodnych należą metody fizykochemiczne takie jak adsorpcja oraz wymiana jonowa. W trakcie procesu sorpcji należy kontrolować wartość pH roztworu, aby zapewnić najlepszą efektywność usuwania jonów wanadu(V). W pracy omówiono wpływ wartości pH na proces sorpcji jonów wanadu(V). Stężenie jonów wanadu(V) kontrolowano stosując metodę spektroskopową GFAAS.

Wprowadzenie: Związki wanadu(V) są stosowane w wielu gałęziach przemysłu takich jak: metalurgiczny, ceramiczny, szklarski, chemiczny oraz w produkcji pigmentów. Powoduje to jego emisję do środowiska naturalnego. Ze względu na szerokie zastosowanie wanadu można go uznać za metal strategiczny. Biorąc pod uwagę skalę produkcji i wzrost zapotrzebowania na wanad obserwuje się zwiększanie jego zawartości w środowisku. W rejonach gdzie w produkcji stosuje się wanad (Chengde w Chinach) [1] można oznaczyć jego stężenie w ściekach w zakresie od 50 do 200 mg/L oraz w wodzie gruntowej 0,076-0,206 mg/L (Panzhihua w Chinach) [2]. Wanad w dawkach przekraczających normy może być toksyczny i powodować zmiany w układach krążeniowym i oddechowym [3]. Dodatkowo należy zaznaczyć, że odzysk wanadu jest perspektywiczny ze względu na szeroko zakrojone badania nad ogniwami wanadowymi, które będą pracowały, jako wydajne akumulatory energii elektrycznej [4].

Część eksperymentalna: W przeprowadzonych badaniach zastosowano sorbent Purolit MZ 10 (Tabela 1, rys.1). Purolit MZ jest manganowym zeolitem, środkiem utleniającym i filtrującym, otrzymanym w wyniku przetwarzania glaukonitu, naturalnego produktu, lepiej znanego jako zielony piasek. Purolit MZ 10 efektywnie usuwa z wód naturalnych żelazo(II), mangan(II) i siarkowodór, które mają szczególnie negatywny wpływ na jakość wody, ponieważ nawet małe ilości jakiejkolwiek z tych substancji w wodzie mogą poważnie ograniczyć jej użyteczność. Purolit MZ 10 jest uniwersalnym produktem, który w połączeniu z MnO₂, dzięki jego własnościom katalitycznym może zmniejszyć zawartość jonów żelaza(II) i manganu(II) w wodzie do niskich stężeń [5].

Forma fizyczna	Czarne granulki
Gęstość nasypowa	ok. 1,350 g/L
Maksymalna temperatura pracy	40 °C
Maksymalne opory przepływu przez złoże	$0,85 \text{ kG/cm}^3$

IZ 10 [5].



Rys. 1. Sorbent Purolit MZ 10.

Do przygotowania roztworu podstawowego zastosowano metawanadan sodu 99,9% firmy Aldrich. Wartość pH ustalano za pomocą roztworów NaOH oraz HCl. Badania sorpcji jonów V(V) prowadzono przy stężeniu wyjściowym jonów metalu równym 50 ppm i pH w zakresie 2-10. Wszystkie stosowane odczynniki nieorganiczne były czystości analitycznej. Stężenia jonów wanadu(V) oznaczano metodą absorpcyjnej spektometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym GFAAS. Aparat składa się z modułu GTA 120 oraz spektrometru AA240Z firmy Varian. Metoda ta jest czuła i pozwala na oznaczanie jonów wanadu w zakresie stężeń od 1do 200 ppb.

Wyniki: W celu określenia właściwości sorpcyjnych sorbentu Purolit MZ 10 w stosunku do jonów wanadu(V) wyznaczono współczynniki wydzielenia w zakresie pH 2-10. Współczynniki wydzielenia jonów V(V) obliczono ze wzoru:

$$R_{V(V)} = \frac{C_{V(V)}}{C_i} \cdot 100\%$$

gdzie: $C_{V(V)}$ jest to stężenie jonów V(V) w sorbencie (obliczone jako różnica stężenia jonów V(V) (mg/L) w roztworze przed i po procesie sorpcji jonów wanadu(V)); C_i jest to stężenie początkowe jonów wanadu(V) (mg/L) w roztworze przed procesem sorpcji.



Rys.2. Wpływ wartości pH na współczynniki wydzielenia jonów wanadu(V) na sorbencie Purolit MZ 10 $(C_{\circ} V(V) - 50 ppm \text{ oraz } m/v=0.5g/20 cm^3).$

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki wydzielenia jonów wanadu(V) z roztworów o stężeniu początkowym wynoszącym 50 ppm w zależności od wartości pH. Uzyskane wyniki wskazują, że wartość pH roztworu zawierającego jony wanadu(V) wpływa na osiągane wartości współczynników wydzielenia. Przy wartości pH 2 współczynnik ten wynosi ok 30%. Ze wzrostem pH do 3 następuje znaczący wzrost współczynnika wydzielenia do 63,8%. Przy dalszym zwiększeniu wartości pH od 4 do pH 6 współczynnik wydzielenia zmniejsza się do 20%. W zakresie pH 6-10 współczynnik wydzielenia oscyluje w zakresie 20-10%. Aby dokładnie wytłumaczyć takie zachowanie sorbenta przeanalizowano obecność różnych form wanadanów w roztworach wodnych przy różnych wartościach pH stosując program MEDUSA. Wyniki te przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Wykres zmian form jonów wanadu z zakresie wartości pH od 1do14 (C_o V(V) – 50 ppm).

W zakresie wartości pH 1-3 w roztworze obecne są formy kationowe jonów wanadu jak VO₂⁺. Od pH 3 do 6 roztwory wanadanów są żółte co wskazuje na obecność form anionowych dekawanadanów takich jak: V₁₀O₂₆(OH)₂⁴, V₁₀O₂₇OH⁵⁻, V₁₀O₂₈⁶⁻ przy pH 6-8 obecne są formy V₃O₉³⁻, VO₂(OH)₂⁻, V₄O₁₂⁴⁻ a powyżej pH 9 obecna jest głównie forma VO₃(OH)²⁻, od pH 13 dominuje anion VO₄³⁻. Biorąc pod uwagę zależność współczynników wydzielenia jonów wanadu od pH i ich form w roztworach wodnych widać, że sorbent Purolit MZ 10 sorbuje zarówno formy kationowe w postaci VO₂⁺ w zakresie pH 2-3 oraz anionowe formy dekawanadanów takie jak: V₁₀O₂₆(OH)₂⁴⁻, V₁₀O₂₇(OH)⁵⁻, V₁₀O₂₈⁶⁻. Powyżej wartości pH 6 dominuje forma VO₃(OH)²⁻ co wpływa na obniżenie współczynników wydzielenia, które zmniejszają się do wartości 10% przy pH 10.

Wnioski: Na podstawie zaprezentowanych wyników badań można zauważyć, że sorbent Purolit MZ 10 usuwa jony wanadu(V) z różną efektywnością w zależności od wartości pH. Najwyższy współczynnik wydzielenia jonów wanadu(V) zaobserwowano przy wartości pH wynoszącej 3. Zbadany sorbent Purolit MZ 10 usuwa z roztworu zarówno kationowe jak i anionowe formy jonów wanadu(V) w zakresie wartości pH od 2 do10.

Badnia wykonano w ramach projektu "Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych matryc nieorganicznych metodami in situ oraz przez neutralizację odpadowych ścieków zawierających wanadany: właściwości, oddziaływania powierzchniowe, testy katalityczne i elektrochemiczne, NCN OPUS 2015, nr umowy UMO-2018/29/B/ST8/01122.

Literatura:

- 1. D. Fang, X. Liao, X. Zhang, A. Teng, X. Xue, J. Hazard. Mater., 342 (2018) 436.
- 2. X. Cao, M. Diao, B. Zhang, H. Liu, S. Wang, M. Yang, Chemosphere, 183 (2017) 9.
- 3. L. Hao, B. Zhang, C. Tian, Y. Liu, C. Shi, M. Cheng, C. Feng, J. Power Sources, 287 (2015) 43.
- 4. L. Barelli, G. Bidini, P.A. Ottaviano, D. Pelosi, J. Ener. Stor., 24 (2019) 100770.

5. https://technologiewodne.pl/slownik/purolite-mz-10

KINETYKA ADSORPCJI JONÓW WANADU(V) NA ANIONICIE POLIAKRYLOWYM

M. WAWRZKIEWICZ, Z. HUBICKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie możliwości usuwania jonów V(V) z roztworów wodnych metodą adsorpcyjną stosując anionit poliakrylowy o czwartorzędowych grupach amoniowych. Kluczowym aspektem pracy było wyznaczenie parametrów kinetycznych sorpcji wanadu(V).

Wprowadzenie: Wanad występuje w związkach na różnych stanach utlenienia (np. -1, 0, +2, +3 i +5) i jest składnikiem ponad 50 minerałów, z których najbardziej rozpowszechnione to karnotyt, patronit, wanadynit, roscoelit, mottramit [1,2] zawierające od 3% do 90% wanadu [3]. Zawartość wanadu w skorupie ziemskiej wynosi 0.02% (0.14 mg/kg), co plasuje go na 5 miejscu pod względem rozpowszechnienia metali przejściowych i 22 wśród wszystkich pierwiastków [2,4]. Związki wanadu są szeroko stosowane w przemyśle ze względu na niski ciężar właściwy wanadu oraz właściwości mechaniczne. Jak przedstawiono na rys. 1 około 90% produkowanego na świecie wanadu zużywa przemysł stalowy [1,2]. Najpowszechniej wanad używany jest pod postacia ferrowanadu w produkcji wysoko odpornych stali. Jest on dodawany do wysokowytrzymałej walcowanej na gorąco stali żebrowanej, wysokoweglowej stali niskostopowej, stali sprężynowej, stali łożyskowej. stali formowej, stali szybkotnącej, stali żaroodpornej martenzytycznej i innej stali jako ważny pierwiastek stopowy poprawiajacy jej parametry. Wanad jest niezbednym pierwiastkiem stopowym stali narzedziowej szybkotnacej.



Rys.1. Zapotrzebowanie na wanad według zużycia przez różne gałęzie przemysłu.

Jest on stosowany jako katalizator w wielu syntezach chemicznych (produkcja kwasu siarkowego, utlenianie etylenu), jako dodatek do cermetu, ceramiki, pigmentów, w budowie reaktorów oraz jako znacznik izotopowy. Badania nad jego właściwościami magazynowania energii stają się coraz bardziej popularne. Elektrolit

wanadowy wykorzystywany jest do produkcji przepływowych akumulatorów redoks (VRFB), które działaja dzieki naturalnym właściwościom wanadu wykorzystujacym cztery stopnie utlenienia tego pierwiastka. Zalety stosowania VRFBs wiaża się z ich niezwykła skalowalnościa, szybkim uwalnianiem dużych ilości energii, brakiem zanieczyszczeń krzyżowych metali, ponieważ wykorzystywany jest tylko jeden metal (wanad), elektrolit wanadowy nadaje sie do ponownego wykorzystania, recyklingu, а żywotność baterii wynosi ponad 25 lat. ładowaniem i rozładowywaniem w tym samym czasie oraz niepalnością. Wanad w atmosferze pochodzi w 2/3 ze źródeł antropogenicznych w pozostałej cześci naturalnych jako składnik pyłu kontynentalnego, aerozoli morskich i emisii wulkanicznych. Średnia zawartość wanadu w powietrzu nad lądami jest zróżnicowana i wynosi od 1 ng/m³ do nawet 10 ng/m³, a jego stężenie jest większe nad obszarami związanymi z techniczną działalnością człowieka [5]. Głównym źródłem wanadu w wodach powierzchniowych są odpady komunalne, a w znikomej części erozja gleb czy utlenianie skał. Woda pitna nie jest istotnym źródłem ekspozycji, a steżenie wanadu rzadko przekracza próg wykrywalności. Zazwyczaj jeśli steżenia sa wykrywalne wynoszą 1-6 µg/l. Niektóre wody o wysokiej zawartości minerałów moga zawierać steżenia do 10 µg/l w połaczeniu z innymi pierwiastkami, takimi jak arsen. Toksyczność wanadu zależy od różnych czynników, m.in.: drogi podania oraz toksyczności właściwej poszczególnych związków. Związki wanadu na +5 stopniu utlenienia sa najbardziej szkodliwe dla człowieka i organizmów żywych. Ekspozycja na podwyższoną ilość wanadu może spowodować ostre lub przewlekłe zatrucie objawiajace sie m. in. krwawieniem błon śluzowych czy zaburzeniami żołądkowo-jelitowymi. Dodatkowo wysokie stężenie wanadu oddziaływuje bardzo szkodliwie na układ oddechowy, prowadząc do stanów zapalnych lub nadreaktywności oskrzeli czy astmy. Z uwagi na fakt, że wanad należy do grupy matali cieżkich kumuluje sie także w układzie moczowym wywołujac m. in. upośledzenie pracy nerek czy ostre wewnątrzwłośniczkowe zapalenie kłębuszków nerkowych.W związku z szerokim zastosowaniem przemysłowym wanadu należy zwrócić uwage na konieczność opracowania metod jego usuwania ze środowiska, aby zminimalizować wywoływane przez niego działania niepożądane na organizmy żywe. Jedna z takich technik jest adsorpcja. Celem pracy było wyznaczenie parametrów kinetycznych adsorpcji jonów V(V) z roztworów wodnych stosując dwa modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu Lagergrena (PFO) i pseudo-drugiego rzedu Ho (PSO). Określono wpływ steżenia poczatkowego jonów V(V) na efektywność sorpcji.

Część eksperymentalna: Testy adsorpcji przeprowadzono w układzie statycznym. Do kolbek wprowadzono 20 ml roztworu V(V) o określonym stężeniu wyjściowym (50, 100 lub 200 mg/l, pH=6), a następnie dodawano adsorbent w ilości 0,05 g. Do badań wybrano poliakrylowy anionit mocno zasadowy o czwartorzędowych grupach amoniowych Amberlite IRA 458 (struktura żelowa, pojemność sorpcyjna 1,25 eq/l, rozmiar ziarna 600-900 µm, zdolność zatrzymywania wilgoci 66-72%, producent Rohm and Haas). Kolby umieszczono w wytrząsarce mechanicznej (Elpin 385S) o stałej amplitudzie drgań (8 jednostek, 170 cpm) i mieszano ich zawartość w temperaturze pokojowej w ustalonym czasie. Po zakończeniu intensywnego wytrząsania anionit oddzielono od roztworu, a otrzymane roztwory analizowano na

spektrofotometrze absorpcji atomowej z kuwetą grafitową (Varian AA240Z z grafitową kuwetą GTA120). Ilość zaadsorbowanych jonów V(V) (q_t) w zależności od czasu kontaktu faz obliczano wg równania:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{w} \times v$$

gdzie: C_0 – stężenie wyjściowe barwnika [mg/l], C_t – stężenie barwnika po czasie t [mg/l], v – objętość roztworu [l], w – masa adsorbentu [g].

Istotnym elementem badań było określenie kinetyki adsorpcji V(V) na anionicie z wykorzystaniem równań pseudo-pierwszego rzędu (PFO):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

gdzie: q_e – ilość V(V) zaadsorbowana w stanie równowagi [mg/g], q_t – ilość V(V) zaadsorbowana po czasie sorpcji t [mg/g], k_t – stała szybkości wyznaczona z równania PFO [1/min], k_2 – stała szybkości wyznaczona z równania PSO [g/mg min].

Wyniki: W pierwszym etapie przeprowadzonych badań określono wpływ czasu kontaktu faz na ilość zaadsorbowanych jonów wandu(V) (q_t) . Uzyskane wyniki zaprezentowano na rys.1.



Rys.1. Wpływ czasu kontaktu faz na ilość V(V) zaadsorbowaną przez Amberlite IRA-458 z roztworów o stężeniu (◆) 50, (■) 100 oraz (▲) 200 mg/l (pH=4).

Analizując zależność q_t versus t można stwierdzić, że stan równowagi adsorpcyjnej ustala się po upływie 45 min kontaktu faz w przypadku roztworów o stężeniu wyjściowym V(V) 50 mg/l i 100 mg/l, natomiast dla stężenia 200 mg/l stan dynamicznej równowagi osiągnięty został po 60 min.

Parametry kinetyczne uzyskane z nachylenia i punktu przecięcia wykresów z osią rzędnych obliczone z zależności $\log(q_e \cdot q_t)$ vs *t* oraz t/q_t vs *t* odpowiednio dla równania PFO i PSO przedstawiono w Tabeli 1.

$C_{\tau}(\mathbf{V})$	a	PFO			PSO		
[mg/l]	[mg/g]	<i>q</i> ₁ [mg/g]	k ₂ [1/min]	R^2	q_2 [mg/g]	k_2 [min g/mg]	R^2
50	20	1,74	0,022	0,584	19,95	0,024	0,999
100	40	4,63	0,021	0,528	39,99	0,009	0,999
200	80	7,27	0,020	0,504	79,96	0,004	0,999

Tabela 1. Parametry kinetyczne sorpcji V(V) na anionicie Amberlite IRA-458.



Rys.2. Zależność (a) $\log(q_e \cdot q_t)$ vs t oraz (b) t/q_t vs t w układzie V(V) – Amberlite IRA-458 (gdzie: \blacklozenge - 50 mg/l, \blacksquare - 100 mg/l, \blacktriangle - 200 mg/l (pH=4).

Jak wynika z danych zamieszczonych poniżej równanie PFO nie znajduje zastosowania do opisu kinetyki sorpcji V(V) na anionicie Amberlite IRA-458.

Wynika to m.in. z nieliniowej zależności $\log(q_e - q_t)$ vs t (rys.2) potwierdzonej przez niskie wartości współczynnika determinacji R^2 oraz znacznych różnic pomiędzy wartościami pojemności sorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie $(q_{e,exp})$, a obliczonej z równania PFO. Wartości q_1 są znacznie mniejsze od wartości $q_{e,exp}$. Ponadto, nie jest spełniony warunek $\log q_e = intercept$ (punkt przecięcia wykresu z osią rzędnych), co również potwierdza brak zastosowania powyższego równania. Dane zestawione w Tabeli 1 wskazują na dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu. Liniowość wykresów t/q_t vs t potwierdzona wysokimi wartościami współczynników determinacji R^2 (0,999) oraz znaczna zgodność pojemności sorpcyjnych wyznaczonych eksperymentalnie do tychże wartości obliczonych z modelu pseudo-drugiego rzędu pozwalają na zastosowanie tego modelu do opisu kinetyki adsorpcji jonów V(V) na poliakrylowym anionicie mocno zasadowym o strukturze żelowej.

Wnioski: Poliakrylowy anionit mocno zasadowy Amberlite IRA-458 może znaleźć zastosowanie w procesie usuwania jonów wanadu(V) z wód powierzchniowych i ścieków z uwagi na szybką kinetykę sorpcji. Może ona zostać opisana przy użyciu równania pseudo-drugiego rzędu. Uzyskane rezultaty badań mają duże znaczenie poznawcze oraz aplikacyjne w technologii oczyszczania ścieków zawierających jony metali ciężkich, jednak wymagają dodatkowych badań nad wyznaczeniem parametrów sorpcji w układzie kolumnowym. Niezbędna jest również wnikliwa analiza ekonomiczna tego procesu.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego NCN nr UMO-2018/29/B/ST8/01122.

Literatura:

1. M. Imtiaz, M.S Rizwan, S. Xiong, H. Li, M. Ashraf, S.M. Shahzad, M. Shahzad, M. Rizwan, S. Tu, Environ. Int., 80 (2015) 79.

- 2. R.R. Moskalyk, A.M. Alfanti, Miner. Eng., 16 (2003) 793.
- 3. J.H. Huang, F. Huang, L. Evans, S. Glasauer, Chem. Geol., 417 (2015) 68.
- 4. P.T.M. Ghazvini, S.G. Mashkani, Biores. Technol., 100 (2009) 2361.
- 5. J. Urban, J. Antonowicz-Juchniewicz, R. Andrzejak, Med. Pr., 52 (2001) 125.

USUWANIE JONÓW WANADU(V) NA JONICIE MOCNO ZASADOWYM

A. WOŁOWICZ, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Adsorpcja jest efektywną metodą usuwania zanieczyszczeń środowiskowych m.in. barwników, jonów metali ciężkich, fenoli, pestycydów itp. W związku z tym podjęto próbę adsorpcyjnego usuwania jonów wanadu(V) z wykorzystaniem jonitu mocno zasadowego o matrycy poliakrylowej. Określono warunki procesu sorpcji jonów wanadu(V) zwracając szczególną uwagę na wpływ pH na efektywność usuwania w/w jonów. Określono optymalne pH adsorpcji, które zastosowano w dalszych badaniach kinetycznych czy równowagowych.

Wprowadzenie: Wanad pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie dorównuje miedzi i cynkowi. Występuje w ilości 0,0001 % we wszechświecie i stanowi 0,012-0.014% składu skorupy ziemskiej [1-2]. W przyrodzie występuje w postaci szeregu minerałów tj. np. wanadynit, karnotyt, patronit. Wanad jest wszechobecnym i stosowanym na szeroka skale metalem (rvs.1). Występuje naturalnie jako pierwiastek śladowy w glebach i osadach. Steżenie wanadu w skałach ilastych jest wyższe niż w skałach kwaśnych i krzemionkowych, natomiast zawartość wanadu w skałach metamorficznych i osadowych jest pośrednia pomiedzy zawartościa w skałach ilastych zasadowych i kwaśnych [3]. Średnie stężenie wanadu w skorupie ziemskiej wynosi 150 μ g/g, stężenie w glebie waha się w granicach od 3 do310 μ g/g i może osiągać wartości nawet do 400 µg/g na obszarach zanieczyszczonych popiołem lotnym. Stężenie wanadu w wodzie zależy w dużej mierze od położenia geograficznego i wynosi od 0,2 do ponad 100 µg/L w wodzie słodkiej oraz od 0,2 do 29 µg/L w wodzie morskiej. Steżenie wanadu w weglu i olejach naftowych jest bardzo zróżnicowane i wynosi od 1 do 1500 mg/kg [4]. Oprócz naturalnego występowania wanadu w glebach i osadach, może on dostawać się także do środowiska w wyniku działań antropogenicznych. Głównymi antropogenicznymi źródłami wanadu sa przemysł tekstylny, metalurgiczny, cementowy, elektroniczny, gdzie wanad jest stosowany jako komponent katalizatorów, produkcja niektórych metali takich jak żelazo czy uran, gdzie wanad powstaje jako produkt uboczny czy jego emisja do powietrza w wyniku spalania paliw kopalnych (zwłaszcza rafinerie ropy naftowej i elektrownie wykorzystujące bogate w wanad olej opałowy i wegiel). Wanad obok przemysłu petrochemicznego czy chemicznego może także pochodzić w mniejszym stopniu z przemysłu spożywczego i rolnictwa [5-6]. Zanieczyszczenie powietrza przez zakłady przemysłowe powoduje, że w miejscu pracy stężenie wanadu w powietrzu wynosi od 0,01 do 60 mg/m³ i jest znacznie wyższe niż w środowisku ogólnym. W dużych miastach w okresie zimowym, gdy do celów grzewczych używa się wysokowanadowych olejów opałowych odnotowano stężenia wanadu siegające 2000 ng/m³ [7]. Zawartość wanadu w żywności i wodzie jest znacznie poniżej poziomu toksycznego, ale pożywienie jest główną drogą narażenia populacji. Wanad w żywności jest spożywany głównie jako wanadyl lub wanadan, a jego spożycie w diecie waha sie od 0.09 do $0.34 \,\mu g/kg/dzień u osób dorosłych [8].$ Owoce morza np. ostrygi, liofilizowany szpinak czy mielona natka pietruszki sa bogate w ten pierwiastek. Wanad można również znaleźć w komercyjnych suplementach diety i multiwitaminach w ilościach od 0.0004 do 12.5 mg. Populacie zamieszkujące obszary o wysokim poziomie zużycia pozostałości oleju opałowego moga być narażone na zwiekszone poziomy wanadu, z powodu zwiekszonej depozycji cząstek stałych na uprawach żywności i gleby w pobliżu elektrowni [9]. Wanad dostaje się do organizmu ludzkiego głównie poprzez płuca w wyniku oddychania, w wyniku odżywiana tj. poprzez żywność i wode (3-20% wanadu) oraz kontakt skórny. Pracownicy przemysłu petrochemicznego czy elektrowni w wyniku inhalacji powietrzem zawierającym pentatlenku diwanadu wykazywali objawy uporczywego kaszlu utrzymującego się do kilku dni po narażeniu. Badania na zwierzętach (szczury, myszy) wykazały, że wdychanie pentatlenku diwanadu powoduje uszkodzenie płuc, gardła i nosa, wzrost ciśnienia krwi, łagodne efekty neurologiczne, natomiast u ludzi w wyniku doustnego spożycia metawanadanu sodu lub siarczanu wanadylu jako leku na cukrzyce moga wystapić biegunki czy skurcze żołądka (spożycie 13 mg/dzień). Wdychane cząstki wanadu moga wywoływać stres oksydacyjny, uszkadzać komórki nabłonka oddechowego i wywoływać zapalne i włókniste uszkodzenia płuc, uszkadzać białka i DNA. Zgodnie z ustaleniami Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) wanad może być rakotwórczy dla ludzi [9]. Maksymalne dopuszczalne steżenie pentatlenku diwanadu w środowisku pracy może wynosić 0,05 mg/m³ (8 godzin/dzień, 40 godzin/tydzień).



Rys.1. Wybrane dziedziny zastosowania wanadu i jego związków.

Z uwagi na szerokie zastosowanie wanadu i jego związków do środowiska dostaje się duża ilość ścieków przemysłowych zawierających ten pierwiastek, a jego toksyczne właściwości, trwałość i tendencja do bioakumulacji sprawia, że monitoring oraz badanie jego mobilności w środowisku jak i stężenia jest niezwykle istotne. Ponadto zdolność jego usuwania z zastosowaniem szeregu metod stała się nieodzownym elementem zielonej chemii. Ścieki przemysłowe mogą zawierać zróżnicowaną ilość jonów wanadu, która uzależniona jest od pochodzenia tych ścieków. Opracowano i stosuje się obecnie różne metody usuwania wanadu z wód i ścieków m.in. odwróconą osmozę, elektrodializę, wymianę jonową, wytrącanie chemiczne, obróbkę biologiczną czy adsorpcję. Adsorpcja z uwagi na swoje zalety m.in. niższy koszt, wyższą zdolność adsorpcji adsorbentów, możliwość ich regeneracji, szybsza kinetyke i łatwiejsza obsługe okazuje sie być jedna z naibardziej skutecznych metod jego usuwania. Ponadto z uwagi na jej uniwersalny charakter może być stosowana zarówno do usuwania rozpuszczalnych jaki nierozpuszczalnych zanieczyszczeń z wysoka skutecznościa wynoszaca od 90 do 99% [10-12]. Zastosowanie wegla aktywnego AquaSorb® 2000 do usuwania jonów wanadu nie dało zadowalających rezultatów, natomiast zastosowanie wymieniacza anionowego Amberjet[™] 4200 Cl i wymieniacza kationowego Amberjet[™] 1200 H pozwoliło na ponad 89% (pH=7, 1-10 g/L) oraz 70-75% (pH=7, 5-10 g/L) usunięcie jonów wanadu [13]. Za pomoca czynnika desorbujacego tj. 2.5 M NaOH 72-96% wanadu zostało zdesorbowane z żywicy. Wykazano także możliwość współstrącania wanadu z żelazem [14]. Dobre zdolności sorpcyjne uzyskano także przy użyciu trocin sosnowych (103 mg/g) [15] czy sorbentów na bazie tlenków żelaza (65-165 mg/g) [16-17]. Adsorpcja jest powszechnie zalecana w zastosowaniach przemysłowych, jednakże badania nad usuwaniem wanadu z rzeczywistych strumieni ściekowych jest rzadkie. Ponadto skład ścieków może mieć znaczący wpływ na proces adsorpcji, a w szczególności konkurencyjny wpływ innych anionów może zmniejszyć wydajność i selektywność usuwania względem jonów wanadu. Celem pracy było zastosowanie mocno zasadowego wymieniacza anionowego Lewatit S5528 w procesie usuwania ionów wanadu(V) z roztworów wodnych oraz zbadanie wpływu pH na efektywność jego usuwania.

Część eksperymentalna: W celu zbadania efektywności usuwania jonów wanadu(V) z roztworów wodnych wykorzystano metodę statyczną polegającą na kontaktowaniu roztworu zawierającego jony wanadu(V) o stężeniu wyjściowym 50 mg/L (20 cm³) z naważką adsorbentu – jonitu o nazwie handlowej Lewatit S5528 $(0,1\pm0,0002 \text{ g})$. Proces prowadzono w kolbkach stożkowych (100 cm³) zamykanych silikonowymi korkami z użyciem wytrząsarki mechanicznej (Elpin⁺, typ 357). Parametry pracy urządzenia były następujące: amplituda drgań A=8 oraz prędkość wytrzasania 170 cpm. Badania adsorpcji prowadzono w temperaturze pokojowej. Celem zbadania wpływu pH na proces adsorpcji przygotowano szereg roztworów o pH od 2 do 10, w których stężenie jonów wanadu(V) wynosiło 50 mg/L, natomiast pH roztworu ustalano z wykorzystaniem 1 M NaOH oraz 1 M HNO₃. Czas kontaktu faz wynosił 4 h. Po upływie 4 h fazy rozdzielano metoda filtracji, a zawartość jonów V(V) oznaczano za pomocą metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej z atomizacja w piecu grafitowym (GFAAS) z wykorzystaniem spektrometru Varian AA240Z z grafitową kuwetą GTA120 i z automatycznym dozownikiem PSD120. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono pojemności sorpcyjne (q_e) oraz procent sorpcji, usuwania (%R) jonów wanadu na jonicie Lewatit S5528:

- ilość jonów V(V) zaadsorbowana po czasie sorpcji t=4 h (qt) [mg/g]:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W}$$

- procent usuwania jonów V(V) (%R):

$$\% R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

gdzie: C₀, C_e C_t – początkowe, równowagowe i po czasie t stężenie jonów V(V) w fazie wodnej [mg/L], V – objętość roztworu [L], W – masa suchego jonitu [g].

W badaniach zastosowano mocno aniont Lewatit S5528 polecany do usuwania substancji organicznych, uzdatniania wody pitnej, odbarwiania syropów w przemyśle cukrowniczym i przetwórstwie spożywczym oraz w procesach oczyszczania ścieków. Charakterystykę jonitu przedstawiono w Tabeli 1.

Тур	silnie zasadowy		
Matryca	usieciowany poliakryloamid		
Struktura	makroporowata		
Rodzaj grup funkcyjnych	czwartorzędowa amoniowa		
Pojemność całkowita	0,85 eq/L		
Rozmiar ziarna	0,4-1,6 mm		
Zdolność utrzymywania wilgoci	66-72 %		
Postać fizyczna	drobne, nieprzeźroczyste, białe perełki		

 Tabela 1. Charakterystyka wymieniacza jonowego Lewatit S5528.

Wyniki: Wpływ pH na ilość jonów wanadu(V) jak również procent usuwania na jonicie Lewatit S5528 przedstawiono na rys.2. Zaobserwowano wysoka efektywność usuwania jonów wanadu przy pH 3-10. Uzyskana wartość g. mieściła się w zakresie 9.82-9.97 mg/g i była najwyższa dla pH=6, dlatego takie pH wybrano jako najbardziej optymalne. W przypadku roztworu o pH=2 wartość q_t była najniższa i wynosiła 5,87 mg/g. Stopień usunięcia jonów wanadu wyrażony jako procent usuwania %R był wysoki lub bardzo wysoki i wynosił 58,7%, dla roztworów o pH=2 oraz powyżej 98% dla roztworów o pH=3 i 10. Procent usunięcia jonów wanadu na jonicie Lewatit S5528 był najwyższy dla pH = 6 i wynosił 99.7%. Jak wskazują dane literaturowe efektywność adsorpcji jonów V(V) zależy w znacznym stopniu od pH, gdyż wanad w zależności od pH występuje w różnych formach np. w roztworach kwaśnych najczęściej występuje jako oksykation VO_2^+ , natomiast w roztworach alkalicznych w postaci tetraedrycznych anionów VO₄³⁻. Monomeryczne jony wanadu znajduja się tylko w rozcieńczonych roztworach, natomiast wzrost stężenia wanadu szczególnie w środowisku kwaśnym prowadzi do polimeryzacji.





Rys.2. Wpływ pH na pojemność sorpcyjną (a) oraz procent usuwania (b) jonów wanadu(V) na jonicie Lewatit S5528.

Usuwanie jonów wanadu(V) za pomocą kompozytowego adsorbentu BAZLSC ($C_0=40 \text{ mg V(V)/L}$) wykazało, że stopień usunięcia V(V) wahał się od 46,1% (pH=7) do 72,1% (pH=3,5). Usuwanie jonów wanadu malało wraz ze wzrostem pH powyżej 3,5, a najlepszą efektywność adsorpcji uzyskano przy pH 3-3,5 [18]. Z kolei zastosowanie syntetyzowanej porowatej ceramiki modyfikowanej grupami aminowymi ($C_0=50 \text{ mg V(V)/L}$) wykazało maksimum adsorpcji przy pH=4-4,5 (99,8% usuniętych jonów), a %R zmniejszał się wraz ze wzrostem pH [19] podczas gdy adsorpcja na wodorotlenku Fe(III)/Cr(III) traktowanym kwasem HCl była najwyższa przy pH=4,0 [20].

Wnioski: Jonit Lewatit S5528 może być skutecznym adsorbentem do usuwania jonów wanadu(V) z roztworów wodnych i ścieków, gdyż jonit ten wykazuje wysokie powinowactwo do w/w jonów w szerokim zakresie pH.

Badania zostały sfinansowane ze środków NCN zgodnie z decyzją nr UMO-2018/29/B/ST8/01122.

Literatura:

- 1. D. Rehder, Bioinorganic Vanadium Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, London 2008.
- 2. A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2013.
- 3. V. Cappuyns, E. Slabbinck, Applied and Environmental Soil Science, 2012 (2012) 1.
- 4. Chapter 6.12. Vanadium, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 2000.
- 5. B.J. Alloway, Heavy Metals in Soils, Chapman and Hall, London 1995.

6. B. Marczewska, Oznaczanie wanadu w wodach naturalnych różnych rejonów świata, KUL, Lublin 2012.

7. M.A. Larsson, Vanadium in Soils Chemistry and Ecotoxicity, Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala 2014.

8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR's Toxicological Profiles: Vanadium, Lewis Publishers CRC Press Inc. 1997.

9. Toxicological profile for vanadium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012.

10. D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 6676.

11. I. Ali, V.K. Gupta, Nature Protocols, 1 (2006) 2661.

12. H. Song, F. Jio, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, S. Du, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23 (2013) 3337.

13. A. Keränen, T. Leiviskä, A. Salakka, J. Tanskanen, Desalination and Water Treatment, 53 (2015) 2645.

14. P. Roccaro, F.G.A. Vagliasindi, Desalination and Water Treatment, 55 (2015) 799.

15.T. Leiviskä, A. Keränen, N. Vainionpää, J. Al-Amir, O. Hormi, J. Tanskanen, Water and Science Technology, 72 (2015) 437.

16. N.K. Lazaridis, M. Jekel, A.I. Zouboulis, Separation Science and Technology, 38 (2003) 2201. 17. A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, Water Research, 41 (2007) 1596.

 Q. He, S. Si, J. Zhao, H. Yan, B. Syn, O. Cai, Y. Yu, Journal of Biological Sciences, 25 (2018) 1664.
 A. Mojiri, W. Hui, A.K. Arshad, A.R.M. Ridzuan, A. Hamid, H. Farraji, A. Gholami, A.H. Vakili, Advances in Environmental Research, 6 (2017) 173.

20. K. Prathap, C. Namasivayam, Environmental Chemistry Letters, 8 (2010) 363.

ZASTOSOWANIE SFERYCZNYCH CZĄSTEK WYTWORZONYCH Z LIGNINY KRAFT JAKO POTENCJALNYCH SORBENTÓW

M. STANISZ¹, Ł. KLAPISZEWSKI¹, D. KOŁODYŃSKA², T. JESIONOWSKI¹, ¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań; ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Lignina, jako materiał pochodzenia naturalnego, cechuje się wieloma właściwościami. Niestety, aby w pełni wykorzystać jego potencjał należy zastosować odpowiednie modyfikacje. W ramach aktualnie prowadzonych badań zastosowano ligninę kraft do otrzymywania sferycznych materiałów. Jedną z najczęściej stosowanych metod syntezy sferycznych cząstek jest wykorzystanie surfaktantów, jako miękkiej matrycy. W badaniach zastosowano kationowy związek powierzchniowo czynny oraz ligninę kraft. W celu określenia charakterystyki produktu wykonano zdjęcia SEM, przeprowadzono analizę rozkładu wielkości cząstek, analizę widm FTIR oraz struktury porowatej. Dokonano oceny właściwości sorpcyjnych badanego materiału pod kątem usuwania jonów V(V) z roztworów wodnych.

Wprowadzenie: Lignina kraft jest jednym z najbardziej znanych biopolimerów oraz dodatkowo jest produktem ubocznym w przemyśle celulozowo-papierniczym. Szacuje się, że jedynie 5% tego odpadu jest przetwarzana w inny sposób niż jako źródło ciepła [1]. Aktualnie prowadzonych jest wiele badań, które umożliwiają zastosowanie tego surowca podczas otrzymywania funkcjonalnych, zaawansowanych materiałów oraz na określenie nowych proekologicznych zastosowań. Jednym z nowych sposobów na wykorzystanie tego surowca jest otrzymanie sferycznych cząsteczek z jego udziałem [2]. Do ich uzyskania najczęściej stosuje się metodę miękkiego odwzorowania, przy zastosowaniu wybranych surfaktantów. Stwierdzono, że struktura ligniny kraft jest bardzo rozbudowana i zawiera wiele grup funkcyjnych, takich jak hydroksylowa i metoksylowa, których obecność może wspomóc usuwanie jonów metali, substancji leczniczych oraz barwników z roztworów wodnych [3,4]. Ponadto, zaobserwowano, że adsorbenty cechujące się sferycznym kształtem są bardzo interesującym materiałem ze względu na swój niewielki rozmiar, łatwy transport do miejsca docelowego oraz rozwiniętą powierzchnię właściwą [5].

Część eksperymentalna: Pierwsza część zaprezentowanych badań polegała na otrzymaniu sferycznych cząsteczek z udziałem ligniny kraft oraz syntetycznego surfaktantu – bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB). Określona ilość ligniny została zdyspergowana w 50 mL, 96% alkoholu etylowego. Z kolei w drugiej zlewce rozpuszczono zadaną ilość kationowego związku powierzchniowo czynnego. Po upływie określonego czasu, obie mieszaniny połączono ze sobą

i całość mieszano przez 2 godziny. Otrzymany roztwór przesaczono grawitacyjnie, a do uzyskanego przesaczu dodano 400 mL wody dejonizowanej przy pomocy pompy pervstaltycznej. Osad został kolejno przesaczony na zestawie filtracyjnym Sortarius. Dla otrzymanego produktu została wykonana charakterystyka morfologiczna oraz fizykochemiczna do której przeprowadzenia zostały zastosowane analizy Z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Ponadto określono rozkład wielkości czasteczek oraz dokonano analizy struktury porowatej. W cześci drugiej przeprowadzono badania metoda statyczna. Zbadano kinetykę procesu sorpcji jonów V(V) wytrząsając roztwór z sorbentem L-CTAB w określonym czasie (1-240 minut) zmiennym stężeniu (10-100 mg/dm³), czasie kontaktu faz (1-240 min), temperaturze (293-333 K) i masie sorbentu (0,1-0,5 g). Po procesie sorpcji oznaczono stężenie jonów V(V) w przesączu technika atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacja w piecu grafitowym (GF-AAS) wykorzystując spektrometr AAS GTA-120 (Varian) z automatycznym systemem podawania próbek (PSD 120). Parametrami charakteryzującym proces sorpcji jest ilość mg jonów zaadsorbowanych na g sorbentu q_t [mg/g] (1) oraz procent sorpcji %S (2), które wyznaczono na podstawie poniższych zależności:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \tag{1}$$

$$\%S = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

gdzie: C_0 - stężenie początkowe roztworu V(V) [mg/L], C_t - stężenie roztworu po czasie t [mg/L], V - objętość roztworu [L], m - masa sorbentu L-CTAB [g].

Parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów V(V) wyznaczono na podstawie popularnych modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanego materiału Lignina-CTAB. Jak można zaobserwować otrzymane cząsteczki charakteryzują się sferycznym kształtem i niewielką zdolnością do tworzenia agregatów i aglomeratów. Ponadto, materiał cechuje się niewielkim zakresem wielkości cząsteczek (255-615 nm) oraz relatywnie małym indeksem polidyspersyjności (0,217), co również pośrednio potwierdza poprawność przeprowadzonego doświadczenia.

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości



Rys.1. Zdjęcia SEM materiału Lignina-CTAB, przedstawione w dwóch powiększeniach

Na rys.2a zaprezentowano widmo FTIR materiału Lignina-CTAB. Otrzymany materiał cechuje się tożsamymi pasmami, charakterystycznymi dla zastosowanego biopolimeru. Pasma pochodzące od drgań rozciągających grup –OH zaobserwowano w zakresie 3500 do 3050 cm⁻¹. Zarejestrowano również pasma przy długości falowej od 3000 do 2800 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym –CH.



Rys.2. a) Widmo FTIR oraz b) izotermy adsorpcji i desorpcji wraz z parametrami struktury porowatej materiału Lignina-CTAB

Dodatkowo, zaobserwowano pasmo o niewielkiej intensywności przy liczbie falowej 1700 cm⁻¹ pochodzące od drgań grupy karbonylowej oraz od wiązań C–C oraz C=C w zakresie od 1600 do 1400 cm⁻¹. Budowa strukturalna ligniny odznacza się obecnością różnorodnych grup funkcyjnych, jednak te wymienione wyżej mają największy wpływ na potencjalne zastosowanie tego materiału. Na rys. 2b zaprezentowano izotermy adsorpcji oraz desorpcji materiału Lignina-CTAB wraz z wyznaczonymi parametrami struktury porowatej. Podczas analizy uzyskanych rezultatów, stwierdzono, że otrzymany materiał cechował się izotermą adsorpcjidesorpcji typu II bez wyraźnie zaznaczonej pętli histerezy. Produkt cechuje się stosunkowo niewielką powierzchnią właściwą (A_{BET} =8 m²/g), objętością porów (V_p =0,02 cm³/g) oraz wielkością porów (S_p =10 nm). Zwiększenie powierzchni właściwej, w stosunku do czystej ligniny kraft (A_{BET} =1 m²/g) oraz znacząca ilość reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia potencjalne zastosowanie omawianych materiałów jako adsorbentów szkodliwych substancji z roztworów wodnych. Wyniki badań procesu sorpcji jonów V(V) na sorbencie L-CTAB przedstawiono na rys.3a i 3b. W początkowym etapie trwania procesu sorpcji obserwuje się szybki wzrost pojemności sorpcyjnych (q_t), co związane jest z dużą ilością dostępnych miejsc jonowymiennych w stosunku do ilości sorbowanych jonów. Jony ulegają szybkiej sorpcji na powierzchni sorbentu L-CTAB, a dopiero po wysyceniu wszystkich miejsc aktywnych następuje proces ich dyfuzji do wnętrza sorbentu. W miarę postępu procesu ich ilość stopniowo maleje, a q_t osiąga wartość stałą. Ustala się stan równowagi i wynosi on ok. 60 min dla stężeń 10 i 25 mg/dm³. Kolejnym etapem była ocena efektywności usuwania jonów V(V). Stwierdzono, że procent sorpcji jonów V(V) na L-CTAB wynosił 20%, natomiast po upływie 240 minut był równy 42% (rys.3b).



Rys.3. Ilość zaadsorbowanych jonów V(V) a) i %S b) w zależności od czasu kontaktu faz₃ (C_0 =10-100 mg/dm³, m= 0,1 g, V=10 cm³, t=240 minut, T=293 K).

W Tabeli 1 zestawiono parametry kinetyczne obliczone dla procesu sorpcji jonów V(V) przy stężeniu początkowym 10 mg/dm³. Analogiczne badania wykonano dla ligniny krafta.

Model	PFO				PSO				
Adsorbent/ Parameter	q _{e.exp}	$q_{1.cal}$	\mathbf{k}_1	F	χ^2	q _{2.cal}	k ₂]	R^2
L	0,25	0,39	0,01	0,9	765	0,28	0,01	0,9	981
L-CTAB	0,28	0,48	0,01	0,9	802	0,46	0,35	0,9	9992
Model		IPD							
Adsorbent/ Parameter	k _{i1}	C ₁	\mathbb{R}^2	k _{i2}	C ₂	\mathbb{R}^2	k _{i3}	C ₃	\mathbb{R}^2
L	0,02	0,076	0,9675	0,01	0,842	0,9723	0,01	0,877	0,9432
L-CTAB	0,05	0,084	0,9721	0,02	0,215	0,9647	0,01	0,276	0,9583

Tabela 1. Parametry kinetyczne procesu sorpcji V(V) na L i L-CTAB (C₀=10 mg/dm³).

gdzie: $q_{e.exp} [mg/g]$, $q_{1.cal} [mg/g] k_1 [1/min]$, $q_{2.cal} [mg/g]$, $k_2 [g/mg min]$, $k_{i1} [mg/g min^{1/2}]$, $k_{i2} [mg/g min^{1/2}]$, $k_{i3} [mg/g min^{1/2}]$

Zdecydowanie lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano do modelu pseudo-drugiego rzędu (PSO). Świadczą o tym uzyskane wartości współczynników determinacji (\mathbb{R}^2) oraz pojemności sorpcyjnych ($\mathfrak{q}_{2 \text{ cal}}$), które sa zbliżone do danych eksperymentalnych (q_{e.exp}). Dużo gorszą zgodność uzyskano dla modelu pseudopierwszego-rzędu (PFO). Porównując wyliczone parametry kinetyczne dla równań PSO i dyfuzji wewnatrzczastkowej (IPD) ze wzgledu na liniowa zależności $t/q_t=f(t)$ i prawie równe jedności wartości współczynników determinacji (R²) oraz dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi wykazano, że model kinetyczny PSO w pełni nadaje się do opisu procesu sorpcji jonów V(V). Dla poszczególnych układów ti. temperatur 293-333 K wyznaczono również izotermy adsorpcji Na podstawie dopasowania Langmuira i Freundlicha (rys.4). danvch eksperymentalnych do krzywych teoretycznych oszacowano stałe z w/w równań metodą regresji liniowej. Stwierdzono, że dla równania izotermy Langmuira parametry procesu sorpcji są praktycznie zgodne z danymi doświadczalnymi, na co wskazuja wysokie współczynniki korelacji liniowej zależności. Z kolei badania termodynamiki procesu sorpcji jonów V(V) na badanym sorbencie wykazały, że proces jest spontaniczny i endotermiczny.



Rys.4. Izotermy adsorpcji jonów V(V) na L-CTAB w temperaturach 293, 313 i 333 K.

Wnioski: Zastosowanie syntetycznego surfaktantu podczas badań umożliwiło na otrzymanie sferycznych cząstek z udziałem ligniny kraft. Przeprowadzona analiza zdieć SEM oraz rozkładu wielkości czastek potwierdziła poprawność przeprowadzonego procesu. Na podstawie analizy widma FTIR stwierdzono obecność pożądanych pasm grup funkcyjnych, a ocena charakteru struktury porowatej potwierdziła bardziej rozwinieta strukture modyfikowanego materiału. Przeprowadzone badania procesu sorpcji jonów V(V) na sorbencie L-CTAB wskazują, że efektywność tego procesu zależy od czasu kontaktu faz, stężenia początkowego oraz temperatury. Pojemność sorpcyjna otrzymanego sorbentu wzgledem V(V) wzrasta wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz oraz steżenia początkowego. Wyznaczone parametry kinetyczne procesu wskazują, że przebiega on zgodnie z mechanizmem reakcji typowym dla reakcji pseudo drugiego rzedu. Otrzymane wyniki badań wskazują na wzrost pojemności sorpcyjnej L-CTAB wraz ze zwiększeniem temperatury. Podsumowując, otrzymane sferyczne cząsteczki mogą zostać potencjalnie zastosowane podczas sorpcji szkodliwych substancji takich jak V(V) z roztworów wodnych.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego NCN nr DEC-2018/29/B/ST8/01122.

Literatura:

1. J. Wang, G. Zhao, X. Wang, X. Peng, Y. Li, Journal of Nanoparticle Research, 17 (2017) 1.

2. M. Stanisz, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Chemical Engineering Journal, 397 (2020) 125409.

3. L. Sun, K. Chai, L. Zhou, D. Liao, H. Ji, International Journal of Biological Macromolecules 175 (2021) 396.

4. T. Li, S. Lu, Z. Wang, M. Huang, J. Yan, M. Liu, Science of the Total Environment, 765 (2021) 142745.

5. Z. Yan, T. Wu, G. Fang, M. Ran, K. Shen, G. Liao, RSC Advances, 11 (2021) 4713.

WYKORZYSTANIE MODYFIKOWANEGO DIATOMITU DO USUWANIA JONÓW URANYLOWYCH

A. GŁADYSZ-PŁASKA¹, **O.** DUDARKO², **V.** TERTYH², **A.** LIPKE¹, **M. MAJDAN¹**, ¹ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin; ² Chuiko Institute of Surface Chemistry, 03164 Kyiv, Ukraine.

Abstrakt: Otrzymano trzy sorbenty na bazie naturalnego diatomitu, które wykorzystane zostały do usuwania jonów uranu(VI) z roztworów wodnych o różnym pH (pH=3, pH=5, pH=7, pH=8). Uzyskano bardzo wysoki procent sorpcji 92% dla sorbentu oznaczonego S2 oraz 80-90% dla S1 i 70-80% dla S3. Sorbent S2 okazał się również bardzo efektywny w usuwaniu jonów UO_2^{2+} z roztworów pH=3, gdyż uzyskano 72% sorpcji.

Wprowadzenie: Diatomit jest minerałem pochodzenia naturalnego z pancerzyków jednokomórkowych glonów - okrzemek. W związku z tym jest materiałem nietoksycznym o szerokim spektrum zastosowania. Stosowany jest jako dodatek do kosmetyków, filtrów do wody oraz środków ochrony roślin i insektobójczych. Bardzo ważna gałezia wykorzystania diatomitu jest przemysł spożywczy oraz farmaceutyczny, gdzie jest on składnikiem suplementów diety, środków obniżających cholesterol, oczyszczających organizm z toksyn. Preparaty z ziemią okrzemkową poprawiają perystaltykę jelit, wpływają korzystnie na układ odpornościowy oraz pozwalają na oczyszczenie organizmu z toksyn [1-13]. Ziemia okrzemkowa jest szczególnie interesująca jako adsorbent ze względu na swoje właściwości, takie jak wysoka porowatość (zwykle 10-200 µm), wysoka przepuszczalność, mały rozmiar cząstek, duża powierzchnia właściwa, niskie przewodnictwo cieplne i obojętność chemiczna [11-15]. Ponadto diatomit jest około 500 razy tańszy niż komercyjny wegiel aktywny a jego skład chemiczny i fizyczny zapewnia duża wartość handlowa oraz szeroki zakres zastosowań, w tym jako filtr do piwa, sorbent do usuwania barwników tekstylnych ze ścieków oraz różnych zanieczyszczeń z wody w tym jonów metali cieżkich [13-24]. W Polsce złoża diatomitu sa dość ubogie, ale można go znaleźć w okolicach Poznania, Łodzi, Augustowa i Birczy, a wydobywany jest m.in. w Jaworniku Ruskim [13].

Metodyka: W badaniach wykorzystano naturalny diatomit. Jest to materiał pochodzący ze szkieletów okrzemek, w związku z powyższym w jego składzie dominuje krzemionka: SiO₂ 88% (Tabela 1). Próbki diatomitu poddano wieloetapowej modyfikacji, w wyniku której otrzymano trzy różne sorbenty oznaczone S1, S2, S3. Sorbent S1 otrzymany został poprzez kontaktowanie bezwodnej zawiesiny toluenu i diatomitu z roztworem winylotrietoksysilanu, którego użyto jako związku sieciującego. Taką zawiesinę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną na mieszadle magnetycznym w 110 °C przez 7 h. Następnie osad oddzielono przez dekantację, przemyto toluenem, alkoholem i wysuszono w suszarce w temperaturze 50 °C. Kolejny sorbent oznaczony symbolem S2

otrzymano poprzez zmieszanie wodnej zawiesiny sorbentu S1 z H_3PO_3 i ogrzewanie w temperaturze 50 °C przez 1 godzinę.

Składnik	Zawartość, %	Wygląd próbki
SiO ₂	88	
TiO ₂	0,31	
Fe ₂ O ₃	2,7	
Al ₂ O ₃	5,7	Street 1
MgO	0,83	
K ₂ O	1,1	

Tabela 1. Skład chemiczny diatomitu.

Następnie zawiesinę schłodzono do temperatury pokojowej i kontynuowano mieszanie na mieszadle magnetycznym przez 5 godzin. Produkt przemywano wodą i doprowadzono do pH obojętnego. Na koniec przygotowany kompozyt suszono w suszarce w temperaturze 50-60 °C przez 10 godzin. Sorbent S3 – otrzymano zachowując podobną procedurę, jak w przypadku S2, jednak w tym przypadku materiałem wyjściowym był dolomit, który najpierw został aktywowany kwasem solnym, a następnie kalcynowany w temperaturze 440 °C przez 4 godziny w piecu. Aktywowany w ten sposób materiał zmieszano z H₃PO₃ i ogrzewano w 50 °C przez 1 godzinę a następnie odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Wszystkie trzy kompozyty zbadano pod kątem ich zdolności sorpcyjnych w stosunku do jonów uranylowych. Eksperymenty sorpcyjne prowadzono przy stałym stężeniu jonów U(VI) wynoszącym 0,5 mM i zmiennym pH (pH=3, pH=5, pH=7, pH=8) oraz w różnej temperaturze (T=20 °C i T=50 °C).

Wyniki: Wyniki sorpcji jonów U(VI) na diatomicie i kompozytach otrzymanych na bazie diatomitu zostały przedstawione na rys.1-2.



Rys.1. Porównanie sorpcji U(VI) na sorbentach S1, S2, S3 i diatomicie w temperaturze 20 °C oraz 50 °C, stężenie jonów U(VI) w roztworach wyjściowych c_w=0,05 mM.



Rys.2. Porównanie sorpcji U(VI) na sorbentach S1, S2, S3 i diatomicie z roztworów o różnym pH wyjściowym (pH=3, pH=5, pH=7, pH=8).

Wnioski: Sorbenty otrzymane na bazie diatomitu charakteryzują się bardzo dużą zdolnością sorpcyjną w stosunku do jonów uranu(VI), wielokrotnie wyższą niż materiał wyjściowy w przypadku, którego sorpcja była na poziomie 9% i poniżej. Proces sorpcji jest endotermiczny, o czym świadczy wzrost procentu sorpcji w temperaturze 50 °C dla wszystkich sorbentów. Sorbent oznaczony jako S2 okazał się najbardziej efektywny w usuwaniu jonów uranylowych. Uzyskano wysoki procent sorpcji 92% w przypadku roztworów wyjściowych o pH=5, 7 i 8 oraz 72% w przypadku pH=3. Ten ostatni wynik jest szczególnie zadawalający z uwagi na

fakt, że ścieki radioaktywne z elektrowni jądrowych mają zazwyczaj odczyn kwasowy bliski pH=3. Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt, że większość sorbentów jest równie efektywnych w usuwaniu jonów uranylowych ze środowiska obojętnego, ale bardzo spada ich skuteczność w przypadku niskiego pH. Z powyższych danych wynika, że modyfikacja diatomitu za pomocą kwasu H₃PO₃ okazała się bardzo dobrym sposobem na uzyskanie wysokosprawnego sorbentu dla jonów uranu(VI) w szerokim zakresie pH.

Literatura:

- 1. S. Shawky, M. Abdel-Geleel, A. Aly, J. Radioanal. Nucl. Chem., 265/1 (2005) 81.
- 2. A.K. Hegazy, S.Y. Afifi, A. Alatar, H.A. Alwathnani, M.H. Emam, Chem. Ecol., 29/3 (2013) 255.
- 3. M. Konstantinou, A. Demetriou, I. Pashalidis, Global NEST J., 9/3 (2007) 229.
- 4. C.C. Fuller, J.R. Bargar, J.A. Davis, Environ. Sci. Technol., 37 (2003) 4642.
- 5. Z. Hongxia, T. Zuyi, J. Radioanal. Nucl. Ch., 254/1 (2002) 103.
- 6. M. Del Nero, C. Galindo, R. Barillon, B. Made, Environ. Sci. Technol., 45 (2011) 3982.
- 7. T. Cheng, O. Barnett, E.E. Roden, Z. Jinling, Environ. Sci. Technol., 38 (2004) 6059.
- 8. A. Singh, J.G. Catalano, K.U. Ulrich, D.E. Giammar, Environ. Sci. Technol., 46 (2012) 6594.
- 9. N. Sreejesh, L. Karimzadeh, B.J. Merkel, Environ. Earth. Sci., 71 (2014) 1737.
- 10. E. Grabias, A. Gładysz-Płaska, A. Książek, M. Majdan, Environ. Chem. Lett., 12/2 (2014) 297.

11. T. Akafu, A. Chimdi, K. Gomoro, J. Anal. Meth. Chem., 2019 (2019) 11, doi.org/10.1155/2019/4831926.

- 12. Y. Liu, J. Zhang, X. Sheng, N. Li, Q. Ping, ACS Omega, 5 (2020) 29504.
- 13. A. Puszkarewicz, J. Kaleta, J. Ecol. Eng., 20/7 (2019) 11.
- 14. L. Tian, J. Zhang, H. Shi, N. Li, Q. Ping, J. Dispers. Sci. Technol., 37/7 (2016) 1059.
- 15. S. Zhao, W.W. Huang, X.Q. Wang, Y.R. Fan, C.J. An, J. Environ. Inf., 34/1 (2019) 35.
- 16. E.E. ElSayed, Water Sci., 32 (2018) 32.
- 17. P. Belousov, A. Semenkova, T. Egorova, A. Romanchuk, S. Zakusin, O. Dorzhieva, E. Tyupina, Y. Izosimova, I. Tolpeshta, M. Chernov, V. Krupskaya, Minerals, 9 (2019) 625.
- 18. Y. Zhang, Z. Jing, T. Kameda, T. Yoshioka, RSC Advances, 6 (2016) 26765.
- 19. R.A. Shawabkeh, M.F. Tutunji, Appl. Clay Sci., 24 (2003) 111.
- 20. N. Yuan, P. Liu, W. Wu, Radiochim. Acta, 106/9 (2018) 733.
- 21. R. Dhanapal, R. Ravindran, N. Seethalakshmi, R. Selvakumar, J. Radioanal. Nucl. Chem., 319 (2019) 1301.
- 22. W.T. Tsai, Ch.W. Lai, K.J. Hsien, J. Colloid Inter. Sci., 297 (2006) 749.
- 23. S. Sungworawongpana, S. Pengprecha, Proced. Eng., 8 (2011) 53.
- 24. Y.H. Zhao, J.T. Geng, J.Ch. Cai, Y.F. Cai, Y.F. Cai, Ads. Sci. Technol., 38 (2020) 151.

WYKORZYSTANIE TECHNIK SPEKTROSKOPOWYCH W LABORATORYJNYCH TESTACH KONTROLI OCZYSZCZANIA GAZÓW PROCESOWYCH

M. MACHERZYNSKI¹, Y. DENG², J. GÓRECKI¹, ¹Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, ²Szkoła Doktorska Akademii Górniczo-Hutniczej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Abstrakt: Obieg toksycznych form metali w środowisku człowieka, a także redukcja ich emisji są obiektem powszechnego zainteresowania naukowców i technologów powiązanych z gałęziami przemysłu emitującymi te zanieczyszczenia.

W artykule przedstawiono system testujący w warunkach laboratoryjnych, również online, wybrane materiały (sorbenty, membrany, zawiesiny pochłaniające, unieruchomione włókniny lub potencjalnie aktywne struktury plastra miodu lub kompozyty) przeznaczone do usuwania substancji toksycznych z zasymulowanych spalin procesowych. Zastosowane na stanowisku metody analityczne są oparte na technikach atomowej spektroskopii absorpcyjnej zimnych par (*ang. CV-AAS*) i emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (*ang. MP-AES*). Pierwsza technika ma zastosowanie do pomiarów rtęci elementarnej w fazie gazowej i stałej, a druga do analizy elementarnej innych metali bądź ich lotnych związków zatrzymywanych w warstwie materiału aktywnego. Główne składniki gazowe spalin były analizowane przy użyciu zestawu komercyjnych czujników elektrochemicznych (testo 350). Pierwsza wersja laboratoryjnego systemu [1,2] do porównania skuteczności działania materiałów pochłaniających rtęć została znacznie rozbudowana. Zastosowano nowe sposoby (warunki) testowania materiałów otrzymywanych w ramach współpracy naukowo-badawczej z innymi grupami.

Wprowadzenie: Systematycznie wdrażane są ograniczenia poziomów emisji przemysłowych jak przykładowo Clean Air Act (1970, 1990) czy Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) 2010/75/EU, która zintegrowała siedem wcześniejszych legislacji. Pomimo to wciąż duża ilość substancji toksycznych zdolnych do przemieszczania się i bioakumulacji w glebach czy osadach, a ostatecznie w organizmach, trafia do środowiska bezpośrednio lub w wyniku reemisji. Przedstawiony w poniższym opracowaniu prototyp laboratoryjnego układu do badania skuteczności usuwania wybranych substancji toksycznych z gazów procesowych różnego pochodzenia jest przykładem aktywnie prowadzonych działań badawczych w dziedzinie ochrony środowiska. W artykule przedstawiono jak skutecznie można do tego typu badań używać połączonych technik spektroskopowych.

Część eksperymentalna: Na rys. 1 przedstawiono schemat instalacji badawczej. Główne elementy układu, to generator gazów procesowych, termostatowana komora na reaktory - jeden referencyjny (linia "REF") i drugi z materiałem pochłaniającym (linia "SORB"), a także układ pomiarowy trzech analizatorów gazowych. Jeden

z nich (testo 350) służy do pomiaru zasadniczych składników spalin: O₂, CO, SO₂, NO, NO₂, H₂S i CO₂ (z wyliczenia). Do badań wykorzystywano także układ dwóch analizatorów EMP-2 (NIC) w celu porównawczego, prowadzonego online, pomiaru stężeń Hg(0) w gazie "REF" i w gazie po przejściu przez układ usuwający rtęć ("SORB"). Na podstawie uzyskanych wyników można określić przejście chwilowe (aktualne) rtęci przez złoże sorbentu: (C_{Hg SORB} / C_{Hg REF}) · 100% oraz przebicie rtęci przez złoże po analizowanym czasie, zdefiniowane jako iloraz całkowitej ilości rtęci, która przeszła przez złoże i całkowitej ilości rtęci dostarczonej do złoża (w procentach, po danym czasie).



Rys.1. Schemat blokowy systemu do testowania materiałów sorpcyjnych w warunkach przepływu symulowanego gazu procesowego (opis w tekście).

Należy wskazać na kilka ważnych aspektów pomiarów analitycznych rtęci w gazach procesowych techniką CV-AAS: (1) Zastosowanie układu kondycjonującego i konwertującego analizowane gazy wejściowe [3]. Jest to zestaw WLE-8 (NIC) składający się z trzech chłodzonych płuczek. Roztwór KOH (płuczka 2 lub 1 i 2) ma za zadanie usunięcie przede wszystkim kwaśnych składników spalin, które zakłóciłyby pomiar AAS i mogłyby doprowadzić do destrukcji układu pomiarowego. Ostatnia, trzecia płuczka jest zawsze pusta i następuje w niej wykroplenie nadmiaru wilgoci (również ochrona układu pomiarowego). W badaniach specjacji rtęci, ten sam gaz kierowany do wnętrza dwóch EMP-2 jest konwertowany w płuczce nr 1 na dwa sposoby. Wtedy jeden analizator analizuje rtęć całkowitą, drugi Hg(0), a z różnicy wyliczyć można gazową formę utlenioną Hg(II); (2) W układzie pomiarowym należy utrzymywać stabilność przepływów i stosować kontrolę ciśnień (zastosowanie regulatorów przepływu, rotametrów i manometrów różnicowych) [3]; (3) W układach przemysłowych, ale także laboratoryjnych występują podciśnienia (pomiar przed pompą, wentylatorem ciągu)

lub odwrotnie, nadciśnienia za pompą. Ma to wpływ na pomiar wewnątrz kuwety AAS i odczytywane wyniki pomiarów rtęci, które są zaniżone w warunkach podciśnienia w porównaniu do wyników faktycznych. Dlatego empirycznie została wyliczona poprawka ciśnieniowa dla analizatora EMP-2 [3]; (4) Układ pomiarowy musi być oczyszczony, najpierw chemicznie, a następnie poprzez wygrzewanie, włącznie z przewodami PTFE (owijanie taśmami grzewczymi). To zapobiega również przed potencjalnym wykraplaniem się składników gazów (w tym kwasu siarkowego), co całkowicie wykluczałoby realny pomiar rtęci; (5) Przedostawanie się do układu pyłów blokowane jest przez filtr tytanowy z workiem filcowym. Mieszanie gazów następuje w wygrzewanym trójniku tytanowym.

W układzie zastosowano nowe rozwiązania umożliwiające regulację przepływu gazów (od 48 do 144 dm³/h), modyfikację ich składu i testowanie materiałów w kilku warstwach złoża semifluidalnego. Kolejnym rozpoczętym etapem rozwoju opisywanego stanowiska badawczego jest wprowadzenie spektrometru emisyjnego 4200 MP-AES (Agillent) do badań skuteczności usuwania innych niż rtęć ekotoksycznych metali z aktualnych dokumentów BAT z zakresu energetyki czy spalania odpadów (As, Co, Cr, V, Zn, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Cd i Tl).

Wyniki: Na rys. 2 i 3 przedstawiono wyniki badania odpowiednio zeolitu testowego Z1 i Z2 o nieznanym składzie i pochodzeniu. Jak można odczytać z krzywych na rys.2 stężenia w obu liniach układu testowego są względnie skorelowane i zależne od fazy eksperymentu. Jest to reguła, od której odstępstwo stanowią tylko przypadki trudne do interpretacji (zatkanie, zanieczyszczenie cześci układu itp.). Pkt. A to włączenie źródła Hg(0), a A-B to jego regulacja i ustalanie. Od pkt. B do układu dostarczony jest gaz testowy i w B-C prowadzony jest eksperyment właściwy (ustalenie zdolności sorpcyjnych materiału podczas 1-3 h ciągłego kontaktu z przepływającymi spalinami). Pkt. C oznacza wyłączenie spalin, a pkt. D odłączenie źródła Hg(0). Uzyskane krzywe wartości stężeń rtęci można z kolei korelować ze zmierzona ilościa tego metalu w sorbencie przed i po eksperymencie. Przykładowo dane uzyskane dla Z1 przy pomocy analizatora rtęci całkowitej MA-3000 pokazują, że "czysty" sorbent zawierał 5,6 ng/g Hg, a ten sam po eksperymencie 1049 ng/g Hg. Z tego można wyliczyć, że w czasie testu Z1 zaabsorbował około 210 ngHg/g·h. Analizując krzywe na rys. 3 (temp. badania 120°C) można wyciagnać dwa podstawowe wnioski co do materiału Z2: (1) pojawienie sie spalin wyraźnie poprawia słaba skuteczność wyłapywania rteci w samym gorącym powietrzu, (2) przejście chwilowe Hg(0) przez Z2 w spalinach waha się od 40% do 70% - średnio 55% (45% skuteczności). Ze względu na 0-20% skuteczność materiału w czystym powietrzu, mierzone przebicie Hg(0) szybko urosło w czasie do blisko 50%, ale później stabilnie utrzymywało się na tym poziomie, aż do ponownego wyłączenia testowego gazu procesowego.

Używany analizator gazów można obecnie przełączać do różnych punktów układu pomiarowego, co daje możliwość badania różnicy składu gazów procesowych (6 gazów w czterech różnych punktach układu). Prowadzona jest analiza różnicy SO₂ i H2S przed i za sorbentami, również w gazie wcześniej odsiarczonym za pomocą laboratoryjnej instalacji IOS. Wyniki wskazują, że należy dopracować stabilność tych pomiarów w czasie. Zastosowano także analizę HCNS do porównania siarki w sorbentach (przyrost ilości S od 0% do 5% masy sorbentu). W przypadku badań

emisyjnych opracowano metody analizy (dobór linii emisyjnych i zakresów krzywych kalibracyjnych) przesączy sorbentów dla 5 wyróżnionych grup metali: (1) o wysokich stężeniach, powszechne, przykładowo Al (linia 394,401); (2) o średnich stężeniach, powszechne, przykładowo K(769,897); (3) o małych stężeniach, występujące rzadko, przykładowo Cu(324,754); (4) te, które nie występują lub należy je badać metodą wodorkową, przykładowo As(193,695) badany na poziomie nawet 10-15 ppb w roztworze.



Rys.2. Rejestracja online stężeń rtęci w linii referencyjnej i za złożem sorbentu (Z1).



Rys.3. Krzywe chwilowego przejścia (ciągła) i przebicia (przerywana) rejestrowane podczas eksperymentu przepuszczania symulowanego gazu procesowego przez złoże Z2 (opis w tekście).

Wnioski: (1) Wykazano możliwość skutecznego użycia różnych technik spektroskopowych na stanowisku badawczym własnej konstrukcji. (2) Zastosowanie dwóch linii pomiaru gazów eliminuje większość zakłóceń pochodzących od układu i pozwala na pomiar skuteczności usuwania rtęci, nawet przy zmiennych warunkach poszczególnych eksperymentów. (3) Opracowane procedury analityczne pozwolą w przyszłości w pełni włączyć technikę spektroskopii emisyjnej do prowadzonych badań. Poszerzy to znacznie wiedzę o skuteczności działania danych materiałów i zachodzących na nich procesach. (4) Stanowisko badawcze posłuży również do testowania własnych materiałów. (5) Sorbenty, które przechodzą z powodzeniem wstępne testy w tym układzie laboratoryjnym są często próbowane na instalacjach przemysłowych, w spalinach rzeczywistych.

Literatura:

 M. Macherzynski, Redukcja emisji rtęci do środowiska – wybrane problemy w świetle badań laboratoryjnych i przemysłowych, Wydawnictwa AGH, Rozprawy-monografie nr 330, Kraków 2018.
 M. Wdowin, M. Macherzynski, R. Panek, J. Górecki, W. Franus, Clay Minerals, 50 (2015) 31.
 J. Górecki, A. Łoś, M. Macherzynski, J. Gołaś, P. Burmistrz, K. Borovec, Fuel Processing Technology, 154 (2016) 44.



ISBN 978-83-227-9504-0